

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Tuany Ramos Barbosa

**GEOPOLÍMERO MESOPOROSO OBTIDO A PARTIR DE  
METACALIM E CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO  
ALTERNATIVA DE ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES**

Santa Maria, RS

2017

**Tuany Ramos Barbosa**

**GEOPOLÍMERO MESOPOROSO OBTIDO A PARTIR DE METACAULIM E  
CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA DE ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DE CORANTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Co-orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS

2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Barbosa, Tuany Ramos  
Geopolímero Mesoporoso Obtido a partir de Metacaulim e Cinza de casca de Arroz como Alternativa de Adsorvente para Remoção de Corantes / Tuany Ramos Barbosa.- 2017.  
78 f.; 30 cm

Orientador: Sérgio Luiz Jahn  
Coorientador: Guilherme Luiz Dotto  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2017

1. Adsorção 2. Remoção de Corantes 3. Efluentes Têxteis 4. Geopolímero I. Jahn, Sérgio Luiz II. Dotto, Guilherme Luiz III. Título.

**Tuany Ramos Barbosa**

**GEPOLÍMERO MESOPOROSO OBTIDO A PARTIR DE METACULIM E  
CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA DE ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DE CORANTES**


Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

**Aprovado em 11 de agosto de 2017:**



---

**Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



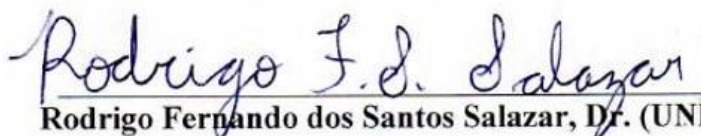
---

**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)**  
(Coorientador)



---

**Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)**



---

**Rodrigo Fernando dos Santos Salazar, Dr. (UNICRUZ)**

Santa Maria, RS  
2017

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me iluminar nas escolhas dos melhores caminhos e pela proteção.

A minha família em especial meus pais, Marisete e Jairton, a minha irmã Mylena, e também ao Giovane pelo amor incondicional, pelo apoio e incentivo para que eu continuasse em busca de meus objetivos.

As amigas Fernada e Siara que sempre me fizeram companhia e estiveram ao meu lado em Santa Maria, amigas que ganhei com o mestrado e espero levar para sempre comigo.

A querida Siara a qual com muita paciência me ajudou nos experimentos, uma amiga que contribuiu muito para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança e paciência nas correções do trabalho e em responder a todos os e-mails.

Ao Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto pela coorientação, ajudando na pesquisa e pelo auxílio com relação à infraestrutura e elaboração do artigo.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFSM e aos demais professores e funcionários que contribuíram direta e indiretamente para minha pós-graduação.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

“Uma criança,  
Uma professora,  
Uma caneta e  
Um livro  
Podem mudar o mundo”

**Malala Yousafzai**

Nobel da Paz

## RESUMO

### **GEOPOLÍMERO MESOPOROSO OBTIDO A PARTIR DE METACAU LIM E CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA DE ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES**

AUTORA: Tuany Ramos Barbosa

ORIENTADOR: Sérgio Luiz Jahn

COORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de corantes em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos hídricos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar. Devido a estas implicações ambientais, novos processos de remoção e/ou degradação destes compostos em efluentes têxteis têm sido testados, dentre eles a adsorção. O processo de adsorção é uma alternativa potencialmente versátil, acessível e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes, inclusive os das indústrias têxteis. Objetivou-se neste trabalho uma síntese, caracterização de um novo geopolímero e a avaliação da capacidade de remoção do corante 10B de violeta de metilo. O geopolímero foi sintetizado a partir de metacaulim, sendo um argilomineral empregado em diversos setores industriais e, em decorrência da elevada disponibilidades na crosta terrestre são realizadas modificações químicas para a obtenção de diferentes estruturas do material buscando ampliar sua utilização, juntamente com a casca de arroz, com óleo (MGP) e sem óleo de soja (GP) como materiais sintetizados. O GP, o MGP e os precursores foram caracterizados e utilizados para remover o corante 10B de violeta de metilo (MV10B) a partir de soluções aquosas. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O MGP apresentou características bem superiores e potencial de adsorção em relação ao GP e aos precursores. Estudos de adsorção revelaram que o MGP é um adsorvente eficiente. O equilíbrio foi atingido dentro de 120 min e a capacidade máxima de adsorção foi de 276,9 mg/g. O MGP é um novo adsorvedor alternativo que apresentou maior porosidade, tendo melhor resultado com o corante 10B de violeta de metilo, representando como vantagens a alta eficiência, cinética rápida e alta capacidade de adsorção.

**Palavras-chave:** Adsorção. Remoção de contaminantes. Efluentes têxteis. Geopolímero

## ABSTRACT

The industrial activity has contributed greatly to a significant increase in the concentrations of dyes in water, representing an important source of contamination of the water bodies, especially when we consider that such ions can be disseminated through the food chain. Due to these environmental implications, new processes of removal and / or degradation of these compounds in textile effluents have been tested, among them the adsorption. The adsorption process is a potentially versatile, affordable and economical alternative for the treatment of various types of effluents, including those of the textile industries. The objective of this work was a synthesis, characterization of a new geopolymer and the evaluation of the removal capacity of the methyl violet dye 10B. The geopolymer was synthesized from metacaolim, being a clay mineral used in several industrial sectors and, due to the high availability in the earth's crust, chemical modifications were made to obtain different structures of the material, seeking to extend its use, together with the rice husk , With (MGP) and without soybean oil (GP) as the modeling agent. GP, MGP and the precursors were characterized and used to remove methyl violet dye 10B (MV10B) from aqueous solutions. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Spectroscopy in the Infrared Region with Fourier Transform (FTIR). MGP showed much higher characteristics and adsorption potential in relation to GP and precursors. Adsorption studies have shown that MGP is an efficient adsorbent. The equilibrium was reached within 120 min and the maximum adsorption capacity was 276.9 mg / g. MGP is a new alternative adsorber that presented higher porosity, having better results with the methyl violet dye 10B, representing advantages as high efficiency, fast kinetics and high adsorption capacity.

**Keywords:** Adsorption. Dye removal. Microwave. Peanut shell. Geopolymer.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	10
1.1 OBJETIVOS .....	11
1.1.1 Objetivo Geral.....	11
1.1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 CORANTES.....	12
2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL .....	12
2.2.1 Corantes Têxtis.....	13
2.2.2 Corante Violeta Cristal.....	16
2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS GERADO PELOS CORANTES .....	17
2.4 TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	19
2.5 ADSORÇÃO.....	21
2.5.1 Cinética de Adsorção .....	23
2.5.2 Modelos Cinéticos.....	24
2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	26
2.6.1 Isoterma de Langmuir .....	27
2.6.2 Isoterma de Freundlich.....	28
2.6.3 Isoterma de Sips .....	28
2.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	28
2.8 ADSORVENTES CONVENCIONAIS E ALTERNATIVOS .....	30
2.9 USO DOS GEOPOLÍMEROS COMO ADSORVENTES .....	31
2.9.1 Base de geopolímeros com metacaulim .....	33
2.9.2 Ativadores .....	34
3. ARTIGO.....	35
Mesoporous geopolymer from metakaolin and rice husk ash as alternative adsorbent to remove methyl violet 10B dye from aqueous solutions .....	35
4. CONCLUSÕES.....	63
5. BIBLIOGRAFIA.....	65

## 1. INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são utilizados como agentes em várias indústrias, como têxteis, de impressão, couro, alimentos e cosméticos (MITTAL et al., 2010). Estes corantes geram resíduos, os efluentes que ao serem lançados nos sistemas sanitários e no meio ambiente, podem gerar vários problemas graves de poluição e contaminação das águas, como as superficiais e subterrâneas (GHAEDI et al., 2015). Os problemas causados pela poluição dos recursos hídricos têm conduzido à otimização das condições empregadas em processos de adsorção, durante o tratamento dos efluentes, bem como o desenvolvimento de novos adsorventes que possam ser específicos na remoção de contaminantes (YAO et al., 2010). Segundo Yao et al. (2010), devido ao gerenciamento ineficaz dos efluentes, estima-se que cerca de 50.000 toneladas de corantes são lançados, por ano, em águas residuárias de processos industriais.

A presença de corantes em rios, córregos e lagos são de grande preocupação ambiental, pois dificultam a penetração da luz na água, levando a distúrbios no ecossistema aquático (WEISBURGER; MUTAT 2002). Além disso, por possuírem estrutura complexa e muitas vezes aromáticas, costumam ser mutagênicas e cancerígenas representando risco a saúde Pública (ROBINSON et al., 2001). Além disso, a remoção da cor de águas residuárias causada por estes corantes torna-se um desafio para pesquisadores e ambientalistas.

Para a remoção de corantes das águas residuárias, diferentes técnicas podem ser empregadas tais como aquelas fundamentadas em adsorção, coagulação, precipitação, floculação, permuta iônica e filtração através de membrana (MUTHUKUMARAN, 2016). A remoção também pode ser realizada através de tratamento biológico, entretanto a eficiência desta técnica é ineficiente devido à baixa biodegradabilidade, decorrente da elevada estabilidade dos corantes devido a sua estrutura química (GARG et al., 2003).

A adsorção é o método para a remoção de corantes de efluentes com alta eficiência e baixo custo (MUTHUKUMARAN, 2016). Nos últimos anos, os pesquisadores têm buscado desenvolver novos adsorventes que sejam eficazes, apresentem matérias primas de baixo custo, sejam facilmente removidos do meio, tais como: argila (ZHOU et al., 2014); biopolímero (QIANYUN; LIJUAN, 2015); nanopartículas magnéticas (GHAEDI et al., 2015; AFKHAMI; SABER-TEHRANI; BAGHERI, 2010; SHARIATI et al., 2011; KEYHANIAN et al., 2011; MAHMOODI; ABDI; BASTANI, 2014); resíduos agrícolas (BARKA et al., 2013; NEHA;

ATUL KUMAR; CHATTOPADHYAYA, 2012) e zeólitos (LI et al., 2015) para aplicações de remoção de corante. Dentre os diferentes materiais candidatos a adsorventes o geopolímero, que pode ser sintetizado a partir de matérias primas de baixo custo (Caulim e sílica de casca de arroz) e tem sido apontado como um adsorvente eficiente e com um preço atraente (CASCAES, 2016).

O violeta de cristal (VC) é um corante catiônico bem conhecido e amplamente utilizado como corante têxtil (MITTAL et al., 2010). Tem sido relatado que a acumulação de VC, no organismo de seres humanos, pode causar efeitos prejudiciais, tais como o cancro (ZHANG et al., 2014), câncer (THOMPSON et al., 1999). Face ao exposto, é de grande importância o desenvolvimento de estudos relacionados a remoção deste corante em efluentes industriais. Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi avaliar o desempenho de um material geopolimérico, sintetizado a base de caulim, no processo de remoção de um corante catiônico.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na síntese, caracterização de geopolímero e avaliação da capacidade de remoção do corante violeta cristal.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a síntese de geopolímeros mesoporosos empregando metacaulim e sílica de casca de arroz como matérias-primas;
- Realizar a caracterização das matérias-primas e geopolímeros por difração de raios X, Infravermelho, Adsorção de Nitrogênio pelo método BET e fluorescência de raios X;
- Determinar a capacidade de remoção do corante Cristal Violeta dos diferentes geopolímeros e das matérias-primas;
- Determinar o melhor pH e dosagem de adsorvente, através de planejamento de experimento;
- Obtenção das isotermas de adsorção através de ensaios com o corante Cristal Violeta;
- Realizar a estimativa de parâmetros cinéticos e de equilíbrio através de análise matemática.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CORANTES

As moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, algumas têm a capacidade de absorver luz no espectro visível (400-800nm) e, resultado disto é o surgimento dos corantes (ZILLE, 2005). Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como: têxteis, curtumes, de tintas, alimentícias, polimérica, de cosméticos, entre outras. Uma das causas que acarretam problemas ambientais é decorrente da grande quantidade de corante perdida durante o processo de fabricação nos setores acima elencados (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000). Por exemplo, os corantes são empregados para aumentar o valor comercial do couro e melhorar o aspecto deste material (CASSANO et al., 2001).

Não se tem conhecimento exato da quantidade de corantes produzidos e da quantidade de corantes despejados no meio ambiente, mas estima-se uma produção mundial na ordem de 10.000 ton/ano. Quanto as perdas são estimadas na ordem de 1–2% na produção e de 1–10% na aplicação (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Pequenas quantidades de corante (10-50 mg/L) são suficientes para que seja visível, afetando a estética, transparência e a solubilidade em corpos aquáticos (SPONZA; ISIK, 2004).

Os corantes podem ser pertencentes a dois grupos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor decorrente da absorção de luz; e o grupo funcional que permite a fixação do corante nas fibras de tecidos (SAUER, 2002). O grupo funcional, do auxocromo, além de permitir uma maior aderência ao tecido, confere ao corante solubilidade, podendo intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$  e  $-OCH_3$ . Já os grupos cromóforos são grupos funcionais, geralmente receptores de elétrons, que absorvem e refletem radiação eletromagnética em comprimentos de onda do espectro visível. Os grupos cromóforos mais importantes são  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2$  e  $-NO$  (ZILLE, 2005).

### 2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

As atividades de uma indústria têxtil envolvem as etapas de fiação, tecelagem, malharia e o beneficiamento (tinturaria, estamparia, lavanderia entre outros), cujo processo produtivo se inicia com a matéria-prima composta de fibras naturais, de filamentos sintéticos e artificiais. A matéria-prima é transformada em fios nas unidades de fiação e segue para a tecelagem ou para a malharia e, por fim, o produto confeccionado é direcionado ao acabamento (BEZERRA, 2014).

Na economia brasileira e mundial, o setor têxtil tem um papel importante. Esse segmento industrial desempenha diversas funções até que o produto final chegue ao consumidor. Para que um artigo têxtil apresente valor agregado, ele necessita apresentar características de enobrecimento. Para tal, precisa passar pelo beneficiamento que envolve a utilização da água para lavagem, alvejamento, tingimento, estamparia e algum tipo de acabamento especial, sendo que, as principais fontes de poluição de águas residuais têxteis ocorrem nos processos de tingimento (CIONEK et al., 2014).

O efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição, pois utilizam grandes quantidades de corantes e um volume expressivo de água em cada etapa do processo de tingimento. Além desses fatores, ainda tem o efeito visual e o efeito adverso dos corantes em termos de provocar o aumento da demanda química de oxigênio (DQO), podem sofrer oxirredução resultando em compostos tóxicos, mutagênicos e/ou carcinogênicos (KANT,2012; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

### **2.2.1 Corantes Têxtis**

Na sociedade moderna temos os corantes presentes em nosso dia-a-dia. Eles são usados para várias aplicações de coloração e alguns deles são utilizados como fármacos terapêuticos (BELPAIRE, 2015). As suas estruturas químicas são diversas, incluindo, por exemplo, corantes azo e corantes nitrados, ftalocianina e corantes arilmetane com diferentes propriedades físicas e químicas. Devido às suas propriedades tóxicas, Verde de Malaquite (MG) é um dos corantes mais controversos. Este corante triarilmetano foi originalmente usado para colorir têxtil, papel e couro, mas foi introduzida em 1933, também como uma droga veterinária na piscicultura (FOSTER; WOODBURY, 1936). Outra triarilmetano, Violeta Cristal (VC), tem aplicações semelhantes (THOMPSON et al., 1999).

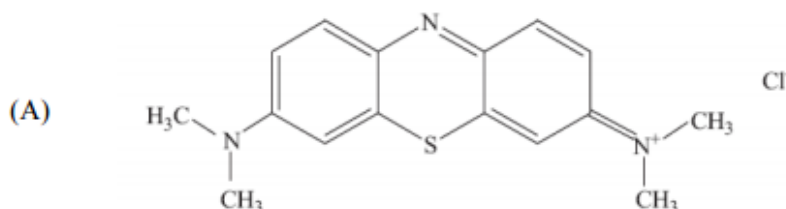
Nos curtumes e nas tecelagens os corantes mais utilizados são os corantes com caracteres ácidos, básicos, diretos e reativos. Segue a descrição desses corantes (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005):

a) Corantes básicos: Conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam um elevado número de cores. São empregados no processo de tingimento de fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento. As estruturas químicas mais comuns presentes neste tipo de corante são azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona.

Por exemplo, o corante catiônico azul de metileno, da classe das tiazina, é utilizado no tingimento de algodão e lã, tintura temporária para cabelos, coloração de papéis, como sensibilizador, diagnósticos de microbiologia e cirurgia. Quimicamente é definida como “cloridrato de metilamina” ou cloreto de 3,7-bis (dimetilamino)-fenotiazin-5-íio. Em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions de azul de metileno, uma molécula orgânica heteroaromática de fácil solubilidade em água e de massa molecular 319,50 g/mol, cujo “color index” é 52015 (ABDALLAH; TAHA, 2012). Segundo Kurniawan; Sillanpää (2012), a acumulação prolongada deste corante no corpo humano, por meio da cadeia alimentar, pode causar várias doenças e distúrbios como, por exemplo, aumento na frequência cardíaca, vômitos e necrose dos tecidos, dentre outras.

As fórmulas estrutural e espacial da molécula estão representadas nas Figuras A, respectivamente.

Figura 1: Representação espacial da molécula de azul de metileno



Fonte: Chen, Zhao e Dai (2011) e MSDS (2011).

b) Corantes ácidos: São corantes aniônicos e geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São altamente solúveis em água devido à

presença de grupos sulfônicos ácidos, fornecem cores geralmente brilhantes. As estruturas químicas mais comuns são a azo, antraquinona e triarilmetano (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005).

c) Corantes diretos: Também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. As estruturas mais comuns são corantes azos sulfonados (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005).

d) Corantes reativos: são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química, no momento do tingimento, se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Como exemplo temos o tingimento usando compostos contendo o grupo sulfatoetilsulfona, cuja adesão do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato, em meio alcalino, gerando o composto vinilsulfona que irá interagir com os grupos funcionais da fibra (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005).

Dos corantes disponíveis comercialmente, mais de 50% são do tipo azo, que são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio ( $-N=N-$ ) presente na estrutura molecular do corante. Esta dupla ligação é o grupo cromóforo responsável pela cor do corante azo (TANG; AN, 1995).

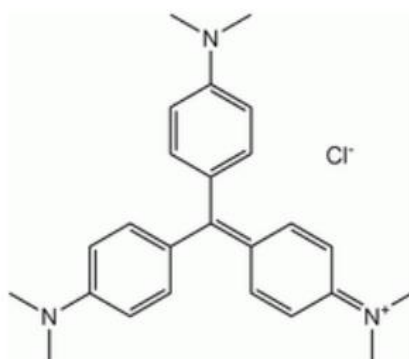
Os corantes azos são compostos de difícil biodegradabilidade, gerando dessa forma aumento na toxicidade dos efluentes liberados no final do processo, sendo que estes corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida. Os corantes podem gerar um grande impacto ambiental e são considerados sérios fatores de risco à saúde, devido à produção de grande escala e a um extenso consumo (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). O despejo destes corantes ao meio ambiente é indesejável, uma vez que tem sido provado que corantes azos e seus constituintes são tóxicos à vida aquática (SPONZA; ISIK, 2004).

## 2.2.2 Corante Violeta Cristal

O corante violeta cristal (VC), um corante catiônico, também denominado como violeta básico 3, violeta de genciana, 10B e violeta de metilo. O seu nome IUPAC é *N*-[4-[bis[4-dimetilamino]-fenil]-metileno]-2,5-ciclo-hexano-1-ilidinae] - *N* cloreto - metilmetanamínio (fórmula molecular  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  e peso molecular 407,98), pertence à classe de corantes de triarilmetano (MITTAL et al., 2010). É um corante catiônico usado como indicador de pH, já na comunidade médica o corante é o ingrediente ativo na mancha de Gram, sendo empregado como um agente bacteriostático (BALE, 1989), na desinfecção cutânea em seres humanos e animais (RYAN, 1992; SAJI,1995). Também é empregado para o tingimento de algodão e seda, bem como, para tintas de impressão (AU et al., 1979) e para a identificação das impressões digitais. Além disso, tem característica mutagênico e veneno mitótico (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; MOHAN et al, 2002; MITTAL et al, 2010; SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010).

Este corante pertence ao grupo trifenilmetano, como ilustrado na Figura 2. Devido a sua baixa capacidade de metabolização pelos microrganismos, é considerado carcinogênico e recalcitrante sendo responsável por irritação nos olhos e sensibilidade a luz, podendo causar dano permanente na córnea e conjuntivite. O contato, em grande quantidade, com a pele pode causar irritação, e caso absorvido pela pele ou ingerido pode acarretar em problemas no trato digestivo e falência nos rins (AHMAD, et al. 2005; MITTAL et al., 2010; SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010; CHAKRABORTY; CHOWDHURRY; DAS SAHA, 2011)

Figura 2 - Estrutura molecular do corante violeta cristal.



Fonte: Modificado de GURR(2012)



Portanto, tornam-se necessárias medidas eficazes a gestão, controle e tratamento para remoção deste corante quando presente em corrente de efluentes, e para tal fim, o processo de lodos ativados geralmente é ineficiente. Uma das técnicas empregadas em processos industriais consiste em sua remoção por adsorção empregando carvão ativado ou a coagulação, por um agente químico (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000). Neste sentido, o emprego de procedimentos/ técnicas/ equipamentos fundamentados em sorção deve-se:

- Possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente;
- Capacidade de remoção de componentes em baixas concentrações (dependendo da otimização) ou em concentração sem precisar da saturação ao meio quando comparado com a floculação por varredura;
- Versatilidade em agregar propriedades físico-químicas, magnéticas e/ou fotocatalíticas aos insumos empregados como adsorventes.

A adsorção em fase líquida é um método simples que vem sendo bastante estudado para o tratamento de efluentes industriais. O processo de adsorção consiste na retirada de moléculas de corante do estado fluído para a superfície do material adsorvente. A escolha da substância adsorvente é um passo importante a ser seguido, pois tal material precisa ter característica como grande caráter seletivo, vida duradoura e ser de baixo custo, para se ter uma ação eficiente e economicamente viável (MORI; CASSELA, 2009).

### 2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS GERADO PELOS CORANTES

Com o desenvolvimento industrial tem-se aumentado consideravelmente a preocupação, com problemas ambientais gerados, decorrentes do maior consumo de matérias-primas, energia e ao grandes incremento de despejos industriais no ambiente, especialmente aqueles que podem provocar a contaminação dos recursos hídricos (SALEM, 2010; DOMINGUINI et al., 2014).

Sinônimo de vida e desenvolvimento, a água é um recurso natural limitado, extremamente necessário para a existência de vida na Terra e praticamente indispensável a todas as atividades. Na pré-história tinha os povos nômades se movimentavam de uma região para outra, em busca de água e alimentos. Com o domínio de técnicas que resultaram em atividades agropastoris, a necessidade de deslocamento em busca de alimentos reduziu, resultando na formação de colônias rudimentares. Passaram a criar locais mais habitados, como centros de comércio, sempre em torno de rios e lagos, devido a necessidade de irrigação com

domínio das técnicas agricultura e pecuária (DA SILVA et al., 2015). Mas nos últimos anos, o crescimento acelerado das populações, os desenvolvimentos industriais e tecnológicos, vem comprometendo as fontes disponíveis, bem como a qualidade da água e, nesse contexto, a indústria têxtil se apresenta como um dos maiores contribuintes na contaminação das águas (BARCELLOS et al., 2009; FERRAZ; DA SILVA, 2015).

A poluição das águas dos rios e dos mananciais está relacionado tanto ao volume de matéria orgânica lançada pelo esgoto doméstico, quanto pelas indústrias, que, por sua vez, contém grande índice de produtos tóxicos (TAKENAKA; DA CRUZ; CRUZ, 2015).

Os impactos ambientais atualmente causados pelas indústrias têxteis são bem expressivos, pois no decorrer dos processos industriais tem-se uma grande quantidade de efluentes que são lançados nos rios e lagos e afetando o ecossistema, agredindo desde a biodiversidade marinha até os próprios seres humanos (FARIAS et al., 2014). De acordo com Elmoubarki et al. (2015), estima-se que até 15% dos corantes sintéticos são perdidos durante as operações de tingimento na indústria têxtil.

Como a coloração das águas residuais é visível, até mesmo com baixas concentrações de corante, estas águas residuárias têxteis apresentam impactos de natureza estética. O efluente gerado a partir de diferentes estágios de processamento contém enorme quantidade de poluentes que são muito prejudiciais para o ambiente se lançado sem tratamento adequado, principalmente porque perturba o ecossistema e vários corantes tem apresentado atividade tóxica, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio e também o acúmulo de cor dificulta a penetração da radiação solar e afeta a atividade fotossintética (ZANONI; CARNEIRO, 2001; KOPRIVANAC et al., 2005; ROSA, 2008; MATTAR; DA COSTA; BELISÁRIO, 2012).

A legislação ambiental tem ficado mais rigorosa e o descarte de efluentes deve seguir um controle cada vez mais rígido de qualidade devido ao problema da escassez de água. Criou-se uma grande quantidade de normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos para controle de rejeitos coloridos que tem gerado um grande impacto na indústria. (GUARATINI; ZANONI, 2000; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

A adequada gestão dos recursos hídricos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem, pois a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Torna-se imprescindível a aplicação de

tecnologias para a remoção dos corantes, pois com o crescimento da população e as exigências de consumo e qualidade da água nos mais diversos setores da sociedade, onde se busca uma melhor qualidade de vida (BUSS et al., 2015; KUNZ et al., 2002).

## 2.4 TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Os métodos de tratamento de águas residuais convencionais são caracterizados por algumas restrições de uso (DRUMM, 2016). Atualmente, os métodos biológicos de digestão aeróbia e anaeróbia são os métodos mais utilizados para o tratamento de efluentes industriais, principalmente em função do baixo custo de operação e da facilidade de tratar grandes volumes de efluentes (CRINI, 2006). No entanto, o uso de processos biológicos no tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos são frequentemente ineficazes na sua remoção, devido principalmente, à baixa biodegradabilidade apresentada por estes compostos e a toxicidade de alguns corantes aos organismos utilizados no processo, não sendo economicamente viável ou tecnicamente justificável na sua aplicação (MOHAN; BALASUBRAMANIAN; BASHA, 2007).

Têm-se diferentes métodos físicos que são amplamente utilizados, tais como uso de membrana de filtração (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) e técnicas de adsorção. O uso de membranas também promove a remoção dos corantes em efluentes, porém, apresentam alto custo, constante entupimento e necessidade de um pré-tratamento para aumentar o tempo de vida das membranas (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Além dos métodos baseados em transferência de fase e oxidação biológica, existem os métodos de oxidação química, como os processos oxidativos avançados (POAs), os quais representam uma alternativa quando as tecnologias de tratamento convencionais não são suficientemente eficazes na remoção de poluentes orgânicos em efluentes com alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (CHO et al., 2015). Os POAs são considerados métodos destrutivos devido à geração de radicais hidroxila, altamente oxidantes em quantidades suficientes para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes (GOGATE; PANDIT, 2004), assim, são capazes de descolorir e reduzir os poluentes recalcitrantes em efluentes líquidos.

A adsorção é um dos métodos mais populares na remoção de corantes produzindo, muitas vezes, efluentes tratados de alta qualidade (CRINI, 2006). Os procedimentos baseados na adsorção têm as vantagens de serem versáteis e acessíveis. Entretanto, o material adsorvente

empregado pode encarecer o processo. Além disso, muitos adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido investigadas, como os denominados geopolímeros, os quais são adsorventes eficientes (BOCA SANTA, 2012; SENTURK et al., 2009).

De acordo com os dados da literatura, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares para a remoção de poluentes tóxicos de águas residuais, uma vez que o projeto adequado do processo de adsorção produzirá um efluente tratado de alta qualidade. Este processo proporciona uma alternativa atrativa para o tratamento de água contaminada, especialmente se o adsorvente é barato e não requer um passo adicional de pré-tratamento antes da sua aplicação. Verificou-se que a adsorção é superior em comparação com as outras técnicas de reutilização de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de concepção, facilidade de operação e insensibilidade a poluentes tóxicos. A adsorção também não resulta na formação de substâncias nocivas. A Tabela 1 mostra as vantagens e desvantagens de vários processos utilizados para a remoção de elementos metálicos de efluentes (AHMARUZZAMAN, 2009).

Tabela 1: Tecnologias de tratamento atuais para a remoção de metais pesados que envolvem processos físicos e / ou químicos.

<b>Métodos físicos e / ou químicos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Oxidação	Processo rápido de remoção de poluentes tóxicos	Custos elevados de energia e formação de subprodutos
Troca de íons	Boa remoção de uma ampla gama de elementos metálicos	Absorvente requer regeneração ou eliminação
Tecnologias de filtração de membrana	Boa remoção de contaminantes inorgânicos metálicos	Produção concentrada de lamas, caro
Adsorção	Flexibilidade e simplicidade de design, facilidade de operação e insensibilidade a poluentes tóxicos	Adsorventes requer regeneração
Coagulação / floculação	Economicamente viável	Alta produção de lodo e formação de grandes partículas
Tratamento eletroquímico	Processo rápido e eficaz para certos íons metálicos	Custos elevados de energia e formação de subprodutos

Ozonização	Aplicada em estado gasoso: alteração de volume	Meia-vida curta
Fotoquímico	Nenhuma produção de lodo	Formação de subprodutos
Irradiação	Eficaz na escala do laboratório	Produção de gás como subproduto.
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Alta produção de lamas
Fentons reagentes	Eficaz e capaz de tratar a variedade de resíduos e nenhum insumo de energia necessário para ativar peróxido de hidrogênio	Geração de lamas
Tratamento biológico	Viável para a remoção de carga orgânica biodegradável.	Geração elevada de lodo.

Fonte: (AHMARUZZAMAN, 2009).

As vantagens dos processos de adsorção para o tratamento de efluentes contaminados por corantes estão em seu baixo investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, não toxicidade, menor uso de energia e eficiência superior relativa a processos convencionais e outros não convencionais (NOROOZI et al., 2007; RAFATULLAH et al., 2010).

## 2.5 ADSORÇÃO

O método de adsorção é um fenômeno de superfície no qual um material (soluto) é removido de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e acumulado na superfície de uma fase sólida (PICCIN, 2013). Os processos de adsorção datam de 1500 a.C. quando egípcios utilizavam carvões porosos para tratamento de água e fins medicinais.

Em contrapartida, registros científicos do fenômeno de adsorção foram observados por C.W. Scheele em 1773 na exposição de gases ao carvão. Ao longo dos anos foi seguido por observações feitas por Lowitz em 1785 para a remoção reversível de cor e odor presente em água por carvão de madeira. Larvitz em 1792 e Kehl em 1793 observaram fenômeno similar com carvão vegetal e animal, respectivamente. No entanto, pela primeira vez em 1881 foi Kayser quem introduziu o termo adsorção para descrever a acumulação de compostos na superfície, diferenciando de penetração intermolecular. Foi ele quem postulou a característica básica de um processo de adsorção como sendo o acúmulo do adsorbato na superfície do material (GUPTA; SUHAS, 2009).

O termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida é a

Adsorção. Segundo Ruthven (1984), geralmente a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. A adsorção é considerada um fenômeno complexo sendo dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações e condições da solução (SUZUKI, 1990).

A adsorção é um fenômeno espontâneo e, do ponto de vista termodinâmico, ocorre devido à diminuição da energia livre superficial e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia (ARDIZZONE; GABRIELLI; LAZZARI, 1993). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (CRINI; BADOT, 2008).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; RUTHVEN, 1997). A entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimissorção estão na ordem de -40 a -800 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto que para a adsorção física estes valores são na grandeza de unidades (CRINI E BADOT, 2008).

Um dos métodos mais populares para tratamento de águas residuais contaminadas com contaminantes inorgânicos metálicos, aromáticos e moléculas de coloração é a adsorção (CRINI, 2008). Têm-se os principais sistemas de adsorção, como o sistema de batelada agitada, o contínuo agitado e a coluna de leito fixo. Sistemas em batelada agitada são simples e baratos, o adsorvente é adicionado à água a ser tratada em um tanque agitado e, após um tempo de contato adequado com agitação constante, permite-se que o adsorvente sedimente (PICCIN, 2013).

Seguem a mesma ideia da batelada agitada, os reatores contínuos de tanque agitado (Continuous-Stirred Tank Reactor - CSTR), entretanto com entrada e saída contínua de efluente e adsorvente. Já o processo em colunas de leito fixo como reator tubular de escoamento uniforme ou reator contínuo de fluxo em pistão (Plug-Flow Reactor – PFR) é realizado através da alimentação da água de forma contínua para a coluna que contem um leito de adsorvente. Este adsorvente vai se esgotando gradualmente com a passagem do fluido e, quando a concentração de saída atinge certa concentração predeterminada, a unidade é desligada e o adsorvente é trocado (PICCIN, 2013).

A adsorção é um método alternativo para a remoção de corantes, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complicados (DEMIRBAS, 2009). É considerado um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito a suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI; BADOT, 2008).

### **2.5.1 Cinética de Adsorção**

Cinética de adsorção envolve a transferência de massa de um ou mais componentes presentes da fase líquida para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula e refere-se a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção ocorre principalmente na superfície externa do adsorvente, pois inicialmente a cinética do processo é mais rápida. Já quando a adsorção fica mais lenta, o processo acontece na superfície interna do adsorvente, até atingir o equilíbrio (COELHO et al., 2014).

O mecanismo de adsorção e os estudos de equilíbrio são importantes para determinar a eficácia da adsorção através das informações cinéticas e permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura (ANDIA, 2009).

Para isso, utiliza-se um procedimento padrão que consiste em condições controladas (tempo de contato, taxa de agitação, temperatura e pH) em um volume de solução com uma

quantidade conhecida de adsorvente. A concentração residual do corante em solução é medida e juntamente com a modelagem matemática em tempos pré-determinados, permitem a obtenção de parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio. Além disto, a utilização de modelos cinéticos auxilia na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na análise e interpretação de dados experimentais e na predição de respostas a mudanças de condições de operação (BORBA et al., 2012).

## 2.5.2 Modelos Cinéticos

São utilizadas para examinar as equações da taxa de cinética o mecanismo controlador do processo de adsorção. São funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie no adsorvente e são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem ou pseudo-segunda-ordem. Entretanto, quando o mecanismo do processo de adsorção não pode ser obtido por esses modelos, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula (BERTOLINI; FUNGARO, 2011; BORBA et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.5.2.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem

Uma das primeiras equações de taxa estabelecida para adsorção em sólidos foi a de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção do sólido (ANDIA, 2009).

O modelo matemático de pseudo-primeira ordem é descrito na equação 1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Sendo:

$q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K$  é a constante de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

A equação pode ser descrita na forma linear:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (2)$$



Onde:

$q_m$  é quantidade adsorvida calculada de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Construindo o gráfico  $\log(q - q_t)$  versus  $t$  obtém-se a cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. O coeficiente linear  $\log q_m$  e os valores da constante da taxa de adsorção  $k$  são obtidos através da intercepção do gráfico (ALBORNOZ-MARÍN, 2015; COSTA et al., 2014).

### 2.5.2.2 Modelo de Pseudo- segunda ordem

Baseia-se na capacidade de adsorção e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis (ANDIA, 2009; HO; MCKAY, 1998). Este modelo assume que o processo é de natureza química e envolve a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (COELHO et al., 2014).

A modelagem cinética de pseudo-segunda ordem é representada pela equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:

$K$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$q$  corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  é a quantidade adsorvida no instante de tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Após a integração, esta equação pode ser rearranjada para a forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{(k_2 * q_2^2)} \right) + \left( \frac{1}{q_2} \right) t \quad (4)$$

Construindo o gráfico  $t/q_t$  versus  $t$  obtêm os valores de  $q_2$  e interceptando se o gráfico é possível determinar  $K_2$  (ALBORNOZ-MARÍN, 2015; COSTA et al., 2014).

### 2.5.2.3 Modelo de Elovich

Quando os processos de biossorção envolvem quimiossorção em superfície sólida e a taxa de biossorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de

Elovich (ELOVICH, 1957) é um dos mais usados. O modelo de Elovich é apresentado na Equação (5) (WU et al., 2009):

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

onde,  $a$  é a taxa inicial devido  $(dq/dt)=a$ , quando  $qt=0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de desorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ) que indica a extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

## 2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Através de isotermas a adsorção pode ser avaliada quantitativamente, as quais permitem estudar a capacidade de adsorção e a força com a qual o adsorbato se liga a um determinado adsorvente. As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase líquida. A forma do gráfico da isoterma auxilia na determinação do mecanismo de adsorção, sendo possível determinar qual o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e adsorbato (HONORATO et al., 2015; MARTINS et al., 2015).

Coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio para se construir uma isoterma de adsorção, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido (TAGLIAFERRO et al., 2011).

No processo de adsorção para a eliminação de corantes em solução aquosa a fim de criar condições mais favoráveis, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio. Para a predição fiável dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas de adsorventes uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção de equilíbrio é indispensável (GIMBERT et al., 2008).

Com o intuito de descrever o comportamento dos processos de adsorção, atualmente já são propostos diversos modelos para ajuste das isotermas de adsorção, tais como as isotermas de Langmuir e Freundlich.

### 2.6.1 Isoterma de Langmuir

No modelo de adsorção de Langmuir algumas hipóteses são estabelecidas, tais como: os sítios de adsorção são uniformemente energéticos, forma-se uma monocamada do material adsorvido e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida. A afinidade iônica, independente da quantidade de material adsorvido, também considera que não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos (MELLO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2014; ELMOUBARKI et al., 2015).

A expressão matemática da isotérmica de Langmuir é dada pela equação 6:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad (6)$$

Onde:

$q_e$  é quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  é concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_{m\acute{a}x}$  representa a capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$  é a constante de Langmuir, parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente a temperatura ( $\text{L mg}^{-1}$ ) (PINHEIRO et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Pinheiro et al. (2013), o grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $R_L$  que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável, o fator de separação pode ser obtido por meio da equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_H} \quad (7)$$

Em que:

$C_H$  é a concentração inicial de soluto mais alta.

O valor de  $R_L$  refere-se a classificação da isoterma em diferentes tipos: isoterma desfavorável, quando  $R_L > 1$ , linear quando  $R_L = 1$  e favorável se  $0 < R_L < 1$ . Já quando o resultado de  $R_L$  for igual a zero, se trata de uma adsorção irreversível (MAHMOUD et al., 2016).

### 2.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 8) defende que não existe uma homogeneidade em toda a superfície do material e assume que a adsorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção, bem como a formação de múltiplas camadas do adsorbato (ELMOUBARKI et al., 2015).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que:

$K_F$  é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$n$  é a constante relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e do tamanho da molécula adsorvida.

### 2.6.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips (Equação 9) é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich em que, em concentrações baixas, a adsorção reduz se à isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorbato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, características da isoterma de Langmuir. É um modelo empírico que leva em consideração a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas (RIBAS; CANEVESI; SILVA, 2012; MARIANO; COUCEIRO, 2015).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_s c_e^n}{1 + k_s c_e^n} \quad (9)$$

Em que:

$K_S$  é a constante de Sips  $[(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$ .

## 2.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção é um dos critérios mais fortes para a definição da viabilidade do uso de um determinado material como adsorvente, além de permitir determinar se o processo

é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato (OLIVEIRA; FRANCA, 2009; OLIVEIRA et al., 2014).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização da natureza do processo de adsorção (fisissorção ou quimissorção) sendo que, a variação de energia livre de Gibbs  $\Delta G$  está relacionada à espontaneidade do processo e se o processo global de adsorção apresentar uma variação de energia livre de Gibbs negativa. Ele é termodinamicamente favorável, ou seja, a adsorção é espontânea e, portanto, viável. Quando o  $\Delta G$  é superior a 0, há absorção de energia e as reações não são espontâneas quando  $\Delta G$ , a quantidade dos produtos e dos reagentes é a mesma (COELHO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

Outros fatores são a variação de entalpia  $\Delta H$  e a variação da entropia  $\Delta S$ . O primeiro indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e o segundo está relacionado com a ordem do sistema após o processo de adsorção. Além disso, a entalpia fornece dados sobre a natureza do processo, evidenciando se trata de adsorção física ou química (OLIVEIRA; FRANCA, 2009; COELHO et al., 2014).

A energia livre de Gibbs é a diferença entre a variação da entalpia e a variação da entropia, em uma temperatura constante e pode ser determinada conforme as Equações 10 e 11 (SARI et al., 2007; DOTTO et al., 2011).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_c) \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Em que:

$K$  é a constante de equilíbrio termodinâmico ( $L g^{-1}$ )

$R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ )

$T$  é a temperatura em Kelvin.

A equação de Van't Hoff (Equação 12) estabelece a relação entre  $\ln K$ , a entropia e a entalpia da adsorção (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

## 2.8 ADSORVENTES CONVENCIONAIS E ALTERNATIVOS

O termo adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. A maior parte dos adsorventes são materiais altamente porosos, porém com poros muito pequenos, que garantem áreas totais muitas vezes superiores à área externa da partícula. Em alguns casos, a área superficial pode alcançar 2000 m<sup>2</sup>/g de material sorvente (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1991). Os principais adsorventes são o carvão ativado, a sílica, a alumina ativada e as zeólitas.

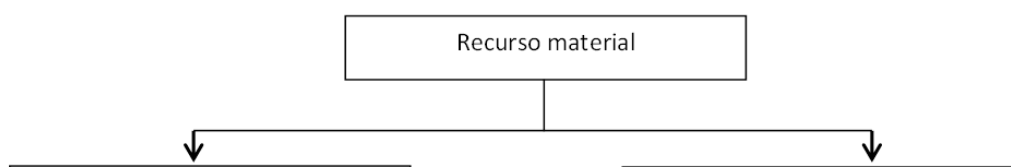
O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados pelas indústrias em processos de adsorção devido à sua alta porosidade e área superficial (Al-QODAH; SHAWABKAH, 2009). O processo de ativação pode ser realizado através de reação química ou por ação física. A ativação química pode ser realizada com FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, em altas temperaturas (200 a 900 °C) e atmosfera controlada, e a ativação física é realizada com vapor de água ou CO<sub>2</sub> (TSENG et al.; 2003; BRUM et al.; 2008; GRATUITO et al., 2008; PEREIRA et al.; 2008).

Os adsorventes alternativos podem ser classificados de acordo com a fonte em que está disponível ou sua natureza. São classificados de acordo com sua fonte como:

- i) Materiais naturais, como madeira, turfa, carvão, lignina, entre outros.;
- ii) Resíduos industrial/agrícola/domésticos ou subprodutos industriais, tais como detritos, lamas, cinzas volantes, bagaços; e
- iii) Produtos sintetizados. São classificados de acordo com sua natureza de acordo com os precursores orgânico ou inorgânico (AHMARUZZAMAN, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; RAFATULLAH et al., 2010).

Tendo como base de classificação a natureza dos adsorventes, Gupta et al. (2009) sugerem um protocolo (figura 3), geralmente adotado pelos pesquisadores para desenvolvimento, utilização e aplicação de adsorventes de baixo custo.

Figura 3 - Protocolo para o desenvolvimento de estudos em adsorção com adsorventes alternativos.



Fonte: Gupta et al. (2009)

## 2.9 USO DOS GEOPOLÍMEROS COMO ADSORVENTES

Os "geopolímeros" são alumino-silicato que exibem excelentes propriedades físicas e químicas e uma gama diversa de aplicações potenciais, incluindo estruturas pré-moldadas e elementos não estruturais, pavimentos e produtos, confinamento e imobilização de resíduos tóxicos, perigosos e radioativos, ferramentas avançadas de estruturas e cerâmicas refratárias e materiais compósitos resistentes ao fogo utilizados em edifícios, aviões, construção naval, automóveis de corrida e indústria de energia nuclear (KOMNITSAS, DIMITRA 2007).

Tem-se uma vasta gama de nomes que descrevem esses materiais: cerâmicas alcalinas, hidrocerâmica e ativados alcalino-cimentos. No entanto, em todos os casos a ativação alcalina está essencialmente envolvida (DAVIDOVITS, 2005). Talvez o termo mais apropriado para descrever os geopolímeros seja "polímeros inorgânicos" (DUXSON et al., 2007).

Pesquisas mostraram que geopolímeros são produzidos quando materiais que ocorrem naturalmente (argilas) são misturados com agentes alcalinos, como por exemplo o NaOH, e água (DAVIDOVITS, 1988c e SMITH e COMRIE, 1988). A síntese de geopolímeros pode ser considerada como análoga com a síntese de zeólitos, uma vez que a química envolvida é semelhante, embora os produtos resultantes sejam diferentes em termos de composição e estrutura. Produtos geopoliméricos, no entanto, não têm composição estequiométrica entre silício e alumínio e, normalmente, compreendem misturas de produto amorfo a estrutura semi-cristalina ou a estruturas cristalinas a base de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (DAVIDOVITS, 1991).

As matérias-primas empregadas na síntese dos geopolimeros podem ser minerais de origem natural (Argilas ricas em Silica e Alumina como caulin) ou resíduos industriais como cinzas volantes, escórias de altos fornos e resíduos de vidro. Todas estas matérias-prima são ricas em silício e alumínio, componentes fundamentais para a formação deste tipo de material. Para que a reação entre as matérias-prima ocorra é necessária a incorporação ao meio reacional de um agente alcalino, que pode ser hidróxido de sódio ou potássio, barrilha. Este agente tem por finalidade realizar a dissolução das fontes de silício e alumínio e, quando o meio reacional é aquecido, ocorrem reações de condensação que acarretam a formação, em uma fase inicial de alumino-silicatos, onde o cátion do agente alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) fica compensando a carga gerada pela incorporação do alumínio de forma tetravalente na estrutura do material (PHAIR, 2001).

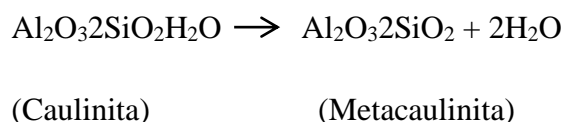
Uma vez que as fontes de alumina e silício são misturados com a solução alcalina ocorre a formação de uma pasta que, à temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ ), se transforma lentamente em um material rígido, processo denominado de geopolimerização. A elevação da temperatura do meio reacional acelera o processo, e caso as temperaturas de reação sejam muito elevadas pode ocorrer a formação de fases cristalina, geralmente na forma de zeólitas semi-cristalinas (KOMNITSAS; DIMITRA 2007). Esta é a diferença fundamental entre zeólitas e geopolímeros. As matérias-prima como escória de altos fornos, cinzas volantes e metacaulim que são, na sua maioria, amorfos por serem submetidos a elevadas temperaturas de calcinação, normalmente exibem reatividade maior durante geopolimerização em comparação com materiais não-calcinados (PALOMO; GRUTZCCK; BLANCO, 1999 e XU; VAN DEVENTER, 2000a). Este comportamento pode ser explicado pelo fato da calcinação destruir a estrutura cristalina dos materiais, tornando-os amorfos que são mais fáceis de serem solubiliados pelos agentes alcalinos (XU; VAN DEVENTER, 2002b).



### 2.9.1 Base de geopolímeros com metacaulim

No processo de geopolimerização, qualquer material que contenha alumina e sílica em sua composição tem potencial para ser fonte para a produção de aluminossilicatos. Para sintetizar geopolímeros tem-se como as principais matérias primas o caulim, o metacaulim, a cinza de queima de carvão mineral (cinza volante ou pesada), pozolanas naturais, escórias de alto-forno, cal, cinza de casca de arroz, entre outros (DAVIDOVITS, 1991; CESARI, 2015).

A matéria prima para a produção de metacaulim é o caulim, que é um minério argiloso obtido através do beneficiamento de argilas caulínicas, composto por silicatos de alumínio hidratados, tendo como um dos principais constituintes a caulinita. Segundo Pinto (2006), ao aquecer o caulim a temperaturas específicas, dá-se a desidroxilação - perda das hidroxilas (OH) que se agrupam, liberando uma molécula de água, deixando em seu lugar uma molécula de oxigênio, conforme representado na reação básica abaixo:



Em seus estudos, Davidovits (1991) verificou que as melhores condições para obtenção da caulinita, a partir do caulim, são temperatura de calcinação na faixa de 750 a 800°C por um período de 6 horas. Este autor constatou que, para temperaturas de calcinação abaixo de 600°C, a água não era totalmente removida e temperaturas acima de 900°C ocorria a formação de outras estruturas cristalinas, distintas da caulinita. Para Rocha (2005), a produção de metacaulim, em geral, se resume às seguintes etapas:

- Prospecção de argila caulínica;
- Beneficiamento e eliminação de impurezas;
- Secagem
- Calcinação
- Moagem e Micronização

A etapa final de micronização serve para reduzir o tamanho das partículas garantindo a reatividade do material. É importante lembrar que o produto obtido pode ter diferentes tamanhos de partículas, superfície específica e coloração.

## 2.9.2 Ativadores

Segundo Cascaes (2016), a microestrutura e as propriedades dos geopolímeros dependem em grande parte da composição química da matéria prima e dos ativadores, bem como da proporção adequada entre sílica e alumina e entre os ativadores utilizados. A geopolimerização é um processo que ocorre entre aluminossilicatos e um ativador químico em meio aquoso, em condições altamente alcalinas.

Segundo alguns autores, a dissolução dos aluminossilicatos se inicia na presença de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), que funciona como um catalisador na reação. Quanto maior a quantidade de íons ( $\text{OH}^-$ ) maior será o grau de polimerização do material. O tipo de material utilizado como ativador químico e a quantidade de íons hidroxila disponíveis na solução após o contato com a água, influenciado o desenvolvimento da resistência do geopolímero produzido, concluindo-se que o aumento da concentração molar resulta em maior resistência (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; CESARI, 2015).

A ativação pode ser realizada utilizando qualquer cátion de origem alcalina, tanto de metais alcalinos como alcalinos terrosos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), sendo, no entanto, os cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  os empregados na maioria dos estudos (BOCA SANTA, 2012). Para Konmitsas e Dimitra (2007), o ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra o balanceamento das cargas de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , levando em consideração a origem do material escolhido e o tipo de geopolímero que se pretende produzir. Vale a pena ressaltar que, apesar de existirem muitos estudos acerca do tema, a quantidade exata do ativador ainda não foi definida, sendo usualmente empregada nos trabalhos concentração de NaOH na faixa de 5-16 molar e de KOH na faixa de 4-8 molar (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; CESARI, 2015).

### 3. ARTIGO

## **Mesoporous geopolymer from metakaolin and rice husk ash as alternative adsorbent to remove methyl violet 10B dye from aqueous solutions**

Tuany R. Barbosa, Edson L. Foletto, Guilherme L. Dotto\*, Sérgio L. Jahn

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa  
Maria, Brazil

Tuany Ramos Barbosa E-mail address: [\\_barbosa.tuany@gmail.com](mailto:_barbosa.tuany@gmail.com)

Edson Luiz Foletto E-mail address: [efoletto@gmail.com](mailto:efoletto@gmail.com)

Guilherme L. Dotto E-mail address: [guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br)

Sérgio Luiz Jahn E-mail address: [sergiojahn@gmail.com](mailto:sergiojahn@gmail.com)

\*Corresponding author: Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil. E-mail: [guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br)

## **Abstract**

A new mesoporous geopolymer was synthesized from metakaolin and rice husk, with (MGP) and without (GP) soybean oil as template agent. GP, MGP and the precursors were characterized and used to remove methyl violet 10B dye (MV10B) from aqueous solutions. MGP presented far superior characteristics and adsorption potential in relation to GP and the precursors. Adsorption studies revealed that MGP is an efficient adsorbent. The equilibrium was attained within 120 min and the maximum adsorption capacity was 276.9 mg g<sup>-1</sup>. MGP is a new alternative adsorbent, presenting advantages like high efficiency, fast kinetics and high adsorption capacity.

*Keywords:* geopolymer; mesoporous; metakaolin; rice husk ash; adsorption.

## **1. Introduction**

The inappropriate treatment and release of dye containing effluents from several industries is an important concern for many governments, mainly in developing countries [1]. If inappropriately treated, these effluents containing synthetic dyes can attain water treatment stations and natural waters causing several environmental damages to the receptor body [2]. The methyl violet 10B (MV10B) is a cationic dye of the triphenylmethane class, which has been widely used in the textile, paper, leather and pharmaceutical industries [3]. This dye corresponds to a recalcitrant molecule and persists into the environment for long time, being mutagenic and carcinogenic [4].

Numerous methods are reported in the literature for the elimination/removal of dyes, like ozonation [5], oxidation [6], electrochemical treatment [7] and adsorption [8]. Among the various operations used for dye removal, adsorption is preferred over other methods as

it provides superior outcomes. A good adsorbent should generally possess a high surface area, high adsorption capacity, low cost, availability, fast kinetic, chemical and mechanical resistance and potential for regeneration [9]. Activated carbons are extensively used as adsorbents because their efficiency and resourcefulness. However they are costly and difficult to regenerate. In this way, a number of studies have been conducted by different researchers on adsorption of MV10B dye in colored mixtures, using clays [10, 11], biosorbent materials [12, 13], magnetic adsorbent [14], molecular sieve [15], carbon [16], silica [17] and hybrid material with hierarchical mesoporous structure [18]. Clays like kaolin, montmorillonite and bentonite are low-cost materials, which can be used as adsorbents to treat colored effluents [19–23]. However, if not previously treated, these materials have low surface area and pore volume, leading to a poor adsorption capacity [24–26]. Clays like kaolin can be used as raw materials to prepare geopolymer adsorbents with high adsorption capacity [27, 28].

Geopolymers are inorganic polymers obtained from the polymerization of aluminosilicates, which can be from geological origin (kaolin, bentonite) or industrial residues (slag, fly ash). The activation agents can be alkalis (NaOH, KOH) or soluble silicates. Geopolymers contains a porous structure and cation exchange properties and then, some studies were focused in the application of this material to remove metals and dyes from aqueous media [29, 30]. Khan et al. [29] prepared a geopolymer by the chemical activation of metakaolin with phosphoric acid, and found adsorption capacities of 2.84 and 3.01 mg g<sup>-1</sup> for methylene blue and crystal violet, respectively. Li et al. [30] reported the preparation of geopolymer from coal fly ash treated by a solid state fusion method using NaOH. This material presented adsorption capacities of 16 and 20 mg g<sup>-1</sup> for methylene blue and crystal violet, respectively. The relatively poor adsorption capacity of the above mentioned materials can be attributed to the low surface area and pore volume. An

alternative to solve this problem is the use of template agents in the geopolymer synthesis, in order to generate additional porosity [31]. The use of rice husk ash and metakaolin for the geopolymer synthesis is not common in the literature [32]. Furthermore, scientific papers regarding the synthesis of geopolymers with mesoporous structure are scarce.

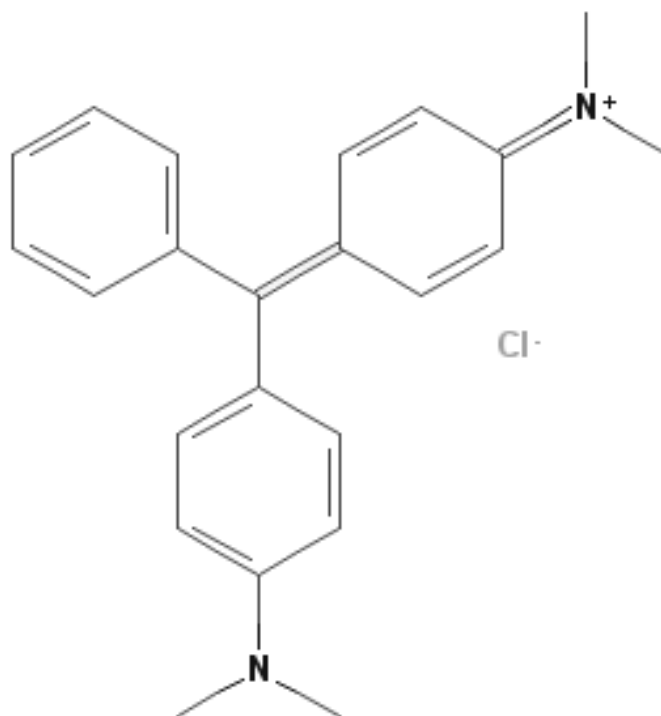
This work aimed to prepare mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as sources of silica and alumina and then, evaluate its adsorption capacity for the removal of an organic pollutant from aqueous solutions. Soybean oil was used as a template agent. For this purpose, two geopolymers were synthesized by the same route, with (MGP) and without (GP) the addition of soybean oil. The geopolymers and its precursors were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), surface area, pore volume, average pore size, and pore size distribution (BET and BJH methods). GP and MGP geopolymers were then evaluated as adsorbents to remove MV10B dye from aqueous media. In the adsorption study, the effects of adsorbent dosage and pH were evaluated by response surface methodology (RSM). Kinetic curves and equilibrium isotherms were studied at different temperatures and thermodynamic parameters were estimated.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Materials, chemicals and dye*

Kaolin with particles smaller than 44  $\mu\text{m}$  was supplied by the company Inducal (Caçapava do Sul City, Brazil). Metakaolin (MK) was obtained by calcination of kaolin at 800 °C for 2 h in a muffle-furnace. Rice husk ash (RHA) was supplied by the company Silica Verde do Arroz Ltda. (Alegrete City, Brazil). The potassium hydroxide used was

supplied by Sigma–Aldrich. The soybean oil used in the experiments was acquired from a local market and used without any purification. Methyl violet 10B dye (MV10B) (color index 42555, molar weight of  $407.98 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}}=590 \text{ nm}$ , purity of 99.0%) was purchased from INLAB Ltda. (Brazil). The structural formula of MV10B is presented in Fig. 1. Deionized water was used to prepare all the solutions.



**Fig. 1.** Structural formula of Methyl violet 10B dye.

## 2.2. Synthesis and characterization of the geopolymers

The synthesis procedure of mesoporous geopolymer was based on the preliminary studies performed by our group. Thus, 36.6 g of KOH was dissolved in 60 g of water, and 21.2 g of RHA was subsequently added to alkali solution under magnetic agitation for 30 min. Then, 39 g of metakaolin was added on the solution, resulting in the following molar composition:  $1\text{SiO}_2: 0.25 \text{ Al}_2\text{O}_3: 5.2 \text{ H}_2\text{O}: 0.50 \text{ K}_2\text{O}$ . After, 47 g of soybean oil was added to the reaction medium and vigorously stirred for 60 min. The mixture was heated in a

closed container at 60° C for 24 h, resulting in a friable solid monolith. The monolith was disintegrated and washed with hexane in order to remove the oil contained on the material. The solid material was separated by filtration and dried at 110 °C for 4 h. A similar synthesis procedure was performed without addition of soybean oil on the reaction medium. The geopolymers samples were coded as geopolymer synthesized with soybean oil (MGP) and geopolymer synthesized without addition of soybean oil (GP).

The samples were characterized using a FTIR spectrometer (Perkin Elmer, USA) in the range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  to identify the functional groups [33]. Samples were also characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku Miniflex model 300 diffractometer, operated with Cu–K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 30 kV, 10 mA, step size of 0.03° and a count time of 0.5 s per step [34]. Rigaku RIX 3000 X-ray fluorescence (XRF) spectrometer was employed in order to recognize actual chemical composition of major components [35]. The textural properties of the samples were investigated using an ASAP 2020 device by Micromeritics. The parameters of the specific surface area, pore volume, and pore size distribution were measured at –195.85 °C by analyzing the N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms. The specific surface area was determined based on the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at a P/P<sub>0</sub> value between 0.06 and 0.3. The pore volume was determined from the volume of adsorbed nitrogen at a P/P<sub>0</sub> pressure ratio of 0.98. The pore volumes and pore size distributions were determined by BJH method [36].

### *2.3. Adsorption experiments*

Batch adsorption experiments were performed in order to verify the adsorption capacity of GP and MGP to remove MV10B dye from aqueous solutions. The experiments were realized in a thermostated agitator (Marconi, MA093, Brazil) employing analytical



chemicals and deionized water. Dye stock solutions ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ) were prepared with deionized water and all the subsequent experiments were made by diluting these solutions. The experimental conditions were determined by preliminary tests. For all the experiments, the solution volume was 50 mL and the stirring rate was 200 rpm.

Firstly, for comparison purposes, kinetic curves were obtained using  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  of GP, MGP and metakaolin, at normal pH of the solution ( $\text{pH} = 7.5$ ). The solutions with initial dye concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$  were stirred for 240 min at 298 K and, aliquots were removed in predetermined time interval (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 and 240 min) for quantification purposes. Then, the effects of pH (from 3.9 to 8.1) and adsorbent dosage (from  $0.295$  to  $1.705 \text{ g L}^{-1}$ ) were evaluated only using MGP adsorbent. In this case, the fixed conditions were temperature of 298 K, initial dye concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$  and contact time of 120 min. Finally, the equilibrium isotherms were obtained at different temperatures (from 298 to 328 K) for the MGP adsorbent, under the best conditions above determined, using the initial dye concentration in range from 25 to  $300 \text{ mg L}^{-1}$ .

After each adsorption experiment, samples were collected, filtered, and the remaining dye concentration in the liquid phase was determined by spectrophotometry at 590 nm using a spectrophotometer Biospectro SP-22 (Brazil). The experiments were performed in triplicates and blanks were performed. The equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ) and adsorption capacity at any time ( $q_t$ ) were determined by the Eqs. (1) and (2), respectively:

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

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

where,  $C_0$  is the initial dye concentration in liquid phase ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  is the dye concentration in liquid phase at time  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  is the equilibrium dye concentration in liquid phase ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  is the adsorbent amount (g), and  $V$  is the volume of solution (L)

#### 2.4. Response surface methodology

A  $2^2$  central composite rotational design (CCDR) with four factorial, three central and four axial points was used to optimize the MV10B dye adsorption on the MGP geopolymer [37]. The independent variables were pH (from 3.9 to 8.1) and adsorbent dosage (from 0.295 to 1.705  $\text{g L}^{-1}$ ). The responses were  $q_t$  (Eq. (2)) and dye removal percentage (%R). A quadratic polynomial model was employed to represent the dependent variables as a function of pH and adsorbent dosage. The statistical significance and prediction of the models were determined by Student's and Fischer tests, respectively. The model variance was explained by the coefficient of determination ( $R^2$ ). Experiments were performed at random. The results were analyzed by Statistic 9.1 software (Statsoft, USA).

#### 2.5. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies

The kinetic profile of MV10B adsorption was represented by the pseudo-first order [38], pseudo-second order [39] and Elovich [40] models, according to the Eqs. (3), (4) and (5), respectively.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/h_0) + (t/q_2)} \quad h_0 = k_2 q_2^2 \quad (4)$$

$$q_t = \frac{I}{a} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

where,  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants of pseudo–first and pseudo–second order models, respectively, in ( $\text{min}^{-1}$ ) and ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ );  $q_1$  and  $q_2$  are the theoretical values for the adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $b$  is the initial velocity due to  $dq/dt$  with  $q_t = 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) and  $a$  is the desorption constant of the Elovich model ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

The equilibrium isotherm curves were fitted using the Freundlich, Langmuir and Sips models. The Freundlich isotherm (Eq. (6)) assumes the adsorption on a heterogeneous surface [41]. The Langmuir isotherm model (Eq. (7)) assumes a monolayer adsorption onto a homogeneous surface [42]. The Sips isotherm (Eq. (8)) is a combination of the Langmuir and Freundlich isotherms [43].

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{ms} (k_s C_e)^{m_s}}{1 + (k_s C_e)^{m_s}} \quad (8)$$

where,  $k_F$  is the Freundlich constant ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $^{-1/n_F}$ ,  $1/n_F$  is the heterogeneity factor,  $q_m$  is the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  is the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $k_s$  is the Sips equilibrium constant,  $q_{ms}$  is the maximum adsorption capacity from Sips model ( $\text{mg g}^{-1}$ ) and  $m_s$  is the Sips exponent.

The standard values of Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), enthalpy change ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) and entropy change ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) were estimated by the Eqs. (9–11) [44]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_C) \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

where,  $K_C$  is the equilibrium thermodynamic constant (dimensionless) (based in the parameters of the best fit isotherm model [44]),  $T$  is the temperature (K) and  $R$  is  $8.31 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

### 2.6. Parameters estimation

The kinetic and equilibrium parameters were estimated by nonlinear regression using the original form of the models. The estimation was based on the minimization of the least squares function using the Quasi–Newton method. The calculations were performed using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). The fit quality was evaluated by the coefficient of determination ( $R^2$ ), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ) and average relative error ( $ARE$ ) [45].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Samples characterization

The samples were characterized by XRF, XRD, FTIR and N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms. The chemical composition of samples is depicted in Table 1.

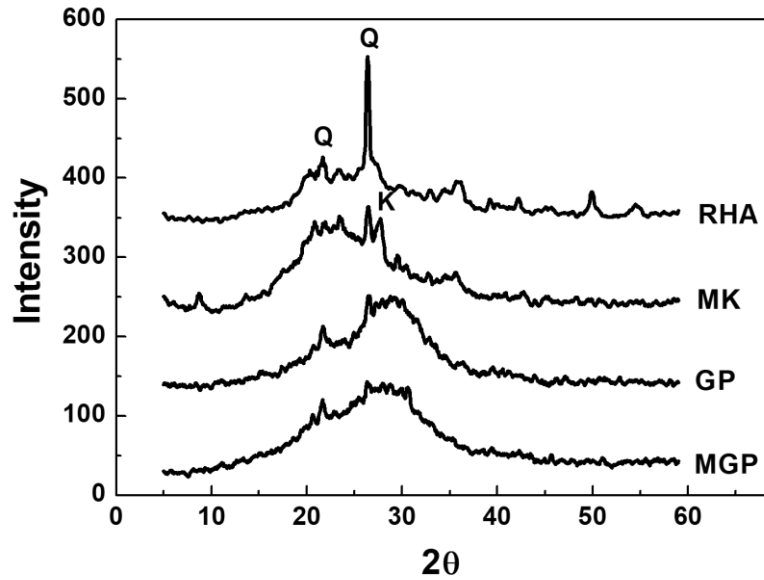
**Table 1.** Composition of the samples expressed as oxides (wt %).

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO
MK	53.19	44.17	1.34	0.00	0.54	0.28	0.25	0.17	0.07
RHA	94.68	0.19	0.20	0.08	1.36	0.79	0.25	0.00	0.00
GP	62.51	25.95	0.50	0.00	10.42	0.41	0.21	0.00	0.00
MGP	61.98	26.26	0.55	0.00	10.65	0.38	0.18	0.00	0.00

It can be observed that the MK sample is basically formed by SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46] whereas the RHA sample shows a high SiO<sub>2</sub> content and small amounts of other substances that are common trace elements in RHA [47]. The GP and MGP samples are mainly composed by SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O [48].

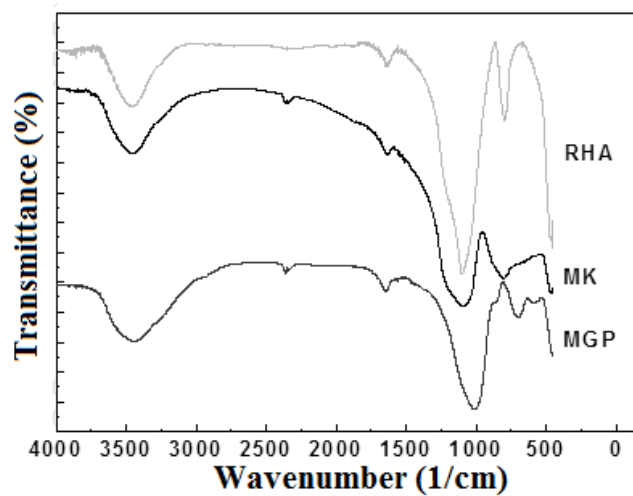
The XRD patterns of rice husk ash (RHA), metakaolin (MK) and geopolymers (GP and MGP) are shown in Fig. 2. The diffractogram of RHA shows a small increase in the diffraction band in the range  $2\theta$  between 15° and 30°, indicating the presence of amorphous material [49]. In addition, the presence of crystalline silica (quartz) is observed. The XRD pattern of metakaolin (MK) shows a wide peak between 18° and 28°, which is characteristic of amorphous phase present in metakaolins [50]. After geopolymerization, the XRD patterns of GP and MGP samples showed an amorphous structure with a pronounced broad peak in the range of 20° to 35°. Moreover diffraction peaks of quartz present in metakaolin

and RHA remained after the geopolymerization process due to the low dissolution of crystalline quartz in alkali medium [50].



**Fig. 2.** XRD patterns of RHA (rice husk ash), MK (metakaolin), GP (geopolymer) and MGP (mesoporous geopolymer) (Q = quartz, K= kaolinite).

The infrared spectra of RHA, metakaolin (MK) and geopolymer prepared with oil (MGP) are shown in Fig. 3.

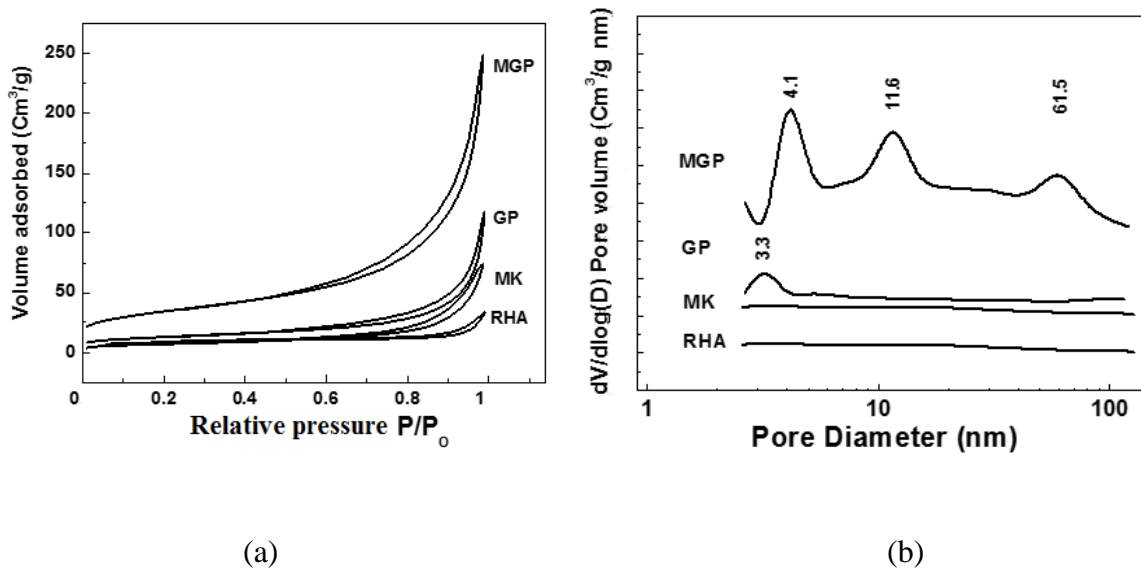


**Fig. 3.** FT-IR vibrational spectra of metakaolin (MK), rice husk ash (RHA) and geopolymer synthesized with soybean oil (MGP).

All spectra exhibited broad and overlapping absorption bands, which demonstrate the amorphous character of the compounds [51]. The infrared spectra of the geopolymer synthesized without oil showed the same behavior as the oil synthesized sample. A broad band around  $3345\text{ cm}^{-1}$ , present in all samples is attributed to the O–H stretching of the silane groups and also to the remaining adsorbed water [52]. Bands between  $1100\text{ cm}^{-1}$  and  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspond to asymmetric stretching vibrations of Si–O–Si in the RHA ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) and Si–O–T (T = Si or Al) in the metakaolin ( $1092\text{ cm}^{-1}$ ) and geopolymer ( $1013\text{ cm}^{-1}$ ). The small shifts in the band position of geopolymer, compared to the band of raw materials,  $1100\text{ cm}^{-1}$  of RHA and  $1092\text{ cm}^{-1}$  of MK, indicates the activation of raw materials by alkali solution and hence, the geopolymerization [53]. Such behavior is also evidenced by the non–appearance of the Si–O–T symmetric stretching vibration of the RHA and MK, at  $797\text{ cm}^{-1}$  and  $802\text{ cm}^{-1}$ , in the geopolymer spectrum, indicating the breakdown of the original octahedral structure of the raw materials (MK and RHA). The band located in  $694\text{ cm}^{-1}$  is associated with asymmetric and symmetric vibrations of Si–O–T (T= Si or Al), tetrahedral Si or Al ( $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$ ) in the polymeric structure of the geopolymer (MGP), also evidencing the formation of the geopolymer structure [54].

$\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms and pore size distribution curves of the samples are shown in Fig. 4 (a) and Fig. 4 (b). All the samples presented isotherms of type IV (Fig. 4(a)) and hysteresis loops of type H3, since the adsorption was not limited at high values of  $P/P_0$  (0.70 to 0.95). In addition, the isotherms presented a vertical asymptotic profile at high values of  $P/P_0$ , which is characteristic of macro and mesoporous with non–uniform size [55]. The incremental pore volume of MGP sample was superior compared to the precursors (RHA and MK) and geopolymer synthesized without oil (Fig. 4(b)). GP sample presented a maximum peak at 3.3 nm while MGP sample presented peaks in the mesoporous (4.1 and 11.6 nm) and macroporous (61.5 nm) regions [55].

Table 2 presents the physical properties of the precursor raw materials (MK and RHA) and geopolymers (GP and MGP). It can be verified that both geopolymers presented BET surface area and total pore volume higher than the raw materials that gave rise to it. The total pore volume of all samples has major contribution of mesoporosity. MGP sample presented pore volume and surface area three and two times higher than the GP sample, respectively. In the same way, the pore diameter of MGP (14.3 nm) was 57% superior to the pore diameter of GP (9.1 nm). The BET and BJH (Fig. 4 and Table 2) results revealed that the oil incorporation into the reaction media was effective to improve all textural properties of the geopolymer, like, surface area, pore volume and pore diameter.



**Fig. 4.** N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of MK,

RHA, GP and MGP samples.



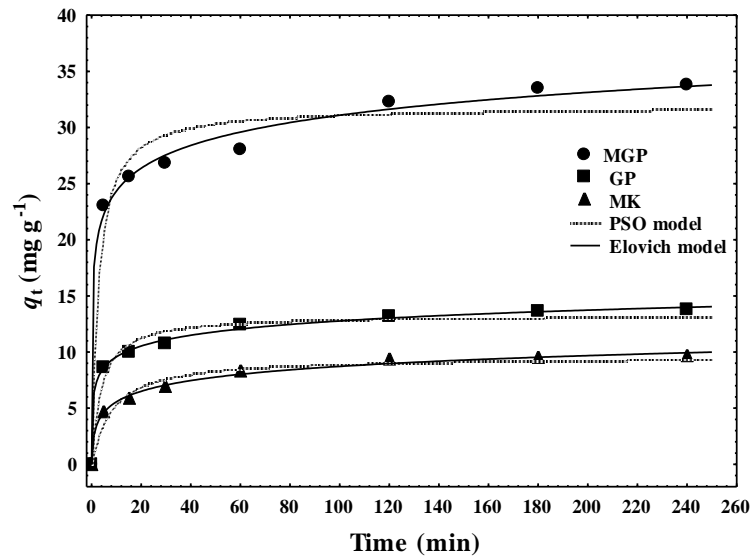
**Table 2.** Physical properties of GP, MGP, MK and RHA.

Material	Oil amount (wt%)	Surface Area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )			Average pore diameter
		1)						
		$S_{BET}$	$S_{Micro}$	$S_{Ext}$	$V_{Meso}$	$V_{Micr}$	$V_{Total}$	$D_P$ (nm)
GP	0	27	4	23	0.12	0.01	0.13	9.1
MGP	30	62	8	54	0.35	0.01	0.36	14.3
MK	–	25	3	22	0.05	0.01	0.06	6.4
RHA	–	30	1	29	0.10	0.00	0.10	6.6

The results presented in this section proved the efficient synthesis of the geopolymers and, evidenced that the oil incorporation in the synthesis route was effective to improve the geopolymer characteristics. The use of oil provided a more amorphous material, with higher surface area, pore volume and pore diameter, and also containing functional groups. Furthermore, the geopolymers were prepared from low cost residual precursors. All these characteristics are attractive for the adsorption of large dye molecules.

### 3.2. Adsorption potential of the geopolymers and its precursors

The adsorption potential of the geopolymers (GP and MGP) and its precursors (RHA and MK) was compared in this section, regarding the MV10B dye. For this purpose, adsorption kinetic curves were constructed and the data were fitted with pseudo–first order, pseudo–second order and Elovich models. The results are presented in Fig. 5 and Table 3.



**Fig. 5.** Adsorption kinetic curves of MV10B dye on MK (Metakaolin), GP (Geopolymer) and MGP (Mesoporous Geopolymer) (adsorbent dosage of  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ; pH of 7.5; initial dye concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; T of 298 K).

Fig. 5 shows that the adsorption potential for MV10B dye was in the following order  $\text{MGP} > \text{GP} > \text{MK} > \text{RHA}$  (the data for RHA was not presented since the adsorption capacity was lower than  $1.5 \text{ mg g}^{-1}$ ). The geopolymers (MGP and GP) were more efficient than its precursors (RHA and MK) to adsorb MV10B dye, justifying the synthesis procedure. These results can be explained by the textural characteristics presented in Table 2.

**Table 3.** Kinetic parameters for MV10B dye adsorption onto MK, GP and MGP.

Kinetic model	Adsorbent		
	MK	GP	MGP
Pseudo-first order			
$q_l \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	8.96	12.53	30.22
$k_l \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.0831	0.1946	0.2643
$ARE \text{ (\%)}$	12.33	7.98	8.26

$R^2$	0.9273	0.9322	0.9265
Pseudo-second order			
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.64	13.36	31.96
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.01342	0.02096	0.01217
$h_0$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.25	3.74	12.43
$ARE$ (%)	6.22	4.82	6.21
$R^2$	0.9782	0.9781	0.9638
Elovich			
$a$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.7227	0.7192	0.3407
$b$ (mg g <sup>-1</sup> min)	7.5	135.4	1170.1
$ab$ (min <sup>-1</sup> )	5.4	97.4	398.6
$ARE$ (%)	1.84	1.25	2.06
$R^2$	0.9959	0.9978	0.9944
$qe_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.63	13.73	33.79

Table 3 shows that the pseudo-second order (PSO) and Elovich models were adequate to represent the experimental kinetic data, since presented high values of the coefficient of determination ( $R^2 > 0.96$ ) and low values of average relative error ( $ARE < 6.5\%$ ). Furthermore the PSO model was able to predict the experimental adsorption capacity ( $qe_{exp}$ ). Based on the higher values of  $q_2$  and in the lower values of  $a$  (Table 3), it is clear that MGP presented very higher adsorption capacity in relation to GP. The  $h_0$  parameter showed that, at the initial stages, the adsorption of MV10B was 3 times faster when MGP was used. The parameters  $b$  and  $ab$  were higher for MGP, indicating that the MV10B adsorption was faster during the entire period, when this adsorbent was used. In brief it can be stated that MGP is a more efficient adsorbent than GP. This occurred because MGP presented higher values surface area, pore volume and pore diameter than GP. Consequently, more adsorption sites

were available. These characteristics facilitated the transference of the MVB10 molecules inside the material and its attachment on the active sites. These results revealed that the oil incorporation in the reaction media generate a geopolymer with higher adsorption capacity. Since MGP was the best adsorbent, the subsequent studies were performed only using this adsorbent.

### 3.3. Statistical optimization of MV10B adsorption on the geopolymer

The MV10B adsorption onto MGP geopolymer was optimized as a function of pH and adsorbent dosage using a  $2^2$  central composite rotational design (CCDR). The real and coded levels, the factors and the results are presented in Table 4.

**Table 4.** DCCR levels, factors and results for the MV10B adsorption on MGP geopolymer.

Run	pH	Adsorbent dosage (g L <sup>-1</sup> ) <sub>1</sub>	R (%)*	q <sub>t</sub> (mg g <sup>-1</sup> )*
1	4.5 (-1)	0.5 (-1)	31.1±0.1	31.1±0.1
2	7.5 (+1)	0.5 (-1)	28.7±0.1	28.7±0.1
3	4.5 (-1)	1.5 (+1)	73.3±0.4	24.4±0.1
4	7.5 (+1)	1.5 (+1)	63.4±0.1	21.1±0.1
5	3.9 (-1.41)	1 (0)	54.0±0.1	27.0±0.1
6	8.1 (+1.41)	1 (0)	48.1±0.1	24.0±0.1
7	6 (0)	0.295 (-1.41)	20.6±0.1	34.9±0.2
8	6 (0)	1.705 (+1.41)	73.8±0.5	21.6±0.1
9	6 (0)	1 (0)	55.8±0.2	27.9±0.1
10	6 (0)	1 (0)	56.1±0.1	28.0±0.1
11	6 (0)	1 (0)	57.7±0.1	28.9±0.1

\*mean ± standard error for n=3. Coded values are in brackets.

In order to verify the significance of the parameters pH, adsorbent dosage and its interaction on the responses adsorption capacity (q<sub>t</sub>) and dye removal percentage (R), the

estimated effects, pure errors and  $p$  values were calculated. These results are presented in Table 5 with confidence interval of 95%. For the response  $q_t$ , the quadratic effect of adsorbent dosage and also the interaction effect were not significant ( $p>0.05$ ). For the response  $R$ , only the interaction effect was not significant ( $p>0.05$ ). Since were not significant, these effects were removed from the subsequent statistical analyses. Considering only the significant effects, the responses were represented as a function of the independent variables according to the Eqs. (12) and (13).

**Table 5.** Estimated effects, errors and  $p$  values for the MV10B adsorption on MGP geopolymer.

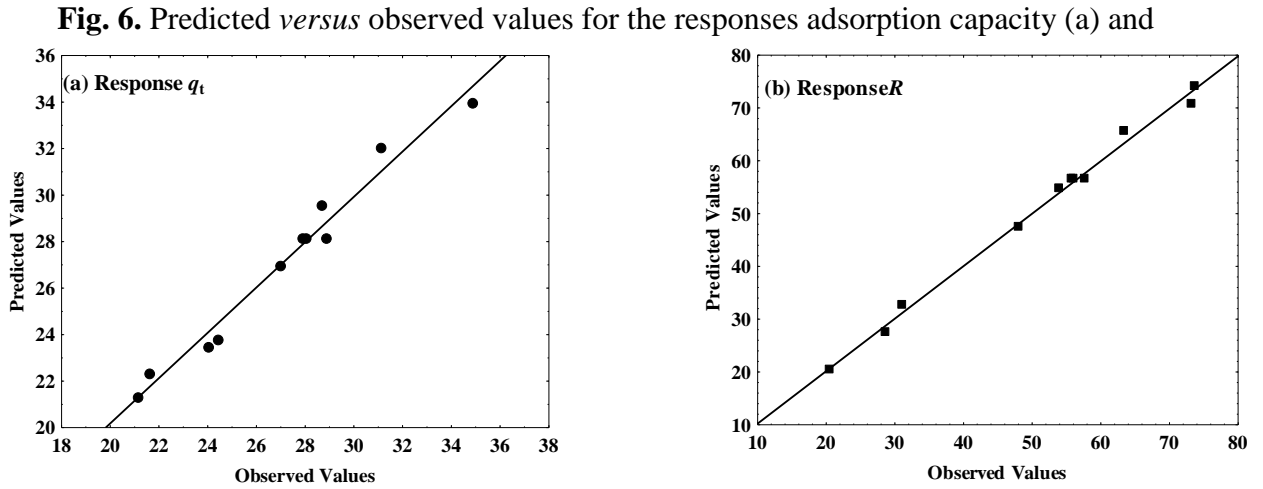
Factor	Response					
	$q_t$			$R$		
	Effect	Pure error	$p^*$	Effect	Pure error	$p^*$
Mean	28.28	0.30	0.0001	56.55	0.60	0.0001
pH (L)	-2.47	0.37	0.0216	-5.16	0.74	0.0199
pH (Q)	-3.04	0.44	0.0205	-5.51	0.88	0.0247
Adsorbent dosage (L)	-8.26	0.37	0.0020	38.08	0.74	0.0004
Adsorbent dosage (Q)	-0.30	0.44	0.5709	-9.40	0.88	0.0087
pH $\times$ adsorbent dosage	-0.42	0.52	0.5029	-3.70	1.04	0.0714

\*confidence interval of 95%. Q=quadratic effect, L=Linear effect.

$$q_t = 28.14 - 1.24x_1 - 1.48x_1^2 - 4.13x_2 \quad (12)$$

$$R = 56.5 - 2.58x_1 - 2.75x_1^2 + 19.00x_2 - 4.70x_2^2 \quad (13)$$

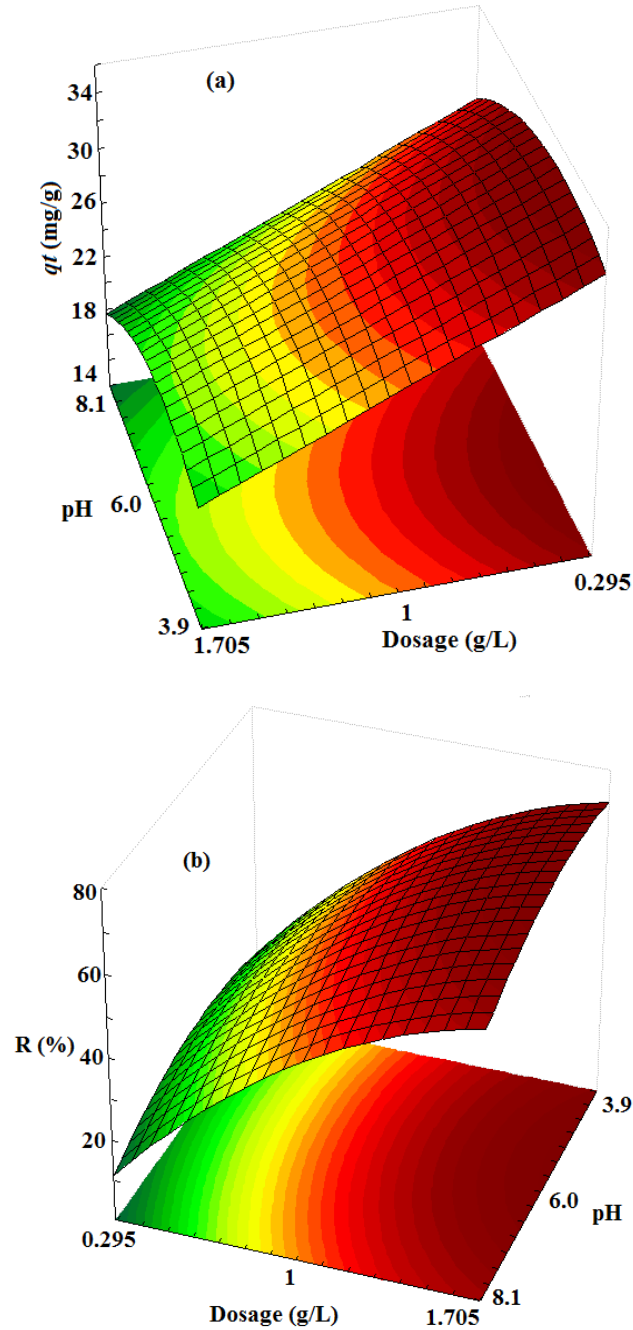
where,  $x_1$  and  $x_2$  are the coded values of pH and adsorbent dosage, respectively.



removal percentage (b) in the adsorption system MGP/MV10B.

For a satisfactory representation of the experimental data, the statistical polynomial models should be significant, predictive and reliable [37]. The coefficients of determination,  $R^2$ , for the Eqs. (12) and (13) were respectively 0.9743 and 0.9942 showing that the polynomial quadratic models were significant. The models prediction was evaluated by the Fischer's  $F$  test. For Eq. (12), the calculated  $F$  value ( $F_{calc}$ ) was 88.39, while the standard  $F$  value ( $F_{std}$ ) was 8.45. Since  $F_{calc}$  was around 10 times higher than  $F_{std}$ , Eq. (12) was predictive. Eq. (13) was also predictive, since  $F_{calc}$  was 256.39 while  $F_{std}$  was 9.15. The reliability of the model was evaluated by the comparison of the predicted and experimental values, as presented in Fig. 6. This figure shows that the models can predict satisfactorily the experimental data of  $R$  and  $q_t$ . Based on the statistical evaluation, it can be stated that the polynomial quadratic models were significant, predictive and reliable. In this way,  $R$  and  $q_t$  can be represented by these models.

Eqs. (12) and (13) were significant, predictive and reliable. Then, response surfaces representing the adsorption capacity ( $q_t$ ) and the dye removal percentage ( $R$ ) as a function of pH and adsorbent dosage were generated, as presented in Fig. 7.



**Fig. 7.** Response surfaces for the adsorption capacity (a) and removal percentage (b) in the adsorption system MGP/MV10B (initial dye concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; T of 298 K).

It can be seen in Fig. 7(a) that the adsorbent dosage increase caused a decrease in the adsorption capacity ( $q_t$ ). This occurs because at higher dosages, the adsorption sites tends to aggregate and MGP is not completely enjoyed. Mathematically, this trend can be easily explained by Eq. (2). Similar behavior was verified by Dotto et al. [8] in the adsorption of methylene blue dye on surface modified chitin. In opposite, the adsorbent dosage increase caused an increase in the dye removal percentage ( $R$ ) until 80% (Fig. 7(b)). This occurred due to the increase in the adsorption sites able to be occupied by the MV10B molecules. Mittal et al. [1] verified similar trend in the adsorption of crystal violet from wastewater using waste materials.

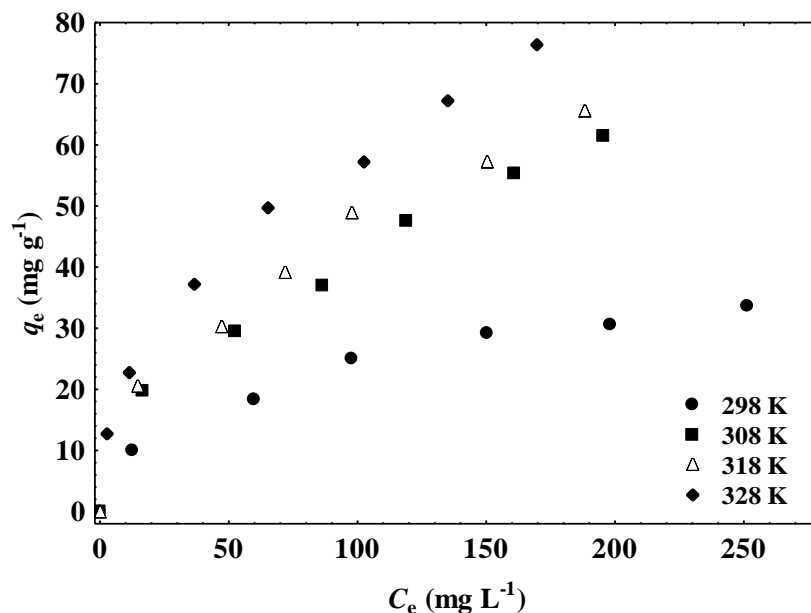
In Fig. 7, both responses, adsorption capacity ( $q_t$ ) and dye removal percentage ( $R$ ) presented a parabolic dependence in relation to the pH, being the maximum values attained at pH of 4.5. At low pH values, there is a competition between the positive charged MV10B molecules and the  $H^+$  ions in the solution, in order to occupy the positively charged network of the MGP geopolymer ( $O-Si-O-Al-O^-$ ). This competition decreases with the pH increase from 3.9 to 4.5, leading to maximum values of  $q_t$  and  $R$ . At pH values higher than 4.5,  $q_t$  and  $R$  decreased, but the effect was little pronounced. Similar trend was found by others, such as Mittal et al. [1] (pH of 5.0) and Qin et al. [56] (pH of 6.0).

Based on the response surfaces, the maximum values for  $q_t$  and  $R$  were found at pH of 4.5. However, regarding the adsorbent dosage, the maximum values for  $q_t$  were found at  $0.295 \text{ g L}^{-1}$ , while for  $R$ , the maximum values were found at  $1.705 \text{ g L}^{-1}$ . In order to find an adequate condition for both responses, we selected pH of 4.5 and adsorbent dosage of  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ . Under these conditions,  $q_t$  and  $R$  were respectively  $23.44 \text{ mg g}^{-1}$  and 70.8%. The subsequent equilibrium study was performed under these conditions.

### 3.4. Equilibrium adsorption isotherms



The equilibrium adsorption isotherms of MV10B on MGP geopolymer are presented in Fig. 8.



**Fig. 8.** Adsorption equilibrium curves of MV10B dye on MGP (adsorbent dosage of 1.5 g L<sup>-1</sup>; pH of 4.5; T=298 K).

It can be seen in Fig. 8 that the isotherms were favorable and that the temperature increase was favorable for the MV10B adsorption. This can be occurred because the temperature increase provokes the swelling effect on the MGP, which is a clay based material, leading to the exposure of more adsorption sites. Also, the thermal collision effect can be collaborated. Javadian et al. [57] studied the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite based geopolymer synthesized from coal fly ash. These authors verified that the metal uptake increased with temperature in the range from 298 to 318 K.

The equilibrium isotherm curves (presented in Fig. 8) were fitted using the Freundlich, Langmuir and Sips models. The results are presented in Table 5.

**Table 6.** Isotherm parameters for MV10B dye adsorption onto MGP at different temperatures.

Isotherm model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	3.86	3.99	4.81	7.53
$1/n_F$	0.3951	0.5155	0.4967	0.4472
$ARE$ (%)	2.61	4.41	3.93	2.18
$R^2$	0.9935	0.9934	0.9949	0.9978
$R^2_{adj}$	0.9922	0.9921	0.9939	0.9974
<b>Langmuir</b>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	40.25	89.97	92.39	91.44
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0171	0.0097	0.01146	0.02056
$R_L$ (C <sub>0</sub> =mg L <sup>-1</sup> )	0.369	0.507	0.466	0.327
$ARE$ (%)	8.56	11.04	10.08	27.81
$R^2$	0.9835	0.9721	0.9778	0.9695
$R^2_{adj}$	0.9802	0.9665	0.9734	0.9634
<b>Sips</b>				
$q_{ms}$ (mg g <sup>-1</sup> )	76.82	225.71	233.75	276.87
$k_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0026	0.0001	0.0011	0.0009
$m_s$	0.5669	0.6230	0.6086	0.5354
$ARE$ (%)	3.11	5.55	4.97	4.15
$R^2$	0.9951	0.9899	0.9928	0.9957
$R^2_{adj}$	0.9926	0.9848	0.9892	0.9935

The higher values of  $R^2$  and  $R^2_{adj}$  coupled with the lower values of  $ARE$  presented in Table 6 revealed that the Freundlich and Sips models were the most adequate to represent the MV10B adsorption on the MGP geopolymer. The parameters  $k_F$  (Freundlich model) and  $q_{ms}$  (Sips model) increased with the temperature reaching maximum values at 328 K. This shows that the MV10B adsorption capacity on the MGP, and also its affinity by the adsorbent were higher at 328 K. The maximum adsorption capacity was 276.87 mg g<sup>-1</sup>. This is a competitive value compared with other materials used to remove MV10B dye from aqueous media like waste materials [1], ball clay [10], calcined clay [11], breadfruit skin [13], surfactant modified magnetic nano-adsorbent [14], mango stone [58] and soil nanocomposite [59]. In addition, MGP is obtained from low cost waste materials. So, it can be stated that the mesoporous geopolymer from metakaolin and rice husk ash prepared in

this work is a new alternative and low cost adsorbent to remove methyl violet 10B dye from aqueous solutions.

### 3.5. Thermodynamic parameters

The adsorption thermodynamics was evaluated by the calculation of standard values of Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), enthalpy change ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) and entropy change ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). The results are shown in Table 7.

**Table 7.** Thermodynamic parameters for MV10B dye adsorption onto MGP.

Temperature (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )*	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )*	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )*
298	-13.10±0.05	6.29±0.32	-0.065±0.005
308	-13.86±0.12		
318	-14.62±0.03		
328	-15.01±0.02		

\*mean ± standard error.

The negative  $\Delta G^0$  values presented in Table 7 indicated that the MV10B adsorption on the geopolymer was a favorable and spontaneous process. The temperature increase led to a more negative  $\Delta G^0$  values confirming that the adsorption was more favorable at 328 K. The negative  $\Delta S^0$  value revealed that the disorder was decreased in the solid liquid interface. The positive  $\Delta H^0$  value indicated that the adsorption was endothermic in nature and, the magnitude of  $\Delta H^0$  suggested physical adsorption.

## 4. Conclusion

An alternative mesoporous geopolymer was synthesized using metakaolin and rice husk ash, and, it was used to remove MV10B dye from aqueous media by adsorption. It was discovered that the use of soybean oil during the synthesis route generates a geopolymer with higher pore volume, surface area and pore diameter. Consequently, the geopolymer synthesized using soybean oil (MGP) was most efficient than the geopolymer synthesized without oil (GP) to adsorb MV10B dye.

From the kinetic viewpoint, the MV10B adsorption on MGP was well represented by the pseudo-second order and Elovich models. Based on the response surfaces, pH of 4.5 and adsorbent dosage of  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  were considered the more adequate to find high removal percentages (70.8%). The adsorption equilibrium curves were in agreement with the Freundlich and Sips models, being the maximum adsorption capacity of  $276.9 \text{ mg g}^{-1}$ , obtained at 328 K. The MV10B adsorption on MGP was a spontaneous, favorable and endothermic process. The MGP geopolymer synthesized in this work is a new alternative adsorbent, presenting advantages like high efficiency, fast kinetics and high adsorption capacity.

### **Acknowledgements**

The authors thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for the financial support.

### **References**

- [1] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, and V. K. Gupta, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010)

463–473.

- [2] M. Ghaedi, S. Hajjati, Z. Mahmudi, I. Tyagi, S. Agarwal, A. Maity, V.K. Gupta, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 28–37.
- [3] J. H. Weisburger, *Mut. Res.* 506–507 (2002) 9–20.
- [4] A. M. Maley, J. L. Arbiser, *Exp. Dermatol.* 22 (2013) 775–780.
- [5] M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar, J. Venkata Rao, *Dye. Pigment.* 63 (2004) 127–134.
- [6] H. U. Farouk, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 11–21.
- [7] E. Petrucci, L. Di Palma, R. Lavecchia, A. Zuurro, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 116–121.
- [8] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, I.L. Rodrigues, R. Rosa, E.C. Lima, F.A. Pavan, *J. Colloid Interface Sci.* 446 (2015) 133–140.
- [9] H. Hosseinzadeh, S. Zoroufi, G. R. Mahdavinia, *Polym. Bull.* 72 (2015) 1339–1363.
- [10] P. Monash, R. Niwas, G. Pugazhenth, *Clean Technol. Environ. Policy* 13 (2011) 141–151.
- [11] P. Monash, G. Pugazhenth, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 94–104.
- [12] H. Singh, S. Choden, *Indian J. Chem. Technol.* 21 (2014) 359–367.
- [13] L. B. L. Lim, N. Priyantha, N. H. M. Mansor, *Environ. Earth Sci.* 73 (2014) 3239–3247.
- [14] C. Muthukumaran, V. M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63 (2016) 354–362.
- [15] P. Monash, G. Pugazhenth, *Adsorption* 15 (2009) 390–405.
- [16] F. Güzel, H. Saygılı, G. A. Saygılı, F. Koyuncu, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3375–3386.
- [17] Z. Liang, Z. Zhao, T. Sun, W. Shi, F. Cui, *J. Colloid Interface Sci.* 485 (2017) 192–200.
- [18] Y. Liu, Y. Jiang, M. Hu, S. Li, and Q. Zhai, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 371–380.
- [19] A. Hassani, R. Darvishi, C. Soltani, S. Karaca, A. Khataee, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 1197–1207.
- [20] C. Y. Ryu, S. D. Yeo, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 441–447.
- [21] A. M. Atta, H. A. Al-Lohedan, Z. A. AlOthman, A. A. Abdel-Khalek, A. M. Tawfeek, *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 374–384.

- [22] M. Toor, B. Jin, S. Dai, V. Vimonses, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 653–661.
- [23] A. Rahman, N. Kishimoto, T. Urabe, *Water Environ. J.* 29 (2015) 375–382.
- [24] X. X. Gao, A. Autef, E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 65 (2013) 220–229.
- [25] R. Z. Al Bakain, Y. S. Al–Degs, A. A. Issa, S. A. Jawad, K. A. A. Safieh, M. A. Al–Ghouti, *Clay Miner.* 49 (2014) 667–681.
- [26] Z. Gao, X. Li, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, *Micro. Meso. Mater.* 202 (2015) 1–7.
- [27] R. M. Novais, L. H. Buruberri, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 631–640.
- [28] Y. Liu, C. Yan, Z. Zhang, H. Wang, S. Zhou, W. Zhou, *Fuel* 185 (2016) 181–189.
- [29] M. I. Khan, T. K. Min, K. Azizli, S. Sufian, H. Ullah, Z. Man, *RSC Adv.* 5 (2015) 61410–61420.
- [30] L. Li, S. Wang, Z. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* 300 (2006) 52–59.
- [31] N. K. Lee, H. R. Khalid, H. K. Lee, *Micro. Meso. Mater.* 229 (2016) 22–30.
- [32] F. T. S. O. Sore, A. Messan, E. Prud'homme, G. Escadeillas, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 107 (2016) 120–122.
- [33] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, New York, 2007.
- [34] G.W. Brindley, G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X–ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980.
- [35] M. S. Shackley, *X–Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer, New York, 2011.
- [36] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–318.
- [37] D. S. P. Franco, E. H. Tanabe, G. L. Dotto, *Chem. Eng. Comum.* 204 (2017) 625–634.
- [38] S. Lagergren, *Kung. Svenska Vetenskap.* 24 (1898) 1–39.
- [39] Y.S. Ho, G. McKay, *Proc. Safety Environ. Protec.* 76 (1998) 332–340.
- [40] J. Zeldowitsch, *Acta Physicochem. URSS* 1 (1934) 449–464.
- [41] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 358–471.
- [42] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.

- [43] R. Sips, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490–495.
- [44] H. N. Tran, S. J. You, A. H. Bandegharaei, H. P. Chao, *Water Res.* 120 (2017) 88–116.
- [45] M.I. El-Khaiary, G.F. Malash, *Hydrometallurgy* 105 (2011) 314–320.
- [46] A. L. Velosa, F. Rocha, R. Veiga, *Geomater.* 6 (2009) 121–126.
- [47] E. L. Foletto, E. Gratieri, L. H. Oliveira, S. L. Jahn, *Mater. Res.* 9 (2006) 335–338.
- [48] E. Kamseu, A. Rizzuti, C. Leonelli, D. Perera, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1715–1724.
- [49] D.S. Paz, E.L. Foletto, D. A. Bertuol, M.C.M. Castoldi, S.L. Jahn, R. Hoffmann, M.A. Mazutti, *Lat. Amer. Appl. Res.* 43 (2013) 73–76.
- [50] Q. Wan, F. Rao, S. Song, D. F. Cholico–González, N. L. Ortiz, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 115–122.
- [51] D. K. Seo, D. Medpelll, J. Seo, *Porous Geopolymer Materials*, patent US9242900 B2, 2016.
- [52] M. Król, J. Minkiewicz, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* 126 (2016) 200–206.
- [53] Z. Zhang, H. Wang, X. Yao, and Y. Zhu, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 709–715.
- [54] N. K. Lee, H. R. Khalid, H. K. Lee, *Micro. Meso. Mater.* 229 (2016) 22–30.
- [55] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010) 1059–1073.
- [56] J. Qin, F. Qiu, X. Rong, J. Yan, H. Zhao, D. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* 41828.
- [57] H. Javadian, F. Ghorbani, H. Tayebi, S. M. H. Asl, *Arabian J. Chem.* 8 (2015) 837–849.
- [58] S. Shoukat, H. N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, *Micro. Meso. Mater.* 239 (2017) 180–189.
- [59] M. K. Satapathy, P. Das, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 4073–4080.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi possível produzir adsorventes alternativos, a partir do metacaulim, com características adequadas para aplicação na remoção de corantes orgânicos catiônicos presentes em efluentes industriais, contribuindo para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos industriais coloridos no meio ambiente, e agregando valor a um resíduo amplamente encontrado, principalmente no Sudeste do Brasil.

O geopolímero mesoporoso foi sintetizado usando metacaulim e cinzas de casca de arroz, e, foi utilizado para remover o corante MV10B de meio aquoso por adsorção. Descobriu-se que o uso de óleo de soja durante a via de síntese gera um geopolímero com maior volume de poros, área superficial e diâmetro dos poros. Conseqüentemente, o geopolímero sintetizado usando óleo de soja (MGP) foi mais eficiente do que o geopolímero sintetizado sem óleo (GP) para adsorver o corante MV10B.

Do ponto de vista cinético, a adsorção do MV10B no MGP foi bem representada pelos modelos de pseudo-segundo e Elovich. Com base nas superfícies de resposta, o pH de 4,5 e a dosagem de adsorvente de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  foram considerados mais adequados para encontrar altas porcentagens de remoção (70,8%). As curvas de equilíbrio de adsorção concordaram com os modelos de Freundlich e Sips, sendo a capacidade máxima de adsorção de  $276,9 \text{ mg g}^{-1}$ , obtido em 328 K. A adsorção MV10B no MGP foi um processo espontâneo, favorável e endotérmico. O geopolímero MGP sintetizado neste trabalho é um novo adsorvedor alternativo, apresentando vantagens como alta eficiência, cinética rápida e alta capacidade de adsorção, podendo assim vir a contribuir futuramente em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes, tornando o processo mais econômico.



## 5. BIBLIOGRAFIA

ABDALLAH, R; TAHA, S. **Biossorção de azul de metileno a partir da solução aquosa por não viável de *Aspergillus fumigatus***. *Jornal Engenharia Química* , v. 195, p. 69-76 de 2012.

AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; BAGHERI, H. **Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution**. *Desalination*;263:240–8, 2010.

AHMADI , M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH , E.; MEHRANIAN, M. **Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n 1-3, p. 187-195, 2005.

AHMARUZZAMAN, M. **Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater**. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 3, p. 1494-1511, 2009.

AHMARUZZAMAN, MD. **Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review**. *Advances in Colloid and Interface Science* 143(1-2), 48-67, 2006.

ALBORNOZ-MARÍN, S. L. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. *Universidade Tecnológica Federal do Paraná*, p.158. 2015.

AL-QODAH, Z., SHAWABKAH, R. **Production and characterization of granular ctivated carbon from activated sludge**. *Brazillian Journal of Chemical Engineerins* 26(1), 127-136, 2009.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. *Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro*, 43-58 p. 2009.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. **Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, n. 3, p. 263-274, 2002.

ARDIZZONE, S., GABRIELLI, G., LAZZARI, P. **Adsorption of Methylene Blue at Solid/Liquid and Water/Air Interfaces**. *Colloids Surface*, 76, 149-157, 1993.

AU, W. M.A. BUTLER, S.E. BLOOM, T.S. MATNEY, MUTAT. **Res. 66** (1979) 103–112.

BADOGIANNIS, E. KAKALI, G. TSIVILIS, S. **Metacaolin como material adicional de cimento** J. Therm. Análise Calorim., 81 (2), págs. 457-462, 2005.

BALE, M.S. **Can. Med. Assoc. J.** 124, 372–373. 1989.

BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., **Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate.** Materials Research Bulletin 38 (2), 319–331. 2003.

BARCELLOS, I. O.; GIOVANELLA, R. F.; CHIARELLO, L. M.; BLOSFELD, A. M. **Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz.** Dynamis revista tecno-científica, v. 15, n. 2, p. 1–6, 2009.

BARKA, N.; OUZAOUIT, K.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, ME. **Dried prickly pear cactus (Opuntia ficus indica) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions.** J Taiwan Inst Chem Eng;44:52–60, 2013.

BELPAIRE, C.; REYNS, T., GEERAERTS, C.; VAN LOCO, J. **Os corantes têxteis tóxicos se acumulam na anguila europeia selvagem Anguilla.** Chemosphere , v. 138, p. 784-791, 2015.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão.** 3rd International Workshop. São Paulo, p.10. 2011.

BEZERRA, F. D. **Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil.** Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços, v. 8, n. 2, p. 1–37, 2014.

BOCA SANTA, R. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel.** 135 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul**

**turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado.** *Engevista*, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2012.

BRUM, S. S. BIANCHI, M. L., SILVA, V. D., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., OLIVEIRA, L. C. A. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** *Quim. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

BUSS, M. V.; RIBEIRO, E. F.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. S. **Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento.** *Revista de Engenharia Civil IMED*, v. 2, n. 1, p. 2–10, 2015.

CASCAES, M. E. L. **Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim e cinza de casca de arroz.** UFSC. 2016.

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M. and DRIOLI, E. **Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes.** *Journal of Membrane Science* 181, pp. 111-126. 2001.

CESARI, V. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio.** 128 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. 2015.

CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; DAS SAHA, P. **Adsorption crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk.** *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 4, p. 1533-1541, 2011.

CHEN, H.; ZHAO, J.; DAI, G. **Silkworm exuviae-a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions.** *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1320-1327, Feb. 2011.

CHO, Y. Lee, J.Y, Bokare, A.D, Kwon, S.B, Park, D.S, Jung, W.S, Choi, W. **Zeólito para a captura do dióxido de carbono em condições ambientes LiOH-integrado.** *Jornal da Indústria e Engenharia Química*, v. 22, p. 350-356 de 2015.

CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., SANTORO, L. **Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue.** *Resources Conservation and Recycling* 40 (1), 27–38. 2003.

CIONEK, C. A.; CARVALHO, D. S.; BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Avaliação de carvão ativado de Babaçu para a adsorção seletiva de corante reativo BF-5G.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, p. 1–8, 2014.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; BRAGA DE SOUSA, R. F.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R.. **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas.** Journal of Agronomic Science, v. 3, p. 291–317, 2014.

COSTA, M. T.; QUINTELA, D. U.; PEITER, A. S.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; MARINHO, J. L. G.; CARVALHO, S. H. V.; ALMEIDA, F. B. P. S. **Estudo da cinética de adsorção no tratamento de água de produção de petróleo utilizando bagacilho como agente adsorvente.** Revista de Ciências da Exatas, v. 33, n. 1, p. 53–61, 2014.

CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Bioresource Technology, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CRINI, G., BADOT, P. M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** Progress in Polymer Science 33(4), 399-447, 2008.

CRINI, G.; BADOT, P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** Progress in Polymer Science. 33(4): 399-447: 2008.

DA SILVA, L. F.; LEITE, Y. F. M. M.; DE LIMA, R. B. C.; DA SILVA, T. E. M. **Análise da viabilidade de tratamento com solução coagulante orgânica da água do rio Apodi-Mossoró / RN .** Ponto 3. Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. Mossoró: Blucher Chemistry Proceedings, 2015.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry.** In: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp. 9–15. 2005.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers of the First Generation: SILIFACE Process**. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 49–67. 1988c.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers: Inorganic polymeric new materials**. Journal of Thermal Analysis 37, 1633–1656. 1991.

DAVIDOVITS, J., **Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process**. US Patent 4,472,199. 1984.

DEMIRBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review**. Journal of Hazardous Materials. 167: 1–9: 2009.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; DAL BÓ, M. **Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno**. Cerâmica, v. 60, p. 218–222, 2014.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G; GONÇALVES, J. O; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

DRUMM, F.C. **Catalisadores Hierárquicos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zsm-5: Efeito Da Mesoporosidade Do Suporte Na Atividade De Nanopartículas De Óxido De Ferro Em Reação Foto-Fenton**. Dissertação de Mestrado – UFSM. 2016.

DUXSON, P., LUKEY, G.C., VAN DEVENTER, J.S.J., **Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 C**. Journal of Materials Science 42, 3044–3054. 2007.

ELMOUBARKI, MAHJOUBI, F. Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A.; EL ALBANI, A.; BARKA, N. **Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics**. Water Resources and Industry, v. 9, p. 16–29, 2015.

ELMOUBARKI, MAHJOUBI, F. Z.; TOUNSADI, H; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M; ZOUHRI, A; EL ALBANI, A; BARKA, N. **Adsorption of textile dyes on raw and**

**decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics.** Water Resources and Industry, v. 9, p. 16–29, 2015.

FARIAS, F. B. P.; PEREIRA, J. N. N.; CARLOS, T. A. V.; SANTOS, Z. M.; ROCHA, M. V. P. **Estudo do tratamento de efluentes utilizando resíduos agroindustriais.** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Florianópolis, 2014.

FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. **Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements.** Fuel 82 (18), 2259–2265. 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **Composição e microestrutura de aglutinante de cinzas volantes ativadas por alcalinos: efeito do ativador.** Cimento e pesquisa concreta, v. 35, n. 10, p. 1984-1992, 2005.

FERRAZ, M. F. A.; DA SILVA, E. M. **Estudo de Viabilidade de um Sistema de Tratamento para Reutilização de Água em Finalidades Domiciliares Diversas.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 19, n. 3, p. 702–712, 2015.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewater : a review.** Environment International, vol 30, p. 953–971. 2004.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewater : a review.** Environment International, vol 30, p. 953–971. 2004.

FOSTER, E.; WOODBURY. **O uso do verde malaquita como fungicida peixes e anti-séptico.** Prog. Peixe. Cult., 18, pp. 7-9. 1936.

FREUNDLICH, H. **Over the adsorption in solution,** Z. Physic. Chem. A57 358–471. 1906.

GHAEDI, M.; HAJJATI, S.; MAHMUDI, Z.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; MAITY, A.; GUPTA, VK. **Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes –Methylene blue and Safranin-O using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.** Chem Eng J;268:28–37, 2015.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M.; CRINI, G. **Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 34–46, 2008.

GOGATE, P. R. ; PANDIT, A. B. **Uma revisão de tecnologias imperativas para tratamento de águas residuais I: tecnologias de oxidação em condições ambientais.** *Avanços em Pesquisa Ambiental* , v. 8, n. 3, p. 501-551, 2004.

GRATUITO, M. K. B., PANYATHANMAPORN, T., CHUMNANKLANG, R. -A., SIRINUNTAWITTAYA, N., DUTTA, A. **Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology.** *Bioresouce Technology* 99, 4887-4895, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUPTA, V.K., SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review.** *Journal of Environmental Management* 90(8), 2313-2342, 2009.

GURR, E. **Corantes sintéticos em biologia, medicina e química.** Elsevier, 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p. 115–124, 1998.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. **Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

IKEDA, K., **Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use.** *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* 114, 497–500 (in Japanese). 1998.

KANT, R. **Textile dyeing industry an environmental hazard.** *Natural Science*, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012.

KEYHANIAN, F.; SHARIATI, S.; FARAJI, M.; HESABI, M. **Magnetite nanoparticles with sur- face modification for removal of methyl violet from aqueous solutions.** *Arab J Chem* 2011. doi: 10.1016/j.arabjc.04.012. 2011

KOMNITSAS, K., DIMITRA Z. **“Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry”**, *Minerals Engineering*, v.20, 14, pp. 1261–1277, nov. 2007.

KOPRIVANAC, N.; KUŠIŠ, H.; VUJEVIŠ, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R. **Influence of iron on degradation of organic dyes in corona.** Journal of Hazardous Materials, v. 117, n. 2-3, p. 113–119, 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Quimica Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KURNIAWAN, T. A.; SILLANPÄÄ, M. E.T.; SILLANPÄÄ, M. **Nanoadsorventes para remediação do meio aquático: soluções locais e práticas para problemas globais de poluição da água.** Críticas em ciência e tecnologia ambiental, v. 42, n. 12, p. 1233-1295, 2012.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,** J. Amer. Chem. Soc. 40. 1361–1403. 1918.

LI, C.; ZHONG, H.; WANG, S.; XUE, J.; ZHANG, Z. **Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue.** J Ind Eng Chem.;23:344–52, 2015.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto Carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis. 2007.

MAHMOODI, NM.; ABDI, J.; BASTANI, D. **Direct dyes removal using modified magnetic ferrite nanoparticle.** J Environ Health Sci Eng.;12:96, 2014.

MAHMOUD, M; NABIL, G; EL-MALLAH, N; BASSIOUNY, H; KUMAR, S; ABDEL-FATTAH, T. M. **Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 37, p. 156–167, 2016.

MARIANO, F. A; COUCEIRO, P. R. **Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 2202–2220, 2015.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para**



**tratamento de efluentes.** Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 10, n. 1, p. 96–102, 2015.

MATTAR, M.; DA COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. **Emprego de bioadsorventes na remoção de corante de efluentes provenientes de indústrias têxteis.** Analytica, n. 60, p. 2–6, 2012.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química.** McGraw-Hill, Inc., Madrid, España. 1991.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. **Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - Uma pesquisa inovadora em universidades.** Revista de Ciências Agro-Ambientais, v. 9, n. 1, p. 141–152, 2011.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. **Adsorption of hazardous dyes crystal violet from wastewater by waste materials.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 343, n.2, p. 463-473, 2010.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, VK . **Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials.** J Colloid Interface Sci;343:463–73, 2010.

MOHAN, D; SINGH, G. P.; SIMGH, G.; KUMAR, K. **Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, n. 15, p. 3688-3695, 2002.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. A. **Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse.** Journal of Hazardous Materials, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

MORI, M; CASSELLA, R. J. **Sorção de violeta cristal, por espuma de poliuretano a partir de meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio.** Química Nova , v. 32, n. 8, p. 2039-2045 de 2009.

MUTHUKUMARAN, C. SIVAKUMAR, V. M. THIRUMARIMURUGAN, M.J. **Taiwan Inst. Chem. Eng.** 63 354–362. 2016.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NEHA, G.; ATUL KUMAR, K.; CHATTOPADHYAYA, MC. **Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (Saraca asoca) leaf powder**. J Taiwan Inst Chem Eng;43:604–13, 2012.

NOROOZI, B. SORIAL, GA, BAHRAMI, H.; ARAMI, M. **Estudo de equilíbrio e adsorção cinética de um corante catiónico por uma absorção natural de adsorvente-silkworm**. Jornal de materiais perigosos, v. 139, n. 1, p. 167-174, 2007.

OLIVEIRA, L. H.; ARRAES, D. D; GOMES, G. E; LIMA, A. E. O; RAMOS, P. H. **Estudo da adsorção do corante Rodamina B em argila natural**. Anais do X Encontro Brasileiro sobre adsorção. Guarujá, 2014.

OLIVEIRA, V. F.; FRANCA, A. S. **Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (Cambre Abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante**. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.

PALOMO, A., GRUTZECK, M.W., BLANCO, M.T., **Alkali-activated fly ashes – A cement for the future**. Cement and Concrete Research 29 (8), 1323–1329. 1999.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: uma revisão**. Holos, v. 5, p. 98–106, 2013.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: uma revisão**. Holos, v. 5, p. 98–106, 2013.

PEREIRA, E. OLIVEIRA, L. C., VALLONE, A., SAPAG, K., PEREIRA, M. **Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PHAIR, J.W., **Compositional effects and microstructure of fly ashbased geopolymers**. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia. 2001.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corante**. UFRGS. 2013.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, V. P.; DANTAS, K. G. F.; VALENTIM, T. L. **Especiação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim**. Química Nova, v. 36, n. 2, p. 272–278, 2013.

PINTO, A.T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2006.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. SJ. **Cinética de geopolimerização. 1. Difractometria de raios-X dispersiva em energia in situ**. Ciência da engenharia química , v. 62, n. 9, p. 2309-2317, 2007b.

PROVIS, JL et al. **O papel da modelagem matemática e da química do gel no avanço da tecnologia de geopolímeros**. Pesquisa e Design de Engenharia Química , v. 83, n. 7, p. 853-860, 2005.

PROVIS, JL; VAN DEVENTER, JSJ **Cinética de geopolimerização. 2. Modelagem cinética de reação**. Chemical Engineering Science , v. 62, n. 9, p. 2318-2329, 2007c.

QIANYUN, M.; LIJUAN, W. **Adsorption of Reactive blue 21 onto functionalized cel- lulose under ultrasonic pretreatment: Kinetic and equilibrium study**. J Taiwan Inst Chem Eng;50:229–35, 2015.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review**. Journal of Hazardous Materials 177(1-3), 70-80, 2010.

RIBAS, M. C; CANEVESI, R; SILVA, E. A. **Estudo do equilíbrio e da dinâmica da biossorção do íon cádmio pela macrófila Lemna Minor em coluna de leito fixo**. Engevista, v. 14, n. 2, p. 143–154, 2012.

ROBINSON, T. G.; MCMULLAN, R.; MARCHANT, P. NIGAM, Bioresour. Technol. 77 247–255, 2001.

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. UFMG. 2005.

ROCHA, J. ADAMS, JM. KLINOWSKI, J. **A reidratação da metacaolinita para a caulinita: evidência de RMN de estado sólido e técnicas cognatas** J. Solid State Chem., 89 (2), pp. 260-274, 1990.

ROSA, J. M. **Reativo ou tina? Vantagens e desvantagens no tingimento de fios de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas.** Química Têxtil, v. 1, n. 93, p. 12 – 28, 2008.

RUTHVEN, D. M., **Encyclopedia of Separation Technology** – Volume 1, John Wiley & Sons: New York, 1997.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons. New York, 1984.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons. New York, 1984.

RYAN, T.J. J. **Trop. Med. Hyg.** 95. 397–403. 1992.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. **Application potential of grapefruit peel as dyes sorbent: Kinetics equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption.** Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1-3, p. 564-572, 2010.

SAJI, M. S. TAGUCHI, K. UCHIYAMA, E. OSONO, N. HAYAMA, H. OHKUNI, J. HOSP. **Infect.** 31. 225–228. 1995.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil - Fibras, Conceitos e Tecnologias.** São Paulo: Ltda., Edgard Blücher, 2010.

SARI, A; TUZEN, M; CITAK, D; SOYLAK, M. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay.** Journal of Hazardous Materials, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SAUER, T.; CESCNETO NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in TiO<sub>2</sub> slurry reactor.** Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry, vol. 149, p. 147–154. 2002.

SENTURK, H. B; OZDES, D., GUNDOGDU, A., DURAN, C., SOYLAK, M.. **Remoção de fenol a partir de soluções aquosas por adsorção em bentonite Tirebolu organomodificada: estudo de equilíbrio, cinética e termodinâmica.** Journal of Hazardous Materials , v. 172, n. 1, p. 353-362, 2009.

SHARIATI, S.; FARAJI, M.; YAMINI, Y.; RAJABI, AA. **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin.** O dye from aqueous solutions. Desalination;270:160–5, 2011.

SMITH, J.W., COMRIE, D.C. **Geopolymeric building materials in third world countries.** In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st Int. Conf. Geopolymer '88, vol. 1, Compiegne, France, 1–3 June 1988, pp. 89–92. 1988.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSSEN J. **Materiais de cimento suplementares.** Rev. Mineralogy Geochem., 74 (1) pp. 211-278, 2012.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. **Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge.** Enzyme and Microbial Technology 34, p. 147–158. 2004.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. **Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge.** Enzyme and Microbial Technology 34, p. 147–158, 2004.

SUZUKY, M. **Adsorption Engineering**, Kodansha, Tokyo, 1990.

SUZUKY, M. **Adsorption Engineering**, Kodansha, Tokyo, 1990.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; ÁLVARES, L.; LUCIA, M.; PINTO, C. **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea.** Química Nova, v. 34, n. 1, p. 101–105 , 2011.

TAKENAKA, E. M. M.; DA CRUZ, M. F; CRUZ, E. M. K. **Tratamento de água e esgoto: estudo de caso em um município do interior paulista.** Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades, v. 3, n. 17, p. 162–175, 2015.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** Water Research, Vol. 34, n° 1, p. 327-333. 2000.

TANG, W.Z.; AN, H. **UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions.** Chemosphere vol. 31, p. 4157–4170, 1995.

THOMPSON, HC. Jr; RUSHING, LG.; GEHRING, T.; LOCHMANN, R. **Persistence of Gentian violet and leucogentian violet in channel catfish ( *Ictalurus punctatus* ) Muscle after water-borne exposure.** J Chromatogr B;723:287–91, 1999

THOMPSON, HC.; RUSHING, LG.; GEHRING, T.; LOCHMANN, R. **Persistência de violeta de genciana e violeta leucogentian em bagre do canal ( *Ictalurus punctatus* ) muscular após a exposição à base de água** J. Chromatogr. B, 723, p. 287. 1999.

TSENG, R.; WU, C.F.; JUANG, S.R. **Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons.** Carbon, v.41, n.3, p.487-495, 2003.

VERMA, A. K.; DASH, R. R; BHUNIA, P. **Uma revisão sobre tecnologias químicas de coagulação / floculação para remoção de cor de águas residuais têxteis.** Journal of environmental management , v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

WEISBURGER, J.H.; MUTAT. Res. 506–507 9–20, 2002.

WU, X. HUI, K. N., HUI, K. S., LEE, S. K., ZHOU, W., CHEN, R., SON, Y. G. **Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents.** Chemical Engineering Journal, v. 180, p. 91-98, 2012.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymerisation of multiple minerals.** Minerals Engineering 15, 1131–1139. 2002b.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. **Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM.** Cement and Concrete Research 32, 1705–1716. 2002a

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. **The geopolymerisation of aluminosilicate minerals.** International Journal of Mineral Processing 59 (3), 247–266. 2000a.

YAO, YJ.; XU, FF.; CHEN, M.; XU, ZX.; ZHU, ZW. **Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes.** Bioresour Technol;101:3040–6, 2010.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. *Ciencia Hoje*, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.

ZHANG, Mo et al. **A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers**. *Cement and Concrete Composites*, 2016.

ZHANG, Q.; ZHANG, T.; HE T.; CHEN, L. **Removal of crystal violet by clay/PNIPAm nanocomposite hydrogels with various clay contents**. *Appl Clay Sci*;90:1–5, 2014.

ZHOU, K.; ZHANG, Q.; WANG, B.; LIU, J.; WEN, P.; GUI, Z. **The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites**. *J Clean Prod.*;81:281–9, 2014.

ZILLE, A. **Reações de laccase para aplicações de têxtil**. Tese de Doutorado em Engenharia Têxtil, área de conhecimento de Química Têxtil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal. 2005.