

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

Matias Schadeck Netto

**PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNÉTICO  
GEOPOLÍMERO/FERRO METÁLICO PARA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTE ORGÂNICO EM EFLUENTE AQUOSO**

**Santa Maria, RS  
2019**

**Matias Schadeck Netto**

**PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNÉTICO GEOPOLÍMERO/FERRO  
METÁLICO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM  
EFLUENTE AQUOSO**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Stoffels Mallmann

Santa Maria, RS  
2019

Netto, Matias Schadeck  
PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNÉTICO GEOPOLÍMERO/FERRO  
METÁLICO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM  
EFLUENTE AQUOSO / Matias Schadeck Netto.- 2019.  
79 p.; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto  
Coorientador: Evandro Stoffels Mallmann  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2019

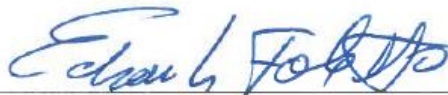
1. Geopolímero 2. Ferro zero valente 3. Compósito 4.  
Adsorvente magnético 5. Corantes I. Foletto, Edson Luiz  
II. Stoffels Mallmann, Evandro III. Título.

**Matias Schadeck Netto**

**PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNÉTICO GEOPOLÍMERO/FERRO  
METÁLICO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM  
EFLUENTE AQUOSO**

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

**Aprovado em 31 de julho de 2019:**



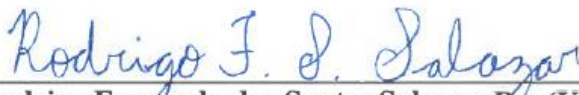
---

**Prof. Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Jivago Schumacher de Oliveira, Dr. (UFSM)**



---

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

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, sabedoria e proteção em todo esse caminho;  
Aos meus pais Ademir Netto e Lenir Schadeck Netto pelo apoio e incentivo para que eu continuasse em busca dos meus objetivos;

A minha namorada Ivy Bauer Lovatel pelo carinho, paciência, compreensão e incentivo diário que necessitei durante esta caminhada;

A minha irmã Melânie Ana Schadeck Netto por todo o suporte e apoio no decorrer desses dois anos de mestrado.

Aos professores Edson Luiz Foletto e Evandro Stoffels Mallmann por toda orientação, confiança e paciência nas correções dos trabalhos.

Aos professores Sergio Luiz Jahn e Guilherme Luiz Dotto pelo auxílio nos procedimentos laboratoriais e na elaboração do artigo.

Aos demais professores e funcionários do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSM que contribuíram para a conquista deste título;

Aos amigos em especial, Diovani Leindecker Rossatto, Gabriel Diogo Reske, Felipe Kokubu Rodrigues, Thiago Rodrigues Martins e Patrícia Daniela Bohn pela ajuda nas aulas, incentivo e amizade.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

## RESUMO

### PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNÉTICO GEOPOLÍMERO/FERRO METÁLICO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM EFLUENTE AQUOSO

AUTOR: Matias Schadeck Netto  
ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

Neste trabalho foi proposto a síntese de um geopolímero magnético a partir de sílica, metacaulim, ferro zero valente, óleo de soja, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. O geopolímero magnético foi caracterizado por difração de raios-X, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, área superficial, diâmetro médio de poro e volume de poro pelos métodos BET e BJH, microscopia eletrônica de varredura e magnetômetro de amostra vibrante. O material sintetizado foi testado como adsorvente do corante aniônico *Acid Red 97* (AR97). Os resultados mostraram que o geopolímero magnético é mesoporoso, possui magnetização suficiente para ser removido por ação de um campo magnético da solução aquosa, remove mais de 94% de corante em apenas 20 minutos, e possui alta capacidade adsortiva, de 1814,27 mg g<sup>-1</sup> de AR97 na temperatura de 318 K. O geopolímero magnético apresentou capacidade de adsorção muito próxima da inicial por até cinco ciclos de utilização. Este adsorvente foi sintetizado a partir de materiais de baixo custo, apresentando capacidade de adsorção extremamente alta, podendo ser facilmente separado do efluente líquido tratado.

**Palavras-chave:** Geopolímero, ferro-zero valente, compósito, adsorvente magnético, corantes.

## ABSTRACT

### PREPARATION OF THE MAGNETIC ADSORBENT GEOPOLYMER/METALLIC IRON FOR THE REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANT IN AQUEOUS EFFLUENT

AUTHOR: MATIAS SCHADECK NETTO  
ADVISOR: EDSON LUIZ FOLETTO

In this work the synthesis of a magnetic geopolymer from silica, metakaolin, iron zero-valent, soybean oil, sodium hydroxide and hydrogen peroxide was proposed. The magnetic geopolymer was characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrometry, surface area, mean pore diameter and pore volume by BET and BJH methods, scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometer. The synthesized material was tested as an adsorbent of the anionic dye Acid Red 97 (AR97). The results showed that the magnetic geopolymer is mesoporous, has sufficient magnetization to be removed by action of a magnetic field of the aqueous solution, removes more than 94% of dye in only 20 minutes, and has a high adsorptive capacity of 1814.27 mg g<sup>-1</sup> of AR97 at a temperature of 318 K. The magnetic geopolymer presented adsorption capacity very close to the initial one for up to five cycles of use. This adsorbent was synthesized from low cost materials with extremely high adsorption capacity and could be easily separated from the treated liquid effluent.

**Keywords:** Geopolymer, zero-valent iron, composite, magnetic adsorbent, dye

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1– Representação espacial do corante <i>Acid Red 97</i> .....	14
Figura 2– Estrutura molecular do corante Disperse Red 60.....	15
Figura 3 – Estrutura molecular do corante índigo carmin .....	15
Figura 4 – Estrutura molecular do corante Reactive blue 21 .....	16
Figura 5 – Estrutura molecular do corante Sulfur Blue 15.....	16
Figura 6 – Classificação das isotermas de equilíbrio .....	28

### ARTIGO

<b>Figure 1.</b> Structural formula of Acid Red 97 dye. ....	42
<b>Figure 2.</b> XRD patterns of magnetic geopolymer and zero-valent iron. ....	48
<b>Figure 3.</b> FT-IR vibrational spectra of magnetic geopolymer. ....	49
<b>Figure 4.</b> (a) N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution of magnetic geopolymer .....	50
<b>Figure 5.</b> (a) SEM of the zero-valent iron particles and (b) SEM of the magnetic geopolymer. ....	50
<b>Figure 6.</b> Magnetization curve of the geopolymer magnetic.....	51
<b>Figure 7.</b> Pareto charts for the responses R (a) and q <sub>e</sub> (b) for the Acid Red 97 adsorption onto magnetic geopolymer. ....	54
<b>Figure 8.</b> Response surfaces for the (a) removal percentage and (b) adsorption capacity. ....	55
<b>Figure 9.</b> (a) Initial dye solution with C <sub>0</sub> =100 mg L <sup>-1</sup> ), (b) solution treated with zero-valent iron and (c) solution treated with the magnetic geopolymer. ....	57
<b>Figure 10.</b> Adsorption kinetic curves of <i>Acid Red 97</i> dye on geopolymer magnetic (adsorbent dosage 0.5 g L <sup>-1</sup> ; pH of 3; T = 298 K). ....	57
<b>Figure 11.</b> Adsorption curves for <i>Acid Red 97</i> adsorption on geopolymer magnetic (adsorbent dosage 0.5 g L <sup>-1</sup> ; pH of 3; t = 180 min). ....	60
<b>Figure 12.</b> Possible interaction mechanism between AR97 and magnetic geopolymer.....	62
<b>Figure 13.</b> Adsorption/desorption cycles.....	63



## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO

<b>Table 1.</b> DCCR levels, factors and results for the AR97 adsorption on the magnetic geopolymer .....	52
<b>Table 2.</b> Kinetic parameters for Acid Red 97 adsorption onto geopolymer magnetic. ....	58
<b>Table 3.</b> Isotherm parameters for AR97 adsorption onto geopolymer magnetic at different temperatures.....	60
<b>Table 4.</b> Comparson of the maximum adsorption capacity of differents Acid red dyes on various adsorbents Comparson of the maximum adsorption capacity of differents Acid red dyes on various adsorbents. ....	61
<b>Table 5.</b> Thermodynamic parameters for AR 97 adsorption on magnetic geopolymer.....	62

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
1.1. OBJETIVOS .....	11
<b>1.1.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1.2. Objetivos específicos</b> .....	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
2.1 CORANTES .....	13
2.2. CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES DE ACORDO SUA ESTRUTURA QUÍMICA ...	13
<b>2.2.1. Corantes tipo Azo</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.2. Corantes tipo Antraquinona</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2.3. Corantes tipo Índigo</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.4. Corantes de ftalocianina</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.5. Corantes tipos sulfurosos</b> .....	<b>16</b>
2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES DE ACORDO AO MÉTODO DE APLICAÇÃO .....	17
<b>2.3.1. Corantes ácidos</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3.2. Corantes Básicos</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3.3. Corantes reativos</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3.4. Corantes dispersos</b> .....	<b>18</b>
<b>2.3.5. Corantes de cuba</b> .....	<b>18</b>
2.4. CORANTE <i>ACID RED 97</i> .....	18
2.5. INDÚSTRIAS TÊXTEIS .....	19
<b>2.5.1. Problemas relacionados ao descarte irregular de corantes</b> .....	<b>20</b>
<b>2.5.2. Tratamento de efluentes</b> .....	<b>21</b>
2.6. ADSORÇÃO .....	22
<b>2.6.1. Fatores influentes na adsorção</b> .....	<b>24</b>
<b>2.6.2. Cinéticas de Adsorção</b> .....	<b>25</b>
2.6.2.1. Modelo de Pseudo primeira ordem.....	26
2.6.2.2. Modelo de Pseudo segunda ordem .....	26
<b>2.6.3. Isotermas de Adsorção</b> .....	<b>27</b>
<b>2.6.4. Modelos de Isotermas de Adsorção</b> .....	<b>29</b>
<b>2.6.5. Termodinâmica de Adsorção</b> .....	<b>31</b>
2.7. ADSORVENTES USUAIS .....	32

<b>2.7.1. Geopolímeros</b> .....	<b>34</b>
<b>2.7.2. Adsorventes magnéticos</b> .....	<b>36</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
3.1. ARTIGO.....	40
1. Introduction .....	<b>40</b>
2. Materials and Methods .....	<b>41</b>
2.1. <i>Materials, chemicals and dye</i> .....	41
2.2. <i>Preparation of magnetic geopolymer</i> .....	42
2.3. <i>Characterization techniques</i> .....	43
2.4. <i>Adsorption assays</i> .....	43
2.5. <i>Response Surface Methodology</i> .....	45
2.6. <i>Kinetics, isotherms and thermodynamic study</i> .....	45
2.7. <i>Regeneration and reuse</i> .....	47
3. Results and discussion.....	<b>47</b>
3.1. <i>Characterization of magnetic geopolymer</i> .....	47
3.2. <i>Statistical optimization of Acid Red 97 adsorption</i> .....	51
3.3. <i>Adsorption kinetics</i> .....	57
3.4. <i>Adsorption isotherms</i> .....	59
3.5. <i>Thermodynamic Parameters, mechanism and reaction</i> .....	61
3.6. <i>Regeneration and reuse</i> .....	63
4. Conclusions .....	<b>64</b>
References .....	<b>65</b>
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido ao grande aumento das atividades industriais nos mais diversos setores, fizeram-se necessários métodos de tratamento de seus efluentes que garantam a preservação dos recursos hídricos, uma vez que a água é um recurso insubstituível para diferentes etapas de produção na maioria das indústrias, bem como para manutenção e continuidade da vida.

Paralelamente, os corantes sintéticos são amplamente utilizados nas mais diversas indústrias, com a finalidade de conferirem coloração a determinado substrato. A coloração garante um produto com melhor aspecto visual e melhor aceitabilidade pelo mercado consumidor. Estima-se que sejam produzidos anualmente no mundo cerca de 700.000 toneladas de corantes, onde quase dois terços da produção mundial são destinados às indústrias têxteis. Os processos de tingimento são conhecidos por apresentarem etapas com baixa fixação de cor, onde 15% de toda a totalidade de corantes utilizados podem ser perdidos no processo (CHAVAN, 2011; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Conseqüentemente, os principais problemas envolvendo o descarte irregular de corantes em efluentes industriais envolvem tanto a fauna e a flora. Nos meios hídricos, a coloração impede a penetração de luz solar, diminuindo a atividade fotossintética de plantas aquáticas, e conseqüentemente, provocando a diminuição da taxa de reoxigenação da água. Para os animais, concentrações de corantes acima de 1 ppm já torna a água imprópria para o consumo, uma vez que muitos corantes são carcinogênicos e mutagênicos, além de causarem disfunções nos rins e fígado (DOTTO et al., 2011)

Além disso, muitas técnicas para remoção de corantes são reportadas na literatura, como a separação por membranas (WANG et al., 2016), ultrafiltração (SCHWARZE et al., 2018), e coagulação-floculação (FURLAN, 2008) por exemplo. Porém, tratamentos adsorptivos tem destaque entre as técnicas de tratamento, uma vez que podem apresentar boa relação de custo/benefício eficazes, e de simples utilização, desde que sejam economicamente viáveis no que tange a disponibilidade e possibilidade de regeneração. O carvão ativado, que é o adsorvente mais comumente empregado, apesar de sua grande capacidade de adsorção, pode apresentar uma baixa relação custo/benefício, devido à utilização de temperaturas muito altas na síntese, e a regeneração do material é feita termicamente, o que diminui ainda mais a relação custo benefício (YAGUB et al., 2014).

Neste contexto, geopolímeros se apresentam como um adsorvente em potencial para contaminantes, uma vez que são formados por materiais com baixo valor agregado e de elevada

disponibilidade. São produzidos através de reações entre um aluminossilicato e um ativador alcalino. O caulim é a fonte de alumínio e silício mais utilizado na preparação de geopolímeros, pois é barato, além de ser o mineral mais abundante da face da Terra. O ativador alcalino pode ser uma base forte, como NaOH ou KOH (RYU et al., 2013).

Ao final da adsorção, o adsorvente deve ser separado do meio líquido através de uma operação unitária como a filtração ou centrifugação, o que geralmente aumenta os custos associados ao processo. Desenvolver um adsorvente com propriedades magnéticas, permite que o adsorvente sólido seja separado do meio líquido através da presença de um campo magnético, facilitando assim, a separação adsorbato/adsorvente (SANTOS, 2019). Até o presente momento não é encontrado na literatura geopolímeros com propriedades magnéticas para remoção de corantes de soluções aquosas.

O corante *Acid Red 97* é um corante aniônico, pertencente a classe azo, muito utilizado nas indústrias têxteis e de curtumes devido sua coloração avermelhada característica. É um composto refratário, cancerígeno, pode causar irritações oculares graves, e se aquecido libera gases tóxicos de óxido de nitrogênio (KAYAN et al., 2010). Nesse contexto, é de grande importância os estudos relacionados à remoção desse corante de soluções aquosas. Assim nesse trabalho foi avaliado o desempenho de um adsorvente geopolimérico magnético, a base de metacaulim e ferro zero valente para remoção do corante *Acid Red 97* de meios líquidos.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu em preparar um geopolímero com propriedades magnéticas, utilizando ferro zero valente, sílica e metacaulim e avaliar sua eficiência como adsorvente para a remoção do corante *Acid Red 97*.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- \* Preparar o geopolímero mesoporoso empregando metacaulim, sílica, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e ferro zero valente como agente magnético;

- \* Caracterizar o material preparado por difração de raio X, espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier, Adsorção de nitrogênio pelo método BET, magnetômetro de amostra vibrante e microscopia eletrônica de varredura;

\* Avaliar a influência do pH e dosagem de adsorvente na remoção do corante e na capacidade de adsorção do geopolímero através de um planejamento composto central rotacional (DCCR);

\* Realizar os estudos cinéticos e verificar qual modelo melhor descreve a cinética de adsorção;

\* Obter de forma experimental isotermas de adsorção e definir qual modelo melhor descreve a adsorção;

\* Determinar os parâmetros termodinâmicos;

\* Avaliar a possibilidade de regeneração e reuso do geopolímero magnético;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CORANTES

Os corantes são substâncias amplamente utilizadas nas indústrias têxteis, de alimentos, farmacêutica e polimérica para conferirem coloração aos seus produtos. Tais moléculas têm a capacidade de absorver radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda, que podem variar no espectro visível de 400 a 800 nm (ZILLE, 2005). Fatores determinantes de sua qualidade dizem respeito a sua estabilidade perante à luz, propiciarem um auto grau de fixação e resistirem aos processos de lavagem (CARREIRA, 2006).

Em sua estrutura molecular, os corantes apresentam dois componentes importantes. O primeiro componente é chamado de cromóforo que é responsável pela cor que absorve a luz solar. Ele é um grupo insaturado covalente, onde os mais importantes são os grupamentos  $-C = C-$ ,  $-C = N-$ ,  $-C = O$ ,  $-N = N-$ ,  $-NO_2$  e  $-NO$ . O segundo componente são os auxocromos. Eles são grupos funcionais que aumentam a afinidade do corante nas fibras dos tecidos. Os auxocromos mais importantes são os grupamentos  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$  e  $-OCH_3$ , e estes quando ligados ao cromóforo, podem alterar o comprimento de onda de máxima absorção do corante e intensificar a coloração do cromóforo (SALLEH et al., 2011; SOARES, 2016).

Os corantes podem ser classificados de acordo com suas estruturas químicas, ou de acordo o método de aplicação. Em relação às estruturas químicas, os corantes podem ser classificados como corantes azo, antraquinona, índigo, ftalocianina e compostos de enxofre. De acordo ao método de aplicação, os corantes podem ser classificados como reativos, dispersos, ácidos, básicos, diretos e corantes de cuba (KAUSHIK; MALIK, 2009; MACHADO, 2007).

### 2.2. CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES DE ACORDO SUA ESTRUTURA QUÍMICA

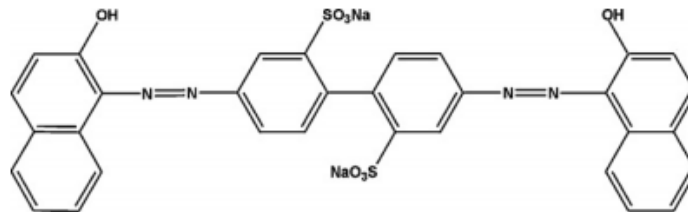
#### 2.2.1. Corantes tipo Azo

Os corantes do tipo Azo são os mais utilizados na indústria têxtil e representam cerca de 60-70% da produção mundial de corantes. Eles são caracterizados por um ou mais grupamentos do tipo  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos, que são os grupos cromóforos

responsáveis pela coloração das moléculas (TANG; AN, 1995; VILLANUEVA-RODRÍGUEZA et al., 2009).

Devido à sua rota de síntese relativamente simples, e da infinidade de grupos substituintes, os corantes azo são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, farmacêuticas, de polímeros e também nos curtumes. A rota de preparação dos corantes tipo azo geralmente envolve a diazotização de uma amina aromática primária, seguida de um acoplamento do sal de diazônico resultante com um nucleófilo rico em elétrons (HUNGER, 2003). A figura 1 representa um corante do tipo Azo.

Figura 1– Representação espacial do corante *Acid Red 97*



Fonte: Kayan et al., 2010

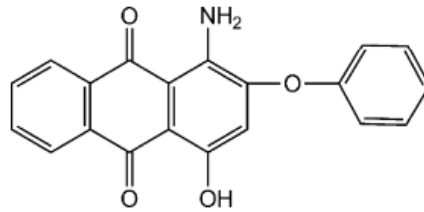
### 2.2.2. Corantes tipo Antraquinona

Os corantes antraquinonas são o segundo tipo mais importante depois dos corantes azos. São muito utilizados na indústria têxtil devido ao seu brilho e de possuírem excelente resistência química. A antraquinona é encontrada naturalmente em fungos, bactérias e plantas, possuindo fortes bandas de absorção na região de longo comprimento de onda. É um composto orgânico de fórmula molecular  $C_{14}H_8O_2$ , que apresenta dois grupos cetona ligados no anel central. (HAN; HEIJDEN; VERPOORTE, 2001; SARANRAJ, 2014).

Os corantes derivados da antraquinona possuem rotas de preparação mais complexas, que envolvem sulfonação, nitração e também reações com anidro ftálico e derivados do benzeno. Esses corantes possuem menores forças de fixação em fibras, o que elevam os custos de produção em relação aos corantes azos (GÜRSES et al., 2016). Na figura 2 é mostrado um exemplo de corante contendo o grupo antraquinona.



Figura 2– Estrutura molecular do corante Disperse Red 60

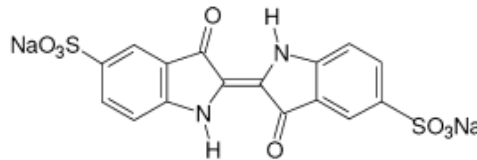


Fonte: (ZHANG et al., 2012)

### 2.2.3. Corantes tipo Índigo

Corantes do tipo índigo são corantes orgânicos com uma coloração azul distinta, muito aplicados na indústria têxtil para colorir jeans e jaquetas (ÜNLÜ, 2008). Inicialmente, o índigo era extraído de plantas, mas com o passar do tempo rotas sintéticas foram desenvolvidas para produção desse corante com uma qualidade elevada. A rota de síntese envolve uma reação com anilina, formaldeído e cianeto de hidrogênio, produzindo a N-fenilglicina, que é tratada com bases fortes gerando o índigo (REBELO et al., 2014). Na figura 3 é representado um corante do tipo índigo.

Figura 3 – Estrutura molecular do corante índigo carmim



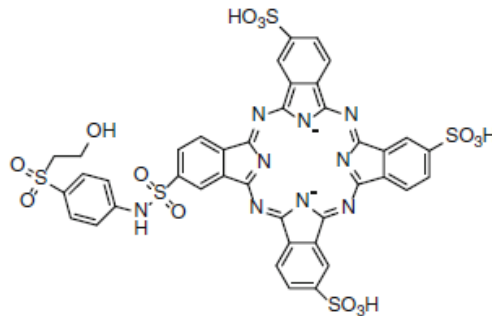
Fonte: (DE CARVALHO et al., 2011)

### 2.2.4. Corantes de ftalocianina

As ftalocianinas são compostos macrocíclicos como pode ser visto na figura 4, com uma intensa absorção de energia na região do infravermelho, intensamente coloridos de azul a verde. Possuem diversas características positivas, que as tornam de grande interesse nas mais diversas áreas, como uma grande estabilidade química e térmica e uma ampla flexibilidade estrutural (ŞAHIN et al., 2015). A ftalocianina é composta de uma combinação de aromaticidade em um sistema pi estendido, incluindo quatro aromáticos benzóides fundidos, garantindo cores intensa na faixa visível de 650–750 nm.

Os corantes de ftalocianina são formados por complexos de coordenação principalmente com elementos metálicos como cobre e ferro (HUNGER, 2003), sendo usualmente preparadas pelos processos de ciclometamerização a alta temperatura de ftalonitrilo ou anidrido ftálico (KANTAR et al., 2015). Os corantes de ftalocianina são usados na indústria têxtil e também por serem fotossensíveis são utilizados na confecção de Cds e DVDs.

Figura 4 – Estrutura molecular do corante Reactive blue 21

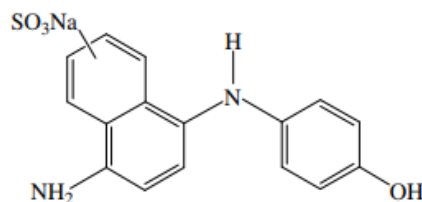


Fonte: Gürses et al 2016

### 2.2.5. Corantes tipos sulfurosos

Os corantes a base de enxofre são muito utilizados no tingimento de fibras celulósicas ou em misturas de fibras celulósicas com fibras sintéticas. Apresentam excelente lavagem, boa estabilidade a luz e facilidade de aplicação. Eles são caracterizados por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ( $-S_n-$ ) em anéis heterocíclicos, os quais são altamente insolúveis em água, conferindo a coloração preta, verde oliva, azul marinho e marrom aos substratos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Um exemplo de corante sulfuroso é mostrado na figura 5.

Figura 5 – Estrutura molecular do corante Sulfur Blue 15



Fonte: (NGUYEN; FU; JUANG, 2016).

## 2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES DE ACORDO AO MÉTODO DE APLICAÇÃO

### 2.3.1. Corantes ácidos

Os corantes ácidos apresentam em sua estrutura molecular grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{SO}_2\text{H}$ ) ou carboxílicos, são comercialmente disponíveis na forma de sais de sódio e apresentam alta solubilidade em água. São geralmente utilizados para tingimento de fibras como poliamida, lã, seda, e em curtumes. As estruturas químicas mais comuns que constituem os corantes ácidos são a azo, triarilmetano e antraquinona. A forma pela qual esses corantes se ligam as fibras, ocorre principalmente pela troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino ( $-\text{NH}_3^+$ ) das fibras e a carga negativa do corante (AYAD; EL-NASR, 2012; GÜRSES et al., 2016).

### 2.3.2. Corantes Básicos

Os corantes básicos, ou também chamados de corantes catiônicos são amplamente utilizados em tingimento de acrílico, lã, nylon e seda. Estes corantes incluem diferentes estruturas químicas baseadas em grupos aromáticos substituídos, onde sua molécula carrega uma carga positiva resultante do cátion amônio. São muito solúveis em água, e são utilizados na indústria têxtil, do papel e de polímeros. A funcionalidade catiônica é encontrada em vários tipos de corantes, principalmente em corantes azo catiônicos, antraquinona e corantes de ftalocianina. Constituem parte dos corantes básicos, muitos dos quais são utilizados como modelos de estudo de adsorção, como o violeta cristal e o azul de metileno (HUNGER, 2003; SOARES, 1998).

### 2.3.3. Corantes reativos

Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico capaz de realizar ligações covalentes com um grupo de fibra compatível. Nas fibras celulósicas, a ligação covalente é formada com grupos hidroxila, enquanto que nas fibras proteicas, as ligações ocorrem em grupos hidroxila, amino e tióis (FERUS-COMELO, 2002; MACHADO, 2007). Estes corantes possuem alta estabilidade química, resistência a umidade, e um brilho elevado. Corantes reativos são mais

utilizados no tingimento de celulose, como algodão ou linho, devido à interação química se processar de forma direta na hora do tingimento, através da troca do grupo nucleofílico pela hidroxila da celulose, porém devido à má fixação e a grande quantidade de sal adicionada ao processo de tingimento para melhorar a exaustão do corante, o uso de corantes reativos levam a um efluente com alta carga salina e com grande quantidade de corante que necessitam ser tratados antes do descarte final (CHAVAN, 2011).

#### **2.3.4. Corantes dispersos**

Os corantes dispersos são substâncias de pequena massa molar e pouco solúveis em água e devem ser dispersos com a ajuda de um surfactante que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra. Geralmente contém os grupamentos, azo e antraquinona, e são muito utilizados para tingimento de fibras de acetato, poliéster, poliamida e fibras acrílicas (GUPTA; SUHAS, 2009). Os corantes dispersos mais conhecidos são o disperse red 1 e o disperse Orange 37. Devido às pressões de vapores consideráveis a temperaturas elevadas, alguns corantes dispersos são utilizados para tingir fibras termoplásticas por sublimação, envolvendo a difusão dos vapores de corante na fibra (NEEDLES; L., 2004).

#### **2.3.5. Corantes de cuba**

Os corantes de cuba são insolúveis em água, possuindo os grupos índigos, tioindigóides e antraquinóides, e geralmente possuem de cinco a dez anéis aromáticos. Após uma redução química em solução alcalina, esses corantes tornam-se leuco-solúveis, permitindo o tingimento das fibras de celulose e algodão. Esses corantes são então oxidados após serem absorvidos pelas fibras, e tornam-se novamente insolúveis, garantindo uma ótima resistência à lavagem, luz e transpiração. Esses corantes também apresentam solidez contra agentes clareadores, sendo então aplicados em substratos exigentes (BURKINSHAW; JEONG; CHUN, 2013; GUARATINI; ZANONI, 2000).

### **2.4. CORANTE ACID RED 97**

O corante *Acid Red 97* (Cas 10169-02-5, C.I. 22890) é um corante aniônico, que possui em sua estrutura um grupamento azo ( $-N=N-$ ). A máxima absorção de energia ocorre em um

comprimento de onda de 498 nm e tem massa molar de 698.63 g mol<sup>-1</sup>. Sua fórmula molecular é C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. É muito utilizado nas indústrias têxteis e de curtumes para dar coloração avermelhada em seus substratos. A fórmula estrutural do corante *Acid Red 97* é mostrada na figura 1. É um composto refratário, pode causar irritações oculares graves, é cancerígeno e se aquecido libera gases tóxicos de óxido de nitrogênio.

## 2.5. INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Estima-se que anualmente sejam produzidos no mundo mais de 700.000 toneladas de corantes, sendo que as indústrias têxteis são uma das maiores consumidoras, pois são responsáveis por até dois terços do mercado total de corante (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; SAFARIKOVA et al., 2005). Essas indústrias desempenham um grande papel na economia brasileira, uma vez que a produção nacional de têxteis é responsável pela quinta maior produção mundial (BEZERRA, 2014). As etapas industriais da produção de têxteis envolvem uma grande diversidade de tecnologias, consumo elevado de produtos químicos e matérias primas. A primeira etapa do processo consiste em transformar as fibras (naturais ou de filamentos artificiais e sintéticos) em fios, na etapa chamada de fiação, posteriormente os fios seguem para a malharia ou tecelagem e, por fim, os tecidos planos ou as malhas vão para a etapa de beneficiamento. Esta última etapa compreende a lavagem, produção de estampas, tingimento entre outros (BEZERRA, 2014; KAMMRADT, 2004).

A etapa de beneficiamento garante que uma peça têxtil tenha um valor agregado, possuindo características nobres. Nesta etapa é consumida uma grande quantidade de água na lavagem, alvejamento, estamparia, mas principalmente no tingimento, gerando uma grande quantidade de efluente que necessita ser tratado (AL-DEGS et al., 2000).

O processo de tingimento é de fundamental importância na qualidade final do produto, pois é nele que é feita a padronagem e beleza da cor, uma vez que o consumidor exige algumas características básicas pelo produto, como uma boa estabilidade perante à luz, lavagem e transpiração por exemplo. Segundo GUARATINI e ZANONI 2000 a etapa de fixação do corante na fibra pode ocorrer mediante interações iônicas, interações de Van der Waals, interação por meio de ligações de hidrogênio e por último, interações por ligações covalentes.

Os efluentes advindos da indústria têxtil são considerados um dos mais poluentes entre os setores industriais em termos de volume e composição, pois utilizam uma grande quantidade de corante e de água. Dentre a totalidade de corantes utilizadas nas indústrias têxteis, estima-se que até 15% podem entrar no meio ambiente através do descarte irregular de efluentes, sendo

as etapas de tingimento e acabamento as que mais geram efluentes, gerando em torno de 50 a 100 litros de efluente para cada quilograma de tecido produzido. Além dos corantes, outros compostos químicos podem estar presentes nos efluentes das indústrias têxteis (YANG et al., 2009). Agentes de fixação, álcalis, sais, agentes dispersantes, agentes complexantes como o EDTA são alguns desses compostos (CHAVAN, 2011). Entre todos os compostos químicos utilizados, os corantes têm atraído atenção para o devido manejo, devido ao alto potencial de poluição que eles apresentam (ARSLAN-ALATON; HANDE; SCHMIDT, 2008).

### **2.5.1. Problemas relacionados ao descarte irregular de corantes**

Os impactos ambientais causados pelas indústrias têxteis são bem expressivos, devido à grande quantidade gerada de efluentes que são lançados em rios e lagos, afetando toda a biota aquática e até os seres humanos (FARIAS; PEREIRA; CARLOS, 2015). O efluente gerado pelas indústrias têxteis, apesar da intensa coloração ser a característica mais evidente, também apresenta DQO elevado, sendo de difícil degradabilidade e possui uma diversidade de contaminantes (NAGEL-HASSEMER; ADRIANI; RUBENS, 2012). A concentração de corantes acima de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  já torna a água imprópria para o consumo humano. Muitos metais pesados e halogêneos orgânicos também podem ser encontrados em efluentes das indústrias têxteis, principalmente pelo uso de corantes reativos e dispersos respectivamente, tornando esses efluentes extremamente tóxicos (MALIK; RAMTEKE; WATE, 2007; SHARMA et al., 2007).

Muitos corantes são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos, e seu contato direto podem causar irritações nos olhos e no trato digestivo (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016; SONG et al., 2017). Disfunções nos rins, sistema reprodutivo e fígado também podem estar associadas ao consumo de corantes (SALLEH et al., 2011). A presença de corantes nos meios hídricos também leva a diminuição da taxa de reoxigenação da água, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido, e conseqüentemente, uma alteração na atividade fotossintética de plantas aquáticas (DOTTO et al., 2011)

Devido à alta estabilidade química, pois muitos possuem em sua estrutura anéis aromáticos, grupos amina, aos e sulfônicos, os corantes são de difícil degradação permanecendo no ambiente por um longo período de tempo. Portanto devido a sua toxicidade e persistência no meio ambiente, a remoção dos corantes de águas residuais tornou-se questão de grande interesse por parte da comunidade acadêmica e dos órgãos de controle ambiental (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2014), uma vez que a preservação dos recursos hídricos é de fundamental

importância para a garantia da continuidade da vida, já que é um recurso limitado indispensável a todas as atividades.

### 2.5.2. Tratamento de efluentes

Nos últimos anos, devido ao rápido desenvolvimento tecnológico e industrial, fizeram-se necessário o desenvolvimento de técnicas capazes de tratar os efluentes contaminados. Nesse contexto, as indústrias têxteis se apresentam como uma das maiores contribuintes para contaminação das águas (BARCELLOS et al., 2009). As estações de tratamento de efluentes, municipais ou sanitárias não são concebidas para removerem micropoluentes orgânicos como corantes, cujas concentrações variam de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ , e sim para removerem partículas e nutrientes em suspensão. Desse modo, técnicas eficientes para a remoção de poluente dos meios hídricos são necessárias (SANTOS, 2019).

Tratamentos biológicos, como digestão aeróbica e anaeróbica atualmente são os mais utilizados para tratamento de efluentes industriais. São considerados baratos em relação aos demais, e podem tratar uma grande quantidade de efluente, porém, devido à baixa biodegradabilidade e toxicidade aos microrganismos das moléculas de corante, tornam esse método pouco apropriado (CRINI, 2006). Tratamentos biológico também podem demandar grandes espaços físicos, sendo pouco flexíveis o que torna difícil a remoção de corantes de forma contínua (LI; MU; YANG, 2019).

Os métodos de filtração, que englobam a ultrafiltração, nano filtração e osmose reversa, podem ser eficientes na remoção de corantes, porém há um alto custo associado a demanda energética utilizada para manter as pressões dos sistemas elevadas, além de que os poros das membranas podem ser obstruídos requerendo constante manutenção para não rompimento das mesmas (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Quando os métodos de tratamento convencionais não são eficazes para a remoção de compostos orgânicos, os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser utilizados como alternativa. Através da geração de radicais hidroxila, moléculas de poluentes orgânicos são oxidadas. Assim, os POAs são capazes de reduzir a quantidade contaminantes em efluentes bem como a coloração dos mesmos (CHO et al., 2015). Esse método, apesar de eficiente, apresenta um custo energético elevado, além de que pode ocorrer a formação de subprodutos resultantes da oxidação (AHMARUZZAMAN, 2009).

Processos de coagulação-floculação também podem ser utilizados para a remoção de corantes. Sais de ferro e alumínio são utilizados como coagulantes, promovendo a formação de agregados de partículas maiores, reduzindo a concentração de corantes e outros compostos orgânicos dissolvidos. Em seguida, esses agregados podem ser facilmente sedimentados por gravidade e removidos (FURLAN, 2008). Esse método apesar de sua viabilidade econômica, apresenta uma grande quantidade de lodo gerado que ainda necessita de tratamento para ser descartado (AHMARUZZAMAN, 2009).

Nesse contexto a adsorção para remoção de corantes de soluções aquosas se apresenta como uma técnica superior, uma vez que ela é de simples utilização, baixo custo, alta eficiência e é insensível a poluentes tóxicos, produzindo efluentes tratados de alta qualidade.

## 2.6. ADSORÇÃO

Processos envolvendo adsorção são reportados desde a antiguidade, quando em 1500 A.C. os antigos egípcios utilizavam carvões porosos para o tratamento de águas. O fenômeno de adsorção envolve a transferência de massa entre duas fases, uma fluída e uma sólida. A substância que acumula na interface é chamada de adsorbato, enquanto o sólido é chamado de adsorvente (YAGUB et al., 2014). A adsorção é o acúmulo espontâneo de concentração de determinado adsorbato na superfície de um sólido poroso, e tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluído e a superfície do adsorvente, podendo ser classificada quanto as forças responsáveis em dois tipos: a adsorção física e a adsorção química (W. JOHN THOMAS, 1998).

A adsorção física se caracteriza por ser um fenômeno reversível, onde as interações entre adsorbato e adsorvente tem um longo alcance, porém são fracas. Ela ocorre por uma diferença de energia chamadas de Força de Van der Waals, tornando as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Normalmente pode-se observar a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, ocorrendo de forma rápida e não específica e com energias de adsorção abaixo de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990). A fisiossorção é originada pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais moleculares ou atômicos das espécies envolvidas, sendo facilitada a dessorção (ANDIA, 2009).

A adsorção química refere-se a efetiva troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, formando ligações químicas do tipo iônica ou covalentes. É mais forte que a interação física, envolvendo energias de adsorção maior que  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . É específica, ocorre em monocamadas, e o processo de dessorção é muito difícil. Por apresentar energias de ligações maiores, a



quimiossorção é viável em uma ampla faixa de temperatura, diferentemente da fisiossorção, que é bastante sensível a temperaturas elevadas (RUTHVEN, 1984). Segundo SARMA et al 2008, as interações químicas na adsorção, apresentam uma maior taxa de remoção, e um menor tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio da solução.

Em processos adsorptivos, sistemas contínuos e descontínuos podem ser utilizados. O sistema descontínuo, ou batelada agitada, é de simples operação, barato, e caracteriza-se pela adição do adsorvente em um recipiente contendo a solução a ser tratada, e após um tempo de contato com agitação constate o adsorvente é removido por filtração ou sedimentação (LIMOUSIN et al., 2007). Se o sistema batelada agitada for adotado, como nesse estudo, a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser determinada a partir de um balanço de massa conforme equação 1 (GEANLKOPLIS, 1998):

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em \quad (1)$$

Onde  $C_0$  e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representam as concentrações de soluto no início da adsorção ( $t=0$ ) e no equilíbrio respectivamente. A variável  $V_0$  e  $V_f$  (L) representam o volume de solução quando  $t=0$  e ao final do processo respectivamente. A variável  $m$  é a massa do adsorvente (g), e as variáveis  $q_0$  e  $q_e$  representam as capacidades de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) quando  $t=0$  e no equilíbrio de adsorção respectivamente. Considerando que no início do processo o adsorvente ainda não adsorveu nada ( $q_0=0$ ) e que no decorrer da adsorção, a alíquota retirada do montante para determinação da concentração residual é muito pequena se comparada com o volume de solução inicial ( $V_0=V_f=V$ ), a capacidade de adsorção no equilíbrio se reduz à equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

Sistemas contínuos de adsorção podem ser representados pela adsorção em tanque agitado (Continuous-Stirred Tank Reactor – CSTR) e em colunas de leito fixo como reator tubular de escoamento uniforme (Plug-Flow Reactor – PFR). Nos reatores CSTR, a adsorção segue a mesma ideia que no sistema de batelada agitada, porém o efluente e o adsorvente tem entrada e saída contínua. Nos reatores do tipo PFR, o efluente é alimentado de forma contínua, e a coluna contém um leito de adsorvente. Com o passar do tempo, devido à passagem do fluido, o potencial de remoção do adsorvente vai se esgotando. Quando a concentração de saída atinge um valor pré-determinado, o sistema é desligado e o adsorvente é trocado (PICCIN, 2013).

### 2.6.1. Fatores influentes na adsorção

Diversos fatores devem ser considerados em processos adsorptivos. O pH do meio líquido por exemplo tem grande influência na adsorção de moléculas orgânicas. Na adsorção de corantes aniônicos recomenda-se que o solvente esteja em um pH ácido, enquanto que corantes catiônicos são melhores adsorvidos em pH básico. Isso ocorre devido a atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e a molécula a ser adsorvida (SALLEH et al., 2011). Além disso, o pH também pode danificar adsorventes que não possuem uma alta estabilidade química, influenciando negativamente na capacidade de adsorção.

A quantidade de adsorvente também representa um importante fator na capacidade de adsorção de poluentes. Geralmente, a porcentagem de remoção de contaminantes, como corantes por exemplo, aumenta conforme é aumentada a quantidade de adsorvente presente no meio, uma vez que ocorre um aumento no número de sítios ativos disponíveis conforme o aumento da massa de adsorvente. Porém, conforme a equação 2, quanto maior a massa de adsorvente, menor a capacidade de adsorção do material, assim, busca-se um ponto onde seja grande o montante adsorvido, com a menor quantidade de adsorvente possível (OFOMAJA, 2008).

A temperatura é outro fator determinante em processos adsorptivos, uma vez que a variação da temperatura pode mudar a capacidade de adsorção de determinado material. Em processos endotérmicos, o aumento de temperatura provoca uma melhora na capacidade de adsorção. Isso pode ser devido a um aumento no número de sítios ativos, além de um aumento na mobilidade das moléculas do soluto. Em processos exotérmicos, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição na capacidade de adsorção em função da diminuição das forças de adsorção entre as moléculas de soluto e os sítios ativos do material adsorvente (SEOW; LIM, 2016).

A concentração inicial de adsorbato também possui influência na capacidade de adsorção de materiais adsorventes. Devido à saturação dos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, conforme a concentração de adsorbato aumenta, ocorre uma diminuição na eficiência de remoção do soluto (EREN; ACAR, 2006). Por outro lado, o aumento na concentração inicial de soluto, causa um aumento na capacidade de adsorção do adsorvente, o que pode ser devido à alta força motriz para transferência de massa em uma alta concentração inicial de adsorbato (BULUT; AYDIN, 2006).

### 2.6.2. Cinéticas de Adsorção

A cinética de adsorção envolve o tempo relativo à transferência de massa de um adsorbato presente na fase líquida, para o interior da partícula adsorvente e é expressa como a taxa de remoção de adsorbato da fase fluída para o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014; QIU et al., 2009). Estudos cinéticos permitem além de determinar a taxa de adsorção, estimar o tempo em que a adsorção entra em equilíbrio, variável importante no projeto e operação dos equipamentos destinados aos processos adsortivos, e também descrever o mecanismo e características de transferência de massa envolvido no sistema (RUTHVEN, 1984).

As informações obtidas com os dados das cinéticas de adsorção permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade que está relacionada com as interações adsorbato/adsorvente além de serem importantes para determinar a eficácia de adsorção (ANDIA, 2009). Desse modo, calcular os parâmetros cinéticos permite estimar a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remoção do adsorbato, a quantidade adsorvida, e o tempo de residência do contaminante na interface sólido-líquido (AZIZIAN, 2004).

Em um sistema batelada, para estimar os dados cinéticos os experimentos são feitos em condições controladas de pH, dosagem de adsorvente, agitação, em um volume de solução com uma quantidade conhecida de adsorvente, onde em tempos predeterminados a concentração residual de adsorbato é determinada permitindo a obtenção de parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio (BORBA et al., 2012).

Os dados cinéticos são representados em formas de curvas  $C_t$  versus  $t$ , ou ainda,  $q_t$  versus  $t$ , onde  $C_t$  e  $q_t$  são a concentração de soluto e a capacidade de adsorção no tempo  $t$ , respectivamente, e para obter informações sobre o processo de adsorção dessas curvas vários modelos são empregados (DOTTO et al., 2017). Uma série de modelos matemáticos foram desenvolvidos e são utilizados para examinar as equações da taxa de cinética e o mecanismo controlador do processo de adsorção.

Os modelos reacionais, que foram utilizados nesse trabalho, são baseados em todo processo adsortivo, não levando em conta as etapas de difusão e são originários da cinética de reações químicas. São os modelos de Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem (LARGITTE; PASQUIER, 2016; QIU et al., 2009).

Os modelos difusionais levam em consideração três etapas consecutivas da transferência de massa. A primeira etapa é o mecanismo de transferência de massa externa, onde o adsorbato se move do seio da solução para a superfície da partícula adsorvente. A segunda etapa é a

difusão intrapartícula, que é relativa ao movimento do adsorbato no interior da partícula adsorvente. A última etapa, que é a adsorção nos sítios ativos, é relativa a interação entre o adsorbato e os sítios ativos do adsorvente, promovendo a adsorção da molécula de interesse (DOTTO; BURIOL; PINTO, 2014; OCAMPO-PÉREZ et al., 2012).

#### 2.6.2.1. Modelo de Pseudo primeira ordem

O modelo de Pseudo primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, e é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e normalmente descreve processos adsorptivos rápidos, que chegam ao equilíbrio em torno de 20 a 30 minutos (HO, 2004; LAGERGREN, 1898). O modelo pode ser descrito pela equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Onde  $q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as capacidades de adsorção no tempo  $t$  (min) e no equilíbrio respectivamente e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa do modelo de Pseudo primeira ordem. Considerando que no início da adsorção ( $t=0$ ) não há quantidade adsorvida ( $q_t=0$ ) e que  $q_t = q_t$  em  $t=t$ , a equação 3 pode ser integrada levando à equação 4 (HO, 2004).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (4)$$

Que pode ser escrita como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

#### 2.6.2.2. Modelo de Pseudo segunda ordem

O modelo de Pseudo segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, sendo utilizado para relatar o comportamento da adsorção em todo tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato (ANDIA, 2009). Este modelo assume que a adsorção é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o conjunto adsorbato/adsorvente (COELHO et al., 2014) além de que a velocidade de adsorção é

diretamente proporcional ao quadrado dos sítios ativos disponíveis (HO; MCKAY, 1998). O modelo de Pseudo segunda ordem pode ser descrito pela equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde  $q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as capacidades de adsorção no tempo  $t$  (min) e no equilíbrio respectivamente, e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) representa a constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudo segunda ordem. A equação 6 pode ser integrada nas mesmas considerações do modelo de Pseudo primeira ordem levando a equação 7 (DOTTO et al., 2017):

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{h_0}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (7)$$

Onde:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (8)$$

Onde o termo  $h_0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) representa a taxa de adsorção inicial.

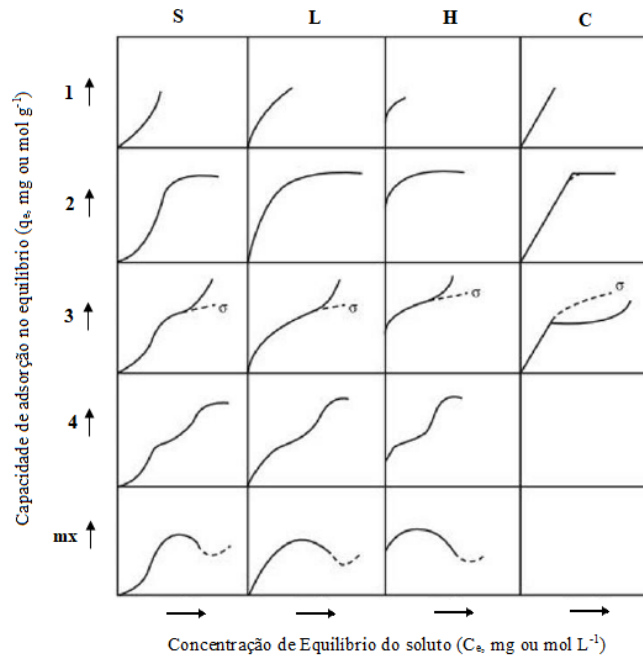
### 2.6.3. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são a relação entre a concentração de adsorbato presente na fase fluída e a concentração presente no adsorvente a uma certa temperatura e mostram a quantidade de adsorbato que o adsorvente é capaz de adsorver ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) em relação à concentração de equilíbrio de adsorbato presente na fase fluída ( $C_e$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998). O desenvolvimento das isotermas de adsorção ajudam a explicar os fenômenos associados à relação adsorbato/adsorvente, auxiliam na determinação do mecanismo de adsorção através do formato da isoterma, podem informar o ponto de vista energético da adsorção, e determinação da qualidade do adsorvente através da capacidade máxima de adsorção além de ser possível estimar os parâmetros termodinâmicos (HONORATO et al., 2015; WONG et al., 2004).

GILES et al., (1960) classificaram as isotermas de adsorção construídas a partir dos dados experimentais, que podem apresentar diferentes formas num gráfico que relaciona a capacidade de adsorção no equilíbrio do adsorvente ( $q_e$ ) pela concentração residual do

adsorbato presente no equilíbrio ( $c_e$ ), em 4 classes diferentes (S, L, H e C) que podem se subdividir em 4 subclasses, (1, 2, 3 e 4), conforme é mostrado na figura 6.

Figura 6 – Classificação das isotermas de equilíbrio



Fonte: Adaptado de GILES et al., (1960)

As isotermas do tipo S (“spherical”) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima. Elas são conhecidas como isotermas de orientação vertical, pois em concentrações mais altas do adsorbato, ocorre uma tendência a orientação vertical das moléculas, levando à exposição de mais sítios ativos para a adsorção. Esse tipo de isotermas geralmente ocorre quando a molécula de soluto é monofuncional, quando existe uma interação causando o empacotamento vertical do adsorbato na superfície do adsorvente, e quando há uma competição das moléculas de solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios ativos (ANDIA, 2009; GILES et al., 1960).

As isotermas do tipo L são as mais comuns, onde conforme o aumento da concentração de soluto, ocorre um aumento na capacidade de adsorção, até que o número de locais de adsorção seja limitado, ocorrendo uma competição entre as moléculas de adsorbato pelos sítios ativos responsáveis pela adsorção. Geralmente nesse tipo de isoterma as moléculas têm maior probabilidade de serem adsorvidas horizontalmente, onde a adsorção ocorre através de forças relativamente fracas, como as forças de Van der Waals, e são sistemas onde o substrato e o soluto são altamente polares.

Isotermas do tipo H são chamadas de isotermas de alta afinidade. Elas representam um caso especial das isotermas do tipo L. Esse tipo de isoterma representam fenômenos de quimiossorção e adsorção por forças eletrostáticas, uma vez que o soluto apresenta uma grande afinidade com o sólido adsorvente.

A última classe segundo a classificação de GILES et al., (1960) são as isotermas do tipo C. Elas são chamadas de isotermas de partição constante e possuem um comportamento linear dos dados de equilíbrio, sugerindo que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de soluto até a adsorção máxima possível. Esse tipo de isoterma ocorre quando a afinidade do soluto pelo adsorvente é maior que a afinidade pelo solvente, ou quando os sítios ativos estão disponíveis em quantidades suficientes para adsorção de todo adsorbato.

Em relação às subclasses da classificação de GILES et al., (1960), A subclasse 1 representa um comportamento vertical completo da capacidade de adsorção, indicando que os sítios ativos não estão totalmente ocupados ou que não há uma orientação vertical completa das moléculas do solvente. A subclasse 2 indica que não há interação molecular entre o soluto provocando uma saturação da monocamada adsorvente. A subclasse 3 indica que o soluto na solução possui alguma interação intermolecular com o soluto na superfície do adsorvente, levando a formação de multicamadas de adsorção. A subclasse 4 representa a formação de uma nova superfície na qual a adsorção possa ocorrer. Essa nova superfície pode ser gerada devido à uma reorganização das moléculas já adsorvidas ou partes já expostas que permitem a formação de duas camadas, como a formação de micelas.

A classe mx ocorre ocasionalmente devido à associação dos solutos em solução, onde com o aumento da concentração, a atração adsorbato-adsorbato é maior que a atração adsorbato-adsorvente.

#### **2.6.4. Modelos de Isotermas de Adsorção**

Diferentes modelos de isotermas de adsorção são encontrados na literatura para descrever os processos de adsorção, estimando a máxima capacidade de adsorção de um adsorvente e também dando indícios do mecanismo de interação entre a molécula a ser adsorvida e o sólido adsorvente.

O modelo de Langmuir pode ser representado pela equação 9 e é baseado em 4 suposições: (I) a adsorção ocorre em monocamadas, (II) cada sítio ativo do adsorvente é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorbato, (III) todos os sítios são energeticamente equivalentes e a superfície é uniforme e (IV) não há interação entre moléculas

adsorvidas em sítios ativos próximos (TRAN et al., 2017). Esse modelo assume que o adsorbato e o adsorvente estão em equilíbrio dinâmico, e que a formação da primeira camada depende da concentração do adsorbato (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (9)$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente,  $k_l$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante do modelo de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração residual de adsorbato no equilíbrio de adsorção (LANGMUIR, 1918).

Outro modelo muito encontrado em trabalhos de adsorção é o modelo de Freundlich. Esse modelo pode ser representado pela equação 10, e foi um dos primeiros modelos utilizados para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas e considera que a quantidade de soluto adsorvido aumenta infinitesimalmente com o aumento da concentração de soluto. Este modelo também considera que a adsorção ocorre em sítios ativos com diferentes energias de adsorção, além de não se restringir a formação de apenas uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (ELMOUBARKI et al., 2015; FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

Onde  $k_f$  ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{L}^{-1})^n$ ) é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção, e  $n$  (adimensional) é a constante relacionada ao grau de heterogeneidade do sistema.

Outro modelo utilizado para descrever as isotermas de adsorção é o modelo de Henry. Esse modelo apresenta uma relação linear entre a concentração da fase fluida e a concentração de equilíbrio de fase adsorvida e estabelece que a adsorção é diretamente proporcional a concentração do soluto no meio aquoso. O modelo de Henry também assume que a fase adsorvida se comporta idealmente e que a adsorção ocorre em monocamada (PICCIN et al., 2017; SANDER, 2015). Ele pode ser representado pela equação 11.

$$q_e = K_h C_e \quad (11)$$



Onde  $K_h$  é a constante do modelo de Henry ( $L g^{-1}$ ), que é simplesmente a constante de equilíbrio de adsorção.

### 2.6.5. Termodinâmica de Adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção permite definir parâmetros essenciais relacionados ao processo, como a viabilidade do uso de determinado adsorvente, a espontaneidade, a afinidade do soluto com o adsorvente, se a adsorção é exotérmica ou endotérmica, além de caracterizar a natureza do processo adsorptivo (fisiossorção ou quimiossorção) (RUTHVEN, 1984).

Inicialmente, com o efeito da temperatura no processo de adsorção, é determinado o parâmetro da variação da energia Livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ,  $kJ mol^{-1}$ ), através da equação 12, com o qual é possível comprovar a espontaneidade do processo.  $\Delta G^0$  maiores que zero indicam que há absorção de energia no processo e as reações não são espontâneas. Se a energia livre de Gibbs padrão for negativa, o processo é termodinamicamente favorável, ou seja, a adsorção é espontânea e, portanto, viável (CRINI; BADOT, 2008).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (12)$$

Onde R é a constante universal dos gases ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ ), T é a temperatura do sistema em Kelvin, e  $K_c$  é a constante de equilíbrio termodinâmico (LIMA et al., 2019; TRAN et al., 2017).

O valor da constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_c$ ) deve ser um valor adimensional, e pode ser estimado a partir da constante de equilíbrio referente à cada modelo utilizado para descrever a adsorção. Para estimar o valor de  $K_c$  a partir da constante de equilíbrio do modelo de Langmuir ( $k_l$ ), é utilizada a equação 13.

$$K_c = q_m k_l \rho_{sol} \quad (13)$$

Onde  $k_l$  ( $L mg^{-1}$ ) é a constante do modelo de Langmuir,  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $mg g^{-1}$ ) e  $\rho_{sol}$  é a massa específica da solução.

A partir do modelo de Henry, o processo de adimensionalização se dá pela equação 14.

$$K_c = K_h \rho_{sol} \quad (14)$$

Onde  $K_h$  é a constante do modelo de Henry ( $L g^{-1}$ ) e  $\rho_{sol}$  é a massa específica da solução.

Com a variação da energia livre de Gibbs padrão determinada, em sua respectiva temperatura, é possível estimar os parâmetros entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ,  $kJ mol^{-1}$ ) e entropia padrão ( $\Delta S^0$ ,  $kJ mol^{-1} K^{-1}$ ) através da equação 15 (Sari et al 2007).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (15)$$

Pela entalpia padrão de adsorção é possível prever se a adsorção é endotérmica ou exotérmica. Valores de  $\Delta H^0$  negativos indicam adsorção exotérmica, enquanto valores de  $\Delta H^0$  positivo indicam adsorção endotérmica, além de que a magnitude do valor da entalpia padrão indica a natureza da adsorção. Valores de  $\Delta H^0$  menores que  $80 kJ mol^{-1}$  indicam adsorção física, enquanto valores de  $\Delta H^0$  entre  $80$  e  $800 kJ mol^{-1}$  indicam adsorção química. Os valores da entropia padrão de adsorção fornecem o grau de desordem do sistema após a adsorção. O valor de  $\Delta S^0$  positivo indica que houve um aumento na desordem do sistema e que rearranjos ocorreram na interface sólido líquido durante a adsorção. O valor de  $\Delta S^0$  negativo indica que houve uma diminuição na desordem do sistema durante o processo de adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

## 2.7. ADSORVENTES USUAIS

Diferentes materiais são encontrados na literatura para remoção de corantes de efluentes industriais. Materiais com elevada área superficial, materiais baratos, que estejam disponíveis em larga escala, sejam fisicoquimicamente resistentes, com alta capacidade de adsorção e com potencial de reutilização são considerados bons adsorventes (GUO; LUA, 2000).

Carvão ativado é um dos principais materiais disponíveis no mercado e apresenta uma ótima capacidade de adsorção para os mais diferentes contaminantes. Já foi reportado na literatura que o carvão ativado é capaz de remover corantes, metais, fármacos, pesticidas com uma alta capacidade e eficiência se comparado aos demais adsorventes. O carvão ativado é preparado a partir da decomposição de materiais carbonáceos em temperaturas que variam de  $700-1100^\circ C$  (RUTHVEN, 1984).

O processo de ativação do carvão ativado pode se dar por rotas físicas ou químicas. A ativação física é realizada com vapor de água ou gás carbônico, enquanto que a rota química pode ser realizada com cloreto de zinco ou ácido fosfórico, em altas temperaturas, e atmosfera controlada (TSENG; WU; JUANG, 2003).

O carvão ativado possui elevada área superficial, baixa reatividade térmica, é resistente a grandes variações de pH, porém muitas vezes apresenta baixa relação custo-benefício, uma vez que sua síntese envolve altas temperaturas, além de que necessita regeneração térmica, o que muitas vezes ocasiona a perda de sua capacidade de adsorção (YAGUB et al., 2014).

Outros materiais comumente utilizados para tratamento de efluentes são as zeólitas. Zeólitas são aluminossilicatos hidratados porosos cristalinos que podem conter em sua estrutura cátions como  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  como compensadores de carga. Sua estrutura consiste em tetraedros de silício e alumínio, mantidos agrupados em arranjos regulares através do compartilhamento dos átomos de oxigênio (BRANDÃO, 2006). Zeólitas apresentam alto grau de hidratação, são pouco densas, além de possuírem a propriedade de troca catiônica e são altamente estáveis. As zeólitas apresentam alta afinidade para cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos e baixa afinidade por ânions e moléculas orgânicas não polares, e devido sua microporosidade, adsorção de um composto num material zeolítico é limitada (BRUNO, 2008).

Estudos envolvendo resíduos agrícolas para adsorção de corantes são amplamente encontrados. Os resíduos agrícolas como folhas, madeira e cascas são biodegradáveis, possuem baixo custo, tem potencial de renovação e modificação, porém geralmente estão associados a baixas capacidades de adsorção, são pouco resistentes a grandes variações de pH, não são seletivos e são termicamente sensíveis.

Outro adsorvente usual é a quitosana. Ela é obtida através da  $\alpha$  quitina, que é um componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. Os exoesqueletos de crustáceos, por exemplo, são resíduos das indústrias de frutos do mar, e com isso possuem baixíssimo valor agregado, além de serem encontrados em abundância (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012).

A quitosana pode ser obtida através de dois processos: o convencional e o fermentativo. O processo convencional consiste em utilizar os exoesqueletos de crustáceos e insetos para isolar a quitina através de tratamentos químicos, e converter a quitina em quitosana através de uma desacetilação alcalina (DOTTO et al., 2013; KURITA; SANNAN; IWAKURA, 1977; WESKA et al., 2007). O processo fermentativo consiste na utilização de fungos para a produção da quitosana. Que após a fermentação, a biomassa fúngica contendo complexos de glucana com

quitina ou quitosana é separada do meio por filtração, secada, e a quitosana é separada e etapas sequenciais são realizadas para extrair a quitosana (DHILLON et al., 2013; MUZZARELLI et al., 2012).

Para aumentar a capacidade de adsorção da quitosana diversas metodologias vêm sendo estudadas, como a produção de nanofibras, nanocápsulas, nanopartículas e utilização de ultrassom para modificação da área superficial por exemplo, porém são métodos com metodologias de síntese complexas que, por muitas, não possuem bom custo benefício, além de que a quitosana não apresenta boa estabilidade térmica.

### **2.7.1. Geopolímeros**

Geopolímeros vem ganhando destaque nos últimos anos como adsorventes de poluentes em solução aquosa por serem uma alternativa aos adsorventes usuais, uma vez que são formados a partir de materiais baratos, e com grande disponibilidade. Os geopolímeros são polímeros inorgânicos formados a partir de reações de polimerização de aluminossilicatos naturais (caulim, metacaulim), ou resíduos industriais como cinzas, com agentes de ativação, que podem ser bases fortes como NaOH e KOH (BAGCI; KUTYLA; WALTRAUD, 2017; KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Os geopolímeros foram inicialmente produzidos como materiais suplementares a serem utilizados no cimento Portland, pois conferiam ao cimento uma melhora em suas propriedades mecânicas e durabilidade, uma vez que os geopolímeros apresentam elevada resistência a ataques ácidos, são resistentes aos ciclos de gelo/degelo e também são resistentes ao fogo possuindo propriedades refratárias (ATIS et al., 2015; KOMNITSAS, 2011).

Qualquer material que possua em sua composição aluminossilicatos pode ser utilizado como precursor dos geopolímeros. Argilas naturais como o caulim, ou resíduos industriais como cinzas volantes e escórias de alto forno podem ser empregados como matérias primas. Para que as reações de geopolimerização ocorram, faz-se necessário a utilização de um agente alcalino, como o KOH ou NaOH, que são incorporados ao meio reacional para realizarem a dissolução das fontes de alumínio e silício. Uma vez que o sistema é posto sob aquecimento, reações de condensação formam uma fase inicial de aluminossilicatos onde o cátion do agente alcalino atua como compensador de carga na estrutura do geopolímero (BARBOSA, 2017). As grandes quantidades do íon OH<sup>-</sup> no meio reacional são responsáveis pela dissolução da rede tridimensional amorfa comumente encontrada nos materiais de partida (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

O metacaulim, a matéria prima mais comum para a síntese de geopolímero, tem sua origem no caulim, o mineral mais abundante da face da terra. O caulim é convertido em metacaulim por um processo térmico, onde em temperaturas específicas, ocorre a desidroxilação do caulim, ou seja, a perda de hidroxilas, liberando uma molécula de água. Temperaturas na faixa de 750 a 800°C por um período de seis horas são indicadas, uma vez que a calcinação abaixo de 600 °C a água não é totalmente removida, enquanto que temperaturas maiores que 900 °C ocorrem a formação de estruturas cristalinas. O metacaulim é mais reativo que seu antecessor, e tem uma maior atividade pozolânica (DAVIDOVITS; DAVIDOVICS, 1991).

Davidovits sugeriu o termo polissialato para a designação química de geopolímeros. Sialato é uma abreviação de sílico-oxo-aluminato. A rede de sialato contém tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> ligados alternadamente compartilhando átomos de oxigênio, onde íons positivos estão presentes na rede para balancear a carga negativa do átomo de alumínio que apresenta quatro ligações. A forma empírica dos polissialatos é  $Mn[-(Si-O_2)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$ , onde M é um cátion de metal, n é o grau de polimerização, w representa o grau de hidratação do polímero e z está associado com a razão Si/Al, podendo ser 1, 2 ou 3 (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS; DAVIDOVICS, 1991).

Apesar de possuírem a mesma constituição que zeólitas, os geopolímeros são estruturas amorfas ou semicristalinas, característica essa que confere a estes, maior velocidade nas reações quando comparados às estruturas cristalinas. Zeólitas também apresentam uma relação maior Si/Al, necessitam em sua síntese uma maior quantidade de água presente no meio reacional, além de que as reações de síntese levam mais tempo que a dos geopolímeros (CASCAES, 2016; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005).

Em geral, geopolímeros apresentam baixa área superficial o que dificultam seu uso como adsorventes de corantes. KHAN et al., (2015) sintetizaram um geopolímero a partir do metacaulim e conseguiram capacidades de adsorção de 2,84 e 3,01 mg g<sup>-1</sup> para os corantes azul de metileno e violeta cristal respectivamente. A fim de se aumentar as propriedades estruturais, como área superficial e volume de poro, e conseqüentemente aumentar a capacidade de adsorção de corantes utilizando geopolímeros como adsorvente, BARBOSA et al., 2018 sintetizaram um geopolímero utilizando óleo de soja como agente formador de mesoporosidade, e conseguiram máxima capacidade de adsorção de 276,9 mg g<sup>-1</sup> do corante violeta de metila 10B. LIU et al., 2016 sintetizaram um geopolímero a partir de cinzas volantes, utilizando ácido oleico e peróxido de hidrogênio e obtiveram capacidade de adsorção de 50,7 mg g<sup>-1</sup> de azul de metileno.

### **2.7.2. Adsorventes magnéticos**

Em todos os processos adsorptivos, sejam eles em sistemas batelada ou contínuos, a última etapa consiste na separação do adsorvente do meio líquido. Geralmente os adsorventes são separados da fase fluída por filtração e/ou centrifugação (BASHEER, 2018). Adsorventes com propriedades magnéticas tem sua separação facilitada do meio líquido mediante a aplicação de um ímã, pois possuem em sua estrutura partículas sensíveis a variação de um campo magnético. Partículas de magnetita e ferro zero valente, podem ser empregadas para conferirem propriedades magnéticas aos adsorventes (LI et al., 2018; RAMOS GUIVAR et al., 2018).

As características estruturais de um adsorvente magnético devem ser as mesmas que garantem a aplicabilidade de qualquer adsorvente. Uma elevada área superficial, diâmetro e volume de poros adequados, possibilidade de reutilização, estabilidade química e mecânica além de uma boa relação custo/benefício caracterizam um bom adsorvente (VAKILI et al., 2014). Estudos envolvendo adsorventes magnéticos são recentes, e até o presente momento não é relatado na literatura geopolímeros com propriedades magnéticas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões obtidos nesse estudo serão apresentados na forma de artigo. O artigo intitulado “Preparation of a novel magnetic geopolymer/zero-valent iron composite with remarkable adsorption performance towards aqueous *Acid Red 97*” foi enviado à revista *Chemical Engineering Communication* (ISSN: 0098-6445) com fator de impacto 1.282, classificada com Qualis A1 na área de Engenharias II e já foi revisado e publicado online dia 02 de julho de 2019 sob DOI: 10.1080/00986445.2019.1635467.

## 3.1. ARTIGO

**Preparation of a novel magnetic geopolymer/zero-valent iron composite with remarkable adsorption performance towards aqueous *Acid Red 97***

Matias Schadeck Netto, Diovani Leindcker Rossatto, Sérgio Luiz Jahn, Evandro Stoffels

Mallmann, Guilherme Luiz Dotto\*, Edson Luiz Foletto

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

\*E-mail: [guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br)



**Abstract**

A magnetic geopolymer was prepared from the silica and metakaolin under presence of zero-valent iron (ZVI). The magnetic geopolymer was characterized by Fourier–Transform Infrared spectroscopy, X–ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometer. The geopolymer was employed as adsorbent of *Acid Red 97* dye. The results showed that the magnetic geopolymer have mesoporous structure and sufficient magnetization to be removed by a magnetic field from aqueous solution. Both the pseudo–first and pseudo–second order models satisfactorily described the adsorption kinetics, and the isotherms were properly adjusted by the Henry's model. High adsorptive capacity of dye (1,814 mg g<sup>-1</sup>) was obtained, and the geopolymer can be used for five times with the same initial adsorption capacity. An efficient adsorbent was developed from low cost materials. This adsorbent presented extremely high adsorption capacity and can be easily separated from the treated liquid effluent.

**Keywords:** geopolymer, zero–valent iron, composite, magnetic, adsorbent, dye

## 1. Introduction

It is believed that between  $7 \times 10^5$  and  $1 \times 10^6$  tons of dye are produced annually worldwide, from which up to 15% can enter the environment through irregular dispose of industrial effluents (Gupta and Suhas, 2009). A higher dye concentration than one  $\text{mg L}^{-1}$  is enough to turn water unfit for consumption, since it can cause kidney, reproductive system, and liver dysfunctions (Salleh et al., 2011). Besides, dye hampers sunlight penetration into receptor bodies, decreasing the water reoxygenation rate, thus harming aquatic biota (Dotto et al., 2011). *Acid Red 97* is an azo dye, largely used in the textile and tannery industries. It is a refractory compound (Kayan et al., 2010), that can cause severe ocular irritation, is carcinogenic and, if heated, releases nitrogen oxide toxic gases (Wang et al., 2016). There are several methodologies to remove dyes from liquid effluents, among which one can mention membrane separation (Sen et al., 2016), ultrafiltration (Alventosa–deLara et al., 2012), oxidation (Verma and Samanta, 2018), ozonization (Turhan and Turgut, 2009), and electrochemical treatment (Awad and Galwa, 2005). However, the adsorption process has a prominence compared to others dye removal techniques, because it is simple use, has low cost and high efficiency (Alouani et al., 2018).

Geopolymers can be used as an alternative to usual adsorbents, once they can be obtained from cheaper and more available materials. They are inorganic polymers formed from the natural aluminosilicates (kaolin, diatomite) polymerization reactions, or by using the industrial residues as ashes, using activation agents such as strong alkalis (NaOH and KOH) (Khale and Chaudhary, 2007). In general, geopolymers have a low adsorption efficiency due to their low pore volume and specific surface area. Alouani et al. (2018) synthesized a geopolymer from volant ashes and obtained an adsorption efficiency of  $37 \text{ mg g}^{-1}$  for the methylene blue. Khan et al. (2015) synthesized a geopolymer from metakaolin using phosphoric acid as a

chemical activation agent and found adsorption capacity of  $2.84 \text{ mg g}^{-1}$  for the methylene blue. In order to increase the porosity and its adsorption efficiency, some techniques have been used for the geopolymer preparation, such as gel-casting using hydrogen peroxide (Bai et al., 2017), freeze-casting in a water-based sol-gel system (Papa et al., 2015), or by the adding the structure-directing agents during the synthesis (Barbosa et al., 2018).

Magnetic adsorbents allow their separation from the liquid medium through the application of a magnet, because they have particles in their structures that are sensitive to magnetic fields (Li et al., 2018; Ramos Guivar et al., 2018). Asfaram et al. (2016) prepared activated charcoal loaded with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for the dyes adsorption such as malachite green and methylene blue. Mahmoodi (2013) synthesized nanoparticles of amine-functionalized magnetic ferrite as adsorbent for Acid Red 14, Acid Blue 25 and Direct Red 31. However, magnetic geopolymer employed as adsorbent for dye removal from aqueous solutions has not been reported yet.

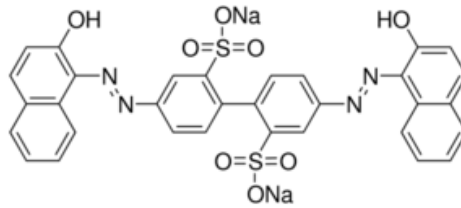
Magnetic geopolymers when applied as an adsorbent in the treatment of liquid effluents can reduce the operation costs, since steps such as filtration or centrifugation are eliminated. In this work, an environmentally friendly, low cost and high efficient magnetic geopolymer was developed using silica, metakaolin, and zero-valent iron as magnetic agent. Soy oil and hydrogen peroxide were used in order to obtain a material with mesoporous structure. The magnetic geopolymer was tested as adsorbent for the AR97 removal from liquid solution.

## **2. Materials and Methods**

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

For the synthesis of magnetic geopolymer were used kaolin obtained from Inducal industry (Caçapava do Sul, Brazil) and soybean oil purchased from a local market. Sodium

hydroxide, zero-valent iron (ZVI) and hydrogen peroxide were supplied by Sigma–Aldrich, and silica biogenic, supplied by Pilecco Ltda. (Brazil). Deionized water was employed for the preparation of the solutions. *Acid Red 97* dye (AR97) (molar mass = 698.63 g mol<sup>-1</sup>,  $\lambda_{\text{max}}$  = 498 nm) with purity of 99% was obtained from Sigma–Aldrich. The structural formula of *Acid Red 97* is displayed in Figure 1.



**Figure 1.** Structural formula of *Acid Red 97* dye.

## 2.2. Preparation of magnetic geopolymer

Initially, soybean oil, sodium hydroxide and water were mixed into a glass recipient for one hour under magnetic stirring at 50 °C for the saponification of soybean oil. Then, 4.76 g of silica and 7.12 g of metakaolin (previously obtained from the thermal treatment of raw kaolin at 800 °C for 2 h) were added to mixture under mechanical stirring for 15 min. Subsequently, zero-valent iron amount corresponding to 10 %wt. of the theoretical yield of produced geopolymer was added to mixture under stirring for 15 min. Finally, a hydrogen peroxide (30% v/v) amount was added in order to obtain a molar composition of 1 SiO<sub>2</sub>: 0.22 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.75 NaOH: 0.37 Na<sub>2</sub>O: 3.8 H<sub>2</sub>O: 0.53 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The final blend was placed into a Teflon–lined stainless–steel autoclave and treated at 60 °C for 24 h. At the end, the solids were comminuted, washed with hot water to remove residual soap and sodium hydroxide and, posteriorly dried in an oven at 110 °C for 4 h.

### 2.3. Characterization techniques

The magnetic geopolymer was characterized according to its crystallinity by X-ray diffraction (XRD) (Rigaku diffractometer, Miniflex 300), under the conditions of radiation analysis Cu- $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) and power source with 10 mA and 30 kV, with step size of  $0.03^\circ$  and a count time of 0.5 seconds per step. The presence of functional groups was characterized by Fourier-Transform Infrared spectroscopy, using a Shimadzu spectrophotometer (IR Prestige 21 model). The specific surface area of geopolymer was measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, with  $P/P_0$  ratio between 0.06 and 0.3, and the pore volume was estimated from the volume of nitrogen adsorbed at  $P/P_0$  of 0.98, based on the BJH method (Brunauer et al., 1938). Both analyzes were done in the Micrometrics brand, model ASAP 2020, at a temperature of  $-195.85^\circ\text{C}$ . The vibrating sample magnetometer was used to determine the magnetic character of the geopolymer in a magnetic field of  $\pm 6 \text{ kOe}$ . Scanning electron microscopy was performed to observe the morphology of the material on a Sigma 300 VP microscope, with field emission filament equipped with Gemini column.

### 2.4. Adsorption assays

The adsorption tests were carried out in batch mode using a Dubnoff thermostated bath-type agitator (SL-157 model). A dye stock solution of  $1,000 \text{ mg L}^{-1}$  was prepared with deionized water, which was posteriorly diluted to desired concentrations. For all adsorption tests, 50 mL were used under magnetic agitation of 150 rpm.

*Experimental design tests:* To determine the best conditions of adsorbent dosage and pH in order to obtain a maximum dye removal and higher adsorption capacity of the geopolymer, assays were carried out varying the pH from 2.18 to 7.82 and adsorbent dosage from  $0.295$  to  $1.705 \text{ g L}^{-1}$ . For these tests, a temperature of 298 K, initial concentration of dye of  $100 \text{ mg L}^{-1}$  and contact time of 120 min were employed.

*Adsorption kinetic experiments:* From the best conditions defined, the study of *adsorption kinetics* was performed using initial dye concentrations of 50, 75 100, 150 and 200 mg L<sup>-1</sup> at 298 K. The times used in adsorption kinetics were 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 and 210 min.

*Adsorption isotherm experiments:* The adsorption isotherms were made by varying the temperature of the experiment from 298 to 318 K. The experiments were conducted for 3 h and the initial dye concentrations used in the adsorption isotherms were 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 700 and 900 mg L<sup>-1</sup>.

After each adsorption assay, aliquots were removed, and the remaining dye concentration in the liquid phase was analyzed using a spectrophotometer Biospectro SP-22 (Brazil). A spectrophotometric scanning was firstly performed to determine the wavelength of maximum absorbance (498 nm) of AR97. Subsequently it was constructed a standard calibration curve of absorbance *versus* dye concentration.

The adsorption capacity ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>) at time  $t$  was determined according the Eq. 1. The dye removal ( $R$ , %) was determined by Eq. 2 and the adsorption capacity at equilibrium ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) was obtained by Eq. 3:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (3)$$

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

An experiment was conducted to verify the decolorization of the liquid medium using only zero valent iron. In this experiment, contact time of 3 h, agitation of 150 rpm, pH of 3, and ZVI dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  were used. No removal of *Acid Red 97* was verified by the use of the ZVI. Consequently, all the removal can be attributed to the synthesized geopolymer.

### 2.5. Response Surface Methodology

A  $2^2$  rotational central composite design containing three replicates on the central point and four axial points was used to determine the best pH and adsorbent dosage conditions for the maximum removal ( $R$ , %) and maximum adsorption capacity ( $q_e$ ) of AR 97 on the magnetic geopolymer. The pH was varied from 2.18 to 7.82 and adsorbent dosage from 0.295 to  $1.705 \text{ g L}^{-1}$ . The variance and prediction of the model were determined by the coefficient of determination ( $R^2$ ) and Fischer test, respectively (Myers and Montgomery, 2002). Statistic 7.0 software (Statsoft, USA) was used to analyze the results. Factors, levels and responses of the CCRD are presented in Table 1.

### 2.6. Kinetics, isotherms and thermodynamic study

The kinetic adsorption data of AR 97 were adjusted in two kinetic models, pseudo-first (PFO) (Eq. 4) (Lagergren, 1898) and the pseudo-second order (PSO) (Eq. 5) (Ho and McKay, 1998):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\left( \left( \frac{t}{q_1} \right) + \left( \frac{1}{k_2 q_2^2} \right) \right)} \quad (5)$$

where,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) represents the rate constants of the pseudo-first and pseudo-second order models, respectively;  $q_1$  and  $q_2$  represents the theoretical adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

The Henry's model (Eq. 6) (Sander, 2015) was employed to adjust the equilibrium data, and it affirm that the adsorption is directly proportional to the solute concentration on the aqueous medium, that the adsorbed phase behaves ideally and that the adsorption occurs in monolayer.

$$q_e = K_H C_e \quad (6)$$

Where,  $K_H$  is the Henry constant ( $\text{L g}^{-1}$ ).

The standard values of Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), entropy ( $\Delta S^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) and enthalpy ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) were calculated by the Eqs. 7 and 8 (Tran et al., 2017):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K^o) \quad (7)$$

$$\ln(K^o) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

where,  $K^o$  is the thermodynamic (dimensionless) equilibrium constant,  $R$  is the Universal gas constant ( $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) and  $T$  is the temperature ( $K$ ).  $K^o$  was estimated from the Henry constant ( $K_H$ ), molecular mass of AR 97 and activity coefficients of AR 97 in solution, according to Lima et al. (2019).



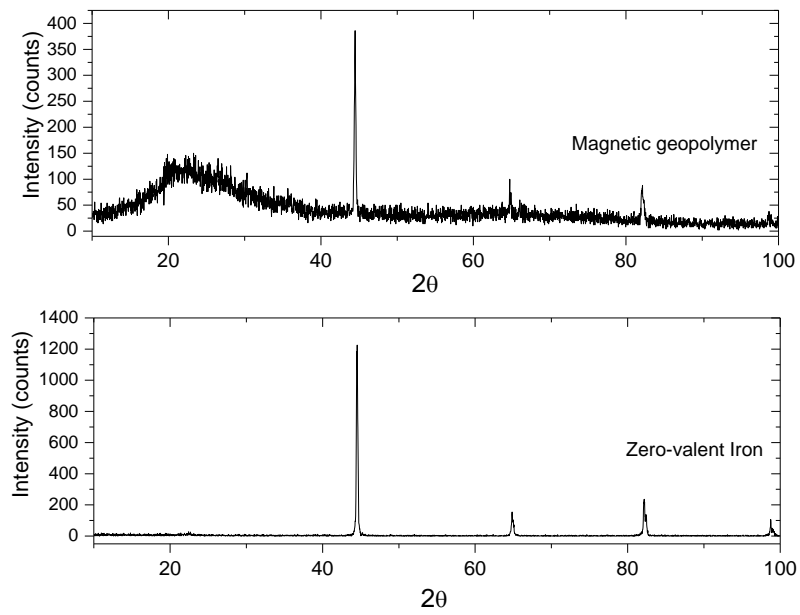
### *2.7. Regeneration and reuse*

The geopolymer regeneration was performed by 10 adsorption–regeneration cycles. The regeneration process of the magnetic geopolymer consisted of recovering the material used in the adsorption experiments by filtration and calcining the solid at 500 °C for 2 h in an inert atmosphere of nitrogen, in order not to oxidize the zero valent iron. Then, the recovered geopolymer was used as adsorbent in batch adsorption experiments, in the following conditions: contact time of 3 h, agitation of 150 rpm, temperature of 45 °C, pH of 3, adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup> and initial concentration of red acid 97 of 900 mg L<sup>-1</sup>.

## **3. Results and discussion**

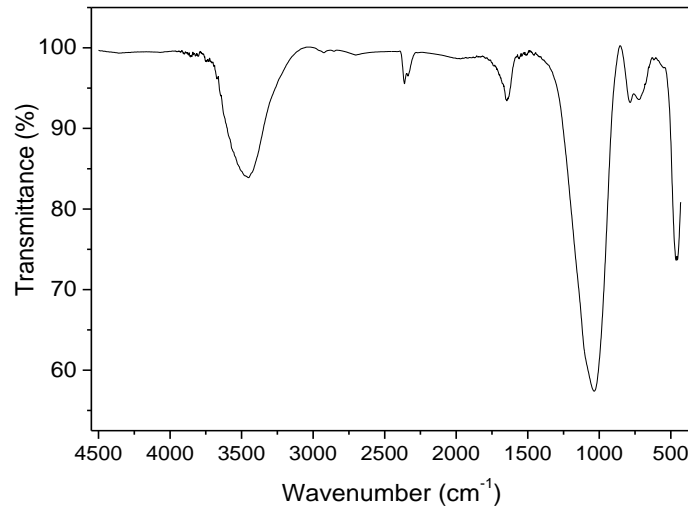
### *3.1. Characterization of magnetic geopolymer*

Figure 2 shows the results concerning the X–ray diffraction analysis for magnetic geopolymer and zero–valent iron. The geopolymer presented an amorphous structure (Wan et al., 2017), with reflections in the range from 20° to 35° (Villaquirán-Caicedo and Gutiérrez, 2018). The peaks at 44°, 64° and 82° are characteristics of the metallic iron, proving that iron is present on the formed composite.



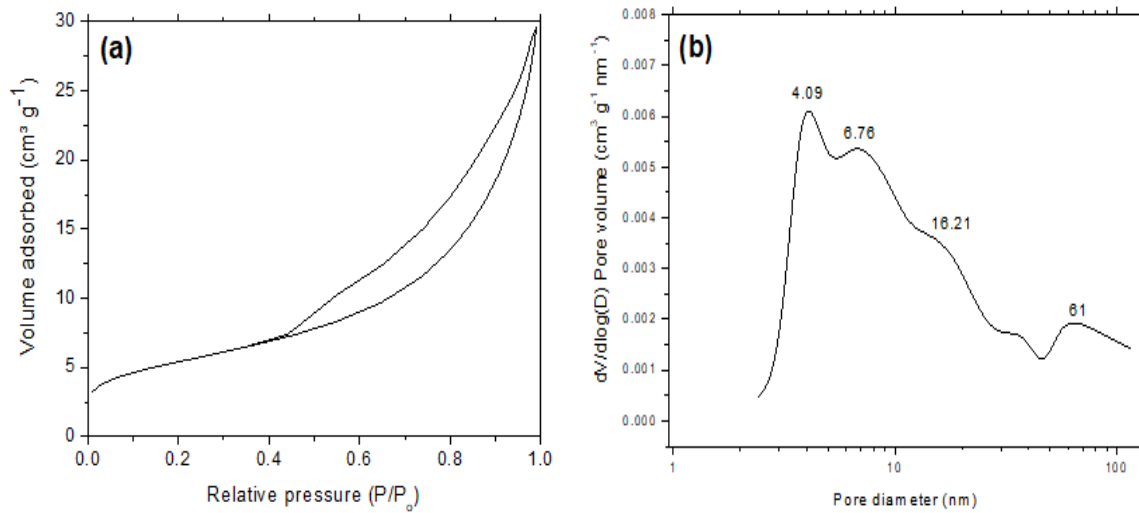
**Figure 2.** XRD patterns of magnetic geopolymer and zero-valent iron.

FTIR spectrum of composite is shown in Figure 3. Bands at  $3400\text{ cm}^{-1}$  and  $1640\text{ cm}^{-1}$  can be associated to the stretching and flexion, respectively, corresponding to O–H bonds from water molecules (Król et al., 2016). The band at  $1035\text{ cm}^{-1}$  indicates that the geopolymerization occurred, because it is associated to the asymmetric stretching vibration band of T–O–T (T = Si or Al) (Lynch et al., 2018). Band around  $700\text{ cm}^{-1}$  is attributed to asymmetric and symmetric vibrations of Si–O–T (T = Si or Al), indicating the formation of geopolymer (Lynch et al., 2018). Band at  $460\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the flexion vibration of Al–O/Si–O bonds (Barbosa et al. 2000).



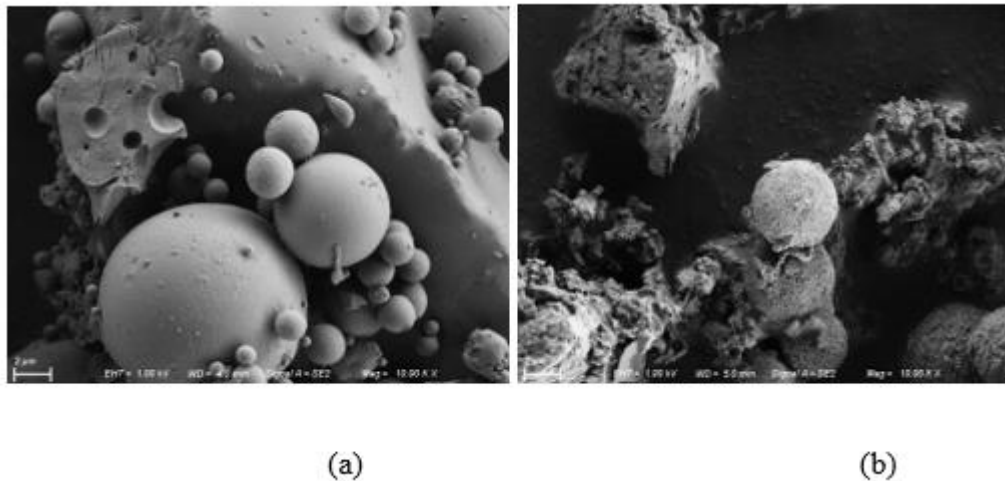
**Figure 3.** FT-IR vibrational spectra of magnetic geopolymer.

Adsorption/desorption isotherms of  $N_2$  and pore-size distribution of magnetic geopolymer are displayed in Figure 4(a) and Figure 4(b), respectively. Figure 4(a) presents a type IV isotherm according to IUPAC (Kumar et al., 2015), where the  $N_2$  adsorption occurs through multilayered adsorption, followed by capillary condensation. Hysteresis loop in P/Po range of 0.7 to 0.9 corresponds the presence of mesopores (Sangwichien et al., 2002) and, since adsorption was not limited to elevated values of P/Po. The hysteresis loop can be classified as H3, in which the particles may be aggregated in plate-like format or slit-shaped group of pores. At high values of P/Po, the asymptotic profile is characteristic of mesoporous particles (Irfan Khan et al., 2015). Figure 4(b) shows that the pore-size distribution is predominantly located on the mesoporous region ( $2 \text{ nm} \leq \text{pore size} \leq 50 \text{ nm}$ ). In addition, the presence of some macropores can be observed above 50 nm (Thommes, 2010). The surface area value of magnetic geopolymer found by BET method was  $42.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The average pore size and pore volume were 4.88 nm and  $0.0523 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectively.



**Figure 4.** (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution of magnetic geopolymer

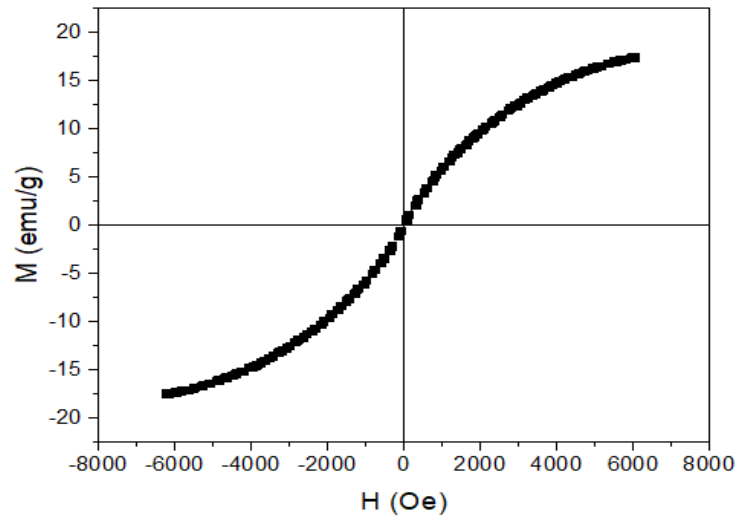
Figure 5 shows the SEM images of ZVI particles and ZVI/geopolymer composite. From Figure 5(a), ZVI particles with spherical shape and different sizes are observed. In Figure 5(b), ZVI spherical particles covered with geopolymer can be observed.



**Figure 5.** (a) SEM of the zero-valent iron particles and (b) SEM of the magnetic geopolymer.

The vibrating sample magnetometer was used to prove the magnetic aspect of composite. The magnetic hysteresis loop is displayed in Figure 6, showing that the composite possesses a superparamagnetic behavior, where both coercivity and the remaining magnetizing

were practically zero (Medpelli et al., 2014). Superparamagnetic particles show magnetization only on the presence of a magnetic field, and generally these particles present superparamagnetism under 20 nm of diameter (Xie et al., 2012). This behavior was expected to happen, since the metallic iron particles used to provide the magnetic aspect of the composite have 7.59 nm of diameter. As shown in Figure 6, also it can be noted that with the field used, the sample was not saturated. Fields of 6.32 kOe produced magnetizing of  $17.37 \text{ emu g}^{-1}$ , which is enough to remove the composite by a magnetic field (Li et al., 2017).



**Figure 6.** Magnetization curve of the geopolymer magnetic.

### 3.2. Statistical optimization of Acid Red 97 adsorption

The adsorption of *Acid Red 97* by the magnetic geopolymer was optimized as a function of adsorbent dosage and pH. For this purpose, a central composite rotational design  $2^2$  (CCRD) was performed. The screening matrix containing the real and codified values as well as their respective responses is shown in Table 1.

**Table 1.** DCCR levels, factors and results for the AR97 adsorption on the magnetic geopolymer

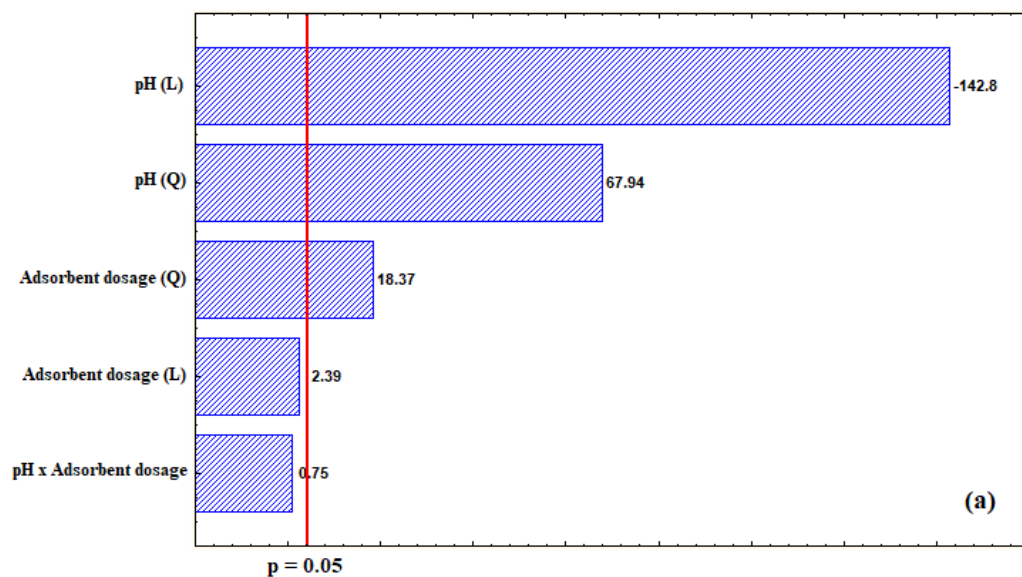
Run	pH	Adsorbent dosage (g L <sup>-1</sup> )	R (%)*	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )*
1	5 (1)	1.5 (1)	4.42 ± 0.12	2.99 ± 0.12
2	5 (1)	0.5 (-1)	2.98 ± 0.01	6.04 ± 0.33
3	3 (-1)	1.5 (1)	96.84 ± 1.53	65.45 ± 1.13
4	3 (-1)	0.5 (-1)	96.58 ± 1.88	195.83 ± 2.45
5	7.82 (1.41)	1 (0)	5.45 ± 0.27	5.52 ± 0.04
6	2.18 (-1.41)	1 (0)	98.02 ± 1.59	99.38 ± 1.67
7	5 (0)	1.41	20.34 ± 1.43	12.10 ± 0.17
8	5 (0)	-1.41	17.77 ± 1.96	61.09 ± 2.34
9	5 (0)	1 (0)	14.18 ± 0.18	14.38 ± 0.21
10	5 (0)	1 (0)	15.21 ± 0.15	15.42 ± 0.19
11	5 (0)	1 (0)	13.66 ± 0.14	13.85 ± 0.18

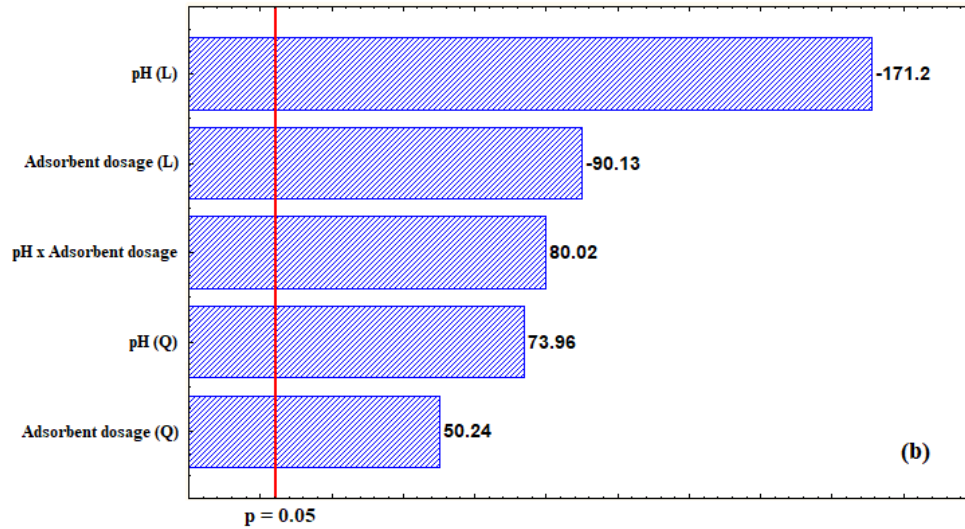
\*mean ± standard error for n=2

From the analysis of Table 1, which shows the eleven different experiments used in the experimental design, it is noticed that at lower pH values, a considerable increase occurs in both, adsorption capacity and dye removal percentage, especially at pH of 5 to 3. However, when pH was reduced to 2.18, it can be seen that there was not a significant variation in the responses. The adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup> was presented as the best dosage for the maximum adsorption capacity of the *Acid Red 97* dye. Experiments 9, 10 and 11, which are the central points in the planning, present similar values, guaranteeing the reproducibility of experimental design.

Pareto charts were used to verify if the independent variables (linear and quadratic) and its interaction were significant on the responses. The Pareto charts for the responses *R* and *q<sub>e</sub>* are depicted in Figures 7(a) and (b), respectively. In the graph, positive values show that the independent variables are directly proportional to the response, and negative values indicate that the independent variables are inversely proportional to the dependent variables. The red line ( $p = 0.05$ ) indicates the significance. When the independent variables are significant, their

respective columns exceed the red line. Regarding the response removal percentage ( $R$ ) (Figure 7(a)), it was found that the linear and quadratic effects of the pH were significant, as well as, the quadratic effect of adsorbent dosage ( $p < 0.05$ ). The negative sign of the pH linear effect shows that the removal efficiency increased with the decreasing pH. The positive sign of the quadratic effects reveals that there is a minimum point of removal percentage. For  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Figure 7(b)) all variables were significant ( $p < 0.05$ ). Both linear effects were negative demonstrating that pH and adsorbent dosage have affected this response in an inversely proportional way. The quadratic effects were positive, also indicating a minimum point for  $q_e$ . Considering only the effects that were significant, it is possible to obtain the equations related to each response, for removal ( $R$ ) (Eq. 9) and capacity ( $q_e$ ) (Eq. 10), as a function of independent variables.





**Figure 7.** Pareto charts for the responses  $R$  (a) and  $q_e$  (b) for the *Acid Red 97* adsorption onto magnetic geopolymer.

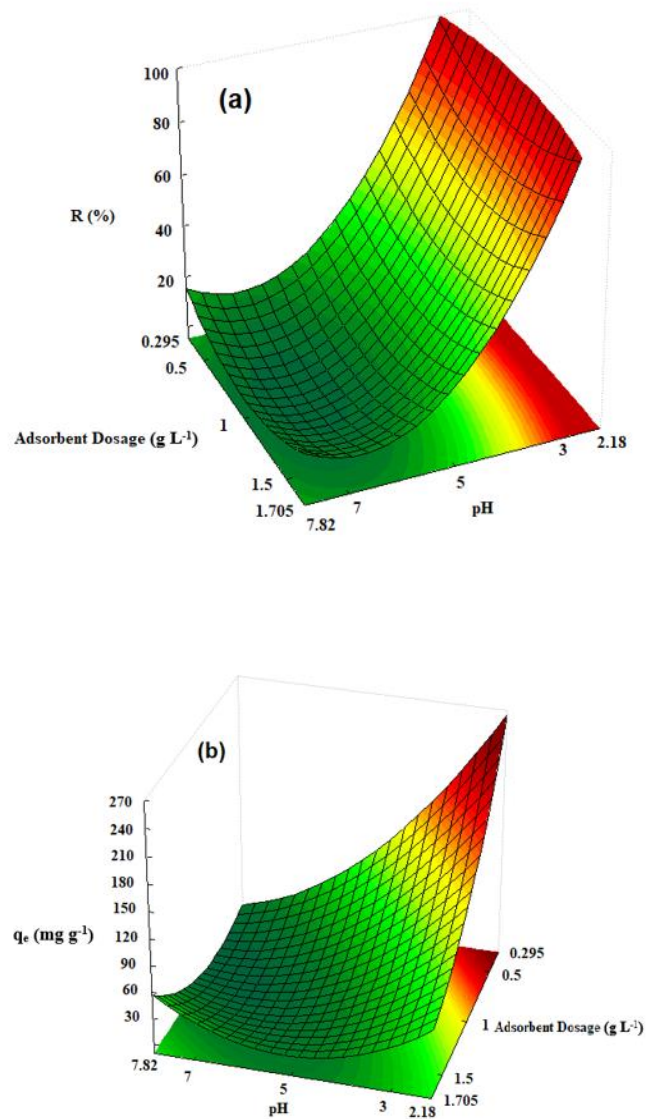
$$R = 14.3 - 39.7X_1 + 22.5X_1^2 + 6.1X_2^2 \quad (9)$$

$$q_e = 14.4 - 48.2X_1 + 24.9X_1^2 - 25.4X_2 + 16.9X_2^2 + 31.8X_1X_2 \quad (10)$$

Where,  $X_1$  is the coded pH effect and  $X_2$  is the coded adsorbent dosage effect.

The values of determination coefficients ( $R^2$ ) for Eqs. 9 and 10 were 0.95 and 0.91, respectively, and express a satisfactory adjustment of experimental data to the model. For the model's prediction, the Fischer's test was performed. The  $F$  value calculated for Eq. 9 was 44.53 and for Eq. 10 the  $F$  value calculated was 9.56. The standard  $F$  values for Eqs. 9 and 10 were, respectively, 5.05 and 4.34. The calculated  $F$  values were higher than the standard  $F$  values and then, both equations were predictive. So, it was possible to generate response surfaces for the results of adsorption capacity ( $q_e$ ) and dye removal ( $R$ ).





**Figure 8.** Response surfaces for the (a) removal percentage and (b) adsorption capacity.

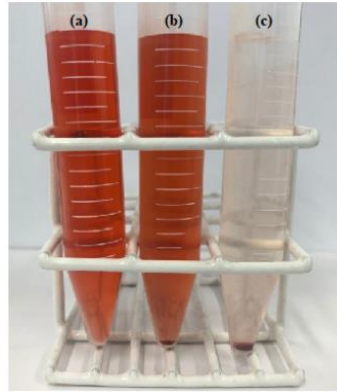
The response surfaces for dye removal ( $R$ ) and adsorption capacity ( $q_e$ ) are depicted in Figures 8(a) and 8(b), respectively. Regarding to the adsorbent dosage effect, it was found that this variable presented little or no significant influence in the removal percentage. Figure 8(a) shows the best condition for maximum dye removal was in the lower pH studied. Through the response surface, it can be noted that for both adsorbent dosages of  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  and  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , more than 95% of dye removal was obtained at lower pH values. In brief, the removal percentage was independent of adsorbent dosage and was favored at lower pH values. At lower pH values, there is a large amount of  $\text{H}^+$  ions in liquid solution, which tends to protonate the

magnetic geopolymer becoming its surface positively charged. In parallel, AR 97, an anionic dye contains sulfonic groups (Figure 1), which are dissociated as  $\text{SO}_3^-$ . So, adsorption was facilitated by the opposite charges of the adsorbent and adsorbate. This trend is characteristic of anionic dyes (Salleh et al., 2011).

From Figure 8(b), it can be noted that smaller adsorbent dosages led to higher capacities, which can be explained mathematically through the Eq. 1. At high dosages, the adsorption sites tend to aggregate, which decreases the adsorbent capacity. Similar behavior has been reported by Ghorbani and Kamari (Ghorbani and Kamari, 2017) using Fe-grafting sugar beet bagasse as adsorbent of of methyl orange. The pH effect was the same for the results of removal percentage, where lower values of pH led to a higher adsorptive capacity.

Considering the responses ( $R$  and  $q_e$ ) and the technical and statistical aspects, the optimal conditions for AR 97 adsorption on the magnetic geopolymer were adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  and pH 3. Under these conditions, the adsorption capacity was  $195.8 \text{ mg g}^{-1}$ , and the removal percentage was 96.6%. The studies of adsorption kinetics and isotherms were performed in these conditions.

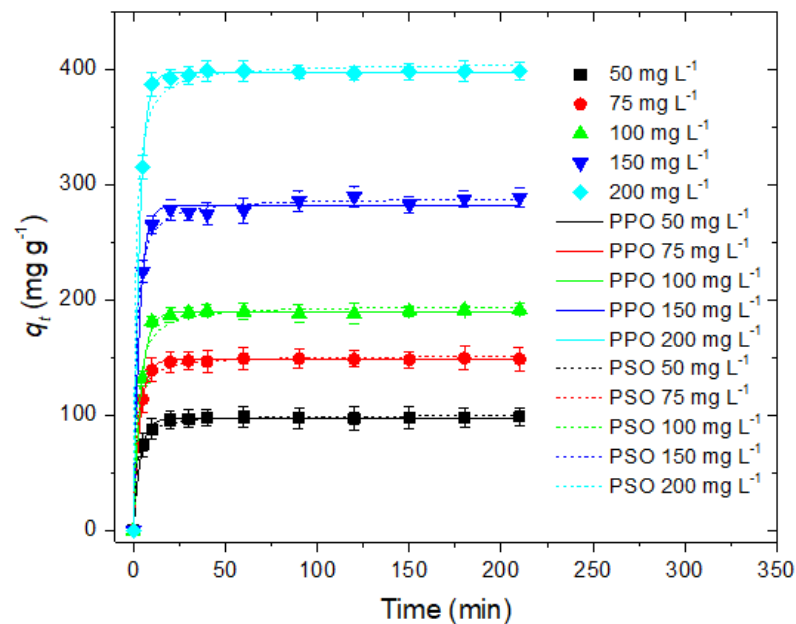
An experiment was conducted to compare the adsorption/decolorization performance of the magnetic geopolymer and zero-valent iron aiming to justify the preparation of the new material. In this experiment, a contact time of 3 h was used, agitation of 150 rpm, pH of 3 and adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ . Figure 9 shows the initial solution with concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$  of *Acid Red 97* (a), the same solution after the application of only zero-valent iron (b), and the solution treated with the magnetic geopolymer (c). It was possible to observe that there was no significant discoloration using only zero-valent iron (b). On the contrary, in the experiment using the magnetic geopolymer (c), it was possible to verify the efficiency of the material in the adsorption process.



**Figure 9.** (a) Initial dye solution with  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , (b) solution treated with zero-valent iron and (c) solution treated with the magnetic geopolymer.

### 3.3. Adsorption kinetics

The adsorption kinetics were performed from the optimum conditions obtained in CCRD, which were at pH of 3 and adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ . The kinetic data were adjusted by the pseudo-first and pseudo-second order models, whose results are presented in Figure 10 and Table 2.



**Figure 10.** Adsorption kinetic curves of *Acid Red 97* dye on geopolymer magnetic (adsorbent dosage  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH of 3;  $T = 298 \text{ K}$ ).

**Table 2.** Kinetic parameters for *Acid Red 97* adsorption onto geopolymer magnetic.

Kinetic models	Initial dye concentration (mg L <sup>-1</sup> )				
	50	75	100	150	200
PFO					
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	97.5	148.2	190.1	282.1	397.6
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.27	0.29	0.29	0.31	0.32
$ARE$ (%)	1.01	0.62	1.10	1.71	0.48
$R^2$	0.9984	0.9992	0.9973	0.9953	0.9992
PSO					
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	100.2	151.9	195.7	289.0	405.5
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0064	0.0048	0.0029	0.0027	0.0022
$h_0$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	64.6	110.9	111.9	227.7	361.8
$ARE$ (%)	1.61	1.69	3.13	1.51	1.89
$R^2$	0.9961	0.9951	0.9843	0.9960	0.9931
$q_e$ ( <i>exp</i> ) (mg g <sup>-1</sup> )	98.7	148.9	191.9	288.9	398.3

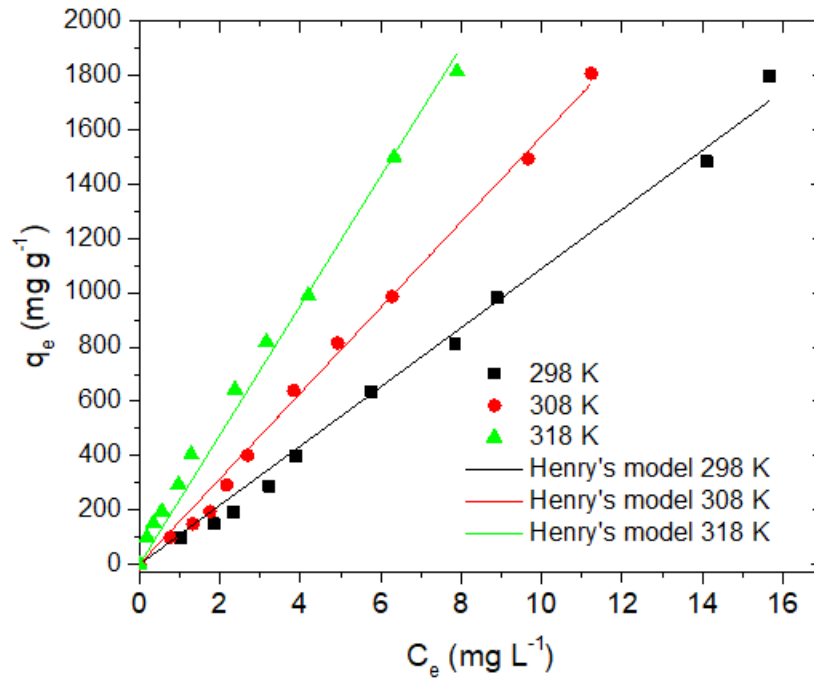
Regarding the equilibrium time, for all concentrations studied, removal results above 94% were obtained in only 20 min of contact time between the dye and the adsorbent. Evidently, the saturation was achieved in short time intervals, as presented in Figure 10. Thus, in addition to the magnetic geopolymer having high adsorption capacity, it removes the contaminant quickly, constituting a remarkable adsorbent for *Acid Red 97* dye.

The high values of determination coefficient ( $R^2 > 0.98$ ) and low values of average relative error ( $ARE < 3.13$  %) indicate that both models satisfactorily describe the adsorption process. The theoretical values of the adsorption capacities of pseudo-first ( $q_1$ ) and pseudo-second ( $q_2$ ) order models very close to the experimental adsorption capacity values, indicating an optimal adjustment of the models. Both  $q_1$  and  $q_2$  increased with the increasing initial dye concentration. This shows that on this concentration range, the adsorbent was not completely saturated. i.e., there are more adsorption sites to be occupied and the material can be effectively used also in higher dye concentrations. The parameter  $h_0$  increased with the dye concentration, which was expected, since it represents the initial adsorption rate and depends of the concentration gradient between the solution and adsorbent surface.

### 3.4. Adsorption isotherms

The equilibrium adsorption isotherms of *Acid Red 97* using the magnetic geopolymer as adsorbent are presented in Figure 11 and the fitting results are shown in Table 3. According to the results, it is possible to notice that the temperature increase from 298 to 318 K promoted an improvement on the adsorption capacity of the magnetic geopolymer. Javadian et al. (2015) also reported such behavior, where the temperature increase from 298 to 318 K led to an increase in the adsorption efficiency of Cd (II) on a geopolymer synthesized from fly ash.

The isotherms were adjusted in the Henry model, since the concentration presented a linear relation to the adsorptive capacity. The high value of determination coefficient ( $R^2 > 0.988$ ) indicates that the fit of the experimental data to the model was adequate. The Henry constant (Table 3) increased with the temperature. This indicates that the affinity between the magnetic geopolymer and AR 97 was higher at higher temperatures. The adsorption capacity increased with the temperature, showing a maximum value of 1,814.3 mg g<sup>-1</sup> at 318 K. Considering the adsorption of AR 97, the magnetic geopolymer had adsorption capacity much higher than other adsorbents reported in the literature such as activated carbon (Gómez et al., 2007), walnut shell (Ghazi Mokri et al., 2015) and double-layered hydroxides (Xue et al., 2014), with adsorptive capacities of 52.08 mg g<sup>-1</sup>, 2.82 mg g<sup>-1</sup> and 299.5 mg g<sup>-1</sup>, respectively.



**Figure 11.** Adsorption curves for *Acid Red 97* adsorption on geopolymer magnetic (adsorbent dosage 0.5 g L<sup>-1</sup>; pH of 3; t = 180 min).

**Table 3.** Isotherm parameters for AR97 adsorption onto geopolymer magnetic at different temperatures

Henry's model	T (K)		
	298	308	318
$K_H$ (L g <sup>-1</sup> )	108.9	157.7	238.4
$R^2$	0.9935	0.994	0.9898
$ARE$ (%)	11.4	13	18.6

For other acid red dyes of the azo class, a comparative study of their adsorbents and their respective adsorption capacity is shown in Table 4. Compared with other adsorbents for dyes of the azo class, the magnetic geopolymer is the one with the highest adsorption capacity, thus constituting an excellent adsorbent for the AR 97 dye.

**Table 4.** Comparison of the maximum adsorption capacity of different Acid red dyes on various adsorbents. Comparison of the maximum adsorption capacity of different Acid red dyes on various adsorbents.

Adsorbent	Dye	pH	T (K)	Adsorption capacity (mg g <sup>-1</sup> )	References
Chitosan/Graphene nanoplates composite	AR 1	4	298	132.94	Zhang et al. (2018)
Nanocomposite based amine polymer modified	AR 18	2	318	99.6	Huo et al. (2018)
Polyaniline nanofibers coating with low-cost biomass	AR G	2	308	212.97	Lyu et al. (2018)
Cationic gemini surfactant-modified flax shives	AR 18	2	318	107.92	Wang et al. (2018)
Citrus limonum peels	AR 87	2	303	0.624	Marck et al. (2018)
Sol-gel TiO <sub>2</sub> decorated on eggshell nanocrystal	AR 57	3	298	222.2	El-Kemary et al. (2018)
Soy meal hull	AR 14	2	293	109.89	Arami et al. (2006)
Single-wall carbon nanotubes	AR 18	3	298	166.67	Shimardi et al. (2013)
Activated Carbon from acrylic fibrous waste	AR 27	2	298	21.68	Salman Naeem et al. (2018)
Chitosan	AR 18	4	298	693.2	Wong et al. (2004)
Chitosan	AR 73	4	298	728.2	Wong et al. (2004)
Acid-activated bentonite	AR 57	2	293	416.3	Özcan and Özcan (2004)
Magnetic geopolymer	AR 97	3	318	1,814.27	This work

### 3.5. Thermodynamic Parameters, mechanism and reaction

The thermodynamic parameters as the standard values of Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), entropy change ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) and enthalpy change ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) were

calculated and are shown in Table 5. According to the negative value of  $\Delta G^0$ , it can be affirmed that the adsorption was spontaneous and favorable. There was a decrease in the value of  $\Delta G^0$  with the increase in temperature, indicating that the adsorption process is more favorable at the temperature of 318 K. The positive value of  $\Delta H^0$  confirms that the adsorption process was endothermic, and the magnitude of the value suggests that the physical adsorption occurred. The value of positive  $\Delta S^0$  shows that there was an increase in the system disorder, i.e., some rearrangements occurred in the liquid-solid interface during the adsorption process.

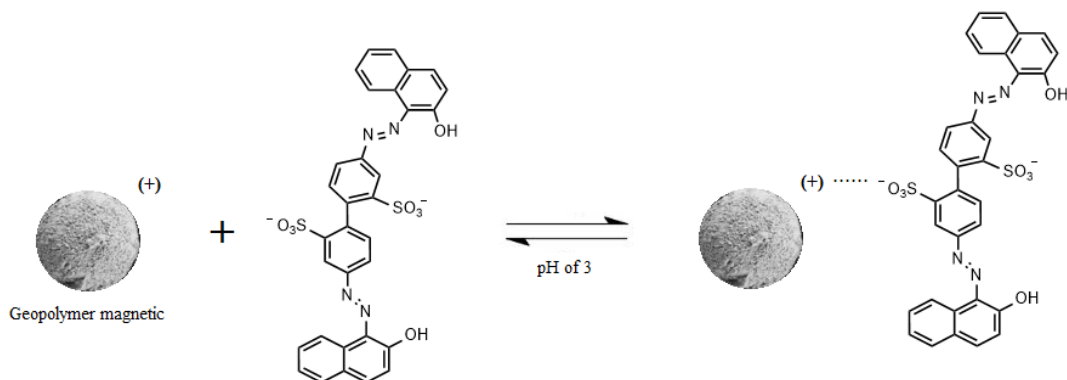
**Table 5.** Thermodynamic parameters for AR 97 adsorption on magnetic geopolymer

$T$ (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
298	-28.74 ± 0.04		
308	-30.65 ± 0.04	30.64 ± 1.55	0.19 ± 0.01
318	-32.73 ± 0.06		

R<sup>2</sup> = 0.999

<sup>a</sup> Mean ± standard error

Based on the pH effect, characteristic of the dye and magnitude of  $\Delta H^0$  an interaction mechanism was proposed. This interaction is presented in Figure 12. At pH of 3, the surface of the magnetic geopolymer is positively charged. In parallel, the AR 97 dye (Figure 1), has two sulfonic groups that are in the form of SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. So, it can be proposed that the adsorption of *Acid Red 97* on the magnetic geopolymer occurred by electrostatic attraction. This is in agreement with the magnitude of  $\Delta H^0$  (Table 5).

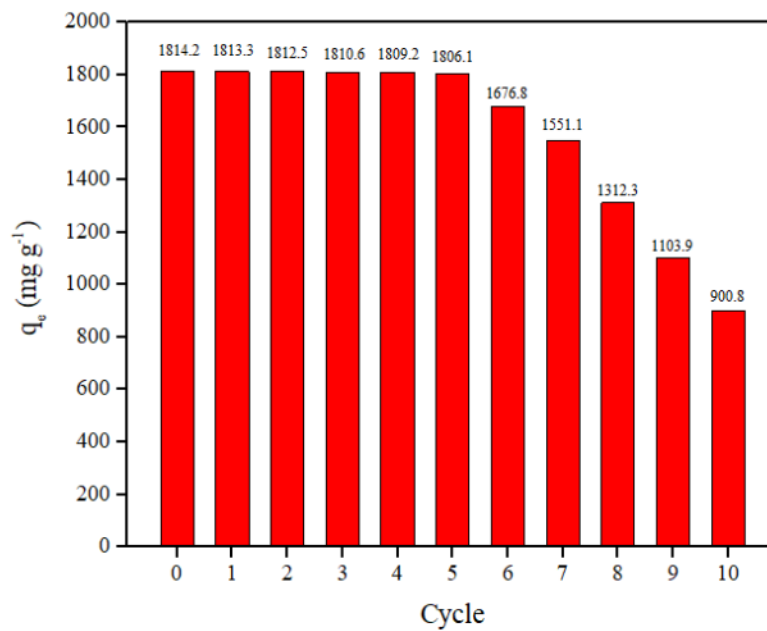


**Figure 12.** Possible interaction mechanism between AR97 and magnetic geopolymer.



### 3.6. Regeneration and reuse

The regeneration and reuse results are presented in Figure 13. It was found that the magnetic geopolymer has the ability to remove the Acid Red dye 97 during five cycles, practically with the same initial adsorption capacity. However, after this cycle, the adsorption sites were degraded by the temperature effect, reducing the adsorption capacity of the material. In the tenth cycle, only 50% of the initial adsorption capacity was attained. These results shows that the adsorbent developed in this research can be used for 5 times with excellent adsorption capacities.



**Figure 13.** Adsorption/desorption cycles.

## 4. Conclusions

A magnetic geopolymer was synthesized using low cost materials like silica, metakaolin, metallic iron, sodium hydroxide, hydrogen peroxide and soy oil. This material was tested in AR 97 dye removal through the adsorption process. Mesoporosity was proved by N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms and by the particle distribution curve. The magnetic character was proved through the VSM method, showing that the geopolymer has good magnetization, being able to be separated from liquid medium through the action of a magnetic field. Based on the response surfaces, pH 3 and adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup> were chosen as best adsorption conditions. The magnetic geopolymer has the ability to remove more than 94% of AR 97 within 20 min. The isotherms were linear and well represented by the Henry's model. The adsorption process was endothermic, favorable and spontaneous. The maximum adsorption capacity was 1,814 mg g<sup>-1</sup> and the geopolymer can be used for up to five times with the same initial adsorption capacity. From results obtained, it is affirmed that the geopolymer synthesized in this work, besides having magnetic characteristics, is an excellent adsorbent, having high efficiency, quick adsorption kinetics and high adsorption efficiency.

## Acknowledgements

The authors wish to thank for financial support of CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and CAPES (Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education).

## References

- Alouani, M.E.L., Alehyen, S., Achouri, M.E.L., Taibi, M. (2018). Removal of Cationic Dye – Methylene Blue– from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash–based Geopolymer, *Jmaterenvirosci.Com.*, 9, 32–46.
- Alventosa–deLara, E., Barredo–Damas, S., Alcaina–Miranda, M.I., Iborra–Clar, M.I. (2012). Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance, *J. Hazard. Mater.*, 209–210, 492–500.
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S. (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *J. Hazard. Mater.*, 135, 171–179.
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Hajati, S., Goudarzi, A. (2016). Synthesis of magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–based nanomaterial for ultrasonic assisted dyes adsorption: Modeling and optimization, *Ultrason. Sonochem.*, 32, 418–431.
- Awad, H.S., and Galwa, N.A. (2005). Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere.*, 61, 1327–1335.
- Bai, C., Franchin, G., Elsayed, H., Zaggia, A., Conte, L., Li, H., Colombo, P. (2017.) High–porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, *J. Mater. Res.*, 32, 3251–3259.
- Barbosa, T.R., Foletto, E.L., Dotto, G.L., Jahn, S.L. (2018). Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions, *Ceram. Int.*, 44, 416–423.
- Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D., Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International J. Inorg. Mater.*, 2, 309–317.
- Brunauer, S., Hemmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Dotto, G.L., Vieira, M.L.G., Gonçalves, J., Pinto, L.A.A. (2011). 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, *Quim. Nova.*, 34, 1193–1199.

- El-Kemary, M.A., El-mehasseb, I.M., Shoueir, K.R., El-Shafey, S.E., El-Shafey, O.I., Aljohani, H.A., Fouad, R.R. (2018). Sol-gel TiO<sub>2</sub>decorated on eggshell nanocrystal as engineered adsorbents for removal of acid dye, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 39, 911–921.
- Ghazi Mokri, H.S., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Vahid, B. (2015). Adsorption of C.I. *Acid Red 97* dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 1401–1408.
- Ghorbani, F., and Kamari, S. (2017). Application of response surface methodology for optimization of methyl orange adsorption by Fe-grafting sugar beet bagasse, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 35, 317–338.
- Gómez, V., Larrechi, M.S., Callao, M.P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere.*, 69, 1151–1158.
- Gupta, V.K., and Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. Environ. Manage.*, 90, 2313–2342.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process. Saf. Environ. Prot.*, 76, 183–191.
- Huo, Y., Wu, H., Wang, Z., Wang, F., Liu, Y., Feng, Y., Zhao, Y. (2018). Preparation of core/shell nanocomposite adsorbents based on amine polymer-modified magnetic materials for the efficient adsorption of anionic dyes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 549, 174–183.
- Irfan Khan, M., Azizli, K., Sufian, S., Man, Z., Khan, A.S. (2015). Simultaneous preparation of nano silica and iron oxide from palm oil fuel ash and thermokinetics of template removal, *RSC Adv.*, 5, 20788–20799.
- Javadian, H., Ghorbani, F., Allah Tayebi, H., Asl, S.M.H. (2015). Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Arab. J. Chem.*, 8, 837–849.
- Kayan, B., Gözmen, B., Demirel, M., Gizir, A.M. (2010). Degradation of *Acid Red 97* dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques, *J. Hazard. Mater.*, 177, 95–102.
- Khale, D., and Chaudhary, R. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, *J. Mater. Sci.*, 42, 729–746.
- Khan, M.I., Min, T.K., Azizli, K., Sufian, S., Ullah, H., Man, Z. (2015). Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: Synthesis, characterizations and adsorption studies, *RSC Adv.*, 5, 61410–61420.

- Król, M., Minkiewicz, J., Mozgawa, W. (2016). IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, *J. Mol. Struct.*, 1126, 200–206.
- Kumar, S., Kristály, F., Mucsi, G. (2015). Geopolymerisation behaviour of size fractionated fly ash, *Adv. Powder Technol.*, 26, 24–30.
- Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kung. Svenska Vetenskap.*, 24, 1–39.
- Li, H., Li, X., Xiao, T., Chen, Y., Long, J., Zhang, G., Zhang, P., Li, C., Zhuang, L., Li, K. (2018). Efficient removal of thallium(I) from wastewater using flower-like manganese dioxide coated magnetic pyrite cinder, *Chem. Eng. J.*, 353, 867–877.
- Li, Q., Kartikowati, C.W., Horie, S., Ogi, T., Iwaki, T., Okuyama, K. (2017). Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Sci. Rep.*, 7, 1–7.
- Lima, E.C., Bandegharai, A.H., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Mol. Liq.*, 273, 425–434.
- Lynch, J.L.V., Baykara, H., Cornejo, M., Soriano, G., Ulloa, N.A. (2018). Preparation, characterization, and determination of mechanical and thermal stability of natural zeolite-based foamed geopolymers, *Constr. Build. Mater.*, 172, 448–456.
- Lyu, W., Yu, M., Feng, J., Yan, W. (2018). Highly crystalline polyaniline nanofibers coating with low-cost biomass for easy separation and high efficient removal of anionic dye ARG from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 458, 413–424.
- Mahmoodi, N.M. (2013). Synthesis of Amine-Functionalized Magnetic Ferrite Nanoparticle and Its Dye Removal Ability, *J. Environ. Eng.*, 139, 1382–1390.
- Mark, C., Latif, S., Rehman, R., Imran, M., Iqbal, S. (2018). Biosorptive Decontamination of Acid Red-87 Dye from Wastewater by Citrus limonum Peels : Ecofriendly Approach, 19, 44–52.
- Medpelli, D., Seo, J.M., Seo, D.K. (2014). Geopolymer with hierarchically meso-/macroporous structures from reactive emulsion templating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 70–73.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., (2002). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, New York.
- Özcan, A.S., and Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 39–46.

- Papa, E., Medri, V., Benito, P., Vaccari, A., Bugani, S., Jaroszewicz, J., Swieszkowski, W., Landi, E. (2015). Synthesis of porous hierarchical geopolymer monoliths by ice-templating, *Microporous Mesoporous Mater.*, 215, 206–214.
- Ramos Guivar, J.A., Bustamante D. A., Gonzalez, J.C., Sanches, E.A., Morales, M.A., Raez, J.M., López–Muñoz, M.J., Arencibia, A. (2018). Adsorption of arsenite and arsenate on binary and ternary magnetic nanocomposites with high iron oxide content, *Appl. Surf. Sci.*, 454, 87–100.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination.*, 280, 1–13.
- Salman Naeem, M., Javed, S., Baheti, V., Wiener, J., Javed, M.U., Ul Hassan, S.Z., Mazari, A., Naeem, J. (2018). Adsorption Kinetics of Acid Red on Activated Carbon Web Prepared from Acrylic Fibrous Waste, *Fibers Polym.*, 19, 71–81.
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants for water as solvent, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4399–4981.
- Sangwichien, C., Aranovich, G.L., Donohue, M.D. (2002). Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 206, 313–320.
- Sen, M., Das, J., Roy, S., Das, N., Bandyopadhyay, S. (2016). Membrane Synthesized from Microemulsion–Derived Ilmenite Nano Powders Used for Removal of Red Dye from Textile Industry, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 13, 487–497.
- Shirmardi, M., Mahvi, A.H., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Nabizadeh, R. (2013). Adsorption of acid red18 dye from aqueous solution using single–wall carbon nanotubes: Kinetic and equilibrium, *Desalin. Water Treat.*, 51, 6507–6516.
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chemie–Ingenieur–Technik.*, 82, 1059–1073.
- Tran, H.N., You, S.J., Bandegharai, A.H., Chao, H.P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water Res.*, 120, 88–116.
- Turhan, K., and Turgut, Z. (2009). Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonization in a semi–batch bubble column reactor, *Desalination.* 242, 256–263.
- Verma, P., and Samanta, S.K. (2018). Microwave–enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water, *Environ. Chem. Lett.*, 16, 969–1007.

- Villaquirán–Caicedo, M.A., and Gutiérrez, R.M. de (2018). Synthesis of ceramic materials from ecofriendly geopolymer precursors, *Mater. Lett.*, 230, 300–304.
- Wan, Q., Rao, F., Song, S., Cholico–González, D.F., Ortiz, N.L. (2017). Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand, *Cem. Concr. Compos.*, 80, 115–122.
- Wang, W., Huang, G., An, C., Zhao, S., Chen, X., Zhang, P. (2018). Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant–modified flax shives: Synchrotron infrared, optimization and modeling studies, *J. Clean. Prod.*, 172, 1986–1997.
- Wang, Z.B., Guan, Y.J., Chen, B., Bai, S.L. (2016). Retention and separation of 4BS dye from wastewater by the N–TiO<sub>2</sub> ceramic membrane, *Desalin. Water Treat.*, 57, 16963–16969.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan – Equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.*, 39, 693–702.
- Xie, G., Xi, P., Liu, H., Chen, F., Huang, L., Shi, Y., Hou, F., Zeng, Z., Shao, C., Wang, J. (2012). A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 22, 1033–1039.
- Xue, T., Gao, Y., Zhang, Z., Umar, A., Yan, X., Zhang, X., Guo, Z., Wang, Q. (2014). Adsorption of acid red from dye wastewater by Zn<sub>2</sub>Al–NO<sub>3</sub>LDHs and the resource of adsorbent sludge as nanofiller for polypropylene, *J. Alloys Compd.*, 587, 99–104.
- Zhang, C., Chen, Z., Guo, W., Zhu, C., Zou, Y. (2018). Simple fabrication of Chitosan/Graphene nanoplates composite spheres for efficient adsorption of acid dyes from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.*, 112, 1048–1054.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi preparado com sucesso um geopolímero com propriedades magnéticas a partir de sílica, metacaulim, ferro zero valente e hidróxido de sódio, aplicado à remoção de um corante aniônico de soluções aquosas. O caráter magnético atribuído ao geopolímero através do ferro zero valente foi comprovado pela técnica de VSM, o que permite ao adsorvente a remoção não somente por uma operação unitária de filtração ou centrifugação, mas também por ação de um campo magnético.

Através do planejamento experimental foi possível determinar as melhores condições de pH e dosagem de adsorvente para máxima remoção e máxima capacidade de adsorção de corante pelo geopolímero. Um pH de 3 e uma dosagem de adsorvente de  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  foram selecionados como as melhores condições para a realização das cinéticas e isotermas de adsorção. Em relação as curvas cinéticas, ambos os modelos de Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem descreveram bem o processo de adsorção, o qual entrou em equilíbrio com apenas 20 minutos de adsorção. As isotermas de adsorção foram descritas pelo modelo de Henry, tendo o geopolímero magnético uma capacidade máxima de adsorção de  $1814.27 \text{ mg g}^{-1}$  na temperatura de 318 K e os dados termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea e endotérmica. Em relação à dessorção e reuso do material, até 5 ciclos o geopolímero permanece com sua capacidade de adsorção próxima ao valor inicial. Assim, através dos resultados obtidos conclui-se que o geopolímero magnético sintetizado tem grande potencial de aplicação para tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes devido sua alta capacidade de adsorção, possibilidade de reutilização, sua alta eficiência e cinética rápida.



## 5. BIBLIOGRAFIA

AHMARUZZAMAN, M. Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 1494–1511, 2009.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927–935, 2000.

ALMEIDA, E. J. R. De; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Rio Claro - SP.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.

ARSLAN-ALATON, I.; HANDE, B.; SCHMIDT, J. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 78, p. 117–130, 2008.

ATIS, C. D. et al. Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 673–678, 2015.

AYAD, M. M.; EL-NASR, A. Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 1–9, 2012.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BAGCI, C.; KUTYLA, G. P.; WALTRAUD, M. Fully Reacted High Strength Geopolymer made with Diatomite as a Fumed Silica Alternative. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14784–14790, 2017.

BARBOSA, T. R. **Geopolímero mesoporoso obtido a partir de metacaulim e cinza de casca de arroz como alternativa de adsorvente para remoção de corantes**. Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

BARCELLOS, I. O. et al. 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.

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583–593, 2018.

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

BORBA, C. E. et al. 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.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. Universidade de São Paulo, 2008.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, 2006.

BURKINSHAW, S. M.; JEONG, D. S.; CHUN, T. I. The coloration of poly(lactic acid) fibres with indigoid dyes: Part 2: Wash fastness. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 2, p. 374–387, 2013.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis: análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

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

CHAVAN, R. B. **Environmentally friendly dyes**. Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1

CHO, Y. et al. LiOH-embedded zeolite for carbon dioxide capture under ambient conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 350–356, 2015.

COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291–317, 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 (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology and Design**, Butterworth-Heinemann 1. ed, 1998.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis and calorimetry**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M. Geopolymer: Ultra-high temperature tooling material. **Geopolymer Tooling Material**, v. 2, n. 36, p. 1939–1949, 1991.

DE CARVALHO, T. E. M. et al. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 289, n. 2, p. 617–626, 2011.

DHILLON, G. S. et al. Integrated process for fungal citric acid fermentation using apple processing wastes and sequential extraction of chitosan from waste stream. **Industrial Crops & Products**, v. 50, p. 346–351, 2013.

DOTTO, G. L. et al. Treatment of chitin effluents by coagulation – flocculation with chitin and aluminum sulfate. **GILES et al., 1960**, v. 1, n. 1–2, p. 50–55, 2013.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2324–2332, 2014.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862–6868, 2012.

DOTTO, G. L. et al. 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.

DOTTO, G. L. et al. Adsorption Kinetics in Liquid Phase : Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: **Adsorption Processes for Water Treatment**. p. 53–76, 2017.

ELMOUBARKI, R. et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 16–29, 2015.

EREN, Z.; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 1–10, 2006.

FARIAS, F. B. P. De; PEREIRA, J. N. N.; CARLOS, T. A. V. Estudo do tratamento de efluentes utilizando resíduos agroindustriais. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14634–14642, 2015.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement : a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, p. 1204–1209, 2005.

FERUS-COMELO, M. **Control of the adsorption of dyes on cotton**. University of Leeds, 2002.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GEANLKOPLIS, C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. 3 ed. ed. México: Compañía Editorial Continental, 1998.

GILES, C. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption

isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 1, p. 3973–3993, 1960.

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

GUO, J.; LUA, A. C. Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1985–1993, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

GÜRSES, A. et al. Classification of Dye and Pigments. In: **Dyes and Pigments**. p. 31–45, 2016.

HAN, Y.; HEIJDEN, R. V. D.; VERPOORTE, R.. Biosynthesis of anthraquinones in cell cultures of the Rubiaceae. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture**, v. 67, p. 201–220, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

HO, YUH-SHAN. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HONORATO, A. C. et al. Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HUNGER, K. **Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Universidade Federal do Paraná, 2004.

KANTAR, Cihan et al. Novel phthalocyanines containing resorcinol azo dyes; Synthesis, determination of pKa values, antioxidant, antibacterial and anticancer activity. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 783, p. 28–39, 2015.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KAUSHIK, P; MALIK, A. Fungal dye decolourization : Recent advances and future potential. **Environment International**, v. 35, n. 1, p. 127–141, 2009.

KAYAN, B. et al. Degradation of *Acid Red 97* dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 95–102, 2010.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KOMNITSAS, K. A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and

sustainable cities. **Procedia Engineering**, v. 21, p. 1023–1032, 2011.

KURITA, K.; SANNAN, T.; IWAKURA, Y. Studies on chitin 4: Evidence for formation of block and random copolymers of N-Acetyl-D-glucosamine and D-glucosamine by hetero and homogeneous hydrolyses. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 178, p. 3197–3202, 1977.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LI, H. et al. Efficient removal of thallium(I) from wastewater using flower-like manganese dioxide coated magnetic pyrite cinder. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, n. 1, p. 867–877, 2018.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology Other Authors : **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157–170, 2019.

LIMA, E. C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores de peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, v. 27, p. 1129–1138, 2007.

MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. Spain: Edigrafos, S.A., 1998.

MOODY, V.; NEEDLES, H. L. **Tufted Carpet Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes**. p. 155–175, 2004.

MUZZARELLI, R. A. A. et al. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 995–1012, 2012.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; ADRIANI, L.; RUBENS, F. Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pós-

tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGUYEN, T. A.; FU, C. C.; JUANG, R. S. Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 313–324, 2016.

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 88–96, 2012.

OFOMAJA, A. E. Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 1, p. 8–18, 2008.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase : Experimental , Modeling , and Interpretations. In: **Adsorption Processes for Water Treatment**. p. 19–51, 2017.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corante**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

QIU, Hui et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, [s. 1.], v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAMOS GUIVAR, J. A. et al. Adsorption of arsenite and arsenate on binary and ternary magnetic nanocomposites with high iron oxide content. **Applied Surface Science**, v. 454, p. 87–100, 2018.

REBELO, S. L. H. et al. Indigo dye production by enzymatic mimicking based on an iron(III)porphyrin. **Journal of Catalysis**, v. 315, p. 33–40, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1 ed. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RYU, G. S. et al. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, n. 2013, p. 409–418, 2013.

SAFARIKOVA, M. et al. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 831–835, 2005.

ŞAHIN, S. et al. Synthesis of novel azo-bridged phthalocyanines and their toluene vapour sensing properties. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 206, p. 601–608, 2015.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**. v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 4399–4981, 2015.

SANTOS, J. M. N. Dos. **Síntese de compósitos magnéticos ferrita/quitosana para adsorção**

**de corantes e fármacos.** Universidade Federal de Santa Maria, 2019.

SARANRAJ, P. Bacterial biodegradation and decolourization of toxic textile azo dyes. **African journal of microbiology research**, v. 7, n. July, p. 3885–3890, 2014.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite , K10 , in aqueous suspension. **Journal of Environmental Management**, v. 171, p. 1–10, 2016.

SCHWARZE, M. et al. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of methylene blue with carboxylate surfactants. **Separation and Purification Technology**, v. 199, p. 20–26, 2018.

SEOW, T. W.; LIM, C. K. Removal of Dye by Adsorption : A Review. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 11, n. 4, p. 2675–2679, 2016.

SHALLA, A. H.; BHAT, M. A.; YASEEN, Z. Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A Conceptual Overview. **Biochemical Pharmacology**, v. 6, n. 5, p. 5938–5949, 2018.

SHARMA, K. P. et al. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. **Chemosphere**, v. 69, p. 48–54, 2007.

SOARES, I. C da C. **Estudo da influência de diferentes grupos funcionais em corantes têxteis na aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) para descoloração e remediação dos seus efluentes.** Universidade Federal do rio Grande do Norte, 2016.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

SONG, K. et al. Preparation of cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for highly effective and recyclable removal of dyes from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 254–262, 2017.

SUZUKI, Motoyuki. **Adsorption engineering.** Tokyo: Kodansha, 1990.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. 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.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 41574170, 1995.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

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

ÜNLÜ, M.. **Indigo dyeing wastewater treatment by the membrane**. MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY, 2008.

VAKILI, M. et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115–130, 2014.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation /flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VILLANUEVA-RODRÍGUEZA, M. et al. Enhancing the electrochemical oxidation of acid-yellow 36 azo dye using boron-doped diamond electrodes by addition of ferrous ion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1226–1230, 2009.

WANG, Z. B. et al. Retention and separation of 4BS dye from wastewater by the N-TiO<sub>2</sub> ceramic membrane. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 36, p. 16963–16969, 2016.

WESKA, R. F. et al. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes : Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749–753, 2007.

WONG, Y. C. et al. Adsorption of acid dyes on chitosan - Equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 693–702, 2004.

YANG, X. Q. et al. Decolorization of azo, triphenylmethane and anthraquinone dyes by a newly isolated *Trametes* sp. SQ01 and its laccase. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 1185–1189, 2009.

YAGUB, Mustafa T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

ZHANG, B. et al. Stabilization mechanisms of C.I. Disperse Red 60 dispersions in the presence of its dye – polyether derivatives. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 405, p. 65–72, 2012.

ZILLE, Andrea. **Laccase Reactions for Textile Applications**. Universidade do Minho, 2005.