

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

Giani de Vargas Brião

**APLICAÇÃO DE ZEÓLITA MESOPOROSA SINTETIZADA  
UTILIZANDO QUITINA PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES  
CATIÔNICOS**

Santa Maria, RS  
2018

**Giani de Vargas Brião**

**APLICAÇÃO DE ZEÓLITA MESOPOROSA SINTETIZADA UTILIZANDO  
QUITINA PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto  
Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, RS  
2018

Brião, Giani de Vargas  
APLICAÇÃO DE ZEÓLITA MESOPOROSA SINTETIZADA UTILIZANDO  
QUITINA PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS / Giani de  
Vargas Brião.- 2018.  
86 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto  
Coorientador: Sérgio Luiz Jahn  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2018

1. Corantes catiônicos 2. Adsorção 3. Zeólita 4.  
Mesoporosidade I. Luiz Dotto, Guilherme II. Luiz Jahn,  
Sérgio III. Título.

**Giani de Vargas Brião**

**APLICAÇÃO DE ZEÓLITA MESOPOROSA SINTETIZADA UTILIZANDO  
QUITINA PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **mestre em Engenharia Química**

**Aprovado em 26 de junho de 2018:**

---

**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)**

---

**Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)  
(Coorientador)**

---

**Gabriela Carvalho Collazzo, Dra (UFSM)**

---

**Éder Claudio Lima, Dr. (UFRGS)**

Santa Maria, RS  
2018

## AGRADECIMENTOS

Um trabalho com a magnitude de uma dissertação de mestrado exige muita dedicação, porém, o êxito só é alcançado quando existe união de esforços. Por isso, tenho tanto a agradecer pois sem a ajuda que recebi não teria conseguido um resultado satisfatório. Logo, o principal agradecimento dedico a Deus por ter me agraciado com saúde e com o amparo dos meus familiares.

À minha família, reservo meu mais caloroso agradecimento, pois estiveram ao meu lado em todos os momentos e acreditaram no meu potencial até mesmo quando eu duvidei. Em especial, agradeço aos meus pais e à minha avó: ao meu pai por ser meu exemplo de profissional devido ao seu modo de conduzir a vida e de se relacionar com as pessoas, com humildade e empatia, sempre mostrando competência e comprometimento; à minha mãe por ensinar-me a ver sempre o lado positivo das coisas e a buscar sempre o melhor das pessoas, afinal, todos têm algo de bom a oferecer; à minha avó por ser um modelo de força e resiliência. Com ela aprendi que não se deve desistir nunca, apesar de todos os problemas. Agradeço também aos meus irmãos, em especial, meu irmão Roger que fez a estadia em Santa Maria muito mais feliz com a sua companhia.

Reservo um agradecimento muito carinhoso ao meu querido orientador pois sem sua ajuda meus dias no laboratório seriam muito mais difíceis, sem seus conselhos eu teria esmorecido no caminho, sem seu conhecimento nosso trabalho não teria a qualidade que teve, sem seu incentivo, não teria encontrado na docência o meu caminho profissional. Então, professor Guilherme Luiz Dotto, muito obrigada por todo o seu apoio e exemplo.

Não posso deixar de ser grata ao meu coorientador, professor Sérgio Luiz Jahn, por ter me mostrado o potencial deste material (zeólita) além de ter ajudado a compreender e desvendar suas propriedades.

Agradeço imensamente os membros da banca por aceitar avaliar este trabalho e contribuírem com seu conhecimento e experiência.

Com muito carinho agradeço às grandes amigas companheiras de jornada, entre elas, Diana, Lauren e Joelis, que dividiram comigo tantos momentos de felicidade.

E estendo meus agradecimentos à todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que mais essa etapa da minha trajetória acadêmica fosse concluída.

## RESUMO

### APLICAÇÃO DE ZEÓLITA MESOPOROSA SINTETIZADA UTILIZANDO QUITINA PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS

AUTORA: Giani de Vargas Brião  
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto  
COORIENTADOR: Sérgio Luiz Jahn

As zeólitas, de um modo geral, são materiais microporosos, o que dificulta o transporte difusivo de certas moléculas. Então, para aumentar as possibilidades de aplicações deste material, estudos propõem a adição de agentes de mesoporosidade na síntese da zeólita. Com este intuito, este trabalho visa aplicar a zeólita ZSM-5 modificada pela adição de quitina (quitina/ZSM-5) na operação de adsorção de corantes catiônicos. A estratégia para condução dos estudos foi comparar a capacidade de adsorção de violeta cristal (VC) da quitina/ZSM-5 e ZSM-5, e uma vez que fosse constatada uma melhora da capacidade de adsorção pela presença dos mesoporos, se daria prosseguimento aos testes com os demais corantes: azul de metileno (AM) e fucsina básica (FB). Na síntese da zeólita foram empregados gel de síntese e gel precursor, e antes da etapa de calcinação foi adicionada quitina a qual fora completamente eliminada pela combustão. Para a caracterização se fez uso de microscopia eletrônica de varredura, do inglês, *Scanning Electron Microscopy* (SEM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR), adsorção e dessorção de nitrogênio (BET e BJH) e difração de raio X, do inglês, *X-Ray Diffraction* (XRD). Os ensaios de adsorção foram dirigidos por estudos de equilíbrio de adsorção, cinética, termodinâmica, tratamento de efluente têxtil simulado e regeneração e reuso do adsorvente. Os resultados da caracterização evidenciam que a zeólita quitina/ZSM-5 apresentou características mais adequadas para adsorção do que a zeólita ZSM-5 sintetizada por via hidrotérmica, pois: a estrutura tornou-se mais desorganizada (amorfa); o volume de poro total aumentou 25% e o diâmetro médio dos poros aumentou 11 vezes. Essas alterações na estrutura da zeólita fizeram com que a capacidade máxima de adsorção de VC aumentasse de 141,8 (ZSM-5) para 1217,3 mg g<sup>-1</sup> (quitina / ZSM-5). Os resultados para comparação da adsorção de azul de metileno, fucsina básica e violeta cristal em quitina/ZSM-5 mostraram que a operação foi favorecida usando a dosagem adsorvente de 2,0 g L<sup>-1</sup> e pH de 7,5, 8,0 e 9,0 para VC, AM e FB, respectivamente. O modelo de difusão intrapartícula foi adequado para representar o perfil cinético, proporcionando coeficientes de difusão intrapartícula de  $6,36 \times 10^{-14}$ ,  $1,36 \times 10^{-13}$  e  $1,37 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> para VC, AM e FB. O equilíbrio foi descrito pelos modelos Sips (Azul de Metileno e Fucsina Básica) e Langmuir para Violeta cristal. A adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. As capacidades máximas de adsorção foram 1217,3, 548,2 e 237,5 mg g<sup>-1</sup> para VC, AM e FB, respectivamente. O processo de regeneração proposto (calcinação a 600 ° C) foi eficiente; sendo que o adsorvente pode ser reutilizado quinze vezes mantendo a mesma capacidade de adsorção. A quitina/ZSM-5 foi eficiente para remover a cor de um efluente têxtil simulado. Em resumo, o adsorvente sintetizado usando quitina como agente de mesoporosidade é um material eficiente, econômico e capaz de adsorver corantes catiônicos.

**Palavras-chave:** Corantes catiônicos. Adsorção. Zeólita. Mesoporosidade.

## ABSTRACT

### APPLICATION OF SYNTHESIZED MESOPOROUS ZEOLITE USING CHITINE FOR THE ADSORPTION OF CATIONIC COLORS

AUTHOR: Giani de Vargas Brião

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

CO-ADVISOR: Sérgio Luiz Jahn

Zeolites are microporous materials, in general, which hinder the diffusive transport of certain molecules. Thus, to increase the possibilities of applications of this material, some studies proposed an addition of mesoporosity agents in zeolite synthesis. This work aims to apply the modified ZSM-5 zeolite by the addition of chitin (chitin / ZSM-5) in the adsorption of cationic dyes. The strategy for the studies was to compare the adsorption capacity of the crystal violet (CV) in chitin/ZSM-5 and ZSM-5 zeolites, and once an improvement of the adsorption capacity by the presence of the mesopores was verified, the tests would be continued with other dyes: methylene blue (MB) and basic fuchsin (BF). In the synthesis of the zeolite, synthesis gel and gel precursor was employed and, before the calcination stage, chitin was added. For the characterization, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption (BET and BJH) and X-ray diffraction (XRD) were used. The experiments of adsorption were based on the kinetics, equilibrium isotherm and thermodynamic studies. In addition, experiments with simulated textile effluent and regeneration and reuse of the adsorbent were also performed. The results of the characterization showed that chitin / ZSM-5 zeolite presented more adequate characteristics for adsorption than ZSM-5 zeolite synthesized by pattern route, because with the chitin addition: the crystallinity decreased; the total pore volume increased 25%; the volume of mesopores increased 5 times and the mean diameter of the pores increased 11 times. These changes in the zeolite structure caused the maximum CV adsorption capacity to increase from 141.8 (ZSM-5) to 1217.3 mg g<sup>-1</sup> (chitin / ZSM-5). The results for comparison of the adsorption of methylene blue, basic fuchsin and violet crystal on chitin / ZSM-5 showed that the operation was favored using the adsorbent dosage of 2.0 g L<sup>-1</sup> and pH of 7.5, 8.0 and 9.0 for CV, MB and BF, respectively. The intraparticle diffusion model was adequate to represent the kinetic profile, providing intraparticle diffusion coefficients of  $6.36 \times 10^{-14}$ ,  $1.36 \times 10^{-13}$  and  $1.37 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> for CV, MB and BF. Equilibrium was described by Sips (Methylene Blue and Basic Fuchsin) and Langmuir for Violet Crystal. The adsorption was spontaneous, favorable and endothermic. The maximum adsorption capacities were 1217.3, 548.2 and 237.5 mg g<sup>-1</sup> for CV, MB and BF, respectively. The proposed regeneration process (calcination at 600 ° C) was efficient because the adsorbent can be reused fifteen times maintaining the same adsorption capacity. Chitin / ZSM-5 was efficient to remove the color from simulated textile effluent. In summary, the adsorbent synthesized using as mesoporosity agent an efficient, economical and capable material to adsorbing cationic dyes.

**Keywords:** Cationic dyes. Zeolite. Mesoporosity

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Figura 1 – Fluxograma das etapas via úmida do processamento têxtil .....	14
Figura 2 – Principais tipos de isothermas de adsorção de gases. ....	21
Figura 3 – Adsorventes de baixo custo.....	29

### ARTIGO 1

Fig. 1. Structural formula of Crystal Violet dye (molecular size of 13.3 Å).....	35
Fig. 2. FT–IR vibrational spectra of ZSM–5 and chitin/ZSM–5.....	37
Fig. 3. X–ray patterns of ZSM–5 and chitin/ZSM–5.....	37
Fig. 4. N <sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms for ZSM–5 zeolite and chitin/ZSM–5 zeolite.....	38
Fig. 5. Pore size distribution for ZSM–5 zeolite and chitin/ZSM–5 zeolite.....	38
Fig. 6. SEM images of ZSM–5 zeolite and chitin/ZSM–5 zeolites: (a) ZSM–5×1,000, (b) chitin/ZSM–5×1,000, (c) ZSM–5×10,000, (d) chitin/ZSM–5×10,000, (e) ZSM–5×100,000, (f) chitin/ZSM–5×100,000.....	39
Fig. 7. Adsorbent dosage effect on the CV adsorption by ZSM–5 and chitin/ZSM–5 zeolites (T=298 K, 120 min, pH of 7.5, 200 rpm, initial dye concentration of 50 mg L <sup>-1</sup> ).....	39
Fig. 8. pH effect on the CV adsorption by ZSM–5 and chitin/ZSM–5 zeolites (T=298 K, 120 min, adsorbent dosage of 2.0 g L <sup>-1</sup> , 200 rpm, initial dye concentration of 50 mg L <sup>-1</sup> )....	39
Fig. 9. Isotherm curves for the CV adsorption on ZSM–5 zeolite. ....	40
Fig. 10. Isotherm curves for the CV adsorption on chitin/ZSM–5 zeolite.....	39
Fig. 11. Kinetic curves for the adsorption of CV onto ZSM–5 and chitin/ZSM–5 zeolites (T=298 K, adsorbent dosage of 2.0 g L <sup>-1</sup> , pH of 7.5, initial dye concentration of 50 mg L <sup>-1</sup> ).....	41

### ARTIGO 2

Fig. 1. 3D mapped onto electron density surface: (a) Crystal Violet; (b) Basic Fuchsin and (c) Methylene Blue.....	54
Fig. 2. Adsorbent dosage to dye removal.....	55
Fig. 3. pH effect on dye removal percentage.....	56
Fig. 4. Kinetic curves of CV, MB and BF adsorption.....	57
Fig. 5. Isotherm curves for the CV adsorption on biopolymer/ZSM–5 zeolite.....	58
Fig. 6. Isotherm curves for the MB adsorption on biopolymer/ZSM–5 zeolite.....	59
Fig. 7. Isotherm curves for the BF adsorption on biopolymer/ZSM–5 zeolite.....	59
Fig. 8. Cycles of regeneration and reuse of the adsorbent.....	65
Fig. 9. Visible spectra of the untreated and treated textile effluent.....	66



## LISTA DE TABELAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Tipos de contaminantes da água nas várias etapas de processamento.....	15
---	----

### ARTIGO 1

Table 1 – Textural properties of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites.....	38
Table 2 – Equilibrium parameters for the CV adsorption on ZSM-5 zeolite.....	40
Table 3 – Equilibrium parameters for the CV adsorption on chitin/ZSM-5 zeolite.....	40
Table 4 – Comparison of chitin/ZSM-5 zeolite with other adsorbents for CV adsorption.....	41
Table 5 – Kinetic parameters for the adsorption of CV on ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolite.	41
Table 6 – Thermodynamic parameters for the CV adsorption on ZSM-5 and chitin/ZSM-5...	41

### ARTIGO 2

Table 1 – Chemical composition of the simulated textile effluent.....	52
Table 2 – Dye Properties simulated by Hyperchem 8.0 software.....	54
Table 3 – Kinetic parameters for CV, MB and FB adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite...	57
Table 4 – Equilibrium parameters for the CV adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.....	60
Table 5 – Equilibrium parameters for the MB adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.....	61
Table 6 – Equilibrium parameters for the BF adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.....	61
Table 7 – Comparison of biopolymer/ZSM-5 zeolite with other adsorbents for cationic dye adsorption.....	62
Table 8 – Thermodynamic parameters.....	63

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	14
3.1	EFLUENTES TÊXTEIS.....	14
<b>3.1.1</b>	<b>Corantes catiônicos</b> .....	196
<b>3.1.2</b>	<b>Tratamento de Efluentes Têxteis</b> .....	17
3.2.	ADSORÇÃO .....	19
<b>3.2.1</b>	<b>Aspectos Gerais</b> .....	19
<b>3.2.2</b>	<b>Equilíbrio</b> .....	20
<b>3.2.3</b>	<b>Termodinâmica</b> .....	23
<b>3.2.4</b>	<b>Cinética</b> .....	24
3.2.4.1	<i>Modelos baseados em reações químicas</i> .....	25
3.2.4.2	<i>Modelos Empíricos</i> .....	26
3.2.4.3	<i>Modelos Difusionais</i> .....	26
<b>3.2.5</b>	<b>Materiais Adsorventes</b> .....	28
3.3	ZEÓLITAS .....	29
<b>3.3.1</b>	<b>ZSM-5 como adsorvente de corantes</b> .....	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	33
4.1	ARTIGO 1: ADSORPTION OF CRYSTAL VIOLET DYE ONTO A MESOPOROUS ZSM-5 ZEOLITE SYNTHETIZED USING CHITIN AS TEMPLATE .....	33
4.2	ARTIGO 2: HIGHLY EFFICIENT AND REUSABLE MESOPOROUS ZEOLITE SYNTHETIZED FROM A BIOPOLYMER TO CATIONIC DYES ADSORPTION.....	33
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO</b> .....	72
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	76
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	77
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	78

## 1 INTRODUÇÃO

Soluções para a preservação do meio ambiente tem sido propostas por diversos estudos atualmente. A descarga de efluentes industriais sem o devido tratamento em leitos de rios, córregos e lagos é um dos graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade, principalmente em países em desenvolvimento como China, Brasil e Índia (ALVES, 2012). Nesses países há grande atividade da indústria têxtil para a etapa de tingimento dos tecidos, sendo que estes, frequentemente, são liberados em leitos de água, contaminando-os com corantes e/ou metais pesados (insumos para o tingimento de tecidos) (KUNZ E ZAMORA, 2002). Os corantes têxteis são um exemplo de categoria de poluentes cuja presença em rios não pode ser ignorada (HUMELNICU, 2017) porque pequenas concentrações destes corantes levam a mudança na coloração da água, reduzindo a penetração de luz e conseqüentemente inibindo a fotossíntese, de acordo com Panic e Velickovic (2014).

Existem diversas formas de tratamento de efluentes contaminados com corantes, sendo que os principais são: eletroquímico (WANG et. al., 2015), extração líquido-líquido (MUTHURAMAN et. al., 2009), oxidação (AGUILAR et al., 2017), biológico (RASOOL et al., 2016) e adsorção (DOTTO, 2016). A adsorção apresenta vantagens quanto a custo, flexibilidade e simplicidade, especialmente se o adsorvente é barato e amplamente disponível.

A adsorção é classificada como um fenômeno de superfície ou fenômeno de interface. De maneira simplificada, a adsorção pode ser enunciada como um processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido (adsorvente) (SKOOG et al., 2006). Uma grande variedade de adsorventes pode ser utilizada para reduzir as concentrações de corantes a partir de soluções aquosas. As zeólitas (alumino silicatos encontrados na natureza ou sintetizados) são adsorventes atraentes devido à sua estabilidade mecânica e química, alta área superficial específica, suas características estruturais como uma rede negativamente carregada, capacidade de troca iônica e seletividade (PEREGO et. al., 2013;

AYSAN et. al., 2016). Segundo Xue (2017), as zeólitas são materiais tipicamente microporos são amplamente utilizadas na indústria petroquímica por sua alta estabilidade térmica/hidrotérmica, forte acidez, porosidade bem definida e seletividade. A presença de microporos, no entanto, geralmente impõe limitações de difusão, levando à baixa utilização de sítios ativos e a baixa atividade catalítica.

A modificação de zeólitas para incremento da atividade catalítica tem sido foco da maioria dos estudos relacionados a estes materiais. De acordo com os estudos propostos por Drumm (2016) e De Oliveira (2016) as zeólitas sintetizadas com agente de mesoporosidade renderam a maior atividade catalítica às nanopartículas estudadas em foto-fenton. Porém, o número de pesquisas sobre mudanças texturais de zeólitas com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção de corantes está em ascensão (JIN et al., 2014; HABIBA et al., 2017; KOŁODYNSKA et al., 2017).

Enfim, este trabalho fundamenta-se por originar informações sobre a operação de remoção de corantes catiônicos fazendo uso de um material inovador, zeólita modificada por quitina. Tais informações podem auxiliar e motivar pesquisas futuras sobre tal adsorvente, consolidando o método de síntese da zeólita e a área de tratamento de efluentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar a zeólita mesoporosa sintetizada utilizando quitina para adsorção de corantes catiônicos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

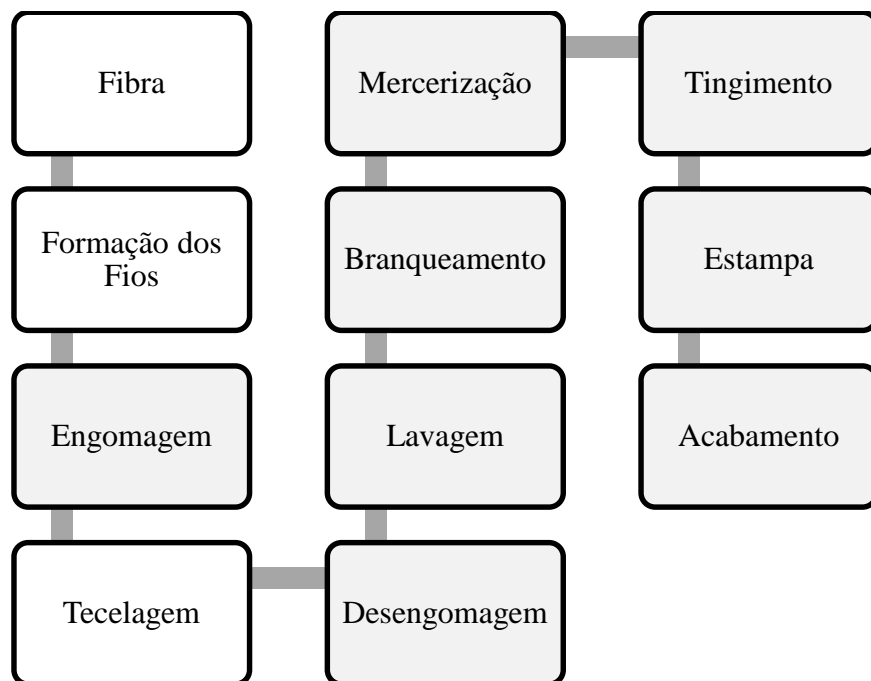
- Preparar e caracterizar as zeólitas;
- Estudar o efeito da massa de adsorvente e do pH da solução na adsorção de corantes catiônicos utilizando ZSM-5 mesoporosa;
- Analisar a cinética de adsorção de corantes catiônicos em ZSM-5 sintetizada com quitina;
- Obter isotermas de adsorção de corantes catiônicos utilizando a zeólita sintetizada;
- Estudar a termodinâmica da operação de adsorção proposta;
- Observar a capacidade de reuso através de ensaios de dessorção;
- Investigar a capacidade de adsorção de um efluente sintetizado com características de um efluente real.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 EFLUENTES TÊXTEIS

Segundo Beltrame (2000), o processamento têxtil pode ser resumido em etapas de fiação, tecelagem e acabamento. A Figura 1 apresenta de forma mais detalhada quais são as etapas para a fabricação dos tecidos.

Figura 1 – Fluxograma das etapas via úmida do processamento têxtil.



Fonte: Holkar et al. (2016).

Na Figura 1, as etapas destacadas correspondem a processos que utilizam água. Nota-se que a transformação da fibra crua em tecidos ou fios é basicamente mecânica, sem geração de efluentes, logo, estes são formados apenas nas diversas fases de acabamento (etapas após a tecelagem). A indústria têxtil é classificada em três categorias principais, de acordo com o material que de que são feitos os tecidos: fibras de celulose, fibras proteicas e fibras sintéticas. O tipo de corantes e produtos químicos usados na indústria têxtil são diferentes, dependendo dos tecidos fabricados (GHALY, 2014). A Tabela 1 apresenta os possíveis poluentes que podem ser encontrados nos efluentes de cada etapa da produção têxtil.

Tabela 1 – Tipos de contaminantes da água nas várias etapas de processamento.

Processo	Possíveis Poluentes	Natureza do efluente
Desengomagem	Goma, glucose, PVA, resinas, gorduras e ceras.	Volumes muito pequenos, alto DBO (30 a 50%), PVA.
Fervura em um licor alcalino (lavagem)	Soda caustica, ceras, cinza de soda, silicato de sódio e fragmentos de roupas.	Volumes muito pequenos, altamente alcalinos, cor escura, altos valores de DBO (30%).
Branqueamento	Hipoclorito, cloro, soda cáustica, peróxido de hidrogênio e ácidos.	Pequeno volume, fortemente alcalino, baixo DBO (5%)
Mercerização	Soda cáustica	Pequeno volume, fortemente alcalino, baixo DBO (< 1%)
Tingimento	Corantes, fixador e agentes redutores como sulfitos, ácidos acéticos e sabão.	Grande volume, fortemente colorido, DBO relativamente alto (6%)
Estampa	Corante, goma, óleo de goma, argila chinesa, fixadores, ácidos e sais metálicos	Pequeno volume, aparência oleosa, DBO razoavelmente maior.
Acabamento	Traços de goma, sebo, sais, agentes de acabamento especiais.	Pequeno volume, menos alcalino e baixo DBO.

Fonte: Ghaly (2014) *apud* Laxman (2009).

Nota-se, de acordo com a Tabela 1, que a maior parte dos efluentes são gerados na etapa de tingimento, devido à grande quantidade de água utilizada nesta etapa do processo, estima-se que usinas têxteis de tamanho médio consomem em torno de 200 litros de água por kg de tecido processado por dia (KANT, 2012).

Ao longo dos anos, com a inovação nos corantes sintéticos também foram desenvolvidos produtos químicos especiais para conferir propriedades funcionais, como suavização, efeito livre de rugas, repelência de óleo e água, retardamento de chama, propriedades antibacterianas e muito mais. Estima-se que, para o nível atual de produção, utilizemos 5 bilhões de quilos de corantes, pigmentos e produtos químicos de acabamento por ano (NIMKAR, 2018). Basicamente, além dos corantes, são encontrados em efluentes têxteis, ácidos, álcalis, peróxido de hidrogênio, amido, surfactantes e metais (PAUL et al., 2012).

### 3.1.1 Corantes Catiônicos

Nesta seção serão apresentadas características dos corantes catiônicos, entre elas aplicações na indústria e propriedades químicas, mas para isso, também será feita uma breve explicação de como são constituídos os corantes de forma geral.

De forma simplificada, pode-se considerar que as moléculas dos corantes contém três componentes principais: cromógeno, cromóforo e auxocromo.

Segundo Gürses et al. (2016), o cromógeno é um composto químico colorido ou que pode vir a ser colorido pela ligação com o substituinte adequado. O cromóforo é o grupo químico responsável pelo aparecimento de cor nos compostos (o cromógeno) onde está localizado. O auxocromo é um grupo substituinte encontrado em um cromógeno que influencia sua cor. Os grupos auxocromos podem influenciar o grupo cromóforo de várias maneiras, deslocando o comprimento de onda absorvido ou alterando a intensidade de absorção dos comprimentos de onda (MARTINS, SUCUPIRA & SUAREZ, 2015).

Dependendo do material que se deseja tingir, deve-se aplicar diferentes tipos de corantes. A matéria prima para a produção de tecidos são fibras naturais ou sintéticas. Para tingir fibras sintéticas são usados corantes dispersos, corantes básicos e corantes diretos (BURCH, 2013). Os corantes básicos são bases orgânicas e retêm grupos amino livres ou substituídos na estrutura, como,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ , etc. Eles também podem ter a carga positiva localizada em um grupo de amônio (alta capacidade de tingimento), ou pode ser distribuído como uma carga deslocada sobre o cátion como encontrado em muitos corantes de triarilmetano, xantana e acridina (CLARK, 2011). Estes corantes são frequentemente referidos como "corantes catiônicos", porque em solução aquosa estes libertam um cátion colorido. Corantes básicos ou catiônicos garantem cores brilhantes com excepcional estabilidade em fibras acrílicas (KIRON, 2012).

Corantes básicos são aplicados invariavelmente em acrílicos. Segundo Chakraborty (2010), estes corantes possuem algumas vantagens sobre outros métodos de tingimento: (i) todas as tonalidades profundas podem ser desenvolvidas com maior facilidade, (ii) as tonalidades são mais brilhantes e (iii) as propriedades de fixação na fibra são excelentes quando se utilizam corantes catiônicos especiais.



### 3.1.2 Tratamento de efluentes têxteis

Os efluentes gerados pela indústria têxtil necessitam de um tratamento adequado antes de serem lançados em corpos d'água, evitando, assim, a contaminação desses leitos. Existem diversos modos para se tratar tal efluente, a escolha do melhor método dependerá das características do efluente a ser tratado, de questões de custo material e energético, bem como, da viabilidade econômica. Nesta seção serão apresentados os métodos consagrados para tratamento de efluentes têxteis, bem como alguns estudos sobre métodos alternativos. A adsorção, especificadamente, será abordada em um capítulo à parte por ser tratar do tema desta dissertação, os demais serão apresentados, de forma sucinta, no decorrer desta seção.

Segundo Kunz et al. (2002), em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento.

Por todos estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área de trabalho. De acordo com Holkar (2016), muitos processos de tratamento, incluindo processos de tratamento físico, químico, bioquímico e híbrido, têm sido desenvolvidos para tratá-lo de maneira mais econômica e eficiente. Os métodos físico-químicos convencionais podem ser resumidos a coagulação/floculação, adsorção, troca iônica, separação por membrana e oxidação. Os processos biológicos utilizados podem ser aeróbicos, anóxicos e anaeróbicos e suas combinações. (ARSLAN, 2016).

A Coagulação/floculação (C/F) faz uso de polieletrólitos e ou flocculantes inorgânicos, como sais de ferro e alumínio, oferece grau variável de sucesso na remoção da cor do efluente têxtil no tratamento terciário (SILVA, 2013). Como exemplo de estudos deste método de tratamento podemos citar: Khayet, Zahrimb e Hilal (2011) que propuseram otimizar, por meio da elaboração de superfície de resposta, o sistema de coagulação do corante Preto Ácido 210 em altas concentrações utilizando sulfato de alumínio; Gilpavas, Gomez e García (2017) que estudaram um método de tratamento de efluentes têxteis por coagulação/floculação seguido de Fenton e foto-Fenton. O processo de C/F utilizou como coagulante o  $Al_2(SO_4)$  obtendo remoção

de 98% da turbidez, 48% da Demanda Química de Oxigênio (DQO), e aumentou a razão DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,137 para 0,212.

Entende-se, em geral, por troca iônica a troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel, em contato com ela (FOUST et. al, 1982). Pulido, Hernández e Martínez (2018), estudaram o isolamento, purificação e recuperação de compostos fenólicos de alto valor agregado a partir de águas residuais da produção de óleo de oliva e o tratamento simultâneo destes efluentes por um processo 'verde' baseado na adsorção/resina de troca iônica. Domingos e Fonsceca (2018) comparam carvão ativado e resina de troca iônica para verificar qual poderia remover maior quantidade de matéria orgânica de efluente de refinaria de petróleo, com o objetivo de reutilizar a água no processo. Nesta comparação, a resina mostrou uma capacidade adsorvente 55% menor que a do carvão ativado, boa eficiência de remoção nos experimentos de coluna e uma vida útil maior que o carvão ativado não regenerado.

Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma barreira semipermeável (membrana), ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria (BHAVE e RAMESH, 1991). A utilização de tecnologias de membranas, como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF), têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial (KUNZ *et al.* 2002). Em um estudo recente realizado por Zhao *et al.* (2018), foi criada uma nova membrana (NF) para o tratamento de efluentes têxteis em que a  $\epsilon$ -Poly-L-lisina e o material natural pirogálico foram co-depositados em substrato de poliacrilonitrila hidrolisado com carga negativa. A membrana preparada em condição otimizada alcançou uma alta permeabilidade, elevada retenção de corantes e baixa rejeição a NaCl. Entretanto, esta membrana também possuía boa hidroflicidade, alta taxa de remoção de DQO e desempenho antiincrustante satisfatório na operação a longo prazo para águas residuais têxteis.

Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>). Estes processos, por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica, têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (ARAÚJO et al., 2016). Kaur, Kushwaha e Sangal (2018), conduziram o tratamento de um efluente têxtil real com um processo de oxidação eletrocatalítica com anodo Ti/RuO<sub>2</sub>. Com o conjunto ideal de parâmetros operacionais

alcançou-se simultaneamente remoção de DQO, remoção de cor e energia específica consumida como 86,22%, 94,74% e 0,012 kWh, respectivamente.

A eficiência de remoção da matéria orgânica dos processos biológicos é influenciada pela proporção de carga orgânica/corante e a carga de microorganismos, sua temperatura e concentração de oxigênio no sistema (HOLKAR et al., 2016). Paz et al. (2017) descreveram a degradação de três modelos comerciais de corantes e sob diferentes meios de cultura e condições operacionais, obtendo eficiências de descoloração e reduções de DQO que fazem da aplicação de *B. aryabhatai* DC100 um método promissor para biorremediação de efluentes reais das indústrias têxteis.

Enfim, como os efluentes têxteis contêm muitos poluentes, incluindo compostos complexos ou não biodegradáveis, os sistemas híbridos podem ser aplicados de forma mais eficaz para usar as vantagens de cada processo. Os processos físicos, químicos e biológicos têm vantagens e desvantagens. Por exemplo, o uso de produtos químicos e a produção de lodo com alto conteúdo químico são as desvantagens mais importantes do processo de coagulação-floculação. Por outro lado, alguns compostos não biodegradáveis podem ser precipitados e removidos do efluente pelo processo C/F (ARSLAN et al, 2016). Portanto, a combinação de sistemas mais eficiente e econômica deve ser investigada de acordo com a estrutura das águas residuais a serem tratadas.

## 3.2 ADSORÇÃO

Nesta seção são apresentados conceitos importantes para o entendimento da operação para tratamento de efluentes utilizada no presente trabalho, a adsorção. Tais conceitos são subdivididos em aspectos gerais, equilíbrio, termodinâmica, cinética e materiais adsorventes.

### 3.2.1 Aspectos Gerais

A aplicação da adsorção como um meio de separação de misturas em uma ou mais correntes, cada uma enriquecida no componente de interesse, é crescente. Para uma operação de adsorção ser desenvolvida em escala comercial requer uma avaliação da capacidade de produção do adsorvente e seus custos. Isto estimula pesquisas sobre adsorção e o desenvolvimento de novos adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção, um ou mais componentes de um gás ou líquido são adsorvidos sobre a superfície de um sólido adsorvente (GEANKOPLIS, 2009). O termo adsorção lida com o

processo no qual as moléculas se acumulam na camada interfacial e a dessorção denota o processo inverso (DABROWSKI, 2001). Sendo que é chamado de adsorvato a substância que se concentra na superfície (soluto) do adsorvente (material sólido) que mantém o mantém em sua superfície devido a forças físicas e/ou químicas (FOUST et. al, 1982).

De acordo com Snyder (1968), dois tipos limitantes de adsorção são comumente reconhecidos: adsorção física e quimissorção. Na adsorção física as energias envolvidas são geralmente pequenas. Na quimissorção, forma-se uma ligação covalente ou iônica real entre moléculas adsorvidas e a superfície adsorvente. A energia de quimissorção é geralmente grande, isto é, de magnitude semelhante à formação de ligações em reação química.

### 3.2.2 Equilíbrio

Informações sobre o equilíbrio são requisitos essenciais para a análise e design do processo de adsorção, pois indicam qual a capacidade máxima de adsorção do adsorvente que está em estudo. De acordo com Giles et al. (1960) a condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida ( $q_e$ ) com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio ( $C_e$ ). Estes gráficos são chamados isotermas de equilíbrio, pois são obtidos a uma temperatura constante. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Freundlich, Langmuir, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich entre outros (LIMA, 2017).

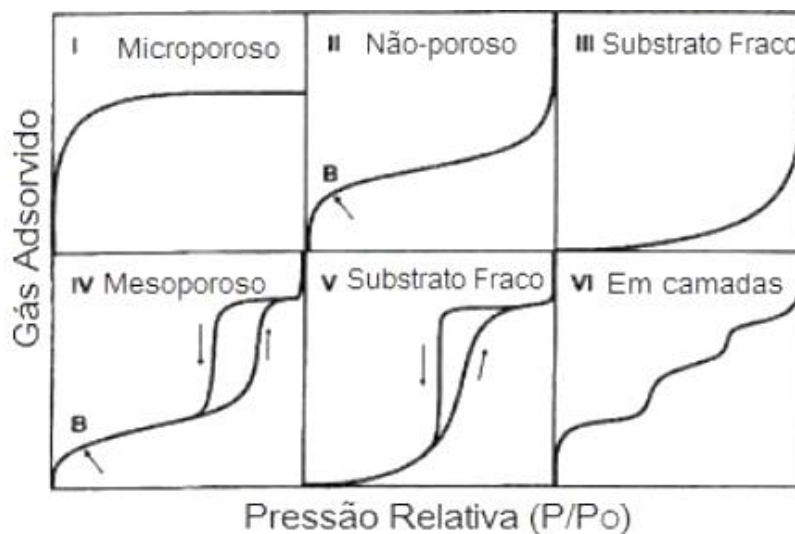
De acordo com a IUPAC (1985), a descrição das isotermas se dá da seguinte forma:

- isoterma do tipo I – dada por sólidos microporosos tendo superfícies externas relativamente pequenas sendo a adsorção governada pelo volume de microporos acessível ao invés da área de superfície interna.
- isoterma reversível do tipo II – possui forma normal da isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso. A isoterma do tipo II representa adsorção monocamada-multicamada irrestrita. O ponto B, o começo da seção intermediária quase linear da isoterma, é frequentemente usado para indicar o estágio no qual a cobertura de monocamada é completa e a adsorção multicamada prestes a começar.
- isoterma reversível do tipo III – não são comuns, mas existem vários sistemas que fornecem isotermas com curvatura gradual e um ponto B indistinto. Nestes casos, as interações adsorvato-adsorvato desempenham um papel importante.

- isoterma do tipo IV – é caracterizada pela histerese que apresenta, que está associada à condensação capilar que ocorre nos mesoporos, e a captação limitante em uma faixa de alta pressão relativa.
- isoterma do tipo V – é incomum e está relacionada com a isoterma do Tipo III em que a interação adsorvente-adsorvente é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos.
- isoterma do tipo VI – apresenta a nitidez das etapas que dependem do sistema e da temperatura, representa a adsorção multicamada por etapas em uma superfície uniforme não porosa. A altura do degrau representa agora a capacidade de monocamada para cada camada adsorvida e, no caso mais simples, permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) propõe seis tipos diferentes de isotermas para gases, conforme a Figura 2.

Figura 2 – Principais tipos de isotermas de adsorção de gases.



Fonte: Guelfi e Sheer (2007).

Os dados que seguirem um comportamento linear podem ser expressos por uma equação similar a lei de Henry (Equação 1).

$$q_e = KC_e \quad (1)$$

onde  $K$  é a constante de Henry determinada experimentalmente ( $\text{m}^3$  adsorvato/kg adsorvente). Esta isoterma linear não é muito comum, mas a baixas concentrações de adsorvato ela pode ser utilizada para representar os dados de diversos sistemas (GEANKOPLIS, 2009).

A equação da isoterma de Freundlich (Equação 2), que é empírica, geralmente adequa-se a dados para diversos sistemas de adsorção física e, particularmente, sistemas líquidos (SEADER and HENLEY, 2006). Esta isoterma explica que a capacidade de adsorção varia diretamente com a concentração. Esta relação empírica descreve a adsorção multicamada de sistemas heterogêneos e assume que os diferentes sítios ativos apresentam diferentes energias de adsorção.

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (2)$$

em que  $K_F$  e  $n_F$  são constantes e devem ser determinadas experimentalmente.

De acordo com Foo e Hameed (2010), a isoterma de Langmuir tem base na suposição de que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada saturada de moléculas de adsorvato está presente na superfície adsorvente, a energia de adsorção é constante e não há migração ou interação entre as moléculas de adsorvato no plano de superfície e é dada conforme a Equação 3.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (3)$$

Onde  $K_L$  é uma constante e  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção (mg adsorvato/g adsorvente).

A isoterma de Sips é derivada do comportamento limitante das isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo é válido para adsorção localizada sem interações de adsorvato /adsorvato. A Equação 4 descreve o modelo de isoterma de Sips.

$$q = \frac{q_m K_S C_e^{m_S}}{1 + (K_S C_e)^{m_S}} \quad (4)$$

A isoterma de Sips é caracterizada pelo fator de heterogeneidade adimensional, que também pode ser empregado para descrever a heterogeneidade do sistema quando está entre 0 e 1. Quando  $m_S=1$ , a equação de Sips se reduz à equação de Langmuir e implica um processo de adsorção homogêneo (AYAWEI, EBELEGI & WANKASI, 2017).

### 3.2.3 Termodinâmica

Considerações termodinâmicas de um processo de adsorção fornecem informações essenciais para o entendimento do mesmo. Segundo Saha e Chowdhury (2011), a mudança de energia livre de Gibbs,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , é uma indicação da espontaneidade de uma reação química. Ambos os fatores de entalpia ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) e entropia ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) devem ser considerados para determinar a energia livre de Gibbs do processo. A adsorção ocorre espontaneamente a uma determinada temperatura, se  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  for uma quantidade negativa. A energia livre de um processo de adsorção está relacionada à constante de equilíbrio pela equação clássica de Van't Hoff (Equação 5).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln K_e \quad (5)$$

onde  $T$  é a temperatura (K),  $R$  a constante dos gases ideais ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), e  $k_e$  é a constante de equilíbrio. Uma das maneiras de se calcular a  $K_e$  é através da relação entre a constante da isoterma ( $K$ ), a capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) e a massa específica da solução ( $\rho_{sol}$ ), de acordo com a Equação 6 (YAO; OIB; WANG; 2010):

$$K_e = K \rho_{sol} \quad (6)$$

A variação da entalpia de adsorção padrão ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ): indica através do sinal se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e através da magnitude do valor do  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato na condição de equilíbrio. Já a variação da entropia de adsorção padrão ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ): aponta o grau de desordem do sistema após a adsorção.

A variação de energia de Gibbs de adsorção padrão pode ser descrita conforme a Equação 7:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (7)$$

Zheng et al (2014) ainda salientam que a variação da entalpia e da entropia do processo de adsorção podem ser estimadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta  $\ln k_e$  versus  $1/T$  proveniente da equação de Van't Hoff, expressa pela Equação 8:

$$\ln k_e = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (8)$$

Doke e Khan (2013) resumiram as possíveis combinações entre os parâmetros termodinâmicos em que:

1. Se a adsorção for exotérmica ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  é negativa) e ocorrer com o aumento na desordem da interface sólido-líquido ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$  é positiva) sempre o processo será espontâneo ( $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ ) para todas as temperaturas.
2. Se a adsorção for exotérmica ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  é negativa) e ocorrer com a diminuição na desordem da interface sólido-líquido ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$  é negativa) o processo será espontâneo ( $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ ) porque  $\Delta H^{\circ}_{ads} > T \Delta S^{\circ}_{ads}$ .
3. Se a adsorção for endotérmica ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  é positiva) e ocorrer com um aumento na desordem da interface sólido-líquido ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$  é positiva) o processo será espontâneo ( $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ ) porque  $\Delta H^{\circ}_{ads} < T \Delta S^{\circ}_{ads}$ .
4. Se a adsorção for endotérmica ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  é positiva) e ocorrer com a diminuição na desordem da interface sólido-líquido ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$  é negativa) o processo não será espontâneo ( $\Delta G^{\circ}_{ads} > 0$ ) para nenhuma temperatura estudada.

### 3.2.4 Cinética

De acordo com Lazaridis e Asouhidou (2003), os estudos cinéticos de adsorção contribuem para que: os dados possam ser usados para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio e a taxa de adsorção possa ser empregada para desenvolver modelos preditivos para experimentos de coluna.

Nas últimas décadas, conforme Qiu et. al (2009), vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever processos de adsorção, que geralmente podem ser classificados como modelos de reação de adsorção e modelos de adsorção por difusão, além de modelos empíricos. Modelos de difusão de adsorção são sempre construídos com base nos mecanismos de transferência de massa (LAZARIDIS E ASOUHIDOU, 2003). No entanto, os modelos de reação de adsorção originados da cinética da reação química são baseados em todo o processo de adsorção, sem considerar as etapas dos mecanismos de transferência de massa.



### 3.2.4.1 Modelos baseados em Reações Químicas

Para estudar o comportamento cinético de adsorção, as curvas experimentais geralmente são adaptadas aos modelos Pseudoprimeira ordem (PFO), Pseudosegunda ordem (PSO) e Elovich (EL).

Segundo Lima, Adebayo e Machado (2015), a cinética da adsorção de um adsorvato é descrita usando as expressões originalmente propostas por Lagergren (1898) para o estudo de adsorção de ácido oxálico e malônico em carvão. Esta equação é conhecida como de pseudoprimeira ordem (*PFO: Pseudo First Order*) e tem a forma diferencial conforme descrita pela Equação 9 (TAN e HAMEED, 2017). Esta equação cinética, quando linearizada, é aplicável para os estágios iniciais de adsorção e está associada ao modelo de cinética de adsorção de ocupação de um sítio governado pela taxa de reação de superfície.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ); e  $k_1$  é a constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Ao integrar a Equação 9, com condições limites de  $q_t(0) = 0$  e  $q_t(t) = q_t$ , têm-se a Equação 10.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

Mais recentemente, sua generalização para a adsorção de dois locais de ocupação foi proposta e chamada de equação cinética de PSO (Equação 11) (HO e MCCAY, 1998). O modelo PSO baseia-se na capacidade de sorção na fase sólida e prediz o comportamento em todo o processo de adsorção, não só as etapas iniciais.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ). A Equação 11 também pode ser solucionada pelo método de separação de variáveis e utilizando os mesmos limites utilizados na integração da equação diferencial da PFO, originando a Equação 12:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

#### 3.2.4.2 Modelos Empíricos

Uma alternativa aos modelos PFO e PSO é o modelo Elovich (Equação 13), que é adequado para sistemas com superfícies adsorventes heterogêneas (WU, TSENG E JUANG, 2009).

De acordo com Qiu et al. (2009), uma equação cinética de quimissorção foi estabelecida por Zeldowitsch no ano de 1934 e foi usada para descrever a taxa de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês que diminui exponencialmente com um aumento na quantidade de gás adsorvido, que é o então chamada de equação de Elovich conforme a relação a seguir (LOW, 1960):

$$\frac{dq}{dt} = \alpha_E e^{(-\beta_E q t)} \quad (13)$$

onde  $\alpha_E$  é a taxa inicial de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta_E$  indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ). A Equação 13 também pode ser solucionada da mesma forma e com os mesmos limites das equações diferenciais ordinárias anteriores, o que origina a Equação 14.

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (14)$$

#### 3.2.4.3 Modelos Difusionais

Em seu trabalho, que faz uma avaliação crítica do emprego dos modelos cinéticos de adsorção, Qiu et al. (2009) indica que atualmente os modelos cinéticos de adsorção baseados em reação química têm sido amplamente desenvolvidos ou empregados para descrever o processo cinético de adsorção no entanto, ainda existem alguns problemas. Conseqüentemente, algumas revistas famosas começaram a recusar manuscritos de adsorção baseados em modelagem cinética inadequada ou simples como mencionado acima. Logo, o desenvolvimento e aplicação de modelos baseados nos mecanismos de transferência de massa têm sido necessário

no estudo da adsorção. Deste modo, a descrição destes mecanismos de adsorção de soluto sobre uma superfície porosa é apresentada por Seader e Henley (2006) como:

- 1) Transferência de massa externa do soluto da fase líquida por convecção, através de um filme fino ou camada limite, para a superfície externa do sólido adsorvente.
- 2) Transferência de massa interna (intraface) do soluto por difusão nos poros internos.
- 3) Difusão na superfície dos poros.
- 4) Adsorção do soluto na superfície dos poros (sítios ativos).

Seader e Henley (2006) ainda distinguem as etapas limitantes na transferência de massa de acordo com o tipo de adsorção que ocorre. Para a quimiossorção, que envolve formação de ligações químicas, a taxa do último estágio pode ser lenta e determinante. Já para a adsorção física, esta etapa é quase instantânea porque depende de somente de frequência de colisões e orientação das moléculas com a superfície dos poros (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 2005). Logo, só os três primeiros passos devem ser considerados.

A difusão intrapartícula pode ser controlada por difusão no volume do poro, na superfície do poro ou por ambos mecanismos (OCAMPO-PEREZ et al. 2010 & DOTTO e PINTO, 2011). Quando a resistência a transferência de massa é interna a difusão intrapartícula controla o processo. Neste caso, considerando a difusividade constante, partículas esféricas, amorfas e homogêneas, e resistência externa negligenciável, a adsorção pode ser representada pelo modelo HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*), conforme a Equação 15.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left( D_p \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (15)$$

Utilizando condições limite e iniciais adequadas, para um processo de volume finito (CRANK, 1975), uma solução pode ser obtida e então aproximada ao primeiro termo de série quando o número de Fourier for maior que 0,2 (Equação 16):

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \left[ \frac{6\alpha(\alpha+1) \exp\left(-\frac{q_n^2 D_p t}{R_p^2}\right)}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2} \right] \quad (16)$$

Em que  $D_p$  é a difusividade intrapartícula ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ),  $\alpha$  é a razão do volume efetivo, expresso como uma função do coeficiente de partição (razão entre a concentração de

sólido/líquido) e é obtida pela razão  $(C_e/C_0 - C_e)$  e  $q_n$  representa as soluções não nulas da Equação 17.

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (17)$$

### 3.2.5 Materiais adsorventes

Segundo McCabe, Smith and Harriott (2005), a maioria dos materiais adsorventes são altamente porosos, e a adsorção se dá principalmente nas paredes do poro ou em sítios específicos dentro da partícula. A classificação poros conforme a IUPAC (1985) é dada:

- Poros com tamanho maior que 50 nm são chamados de macroporos;
- Poros de tamanho entre 2 e 50 nm são chamados mesoporos;
- Poros que não excedam 2 nm são considerados microporos.

Crittenden e Thomas (1998) afirmam que para ser tecnicamente eficaz num processo de separação comercial, quer seja uma separação a granel ou uma purificação, um material adsorvente deve ter um volume interno elevado acessível aos componentes a serem removidos do fluido. Um tal sólido altamente poroso adsorvente pode ser de natureza carbonosa ou inorgânica, sintética ou natural. O adsorvente também deve ter boas propriedades mecânicas, como resistência ao atrito, e deve ter boas propriedades cinéticas, ou seja, deve ser capaz de transferir rapidamente moléculas adsorventes para os locais de adsorção. Na maioria das aplicações, o adsorvente deve ser regenerado após o uso e, portanto, é desejável que a regeneração possa ser realizada de forma eficiente e sem danos às propriedades mecânicas e de adsorção. As matérias-primas e os métodos de produção de adsorventes devem, em última instância, ser baratos para que a adsorção possa competir com sucesso em bases econômicas com processos de separação alternativos.

De acordo com Yagub et al (2014), o adsorvente que apresenta maior capacidade de retenção conhecido até então é o carvão ativado; entretanto, sua ampla utilização acaba se tornando limitada por algumas razões, entre elas: elevado preço do material, principalmente quando empregado na forma granular e para uso em colunas recheadas; necessita de regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem quando saturado.

A Figura 3 resume alguns dos adsorventes alternativos considerados de baixo custo devido a sua origem. É importante realçar que as técnicas e a energia necessária para tornar os resíduos em bons adsorventes podem fazer com que o uso seja inviável.

Figura 3 – Adsorventes de baixo custo.

Resíduos Domésticos	Subprodutos Agrícolas	Materiais marinhos	Materiais do solo e minério	Resíduos Industriais
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resíduos de frutas</li> <li>• Casca de coco</li> <li>• Pneus de sucata</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Casca e outros materiais ricos em taninos.</li> <li>• Pó de serragem e outros materiais do tipo madeira.</li> <li>• Casca de arroz</li> <li>• Outros resíduos agrícolas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resíduos de processamento de quitosana e frutos do mar.</li> <li>• Algas marinhas e algas</li> <li>• Musgo de turfa</li> <li>• Resíduos diversos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Argilas</li> <li>• Lama vermelha</li> <li>• Zeólitas</li> <li>• Sedimento e solo</li> <li>• Minerais de minério</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resíduos de petróleo.</li> <li>• Resíduos de fertilizantes</li> <li>• Cinzas leves</li> <li>• Resíduos da indústria açucareira</li> <li>• Escória de alto forno</li> </ul>

Fonte: Pollard et al.(1992).

### 3.3 ZEÓLITAS

Conforme apresentado por Ali, Asim e Khan (2012), as zeólitas são silicatos naturais, que também podem ser sintetizados a nível comercial. As propriedades de adsorção dos zeólitas dependem das suas capacidades de troca iônica. De acordo com Flanigen, Broach e Wilson (2010), as zeólitas são aluminosilicatos cristalinos do grupo IA e elementos do grupo IIA, como sódio, potássio, magnésio e cálcio. Quimicamente, eles são representados pela fórmula empírica (Equação 17):



onde  $y$  é 2 - 200,  $n$  é a valência de cátions ( $M$ ) e  $w$  representa a água contida nos vazios da zeólita. Estruturalmente, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e complexos, baseados em uma estrutura tridimensional, com quatro conexões, interligadas, de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , ligados entre si pelo compartilhamento de íons de oxigênio.

A estruturas das zeólitas exibem tamanhos de poros de 0,3 a 1,0 nm e volumes de poros de cerca de 0,10 a 0,35  $cm^3/g$ . Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho dos poros: pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ) (SABEGO, 2014).

A zeólita ZSM-5 é um dos membros mais importantes da família de zeólitas chamada pentasil, que possui alta quantidade de silício e, portanto, alta estabilidade térmica, as quais vêm sendo muito empregadas na indústria como catalisadores e suportes catalíticos (BRITTO; RANGEL, 2008). Sua denominação se dá pelas iniciais de sua inventora, a empresa *Mobil Oil Corporation*, sendo ZSM a abreviação para *Zeolite Socony Mobil* e 5 a abertura dos poros da zeólita em angström (DRUMM, 2016 e DE OLIVEIRA, 2016).

### **3.3.1 ZSM-5 como adsorvente de corantes.**

Para que se compreenda as diferentes aplicações da zeólita sintética ZSM-5 ao longo dos anos, primeiramente deve-se saber, de forma breve, a história das zeólitas em geral. De acordo com Flanigen, Broach e Wilson (2010), a história das zeólitas começou em 1756, quando o mineralogista sueco Cronstedt descobriu a primeira zeólita mineral, a stilbita. Em 1862, St. Claire Deville relata a primeira síntese de zeólita, ainda que o trabalho sintético precoce permanecesse infundado por causa da caracterização incompleta e da dificuldade de reprodutibilidade experimental. Richard Barrer, em 1945, apresentou a primeira classificação das zeólitas com base em considerações de tamanho molecular. Em 1954 a Union Carbide comercializou zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais para separação e purificação de substâncias. E então, em 1967, a Mobil Oil reportou a primeira síntese de zeólitas com alto teor de sílica, Beta e ZSM-5. A partir deste momento, estudos para detalhamento e melhoramento das propriedades desta zeólita foram desenvolvidos como a exemplo de Deng e Zhang (1988) que analisaram as propriedades ácidas da zeólita ZSM-5. A aplicação destas primeiras zeólitas sintéticas se deram no campo da purificação e separação de gases, processos catalíticos de refinação de petróleo e petroquímica e troca iônica (XU et al., 2007). Com o passar dos anos, estudos de adsorção de corantes foram propostos utilizando estes materiais como o estudo realizado por Armagan et al. (2004) sobre a adsorção de azo corantes reativos em zeólitas ou como o estudo de Wang et al. (2009) sobre a adsorção de corantes de água residual por meio de zeólitas sintetizadas de cinzas leves. À medida que se propunham pesquisas cujo objetivo era adsorção de corantes por meio zeólitas sintéticas, também foram elaborados meios de aumentar a capacidade de adsorção desses materiais. Por exemplo: Erol e Aysegüi (2012) usaram uma zeólita modificada para remover corantes aniônicos e realizaram estudos cinéticos e de isotermas; Xiaoying et al. (2014) estudaram a adsorção do vermelho II em solução aquosa em zeólita recoberta por surfactante; Habiba et. al (2017) sintetizaram um composto de quitosana/polivinil álcool/zeólita para remover alaranjado de metila, vermelho do

congo e cromo (VI) por floculação/adsorção e Kołodynska et. al (2017) estudaram a melhoria das propriedades das zeólitas pela modificação com quitosana.

Os trabalhos sobre adsorção de corantes citados anteriormente apresentam uma coisa em comum, que é a necessidade de modificação da estrutura da zeólita, pois, os tamanhos de poros relativamente pequenos de materiais microporosos, como das zeólitas, tornam o processo de difusão inaceitavelmente lento (YIN et al., 2015). A maioria dos compostos microporosos, tais como zeólitas, aluminofosfatos microporosos, fosfatos metálicos, óxidos e sulfuretos foram sintetizados via reações sintéticas hidrotérmicas. Mas, ao longo dos anos reações de síntese hidrotermal e solvotermal tornaram-se a base da química sintética de cristais microporosos (XU et al. 2007).

A síntese hidro ou solvotérmica refere-se às reações sintéticas conduzidas em temperaturas apropriadas (100–1000 ° C) e pressão (1–100 MPa) em soluções aquosas ou solventes orgânicos dentro de um recipiente especialmente selado ou autoclave de alta pressão sob condições subcríticas ou supercríticas. Os estudos sobre síntese térmica hídrica ou por solvente focaram principalmente a reatividade das matérias-primas, as regularidades das reações sintéticas e as condições.

Para promover a geração de mesoporosidade nas zeólitas ZSM-5, podem ser apontadas duas técnicas amplamente empregadas, sendo uma de forma destrutiva de pós-síntese e outra construtiva de síntese direta (CHAL et al., 2011; KUSTOVA et al., 2007). As metodologias de síntese mais bem sucedidas envolvem o uso de agentes geradores de mesoporosidade (agentes orgânicos e nanopartículas) ou nanomoldes (moldagem em nanoespaços), que geram sólidos com mesoporosidade intracristalina com uma estreita distribuição de tamanho de poros; isto resulta em sólidos contendo mesoporos, além dos microporos intrínsecos das zeólitas. Além disso, é gerada uma mesoporosidade intercristalina, resultante da aglomeração dos cristais de zeólita com tamanhos nanométricos (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZALEZ, 2013).

A primeira técnica de pós-síntese se baseia na extração seletiva de átomos da estrutura da zeólita, denominada como desmetalização em que pode promover a extração de átomos de alumínio caracterizando assim a desaluminação ou átomos de silício caracterizando a desilicalização. A desaluminação é obtida através de processos de calcinação, tratamento por vapor, lixiviação ácida e tratamentos químicos, já a desilicalização é realizada pela lixiviação alcalina com ou sem a presença de compostos orgânicos (CHAL et al., 2011).

Pode-se apontar a técnica que se utiliza de moldes (*templates*) como sendo a via mais simples e direta para geração de mesoporos nas zeólitas ZSM-5 (JACOBSEN et al., 2000).

Gonçalves et al. (2006) descreve, de uma forma geral, que a zeólita ZSM-5 é preparada a partir de um gel aquoso básico obtido pela combinação de espécies dos elementos estruturais (Al e Si), cátion metálico de compensação das cargas negativas e direcionador de estrutura, como exemplo, o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Além das variáveis de composição da mistura reacional, têm-se as variáveis físicas que agem diretamente sobre a formação da estrutura como tempo, temperatura e agitação do meio reacional. Os géis são cristalizados em autoclaves, sob pressão autógena, com temperaturas variando entre 100 e 200°C, por períodos que podem variar de algumas horas até várias semanas. O sólido obtido, depois de levado para eliminação de resquícios de gel não cristalizado, deve ser calcinado entre 500 e 600°C para a queima do direcionador presente no interior dos canais.



## 4 RESULTADOS

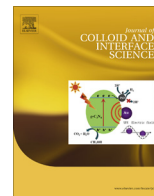
Os resultados deste trabalho estão apresentados na forma de dois artigos. Um dos artigos foi publicado pela revista JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, qualis A1 para engenharias II. O outro foi submetido à revista COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, classificada com qualis A1 na área de engenharias II. Os mesmos estão estruturados de acordo com a formatação do periódico ao qual foi submetido.

### 4.1 ARTIGO 1: ADSORPTION OF CRYSTAL VIOLET DYE ONTO A MESOPOROUS ZSM-5 ZEOLITE SYNTHETIZED USING CHITIN AS TEMPLATE

G.V. Brião, S.L. Jahn, E.L. Foletto, G.L. Dotto\*

### 4.2 ARTIGO 2: HIGHLY EFFICIENT AND REUSABLE MESOPOROUS ZEOLITE SYNTHETIZED FROM A BIOPOLYMER TO CATIONIC DYES ADSORPTION.

Giani V. Brião; Sérgio L. Jahn; Edson L. Foletto; Guilherme L. Dotto\*



## Regular Article

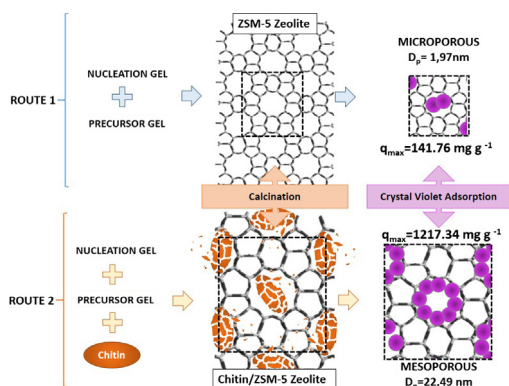
## Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template



G.V. Brião, S.L. Jahn, E.L. Foletto, G.L. Dotto\*

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 June 2017

Revised 17 August 2017

Accepted 20 August 2017

Available online 22 August 2017

## Keywords:

Cationic dye

Chitin

Mesoporosity

Thermodynamic

Zeolite

## ABSTRACT

**Hypothesis:** ZSM-5 zeolite is an efficient adsorbent for several compounds. However, is a microporous material, and consequently, is little efficient for large dye molecules. In order to make ZSM-5 zeolite a mesoporous material with ability to adsorb dyes, the use of chitin (low-cost biopolymer) as template in the synthesis route can be an alternative.

**Experiments:** ZSM-5 zeolites were synthesized using a nucleating gel as structure-directing agent for the material formation, followed by the chitin insertion (or not), homogenization and hydrothermal treatment. The obtained zeolites (ZSM-5 and chitin/ZSM-5) from these different methods were characterized. The potential of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites to adsorb crystal violet dye (CV) was evaluated in batch mode, considering the effects of adsorbent dosage and pH. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies were also performed.

**Findings:** The use of chitin in the synthesis route provided the following improvements on the ZSM-5 structure: (i) the mesopores volume increased from 0.027 (ZSM-5) to 0.142 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (chitin/ZSM-5); (ii) the pore diameter increased from 1.97 (ZSM-5) to 22.49 nm (chitin/ZSM-5); (iii) the porosity was increased and the crystallinity was decreased. For both, ZSM-5 and chitin/ZSM-5, the CV adsorption was favored with adsorbent dosage of 2.0 g L<sup>-1</sup> and pH of 7.5. The pseudo-second order model was suitable to represent the adsorption kinetics and, the Langmuir model was adequate to represent the equilibrium. The maximum adsorption capacity increased from 141.8 (ZSM-5) to 1217.3 mg g<sup>-1</sup> (chitin/ZSM-5). The adsorption was spontaneous, favorable and endothermic.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [giani.eq@gmail.com](mailto:giani.eq@gmail.com) (G.V. Brião), [sergiojahn@gmail.com](mailto:sergiojahn@gmail.com) (S.L. Jahn), [efoletto@gmail.com](mailto:efoletto@gmail.com) (E.L. Foletto), [guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br) (G.L. Dotto).

## 1. Introduction

Colored effluents are a typical residue generated by many industries and normally contain several contaminants. Unfortunately many times, these contaminants end up in lakes, rivers and groundwater. The textile dyes are an example of contaminants whose presence in aquatic ecosystems cannot be ignored [1], because even a few mg L<sup>-1</sup> of dyes lead to changes in water coloration, reducing the sunlight penetration and thus hindering the photosynthesis [2]. Crystal violet (CV), a typical dye of triphenylmethane class, has been widely used in the textile, paper, leather, cosmetics and pharmaceutical industries [3]. CV dye is mutagenic, carcinogenic and poisonous to the mitotic division. Also, it is non-biodegradable and persists in to the environment for long time [4]. In this way, the treatment of colored effluents before discharge is a first order concern.

The removal of these dyes from industrial effluents has been studied using several operations. The popular processes such as electrochemical [5], liquid–liquid extraction [6], oxidation [7], biological treatment [8] and adsorption [9] can be successfully used for the removal of different classes of dyes from aqueous phase. Adsorption has some advantages in terms of cost, flexibility and simplicity, especially if the adsorbent is inexpensive and readily available. A good adsorbent should generally possess a high surface area, high adsorption capacity, low cost, availability, fast kinetic, chemical and mechanical resistance and potential for regeneration [9]. In this sense, a wide variety of adsorbents have been used to reduce dye concentrations in aqueous solutions [1,2,4,9].

Zeolites (aluminosilicates in nature or synthesized) are attractive adsorbents due its good mechanical and chemical stability, high specific surface area, structural characteristics like a negatively charged lattice, ion-exchange capacity, selectivity, and also their relatively cheap prices [10,11]. Zeolites with regular micropores (usually smaller than 1 nm) are widely used in petroleum and petrochemical industry due its high thermal/hydrothermal stability, strong acidity, well-defined microporosity and shape selectivity [12,13]. However, the sole presence of micropores, usually cause diffusion limitation, leading to the low utilization of active sites and poor adsorption capacity. Furthermore, in the case of large molecules, such as dyes, the pore diameter of the zeolites can be lower than the molecular size of the dyes [10,14]. In order to enjoy the advantages of zeolites and overcoming the above mentioned limitations regarding dye adsorption, the use of chitin (a low cost and available natural biopolymer) [15] as template can be an alternative. Based on the best of our knowledge, the use of chitin as template to synthesize ZSM-5, and the subsequent application for dyes adsorption, was not yet reported in the literature.

This work aimed to improve the structural characteristics and dye adsorption potential of ZSM-5 zeolite, through the use of chitin as template agent in the synthesis route. For this purpose, two zeolites were synthesized (ZSM-5 and chitin/ZSM-5) by the same route, with and without the addition of chitin. The obtained zeolites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), surface area, pore volume, average pore radius, porosity, pore size distribution (BET and BJH methods) and scanning electron microscopy (SEM). ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites were then evaluated as adsorbents to remove CV dye from aqueous media. In the adsorption study, the effects of adsorbent dosage (0.50–2.00 g L<sup>-1</sup>) and pH (2.0–10.0) were evaluated. Isotherms were constructed at different temperatures (298–328 K) and the curves were fitted with Freundlich, Langmuir and Sips models. The standard values of Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ) and entropy ( $\Delta S^0$ ) changes were estimated. Kinetic curves were studied using adsorption reaction models.

## 2. Material and methods

### 2.1. Reagents

The analytical grade reagents H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95.0%), SiO<sub>2</sub> (Aerosil) (0.2–0.3 μm), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NaOH (99.0%) and TPAOH (20% v/v) were purchased from Sigma Aldrich (Germany) and VETEC (Brazil). Chitin (deacetylation degree of 44 ± 1%, particle size of 75 μm, crystallinity index of 86 ± 1%) was obtained from shrimp wastes (*Penaeus brasiliensis*) by demineralization, deproteinization, deodorization, drying and milling steps [15]. Crystal Violet dye (CV) (color index 42555, molar weight of 407.98 g mol<sup>-1</sup>, λ<sub>max</sub> = 590 nm, purity of 99.0%) was purchased from INLAB (Brazil). The structural formula of CV is presented in Fig. 1. All other reagents utilized were of analytical grade. Deionized water was used to prepare all solutions.

### 2.2. Synthesis and characterization of ZSM-5 and Chitin/ZSM-5

In this work, two zeolites were synthesized, ZSM-5 and chitin/ZSM-5. The synthesis procedure of ZSM-5 was based on a previous work [16], which employs a nucleating gel as structure-directing agent for the formation of the ZSM-5. Firstly, the nucleating gel was prepared containing the molar composition as follows: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.3 Na<sub>2</sub>O: 0.05 TPA<sub>2</sub>O: 24 H<sub>2</sub>O: 0.3 OH<sup>-</sup>. After, the mixture was charged into a PTFE lined stainless autoclave, and aged for 7 days at 60 °C resulting in a gel solution (solution A). Secondly, the precursor gel (solution B) for the synthesis of ZSM-5 zeolite was prepared using the molar composition as follows: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.033 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.6 Na<sub>2</sub>O: 0.001 TPA<sub>2</sub>O: 25 H<sub>2</sub>O: 0.2 OH<sup>-</sup>. Then, an amount of 1 wt.% of solution A was placed into the solution B under magnetic agitation for some minutes, resulting in a mixture with TPAOH/SiO<sub>2</sub> molar ratio of 0.001. The proportions of chemical compounds above mentioned were used in order to obtain a ZSM-5 zeolite containing SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 30 [17].

In order to obtain chitin/ZSM-5 zeolite, a similar procedure was used, but, 4.0 wt.% of chitin was added on the mixture. The resulting mixture was homogenized during 30 min using an ultrasound equipment (UP200 S, Hielscher, Germany) of 200 W equipped with a titanium sonotrode during 1 h at 24 kHz.

For both (ZSM-5 and chitin/ZSM-5), the respective mixture was charged into PTFE-lined stainless autoclaves and submitted to a hydrothermal treatment at 170 °C for 24 h. After, the powders were separated using filtration, washed with distilled water and dried at 110 °C for 12 h. Then, the material was calcinated at 600 °C for 5 h in a muffle furnace under oxidizing atmosphere, in order to remove the chitin by combustion reaction, generating cavities (mesoporosity) on the ZSM-5 structure.

ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites were characterized by several techniques. The functional groups were identified by Fourier trans-

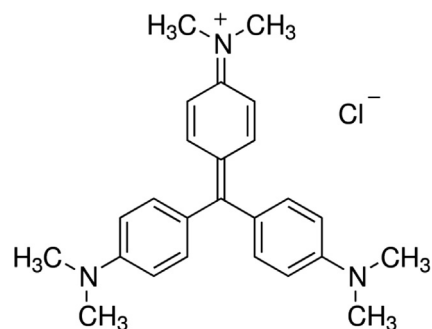


Fig. 1. Structural formula of Crystal Violet dye (molecular size of 13.3 Å).

form infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japan), where all the samples were pressed into KBr pellets (10 mg sample/300 mg KBr) [18]. The amorphous/crystalline structure and also the crystallinity index were determined by X-ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) [19], operating with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 30 kV, 10 mA, step size of  $0.03^\circ$  and a count time of 0.5 s per step. The specific surface area, pore volume and average pore diameter were determined by a volumetric adsorption analyzer (Quantachrome Instruments, New Win 2, USA) using the BET and BJH methods [20]. The samples were degassed at  $200^\circ\text{C}$  under vacuum before starting  $\text{N}_2$  adsorption. The surface modifications caused by the addition of chitin were visualized by scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6060, Japan; Jeol, JSM-6610LV, Japan) [21]. The samples were suspended in acetone (99.5 vol%) by sonication and the suspension was dropped on a metal grid. Then, a thin coating of gold was deposited onto the sample before starting SEM analysis. The identification and size measurement of the particles were carried out through the SEM micrographs by Image J software (NIH Image, USA) (analyze particle method). Ten SEM images were used.

### 2.3. Adsorption experiments

For CV removal from aqueous solution, typical batch adsorption experiments were performed to evaluate and compare the capacity of both zeolites. CV stock solutions ( $1.00 \text{ g L}^{-1}$ ) were prepared with deionized water and all subsequent experiments were made by diluting these solutions. The experiments were carried out in a thermostated agitator (Marconi, MA 093, Brazil) using Erlenmeyer flasks and, the experimental conditions were determined by preliminary tests. For all experiments the volume of solution was  $50.0 \text{ mL}$ .

Firstly, the adsorbent dosage effect was investigated from  $0.50$  to  $2.00 \text{ g L}^{-1}$ , at the original solution pH (7.5), temperature of  $298 \text{ K}$ , agitation of  $200 \text{ rpm}$ , contact time of  $2 \text{ h}$  and initial concentration of  $50.0 \text{ mg L}^{-1}$ . After, to evaluate the pH effect on the CV removal, the same conditions were maintained, but the pH was adjusted from  $2.00$  to  $10.00$  with  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH or  $\text{HNO}_3$  and, the zeolite dosage was  $2.00 \text{ g L}^{-1}$ . Then, equilibrium isotherms were obtained at different temperatures ( $298, 308, 318$  and  $328 \text{ K}$ ) with CV concentration range from  $0.0$  to  $300.0 \text{ mg L}^{-1}$ , zeolite dosage of  $2.00 \text{ g L}^{-1}$  and pH of  $7.5$ . In this case, the solutions were stirred at  $200 \text{ rpm}$  until the equilibrium (considered after three consecutive equal measurements). Finally, kinetic curves were constructed using the more adequate values of adsorbent dosage and pH (above determined), with contact time from  $0$  to  $120$  minutes at initial CV concentration of  $50.0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $298 \text{ K}$  and  $200 \text{ rpm}$ .

For all experiments, samples were collected, centrifuged (CentriBio, 80-2B, Brazil) at  $4000 \text{ rpm}$  for  $20 \text{ min}$ , and the remaining CV concentration in liquid phase was determined by spectrophotometry at the maximum wavelength of absorption ( $590 \text{ nm}$ ) using a spectrophotometer Biospectro SP-22 (Brazil). The experiments were carried out in triplicates and blanks were performed. The dye removal percentage (%R), equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ) and adsorption capacity at any time ( $q_t$ ) were determined by Eqs. (1)–(3), respectively:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

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

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (3)$$

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

### 2.4. Equilibrium and thermodynamics

Equilibrium isotherm curves were fitted with Freundlich, Langmuir and Sips models. The Freundlich isotherm (Eq. (4)) assumes that the adsorption occurs on a heterogeneous surface and that the amount of adsorbate adsorbed increases infinitely with an increase in concentration [22]. The Langmuir isotherm model (Eq. (5)) assumes a monolayer adsorption onto a homogeneous surface where the binding sites have equal affinity and energy [23]. The Sips isotherm (Eq. (6)) is a combination of the Langmuir and Freundlich isotherms [24].

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^{m_S}}{1 + (k_S C_e)^{m_S}} \quad (6)$$

where  $k_F$  is the Freundlich constant ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ),  $1/n_F$  is the heterogeneity factor,  $q_m$  and  $q_{mS}$  are the maximum adsorption capacities ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  is the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ) and  $k_S$  is the Sips equilibrium constant. If the value of  $m_S$  is equal to  $1$ , then this equation will become a Langmuir equation. Alternatively, as either  $C_e$  or  $k_S$  approaches  $0$ , this isotherm reduces to the Freundlich isotherm.

The standard values of Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) and entropy ( $\Delta S^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) changes were estimated from the parameters obtained in best isotherm model according to the Eqs. (7)–(9) [25–27]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (8)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

where  $K_e$  is the equilibrium constant ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $T$  is the temperature (K),  $R$  is  $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  and  $\rho$  is the solution density ( $\text{g L}^{-1}$ ).

### 2.5. Kinetic evaluation

In order to study the adsorption kinetic behavior, the experimental curves were fitted with the Pseudo-first order (PFO), Pseudo-second order (PSO) and Elovich (EL) models. Lagergren's kinetics equation, PFO model (Eq. (10)), has been most widely used for the adsorption of an adsorbate from an aqueous solution and it is applicable for the initial adsorption stages [28]. Lagergren's kinetics equation has also been called the PFO kinetic equation because it was associated with the model of one-site occupancy adsorption kinetics governed by the rate of surface reaction. More recently, its generalization for the two-sites-occupancy adsorption was proposed and called the PSO kinetic equation (Eq. (11)) [29]. PSO model is based on the sorption capacity on the solid phase and predicts the behavior over the whole range of adsorption [29]. An alternative to the PFO and PSO models is the Elovich model (Eq. (12)), which is suitable for systems with heterogeneous adsorbing surfaces [30].

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (11)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (12)$$

being,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) the rate constants of PFO and PSO,  $q_1$  and  $q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) the theoretical values for the adsorption capacity of PFO and PSO models, respectively. The parameter 'a' is the desorption constant of the Elovich model ( $\text{g mg}^{-1}$ ) and 'b' is considered the initial velocity due to ( $dq/dt = a$ ) with  $q_t = 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

## 2.6. Modeling and parameters estimation

The kinetic and equilibrium parameters were determined by the fit of the models with the experimental data through nonlinear regression. The estimation was based on the minimization of the least squares function. The calculations were made using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). The fit quality was measured through determination coefficient ( $R^2$ ), adjusted determination coefficient ( $R_{adj}^2$ ), average relative error (ARE), sum of squared errors (SSE) and Akaike information criterion (AIC) [31].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characteristics of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites

Fig. 2 presents the FT-IR spectra of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites.

Both spectra were similar with the same absorbance bands. The absorbance bands at  $780 \text{ cm}^{-1}$  and  $505 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to the symmetrical stretching and T–O (T = Si, Al) bending, respectively, indicating the formation of Si–O and Al–O tetrahedrons [32]. The absorbance band at around  $1090 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to the T–O internal asymmetrical stretching vibration. A shoulder band around  $1220 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the external T–O (T = Si, Al) asymmetrical stretching vibration. The absorbance bands at  $3480 \text{ cm}^{-1}$  and  $1630 \text{ cm}^{-1}$  are belonged to the stretching and bending vibrations of silanol groups (Si–OH). In Fig. 2 it was not

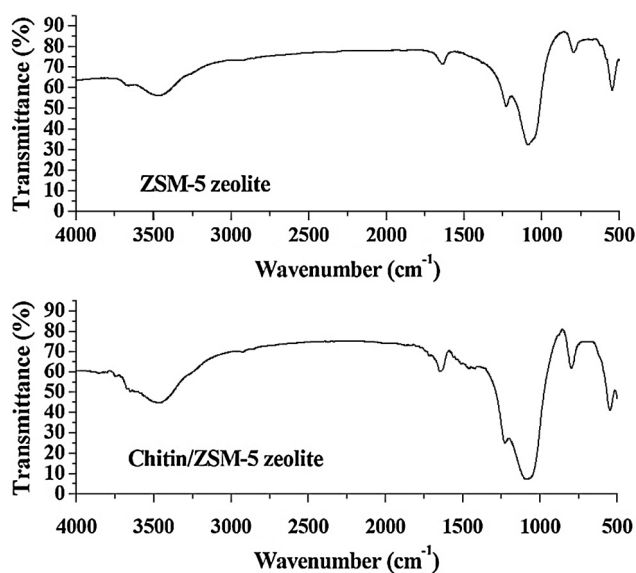


Fig. 2. FT-IR vibrational spectra of ZSM-5 and chitin/ZSM-5.

found the main intense bands of the functional groups of chitin, like: O–H and N–H stretching (band centered at  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  stretching ( $3000$  and  $2800 \text{ cm}^{-1}$ ), C=O secondary amide stretch ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ), N–H bend and C–N stretch of amide II ( $1550 \text{ cm}^{-1}$ ), C–O asymmetric stretch in phase ring ( $1020 \text{ cm}^{-1}$ ) [9,15]. Since chitin bands were not found in the chitin/ZSM-5 spectrum, it can be stated that chitin was completely eliminate in the calcination step. The similar spectra obtained for ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites show that chitin/ZSM-5 zeolite maintained the same functional groups of ZSM-5 zeolite.

In Fig. 3 are illustrated the X-ray patterns (XRD) of the ZSM-5 samples prepared with and without chitin.

It can be observed that all the analyzed samples show the characteristic peaks of the MFI type structure, which represents the orthorhombic end member of the pentasil family of zeolites [33,34], confirming the formation of the ZSM-5 zeolite. However, it is observed that the intensity of the XRD peaks decreased with the chitin addition, resulting in a decrease of the relative crystallinity, whose value was 35% with respect to the sample synthesized in the absence of chitin (ZSM-5 zeolite). This result demonstrates that the chitin presence influences the crystallization process of the MFI structure. According to the literature, the addition of a template in the reaction media can inhibit the crystallization rate, leading to a crystallinity decrease [35].

$\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites are shown in Fig. 4.

The  $\text{N}_2$  adsorption/desorption recorded on the sample prepared without template (ZSM-5) displays a typical shape of microporous material [36]. The isotherm for the ZSM-5 synthesized with chitin (chitin/ZSM-5 zeolite), presents adsorption volume at relatively low pressures ( $P/P_0 < 0.1$ ), lower than the sample synthesized by the conventional method, indicating that the microporosity of sample chitin/ZSM-5 is smaller than of the sample ZSM-5 zeolite. The chitin/ZSM-5 presented a loop that starts at  $P/P_0 = 0.6$  and has greatly increased at partial pressures  $P/P_0 > 0.8$ , indicating the presence of mesopores [37–39].

The textural properties of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites are summarized in Table 1, with information about surface, volume and pore diameter. The sample chitin/ZSM-5 presented higher total pore volume, mainly due to the volume of mesopores obtained, which were 5 times higher than the sample ZSM-5. The mean pore diameter, determined by the BJH method, for ZSM-5 zeolite was  $1.97 \text{ nm}$ , remaining in the micropore range. For the chitin/ZSM-5 zeolite, this parameter was  $22.49 \text{ nm}$ , which in the mesopore range. This shows that the use of chitin as template increased 11 times the pore diameter. In summary, both, the

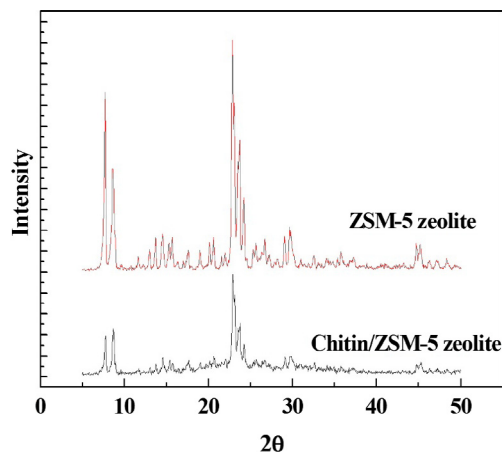


Fig. 3. X-ray patterns of ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolite.



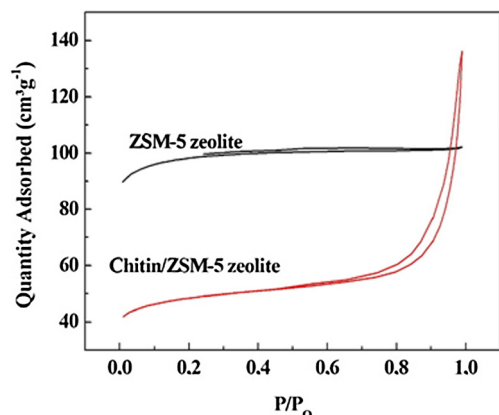


Fig. 4.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms for ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolite.

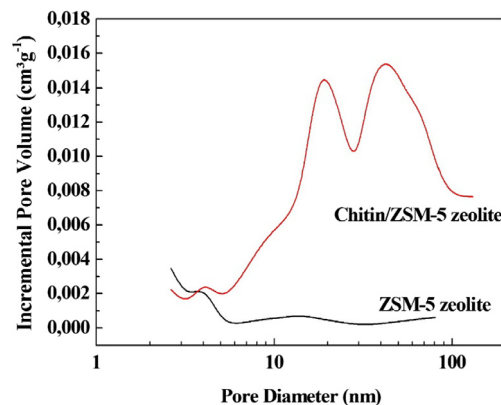


Fig. 5. Pore size distribution for ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolite.

increase in the total pore volume and the increase in the mean pore diameter in the chitin/ZSM-5 zeolite sample proved the effectiveness of chitin in the generation of mesopores.

Fig. 5 shows the pore size distribution curves of the ZSM-5 and chitin/ZSM-5 samples obtained by BJH method. Fig. 5 confirms that ZSM-5 zeolite has a much lower pore volume than chitin/ZSM-5 zeolite. In addition, it can be verified that the pore size distribution curve of ZSM-5 sample presented no significant peaks in the mesoporous region, whereas the chitin/ZSM-5 sample showed pore size distribution curve with bimodal shape, containing two populations of pores centered around 15 and 50 nm, both located in the mesoporous region. This corroborates the efficiency of chitin to increase the pore size of ZSM-5.

The SEM images of ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolite, with magnifications from  $1000\times$  to  $100,000\times$  are presented in Fig. 6. It can be seen in Fig. 6(a) that ZSM-5 presented a homogeneous particle distribution, with particle size lower than  $5\ \mu\text{m}$ . Chitin/ZSM-5 was in the form of large agglomerates composed by fine particles (Fig. 6(b)). In Fig. 6(c and d), the crystals exhibited a hexagonal sheet structure with smooth surface. The chitin/ZSM-5 presented particle size lower than  $0.5\ \mu\text{m}$  (Fig. 6(d)) while ZSM-5 presented particle size lower than  $2\ \mu\text{m}$  (Fig. 6(c)). At  $100,000$  times of magnification (Fig. 6(e)), ZSM-5 presented a smooth surface and pores cannot be visualized. For chitin/ZSM-5 (Fig. 6(f)), a mesopores network can be visualized. These observations also corroborate with the good performance of chitin to improve the ZSM-5 characteristics aiming the dye adsorption.

In general and based on the FT-IR, XRD, BET, BJH and SEM techniques, it can be concluded that the insertion of chitin as template in the synthesis route of ZSM-5 provided the following advantages for the material regarding dye adsorption: (i) the functional groups were not modified; (ii) the crystallinity was decreased; (iii) the total pore volume enlarged 25%; (iv) the volume of mesopores increased 5 times; (v) the mean pore diameter expanded 11 times. All these characteristics become the mesoporous ZSM-5 more attractive to adsorb large dye molecules.

Table 1

Textural properties of ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites.

Zeolite	Chitin (%)	Surface ( $\text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ )			Volume ( $\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$ )			Pore diameter <sup>a</sup> $D_p$ (nm)
		$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{Micro}}$	$V_{\text{Micro}}$	$V_{\text{Meso}}$	$S_{\text{Ext}}$	$V_{\text{Total}}$	
ZSM-5	0	330	282	0.131	0.027	48	0.158	1.97
Chitin/ZSM-5	4	164	118	0.055	0.142	46	0.197	22.49

<sup>a</sup> BJH Adsorption average pore diameter ( $4V/A$ ).

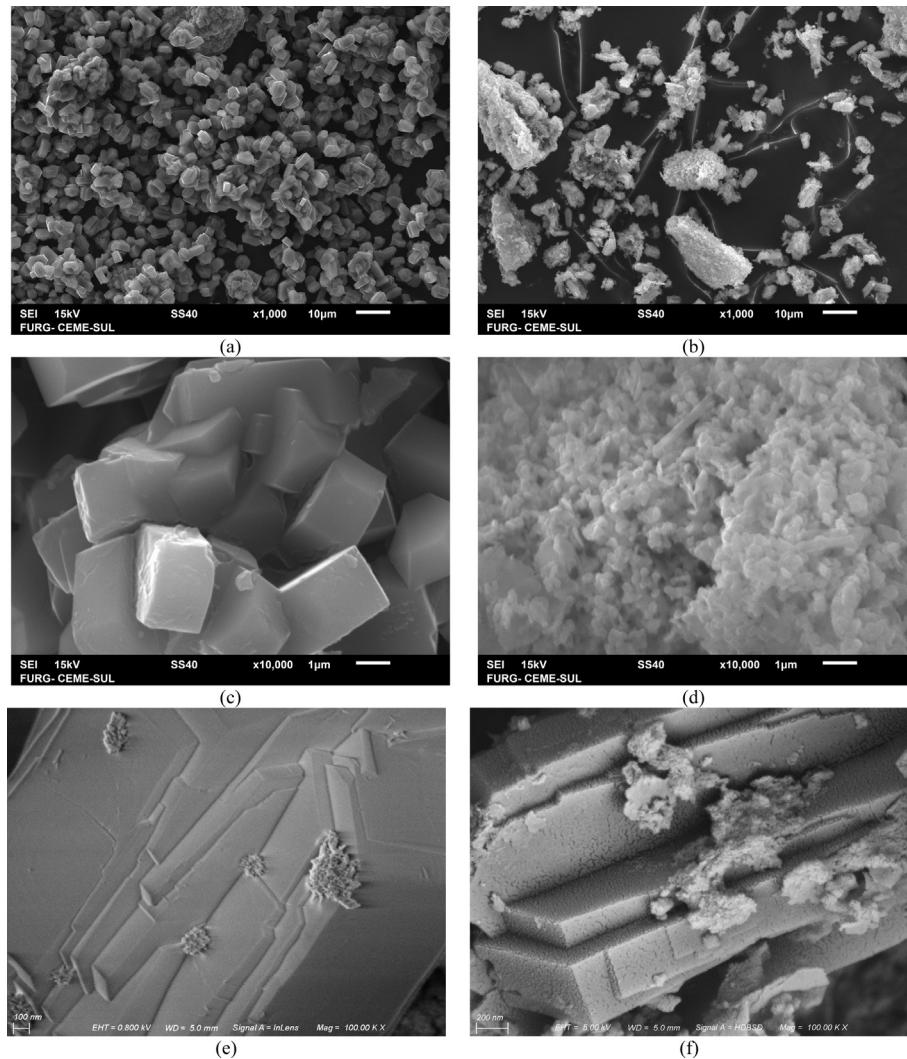
### 3.2. Adsorbent dosage effect

The adsorbent dosage is an important factor influencing the adsorption, since the process depends mainly of the surface area and availability of binding sites. In the case of CV adsorption by ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites, this factor was evaluated under fixed conditions of temperature (298 K), contact time (120 min), pH of 7.5, agitation (200 rpm), initial dye concentration ( $50\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$ ), and changing the adsorbent dosage from 0.5 to  $2.0\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$ . The results are shown in Fig. 7.

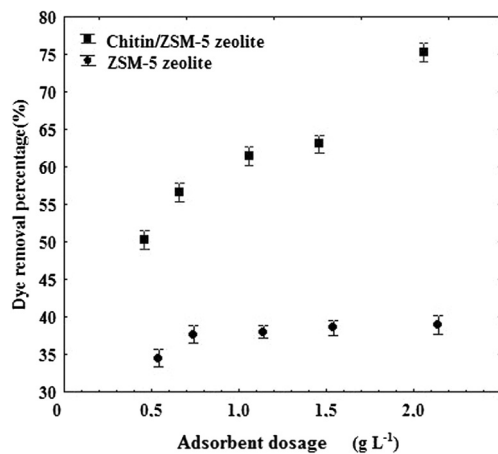
It can be seen in Fig. 7 that, for both adsorbents, the adsorbent dosage increase caused an increase in the dye removal percentage. This occurs due to the increase in the total number of adsorption sites. It should be highlighted that the adsorbent dosage was not higher than  $2.0\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$  in order to avoid operational costs. The chitin/ZSM-5 zeolite exhibited around 78% of dye removal percentage, using adsorbent dosage of  $2.0\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$ , while, ZSM-5 exhibited only 39%. These results proves that the use of chitin as template for the synthesis of ZSM-5 not only improve its characteristics (see Section 3.1), but, increase strongly its adsorption potential for large dye molecules like CV. We have selected adsorbent dosage of  $2.0\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$  for the subsequent tests.

### 3.3. pH effect

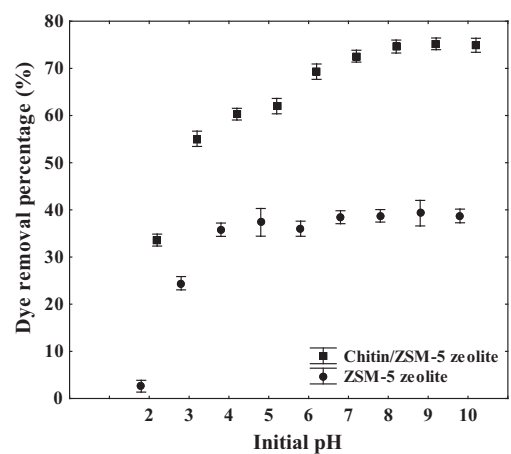
pH is one of the most important factors that influences in the adsorption operation. pH affects the surface charge of the adsorbent and also in the ionization degree of the adsorbate. Here, the pH effect was investigated from 2.0 to 10.0. The results are depicted in Fig. 8. It was found that the pH increase from 2.0 to 8.0 caused a strong increase in the CV removal percentage, being that about 78% of CV was removed at pH 8.0 using chitin/ZSM-5 zeolite and, about 39% of CV was removed using ZSM-5 zeolite. The possible explanation is that under alkaline conditions CV dye is positively charged (for CV dye, the  $\text{pK}_a$  values of the N groups are 3.29, 3.78 and 4.26) and there is a little competition with the  $\text{H}^+$  ions in solution. In parallel, the zeolite is negatively charged.



**Fig. 6.** SEM images of ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolites: (a) ZSM-5  $\times 1000$ , (b) chitin/ZSM-5  $\times 1000$ , (c) ZSM-5  $\times 10,000$ , (d) chitin/ZSM-5  $\times 10,000$ , (e) ZSM-5  $\times 100,000$ , (f) chitin/ZSM-5  $\times 100,000$ .



**Fig. 7.** Adsorbent dosage effect on the CV adsorption by ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites (T = 298 K, 120 min, pH of 7.5, 200 rpm, initial dye concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>).



**Fig. 8.** pH effect on the CV adsorption by ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites (T = 298 K, 120 min, adsorbent dosage of 2.0 g L<sup>-1</sup>, 200 rpm, initial dye concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>).

Consequently, the positive CV dye molecule interacts with the negative surface of the zeolites. Similar trend was found by Aysan et al. [10] in the adsorption of methylene blue dye by chabazite (a nat-

urally abundant zeolite). In this sense, it was selected the normal pH of the solution 7.5–8.0 to perform the kinetic and isotherm experiments.

### 3.4. Equilibrium studies

Equilibrium isotherms were obtained at different temperatures (298, 308, 318 and 328 K) with CV concentration range from 0 to 300 mg L<sup>-1</sup>, ZSM-5 zeolite or chitin/ZSM-5 zeolite dosage of 2.0 g L<sup>-1</sup>, 200 rpm and pH of 7.5. The equilibrium curves are shown in Figs. 9 and 10 for ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolite, respectively.

Figs. 9 and 10 show that, for both zeolites, the isotherm curves were favorable, so, the quantity of CV adsorbed increase with the increase in C<sub>e</sub>. Also, the adsorption capacity was favored by the temperature increase and, chitin/ZSM-5 was most favorable to adsorb CV dye. The most inclined curve was found for chitin/ZSM-5 at 328 K, showing that under these conditions, there are several adsorption sites which were not still occupied. This indicates that the saturation occurs at very higher concentrations and that the chitin/ZSM-5 contains several binding sites for CV adsorption. In addition, it can be seen that the maximum amount adsorbed by ZSM-5 zeolite is much smaller than the maximum amount adsorbed by chitin/ZSM-5 zeolite. This shows that mesoporosity introduced in chitin/ZSM-5 zeolite is able to adsorb more CV molecules than ZSM-5 zeolite which is majority a microporous material.

The equilibrium curves (Figs. 9 and 10) were fitted with the Langmuir, Freundlich and Sips models, being the results presented in Tables 2 and 3 for ZSM-5 zeolite and chitin/ZSM-5 zeolite, respectively. The criteria that demonstrate which isotherm model

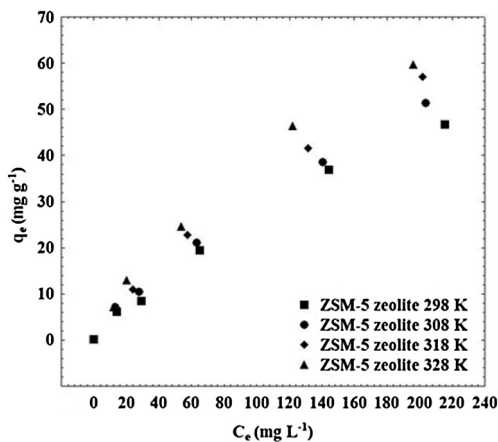


Fig. 9. Isotherm curves for the CV adsorption on ZSM-5 zeolite.

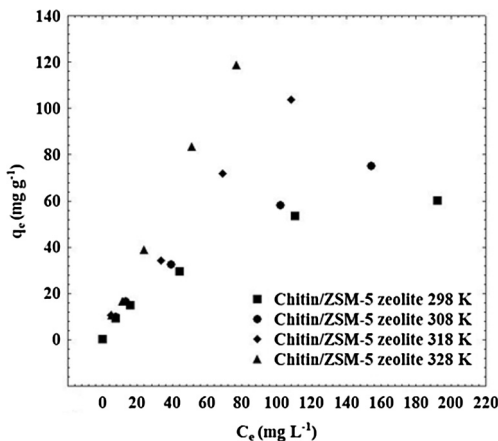


Fig. 10. Isotherm curves for the CV adsorption on chitin/ZSM-5 zeolite.

Table 2

Equilibrium parameters for the CV adsorption on ZSM-5 zeolite.

Isotherm model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<i>Freundlich model</i>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	0.75	0.86	1.00	1.57
$1/n_F$	0.7721	0.7678	0.7609	0.6923
$R^2$	0.9954	0.9995	0.9996	0.9962
$R_{adj}^2$	0.9943	0.9994	0.9995	0.9953
ARE (%)	5.77	2.96	2.54	5.64
SSE	7.82	1.04	0.97	10.40
AIC	9.59	-2.51	-2.92	11.29
<i>Langmuir model</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	121.04	135.63	141.76	118.38
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0029	0.0029	0.0033	0.0052
$R^2$	0.9979	0.9975	0.9989	0.9985
$R_{adj}^2$	0.9974	0.9969	0.9986	0.9981
ARE (%)	6.21	5.60	3.66	3.33
SSE	3.47	5.03	2.64	4.07
AIC	4.71	6.94	3.08	5.67
<i>Sips model</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	107.25	146.95	208.15	141.82
$m_s$	1.04	0.96	0.89	0.92
$k_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0036	0.0025	0.0016	0.0036
$R^2$	0.9990	0.9989	0.9998	0.9994
$R_{adj}^2$	0.9988	0.9986	0.9998	0.9993
ARE (%)	6.38	5.03	1.21	3.41
SSE	3.37	4.03	0.69	3.31
AIC	14.53	15.61	5.02	14.42

Table 3

Equilibrium parameters for the CV adsorption on chitin/ZSM-5 zeolite.

Isotherm model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<i>Freundlich model</i>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n_F</sup>	5.43	2.25	1.66	1.83
$1/n_F$	0.46	0.69	0.88	0.96
$R^2$	0.9861	0.9923	0.9971	0.9986
$R_{adj}^2$	0.9826	0.9904	0.9964	0.9983
ARE (%)	7.32	8.911	7.40	5.15
SSE	40.37	33.72	23.23	15.43
AIC	19.44	18.36	16.12	3.88
<i>Langmuir model</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	85.59	124.27	568.71	1217.34
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0132	0.0093	0.0020	0.0014
$R^2$	0.9974	0.9977	0.9963	0.9988
$R_{adj}^2$	0.9968	0.9971	0.9954	0.9985
ARE (%)	4.87	7.07	9.90	5.48
SSE	15.02	18.93	29.85	12.75
AIC	13.50	14.89	17.63	12.52
<i>Sips model</i>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	85.36	267.85	711.22	493.32
$M_s$	1.03	0.75	0.96	1.11
$k_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0133	0.0018	0.0015	0.0046
$R^2$	0.9975	0.9998	0.9982	0.9995
$R_{adj}^2$	0.9969	0.9998	0.9978	0.9993
ARE (%)	4.92	1.89	9.02	5.73
SSE	15.02	1.80	27.63	9.01
AIC	23.50	10.78	27.16	20.44

best represents the adsorption process studied (Figs. 9 and 10) are the higher values of determination coefficient ( $R^2 > 0.97$ ), adjusted determination coefficient ( $R_{adj}^2 > 0.96$ ) and the lower values of average relative error ( $ARE < 10\%$ ), sum of squared errors ( $SSE < 8$ ) and Akaike information criterion ( $AIC < 10$ ) (Tables 2 and 3).

In Table 2, the Langmuir model was the more adequate to represent the CV adsorption onto ZSM-5 zeolite. The  $k_L$  parameter (Table 2) increased with the temperature increase, indicating that



the affinity between CV and ZSM-5 zeolite was higher at 328 K. For the  $q_m$  parameter, the same dependence was found, confirming that the adsorption capacity was favored by the temperature increase. In Table 3, the Langmuir model was also the more adequate to represent the CV adsorption onto chitin/ZSM-5 zeolite. The  $q_m$  parameter (Table 3) increased with the temperature increase, indicating that the adsorption capacity was favored by the temperature increase.

In order to attest the efficiency of chitin/ZSM-5 zeolite for CV adsorption, a comparison between the maximum adsorption capacities ( $q$ ) of several adsorbents was performed (Table 4). Also, the adsorption capacity of ZSM-5 zeolite (obtained in this work) was compared.

Table 4 shows that chitin/ZSM-5 zeolite presented adsorption capacity about 10 times higher than ZSM-5 zeolite. This confirms that the addition of chitin as a template in the syntheses of ZSM-5 zeolite is an alternative to improve the CV adsorption on the zeolite due the increase of the mesoporosity and the reduced crystallinity (amorphous solids in general are more adsorbent than crystalline materials [40]). CV is a large dye molecule (13.3 Å) with size in the same magnitude of the ZSM-5 mean pore diameter (1.97 nm), so its diffusion on the ZSM-5 structure is strongly hindered. In this way the internal adsorption sites are not available for CV. On the other hand, chitin/ZSM-5 has mean pore diameter (22.49 nm) around 15 times higher than the CV molecular size, facilitating its transference within the internal structure of the material.

Comparing now chitin/ZSM-5 with other adsorbents used for CV dye removal (Table 4) [40–46], it can be stated that chitin/ZSM-5 is an attractive adsorbent which can be used for the treatment of colored effluents containing CV dye.

### 3.5. Thermodynamic results

From the thermodynamic viewpoint, the adsorption was evaluated by the standard values of Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) and entropy ( $\Delta S^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) changes. The thermodynamic parameters are shown in Table 5.

**Table 4**  
Comparison of chitin/ZSM-5 zeolite with other adsorbents for CV adsorption.

Adsorbent	$q$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Reference
Chitin/ZSM-5 zeolite	1217.3	This work
ZSM-5 zeolite	141.8	This work
Mango stone biocomposite	352.79	[40]
Multi-walled carbon nanotubes	90.52	[41]
Montmorillonite, K10	400.00	[42]
Carbon nanotubes supported nanocables	228.30	[43]
Biomass of <i>Ceriporia lacerate</i>	239.25	[44]
Water hyacinth	322.58	[45]
Oxidized cellulose	1117.8	[46]
Oxidized sugarcane bagasse	1018.2	[46]

<sup>a</sup> Maximum adsorption capacity.

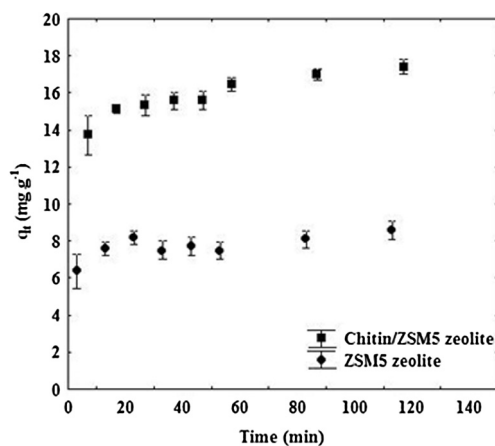
**Table 5**  
Thermodynamic parameters for the CV adsorption on ZSM-5 and chitin/ZSM-5.

Adsorbent	Temperature (K)	$\Delta G^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
ZSM-5 zeolite	298	-14.55	14.11	0.096
	308	-15.30		
	318	-16.20		
	328	-17.47		
Chitin/ZSM-5 zeolite	298	-17.39	9.74	0.091
	308	-18.03		
	318	-18.63		
	328	-20.26		

The negative  $\Delta G^0$  values presented in Table 5 indicated that the adsorption was a spontaneous and favorable process. The temperature increase led to a more negative  $\Delta G^0$  values, indicating that the adsorption was most spontaneous and favorable at 328 K. Also, more negative  $\Delta G^0$  values were found for chitin/ZSM-5 zeolite, confirming that the CV adsorption was favoured using this adsorbent. Based on the positive  $\Delta H^0$  values, it was verified that the CV adsorption onto the zeolites was an endothermic process. From the magnitude of  $\Delta H^0$  it is possible to infer that physisorption occurred between CV and the zeolites.

### 3.6. Kinetic studies

The kinetic profiles of CV adsorption onto zeolites were investigated at initial dye concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , normal pH of the solution, adsorbent dosage of  $2.0 \text{ g L}^{-1}$ , agitation of 200 rpm and temperature of 298 K. The results are shown in Fig. 11. It was found that for both zeolites, an initial fast step was observed, where around 80% of saturation was attained. After, the adsorption rate decreased, being the equilibrium attained at around 20 min for ZSM-5 and 60 min for chitin/ZSM-5. These kinetic profiles revealed that the adsorption sites were progressively occupied by CV molecules. The equilibrium time was higher for chitin/ZSM-5 since CV molecules were transferred along the new created mesoporosity until attain the adsorption sites.



**Fig. 11.** Kinetic curves for the adsorption of CV onto ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolites ( $T = 298 \text{ K}$ , adsorbent dosage of  $2.0 \text{ g L}^{-1}$ , pH of 7.5, initial dye concentration of  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

**Table 6**  
Kinetic parameters for the adsorption of CV on ZSM-5 and chitin/ZSM-5 zeolite.

Kinetic model	Initial CV concentration ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ )	
	ZSM-5	chitin/ZSM-5
<i>PFO model</i>		
$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	7.90	15.94
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.236	0.304
$R^2$	0.9817	0.9752
ARE (%)	3.07	3.90
<i>PSO model</i>		
$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8.31	16.73
$k_2 \times 10^3$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	57.51	36.84
$R^2$	0.9794	0.9902
ARE (%)	4.16	2.29
<i>Elovich model</i>		
$a$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	1.49	0.80
$b$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	1839.81	10610.10
$R^2$	0.9752	0.9956
ARE (%)	4.96	1.68
$q_e$ (experimental) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8.55	17.49

The adsorption kinetic curves were modeled with the Pseudo-first order (PFO), Pseudo-second order (PSO) and Elovich models. The results are shown in Table 6. For the three evaluated models it can be seen that the values of determination coefficient ( $R^2$ ) and average relative error (ARE) were suitable. In this way, we have selected the PSO model as the more adequate, since, the  $q_2$  values closely very well with the experimental  $q_e$  values (Table 6). The  $q_2$  values confirmed that the adsorption capacity has doubled when chitin/ZSM-5 was used. Also, the  $k_2$  value was lower for chitin/ZSM-5, confirming that the time required to reach the equilibrium was higher for this adsorbent.

#### 4. Conclusion

In this work, a mesoporous ZSM-5 zeolite was synthesized using chitin as template, in order to make the zeolite more attractive for the adsorption of large dye molecules. The zeolites were synthesized by the standard method (ZSM-5) and using chitin as template (chitin/ZSM-5), and then employed for the adsorption of CV dye. It was found that chitin/ZSM-5 zeolite presented more adequate characteristics for adsorption purposes than ZSM-5 zeolite, as follows: the crystallinity was decreased; the total pore volume increased 25%; the volume of mesopores increased 5 times and the mean pore diameter increased 11 times. In this way it was concluded that chitin/ZSM-5 is more attractive to adsorb large dye molecules.

Chitin/ZSM-5 and /ZSM-5 were used to adsorb CV dye in order to verify if the modifications on the characteristics were effective to improve the adsorption capacity. The results showed that for both adsorbents, the adsorption was favored using adsorbent dosage of  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  and pH of 7.5. The kinetic profile was well represented by the pseudo-second order model and the equilibrium was in accordance with the Langmuir model. The adsorption was spontaneous, favorable and endothermic. The maximum adsorption capacity increased from  $141.8 \text{ (ZSM-5)}$  to  $1217.3 \text{ mg g}^{-1}$  (chitin/ZSM-5), proving that the adsorbent prepared using chitin as template is more attractive to adsorb large dye molecules.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for the financial support. We also thank to Chemaxon for furnishing an Academic Research license for the software MarvinSketch Version 14.9.22.0, (<http://www.chemaxon.com>), 2014 that was used for obtaining the physical properties of the dye.

#### References

- [1] I. Humelnicu, A. Băiceanu, M.E. Ignat, V. Dulman, The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: kinetics and thermodynamics, *Proc. Saf. Environ. Protect.* 105 (2017) 274–287.
- [2] V.V. Panic, S.J. Velickovic, Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: kinetics, equilibrium study and image analysis, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 384–394.
- [3] A. Maley, J. Arbiser, Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century, *Exp. Dermatol.* 22 (2013) 775–780.
- [4] S. Shoukat, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: a mechanistic study, *Micro. Meso. Mater.* 239 (2017) 180–189.
- [5] C. Wang, F. Wang, M. Xu, C. Zhu, W. Fang, Y. Wei, Electrocatalytic degradation of methylene blue on Co doped Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube/PbO<sub>2</sub> anodes prepared by pulse electrodeposition, *J. Electroanal. Chem.* 759 (2015) 158–166.
- [6] G. Muthuraman, T.T. Teng, C.P. Leh, I. Norli, Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 363–369.
- [7] Z.G. Aguilar, E. Brillas, M. Salazar, J.L. Nava, I. Sirés, Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir–Sn–Sb oxide anode in the presence of iron ion, *Appl. Cat. B: Environ.* 206 (2017) 44–52.
- [8] K. Rasool, D.S. Lee, Effect of ZnO nanoparticles on biodegradation and biotransformation of co-substrate and sulphonated azo dye in anaerobic biological sulfate reduction processes, *Int. Biodet. Biodeg.* 109 (2016) 150–156.
- [9] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, I.L. Rodrigues, R. Rosa, F.A. Pavan, E.C. Lima, Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin, *J. Colloid and Interface Sci.* 446 (2015) 133–140.
- [10] H. Aysan, S. Edebali, C. Ozdemir, M.C. Karakaya, N. Karakaya, Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye, *Micro. Meso. Mater.* 235 (2016) 78–86.
- [11] C. Perego, R. Bagatin, M. Tagliabue, R. Vignola, Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions, *Micro. Meso. Mater.* 166 (2013) 37–49.
- [12] V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7044–7111.
- [13] T. Xue, H. Liu, Y. Zhang, H. Wu, P. Wu, M. He, Synthesis of ZSM-5 with hierarchical porosity: in-situ conversion of the mesoporous silica–alumina species to hierarchical zeolite, *Micro. Meso. Mater.* 242 (2017) 190–199.
- [14] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [15] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, J.M. Moura, L.A.A. Pinto, Ultrasound-assisted treatment of chitin: evaluation of physicochemical characteristics and dye removal potential, *E-Polym* 16 (2016) 49–56.
- [16] D. Stamires, Y.L. Lam, J. Gorne, R. Wasserman, J.C. Moreira Ferreira, J. Silva, Alamarle Nucleating gel, process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-type zeolite, Patent Cooperation Treaty (PCT), no. WO/2006/087337, Aug 24 2006. Available from: <<http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2006087337>> (access in: 4/10/2016).
- [17] J.S. Oliveira, M.A. Mazutti, E.A. Urquieta-González, E.L. Foletto, S.L. Jahn, Preparation of mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-Fenton catalysts to degraded organic pollutant, *Mater. Res.* 19 (2016) 1399–1406.
- [18] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 2007.
- [19] H. Saygılı, F. Güzel, High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption, *J. Clean. Prod.* 113 (2016) 995–1004.
- [20] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physiosorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [21] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echil, D.C. Joy, A.D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
- [22] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *Z. Physic. Chem. A* 57 (1906) 358–471.
- [23] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [24] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490–495.
- [25] S.K. Milonjic, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1363–1367.
- [26] Y. Liu, Is the free energy change of adsorption correctly calculated?, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1981–1985.
- [27] X. Zhou, H. Liu, J. Hao, How to calculate the thermodynamic equilibrium constant using the Langmuir equation, *Ads. Sci. Technol.* 30 (2012) 647–649.
- [28] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kung. Svenska Vetenskap.* 24 (1898) 1–39.
- [29] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Proc. Saf. Environ. Protec.* 76 (1998) 332–340.
- [30] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 366–373.
- [31] G.L. Dotto, J.A.V. Costa, L.A.A. Pinto, Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1137–1143.
- [32] W. Luo, X. Yang, Z. Wang, W. Huang, J. Chen, W. Jiang, L. Wang, X. Cheng, Y. Deng, D. Zhao, Synthesis of ZSM-5 aggregates made of zeolite nanocrystals through a simple solvent-free method, *Micro. Meso. Mater.* 243 (2017) 112–118.
- [33] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th Ed., The Structure Commission of the International Zeolite Association, Elsevier, New York, 2001.
- [34] L. Chu, G. Liu, Q. Xiao, Direct construction of hierarchical ZSM-5 microspheres aided by 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 746–751.
- [35] L. Li, Q. Meng, J. Wen, J. Wang, G. Tu, C. Xu, Improved performance of hierarchical Fe-ZSM-5 in the direct oxidation of benzene to phenol by N<sub>2</sub>O, *Micro. Meso. Mater.* 227 (2016) 252–257.
- [36] X. Wei, P.G. Smirniotis, Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication, *Micro. Meso. Mater.* 97 (2006) 97–106.

- [37] N.L. Michels, Hierarchically structured zeolite bodies: assembling micro-, meso-, and macroporosity levels in complex materials with enhanced properties, *Adv. Func. Mater.* 22 (2012) 2509–2518.
- [38] D. Liu, P. Yuan, D. Tan, H. Liu, T. Wang, M. Fan, J. Zhu, H. He, Facile preparation of hierarchically porous carbon using diatomite as both template and catalyst and methylene blue adsorption of carbon products, *J. Colloid Interface Sci.* 388 (2012) 176–184.
- [39] Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, Zeolite ZSM-5 with unique supermicropores synthesized using mesoporous carbon as a template, *Adv. Mater.* 16 (2004) 727–732.
- [40] S. Shoukat, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study, *Micro. Meso. Mater.* 239 (2017) 180–189.
- [41] V. Sabna, S.G. Thampi, S. Chandrakaran, Adsorption of crystal violet onto functionalized multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic studies, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 134 (2016) 390–397.
- [42] G.K. Sarma, S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10 in aqueous suspension, *J. Environ. Manage.* 171 (2016) 1–10.
- [43] W. Liu, X. Jiang, X. Chen, Synthesis and utilization of a novel carbon nanotubes supported nanocables for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Solid State Chem.* 229 (2015) 342–349.
- [44] Y. Lin, X. He, G. Han, Q. Tian, W. Hu, Removal of crystal violet from aqueous solution using powdered mycelial biomass of *Ceriporia lacerate*, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 2055–2062.
- [45] M.R. Kulkarni, T. Revanth, A. Acharya, P. Bhat, Removal of crystal violet dye from aqueous solution using water hyacinth: equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Res. Efficient Technol.* 3 (2017) 71–77.
- [46] L.R. Martins, J.A.V. Rodrigues, O.F.H. Adarme, T.M.S. Melo, L.V.A. Gurgel, L.F. Gil, Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 494 (2017) 223–241.

**Highly Efficient and Reusable Mesoporous Zeolite Synthesized from a Biopolymer to  
Cationic Dyes Adsorption**

Giani V. Brião<sup>1</sup>; Sérgio L. Jahn<sup>1</sup>; Edson L. Foletto<sup>1</sup>; Guilherme L. Dotto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000  
Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

Giani de Vargas Brião e-mail address: [giani.eq@gmail.com](mailto:giani.eq@gmail.com)

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

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

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

## Abstract

A highly efficient and reusable zeolite was prepared using the biopolymer chitin as mesoporosity agent, and applied to adsorb three cationic dyes. The zeolite was synthesized by hydrothermal method and characterized. The potential of zeolite to adsorb crystal violet (CV), methylene blue (MB) and basic fuchsin (BF) was evaluated conducting studies of kinetic, equilibrium, thermodynamic, regeneration and treatment of simulated effluents. The modification with the biopolymer chitin provided attractive characteristics for the zeolite structure to adsorb dye molecules. The adsorption was attractive with adsorbent dosage of 2.0 g L<sup>-1</sup> and pH of 7.5, 8.0 and 9.0, for CV, MB and BF, respectively. The adsorption kinetic was well described by the Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM). The equilibrium was adequately adjusted with the Langmuir (CV) and Sips models (MB and BF). Maximum adsorption capacities were 1217.3, 548.2 and 237.5 mg g<sup>-1</sup> for CV, MB and BF, respectively. The modified zeolite can be used for fifteen adsorption cycles maintaining the same adsorption capacity. Also, the adsorbent was able to treat a simulated textile effluent providing 85% of color removal. Thus, the modified ZSM-5 presented high adsorption capacity values for cationic dyes and, due its thermal stability, high potential for regeneration and reuse. These results demonstrated that the synthesized zeolite is a highly efficient and reusable material to adsorb cationic dyes.

*Keywords:* Dyes; Mesoporous; Simulated Effluents; Regeneration; Zeolite;

## 1. Introduction

Dye removal from aqueous media is a motive of several studies because the water pollution from textiles activities is a persistent problem. The major contribution to color in textile wastewaters is usually the dyeing step, because the water is a direct participant in the essential dye–fiber interaction mechanism [1]. To color acrylic fibers, cationic dyes are applied. In this class of dyes, the chromophore is present as a cation. Basic Fuchsin (BF), Methylene Blue (MB) and Crystal Violet (CV) are examples of cationic dyes. Crystal violet and Basic fuchsin are triphenylmethanes and Methylene blue is a phenothiazine, both these dyes are extensively used in textile industries. The cited dyes present some undesirable proprieties like: genotoxicity, mutagenicity, neurotoxicity, hematotoxicity, acute oral toxicity, cytotoxicity and carcinogenicity [2]. These proprieties give to effluent a toxic and dangerous character what indicates the necessity of adequate treatment for textile effluents.

Adsorption can be a good option to treat textile effluents since the adsorbent (solid matrix) have many favorable characteristics like good chemical, thermal and mechanical stability, and high specific surface area. Zeolites have these properties and more, they have ion–exchange capacity, negatively charged lattice and selectivity [3, 4]. Even with their advantages, zeolites also show diffusion restrictions to transport of large molecules inside the material [5]. However, recent researches obtained hierarchical zeolites with secondary porosity maintaining the properties of zeolites [6]. The hierarchical zeolites have been extensively studied in catalysis, but few researches exist in relation to the potential of this material to adsorb dye molecules [7–9].

The micropores display diffusion restriction of dye molecules because the pore diameter of the zeolites can be lower than the molecular size of dyes [10]. Therefore, in order to employ zeolites for dye adsorption, is necessary a change in the porosity of this material. An alternative

to overcome the limits regarding dye adsorption is the introduction of chitin, a natural, low cost and available biopolymer [11] as modifying porosity agent.

This work aimed to verify the adsorption potential of a ZSM-5 zeolite, modified by the biopolymer chitin in the synthesis route, to adsorb cationic dyes. For this purpose, ZSM-5 zeolite was synthesized with the addition of chitin biopolymer (biopolymer/ZSM-5 zeolite) and characterized. Biopolymer/ZSM-5 zeolite was evaluated as adsorbent to remove CV, BF and MB dyes from aqueous solutions. The dye molecules were modeled by PM3 method and the electrostatic potential was mapped. In the adsorption study, the effects of adsorbent dosage and pH were evaluated. The mass transfer mechanism was studied using a diffusional mass transfer model. Isotherms were constructed at different temperatures (298–328 K) and the curves were fitted with Freundlich, Langmuir and Sips models. Thermodynamic was evaluated by enthalpy ( $\Delta H^0$ ), Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) and entropy ( $\Delta S^0$ ) changes. A regeneration study was done to estimate the capacity of reuse of the adsorbent. The proposed adsorbent was tested to treat simulated textile effluents.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

Chitin (particle size of 75  $\mu\text{m}$ , crystallinity index of  $86\pm 1\%$ , deacetylation degree of  $44\pm 1\%$ ) was produced from shrimp (*Penaeus brasiliensis*) wastes [11]. NaOH (99.0%), SiO<sub>2</sub> (Aerosil) (0.2–0.3  $\mu\text{m}$ ), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95.0 %), tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH (20% v/v)) and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were purchased from VETEC (Brazil) and Sigma Aldrich (United States). Crystal Violet dye (CV) (color index 42555, molar weight of 407.98 g mol<sup>-1</sup>,  $\lambda_{\text{max}}=590$  nm, purity of 99.0%), Basic Fuchsin (BF) (color index 42500, molar weight of 337.85 g mol<sup>-1</sup>,

$\lambda_{\max}=540$  nm, purity of 99.0%) and Methylene Blue (MB) (color index 52015, molar weight of  $319.85 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\max}=640$  nm, purity of 99.0%) were purchased from INLAB Ltda. (Brazil). Deionized water was used to prepare all solutions. All other reagents utilized were of analytical grade.

## 2.2. Dye molecular modeling

Dyes properties and characteristics are very important to compare the different adsorption capacities of the biopolymer/ZSM-5 zeolite. Therefore, geometry optimization and dipole moment were calculated for each dye by Hyperchem 8.0 software using the semi empirical method PM3 (Parametric Method 3) [12]. The geometry optimization was done by Polak-Ribiere algorithm with terminal conditions of RMS gradient of  $0.01 \text{ kcal } \text{\AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  or 570 cycles.

## 2.3. Preparation and characterization of biopolymer/ZSM-5 zeolite

Biopolymer/ZSM-5 was synthesized by the procedure developed in previous work of our group [13], which employs a nucleating gel as structure-directing agent for the formation of the ZSM-5. 1% wt of the nucleating gel was placed into a precursor gel under magnetic agitation, resulting in a mixture with TPAOH/SiO<sub>2</sub> molar ratio of 0.001. The proportions of chemical compounds were used in order to obtain a ZSM-5 zeolite containing SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 30 [14].

The biopolymer/ZSM-5 characterization was carried out by several techniques. The functional groups were identified; the crystallinity index was obtained; textural characteristics



were acquired and surface images were recorded. More details about the synthesis procedure and characterization can be found in supplementary material (Figure 1S) and literature [9].

#### 2.4. Batch adsorption experiments

Typical adsorption experiments in batch mode were realized to verify the potential of biopolymer/ZSM-5 zeolite as adsorbent. Detailed procedure is presented in supplementary material.

#### 2.5. Mass Transfer and Equilibrium Models

When mass transfer resistance is internal, intraparticle diffusion controls the process. In this case considering some simplifications like amorphous and homogeneous particles, constant diffusivity, negligible external resistance, adsorption operation can be represented by the HSDM model, Eq. (1) [15–21]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left( D_p \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (1)$$

Using appropriate boundary and initial conditions, for a finite volume process [22], a solution can be obtained and then approximated to the first term of series when the Fourier number is higher than 0.2, Eq. (2):

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \left[ \frac{6\alpha(\alpha+1) \exp\left(-\frac{q_n^2 D_p t}{R_p^2}\right)}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2} \right] \quad (2)$$

where  $D_p$  is the intraparticle diffusivity ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ),  $\alpha$  is the effective volume ratio, expressed as a function of the equilibrium partition coefficient (solid/liquid concentration ratio) and is obtained by the ratio  $(C_e/C_0 - C_e)$  and  $q_n$  represents the non-zero solutions of Eq. (3):

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (3)$$

Freundlich, Langmuir and Sips isotherms were used to fit the equilibrium data, according the Eqs. (4–6). The choice of these models was based on the type of equilibrium curves obtained for the systems dyes/ZSM-5 [23–25].

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (k_s C_e)^{m_s}}{1 + (k_s C_e)^{m_s}} \quad (6)$$

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

The parameters were determined by adjust of the models with the experimental data through nonlinear regression, by means of the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA).  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ ,  $ARE$ ,  $SSE$  and  $AIC$  were used as choice criteria.

## 2.6. Thermodynamic parameters estimation

The estimation of thermodynamic parameters assists to understand the temperature influence on the adsorption operation. The standard values of enthalpy ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), and entropy ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) changes were calculated according to the Eqs. (7–9) [26–28]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

where,  $K_e$  is the equilibrium constant (L g<sup>-1</sup>),  $T$  is the temperature (K),  $R$  is 8.31×10<sup>-3</sup> kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> and  $\rho$  is the solution density (g L<sup>-1</sup>).

## 2.7. Regeneration and Reuse

The biopolymer/ZSM-5 regeneration study was done by 15 cycles of adsorption and regeneration. Firstly, the batch adsorption test was accomplished at the best time obtained by kinetic study, agitation of 200 rpm, optimum pH for each dye, optimum adsorbent dosage and dye concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>. Then, the solid was recovered and calcinated at 600°C for 2h in muffle. The procedure was performed for 15 times.

## 2.8. Simulated Effluent

An effluent was simulated to verify the effectiveness of biopolymer/ZSM-5 for the effluent treatment in real circumstances. So, the simulated effluent was made according the industrial textile effluents from dyeing steps [29, 30]. The composition of this effluent is presented in the Table 1. The adsorption assay was implemented on the best parameters in accordance with the previous experiments. The spectra of the effluent, treated and untreated with biopolymer/ZSM-5, was obtained by a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600, Japan) from 300 to 800 nm. The percentage of color removal was obtained by a ratio of the areas under the spectral curves.

**Table 1**  
Chemical composition of the simulated textile effluent.

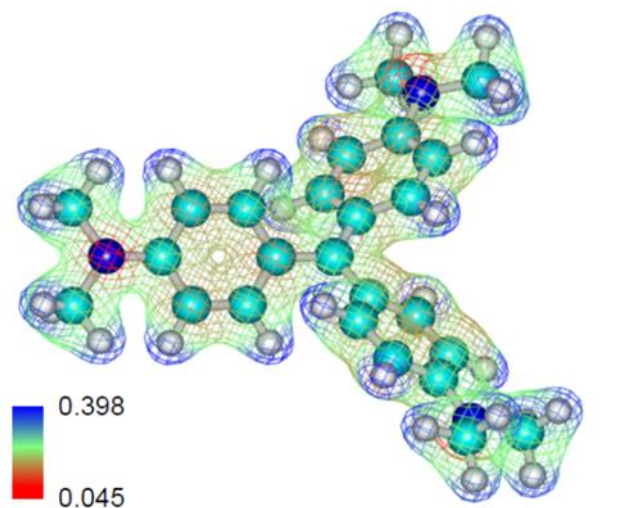
Cationic dyes	$\lambda_{max}$ (nm)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )
Basic Fuchsin	540	15
Methylene Blue	664	15
Crystal Violet	590	15
Inorganic compounds		
NaCl	–	100
NaHCO <sub>3</sub>	–	100

## 3. Results and discussion

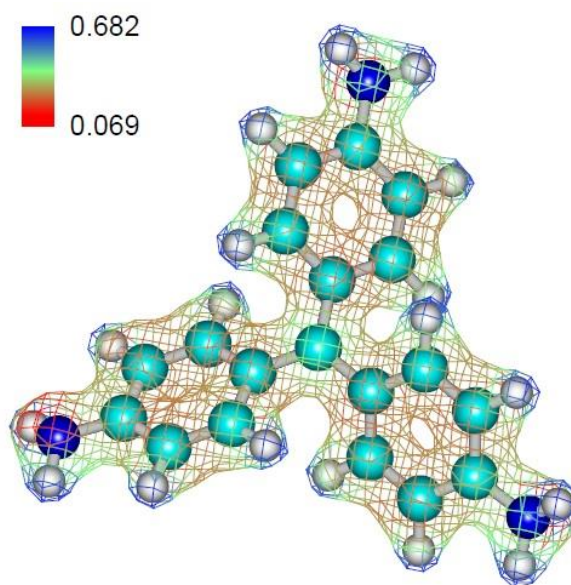
### 3.1. Dye molecules modeling

Electron density map for the dye molecules is depicted in Fig. 1. The blue color represents the maximum charge density, while the red color denotes the minimum charge density. By means of Fig. 1 it is possible to observe that the higher charge zones are concentrate around the hydrogen atoms (atoms with lower electron number), and the minor charge zones

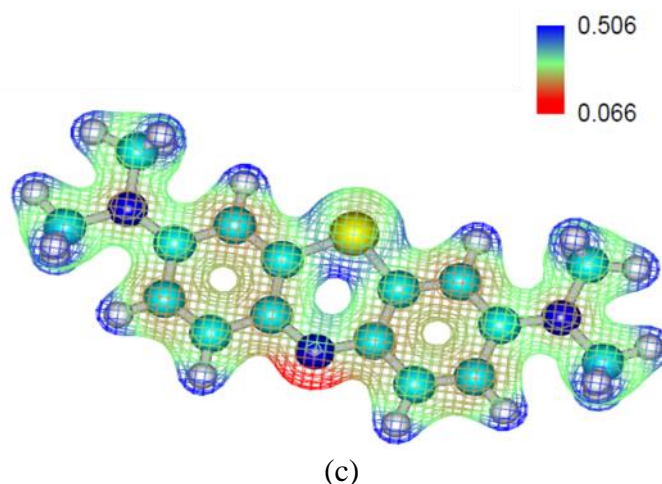
are around the nitrogen atoms, due to its electronegativity. All the charges are positive because the dyes have a cationic character.



(a)



(b)



**Fig. 1.** 3D mapped onto electron density surface: (a) Crystal Violet (b) Basic Fuchsin and (c) Methylene Blue.

**Table 2**

Dye Properties simulated by Hyperchem 8.0 software.

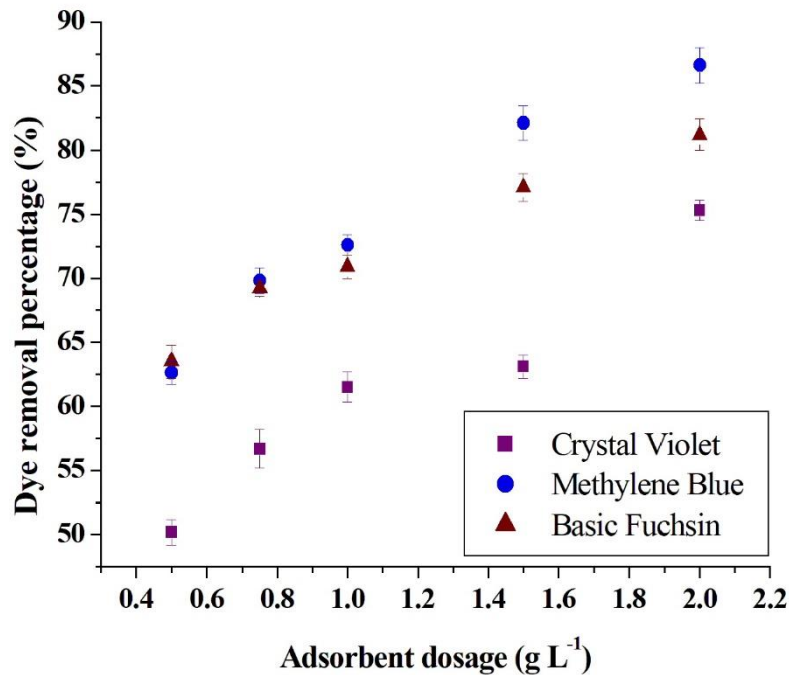
Dye	Dipole Moment (D)	RMS Gradient (Kcal Å <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Crystal Violet	0.526	0.08227
Basic Fuchsin	1.583	0.00749
Methylene Blue	1.358	0.09511

In accordance with the data presented in Table 2, it is possible to verify that the dipole moments illustrate that the molecule polarity order is: BF > MB > CV. The best adjustment was for BF, based on the RMS (Root Mean Square) gradient.

### 3.3. Adsorbent dosage effect on dye adsorption

The adsorbent dosage is an important parameter because it provides information on the operation feasibility. Fig. 2 shows the adsorbent dosage effect on the removal percentage for each dye. It is possible to observe that the adsorbent dosage increment produced a rise in dye removal percentage, being the higher values achieved at 2.0 g L<sup>-1</sup> (maximal adsorbent dosage). This occurs because more adsorbent increases the quantity of adsorption sites. Adsorbent

dosage was not tested up to  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  due the operation costly. The maximal dye removal percentages were 75.3% for CV, 81.2% for BF and 86.6% for MB. Based on these results, adsorbent dosage of  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  was employed for the successive tests.



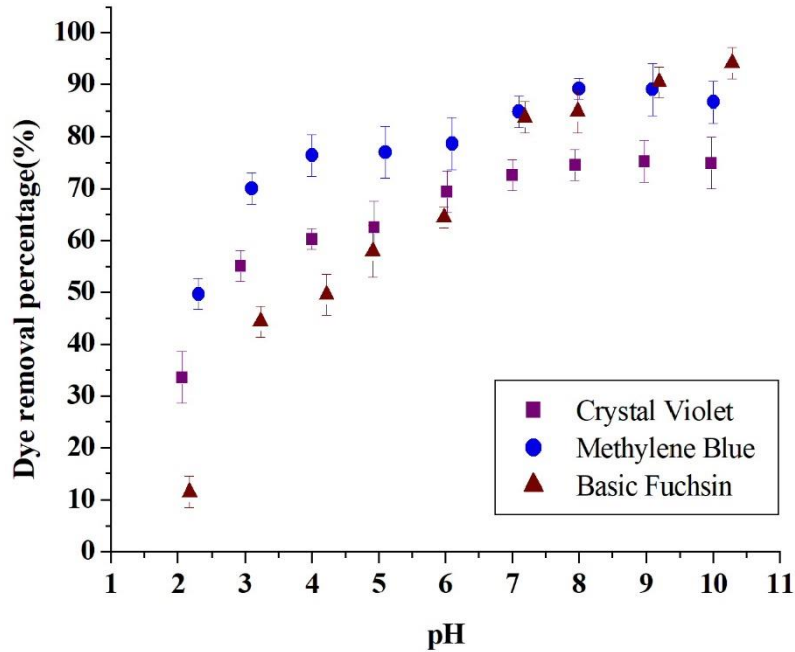
**Fig. 2.** Adsorbent dosage to dye removal.

#### 3.4. pH effect on dye adsorption

pH is an important factor that affects adsorption process, since influence the adsorbent surface charge and the ionization degree of the adsorbate. Fig. 3 indicates that the pH change from 2.0 to 10.0 produced an increment in the dye removal percentage.

From Fig. 3 the optimum pH for the next adsorption tests was obtained. For all dye solutions, the removal percentage was higher in alkaline conditions, possibly because, under basic conditions, cationic dyes are positively charged and then they compete with the  $\text{H}^+$  ions in aqueous solution. The zeolite in turn, is negatively charged. In this way, the cationic dye molecules interact with the negative surface of the zeolites. For CV, MB, and BF the optimum

pH was 7.0, 8.0 and 9.0, respectively. For BF, pH 9 was chosen because at pH above 9, the structure of BF changes [31].

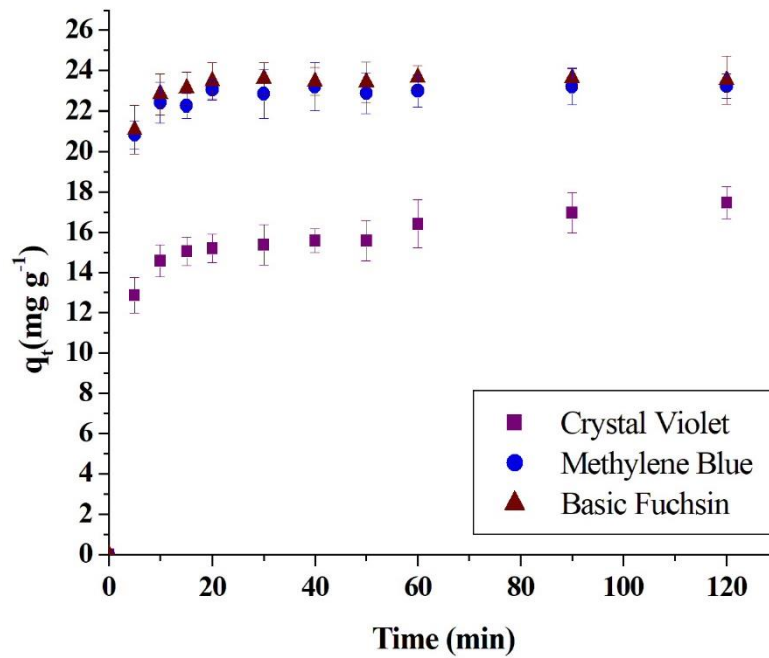


**Fig. 3.** pH effect on dye removal percentage.

### 3.5. Kinetic studies

To find out the time required for equilibrium attainment of cationic dyes (CV, MB and BF) adsorption onto biopolymer/ZSM-5 zeolite, the optimum contact time was studied. Fig 4 illustrates the adsorption capacity along of 120 min for the dyes. It possible to note an initial fast step and a posterior adsorption decrease rate, being the equilibrium achieved at 20 min, approximately, for MB and BF and 60 min for CV. But in order to ensure the system equilibrium, the contact time for the equilibrium test was 120 min for all dyes. The adsorption sites were gradually occupied by dye molecules, according these kinetic profiles. The maximum adsorption capacities, according to the Fig. 4, were around 17.4, 23.2 and 23.5 mg g<sup>-1</sup>, for CV, MB and BF, respectively.





**Fig. 4.** Kinetic curves of CV, MB and BF adsorption.

Table 3 shows that the HSDM model agreed very well with the experimental data, since the  $R^2$  values were higher than 0.95 and the  $ARE$  values were lower than 8%. The diffusion in the mesopores is faster than the configurational diffusion within the zeolite micropores [32]. It can be perceived that  $D_p$  is in the typical range of mesoporous materials [6]. The values of  $D_p$  for BF and MB dyes were similar, and were higher than the  $D_p$  for CV. This corroborates that BF and MB were faster adsorbed than CV. This occurred because the transport of CV within the zeolite is hindered, since this dye possesses a high value of molar volume.

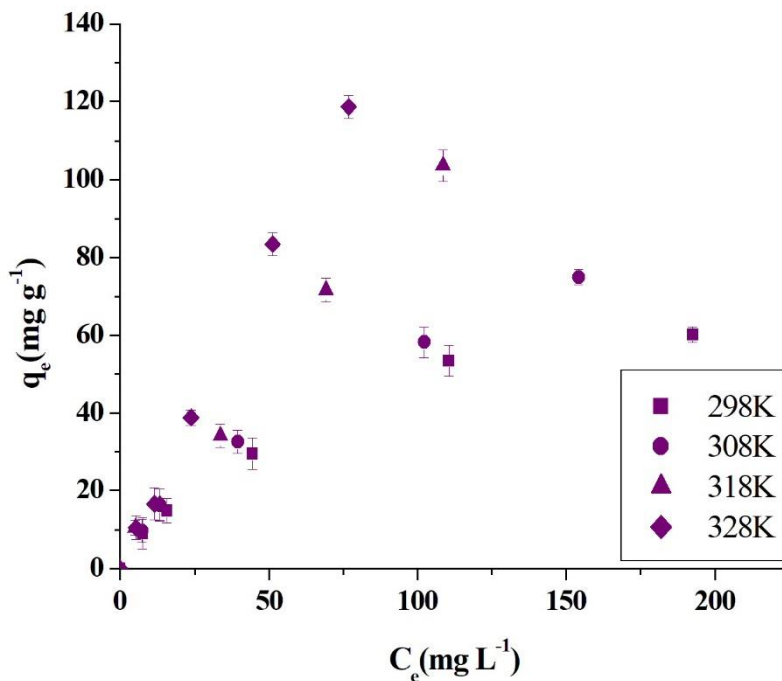
**Table 3**

Kinetic parameters for CV, MB and FB adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.

Dye	$D_p$ ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$ARE$ (%)
Crystal Violet	$6.36 \times 10^{-14}$	0.9509	7.97
Methylene Blue	$1.36 \times 10^{-13}$	0.9984	1.11
Basic Fuchsin	$1.37 \times 10^{-13}$	0.9996	0.55

### 3.6. Equilibrium results

Equilibrium curves are shown in figures 5, 6 and 7 for CV, MB and BF, respectively. Fig. 5, Fig. 6 and Fig. 7 show that the quantity of dye adsorbed increased with  $C_e$ , indicating favorable adsorption. The slope of the curves indicated that the adsorbent contains numerous binding sites for MB, CV and BF adsorption, because the saturation occurs at higher concentrations. It can be verified that the CV curves were more inclined than the MB and BF isotherms. This indicates that the saturation of adsorbent with the CV molecules occurs at higher values of  $q_e$  in relation to the other dyes. In other words, even that CV was less adsorbed than MB and BF at lower concentrations (see sections 3.3 to 3.5), this dyes attains a higher value of saturation. For all dyes, the isotherm curves were favored by the temperature increase. This can be attributed to the thermal collision effect.



**Fig. 5.** Isotherm curves for the CV adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.

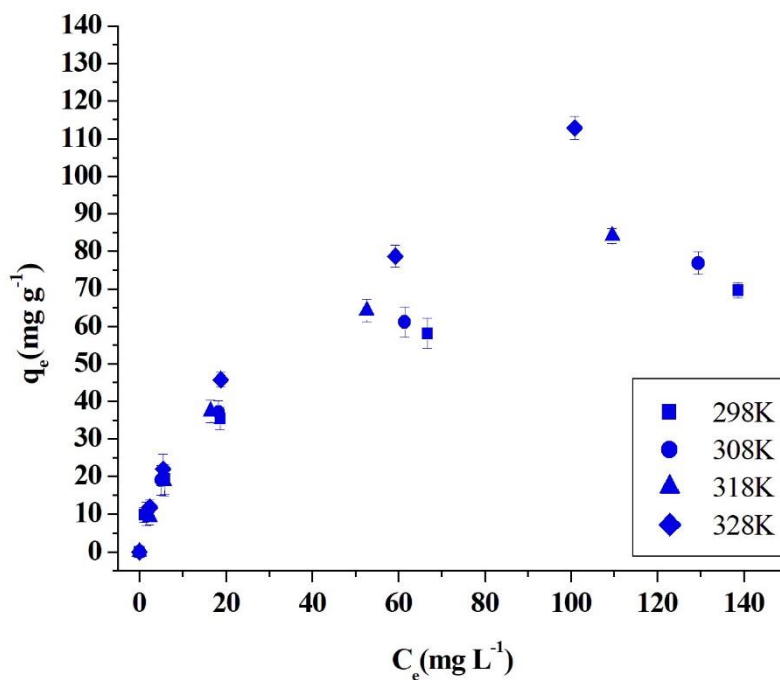


Fig. 6. Isotherm curves for the MB adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite

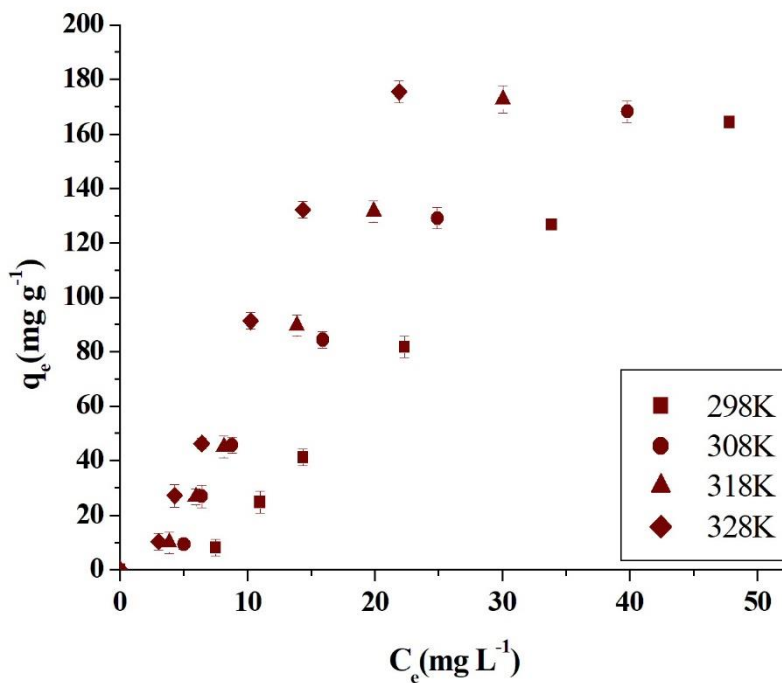


Fig. 7. Isotherm curves for the BF adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.

The equilibrium curves (Fig. 5–7) were fitted with the Langmuir, Freundlich and Sips models, being the results presented in Tables 4, 5 and 6, for CV, MB and BF dyes. In Table 4–6, it can be verified that the three used models presented similar values of  $R^2$  and  $R^2_{adj}$ . However, the Langmuir model presented lower values of  $SSE$  than Freundlich and also, lower  $AIC$  values than Sips. Furthermore, the  $q_m$  parameter presented a clear physical trend. The  $q_m$  parameter indicates that the adsorption capacity was favored by the temperature increase. Based on the criteria previously cited, the Langmuir model can represent the Crystal Violet adsorption and Sips model can describe MB and BF adsorption onto biopolymer/ZSM–5 zeolite. The maximum adsorption capacities were 1217.3, 548.2 and 237.5 mg g<sup>-1</sup> for CV, MB and BF, respectively.

**Table 4**

Equilibrium parameters for the CV adsorption on biopolymer/ZSM–5 zeolite.

Isotherm model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	5.43	2.25	1.66	1.83
$1/n_F$	0.46	0.69	0.88	0.96
$R^2$	0.9861	0.9923	0.9971	0.9986
$R^2_{adj}$	0.9826	0.9904	0.9964	0.9983
$ARE$ (%)	7.32	8.911	7.40	5.15
$SSE$	40.37	33.72	23.23	15.43
$AIC$	19.44	18.36	16.12	3.88
<b>Langmuir</b>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	85.59	124.27	568.71	1217.34
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0132	0.0093	0.0020	0.0014
$R^2$	0.9974	0.9977	0.9963	0.9988
$R^2_{adj}$	0.9968	0.9971	0.9954	0.9985
$ARE$ (%)	4.87	7.07	9.90	5.48
$SSE$	15.02	18.93	29.85	12.75
$AIC$	13.50	14.89	17.63	12.52
<b>Sips</b>				
$q_{mS}$ (mg g <sup>-1</sup> )	85.36	267.85	711.22	493.32
$m_S$	1.03	0.75	0.96	1.11
$k_S$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0133	0.0018	0.0015	0.0046
$R^2$	0.9975	0.9998	0.9982	0.9995
$R^2_{adj}$	0.9969	0.9998	0.9978	0.9993
$ARE$ (%)	4.92	1.89	9.02	5.73
$SSE$	15.02	1.80	27.63	9.01

<i>AIC</i>	23.50	10.78	27.16	20.44
------------	-------	-------	-------	-------

**Table 5**

Equilibrium parameters for the MB adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.

Isotherm Model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	11.01	10.59	8.84	8.20
$1/n_F$	0.38	0.41	0.49	0.57
$R^2$	0.9959	0.9969	0.9954	0.9986
$R^2_{adj}$	0.9949	0.9961	0.9943	0.9983
<i>ARE</i> (%)	7.46	7.02	10.44	3.99
<i>SSE</i>	30.79	28.38	49.55	26.28
<i>AIC</i>	17.81	17.32	20.66	16.86
<b>Langmuir</b>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	77.92	87.45	104.89	158.43
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.049	0.044	0.030	0.021
$R^2$	0.9941	0.9950	0.9986	0.9914
$R^2_{adj}$	0.9926	0.9938	0.9983	0.9893
<i>ARE</i> (%)	11.03	10.27	4.41	11.64
<i>SSE</i>	44.66	45.25	15.06	160.13
<i>AIC</i>	20.04	20.12	13.52	27.70
<b>Sips</b>				
$q_{mS}$ (mg g <sup>-1</sup> )	115.93	131.89	132.49	548.16
$m_S$	0.62	0.64	0.81	0.63
$k_S$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.014	0.012	0.019	0.0011
$R^2$	0.9993	0.9999	0.9998	0.9981
$R^2_{adj}$	0.9991	0.9999	0.9998	0.9976
<i>ARE</i> (%)	3.57	0.57	1.58	3.41
<i>SSE</i>	5.30	0.15	1.91	35.24
<i>AIC</i>	17.26	-4.20	11.15	28.62

**Table 6**

Equilibrium parameters for the BF adsorption on biopolymer/ZSM-5 zeolite.

Isotherm Model	Temperature(K)			
	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	2.08	6.17	5.52	7.30
$1/n_F$	1.14	0.91	1.02	1.04
$R^2$	0.9896	0.9859	0.9901	0.9890

	$R^2_{adj}$	0.9871	0.9824	0.9876	0.9863
	$ARE$ (%)	30.77	33.11	24.96	25.57
	$SSE$	484.01	676.55	506.17	572.61
	$AIC$	36.65	38.99	36.97	3783
<b>Langmuir</b>					
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	8291.86	789.10	3881.97	6863.56
	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0042	0.0071	0.0016	0.0012
	$R^2$	0.9851	0.9889	0.9901	0.9885
	$R^2_{adj}$	0.9813	0.9861	0.9876	0.9857
	$ARE$ (%)	44.39	32.83	28.91	30.47
	$SSE$	699.51	535.28	508.03	598.86
	$AIC$	39.23	37.36	36.99	38.14
<b>Sips</b>					
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	215.66	216.40	234.18	237.55
	$m_s$	2.18	1.79	1.90	2.00
	$k_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.035	0.050	0.056	0.079
	$R^2$	0.9996	0.9981	0.9996	0.9997
	$R^2_{adj}$	0.9995	0.9976	0.9995	0.9996
	$ARE$ (%)	6.65	14.37	4.42	5.14
	$SSE$	17.47	90.94	9.82	15.92
	$AIC$	20.40	31.95	16.37	19.75

In order to verify the suitability of biopolymer/ZSM-5 zeolite for CV, MB and BF adsorption, the maximum adsorption capacities of various adsorbent materials was showed in the Table 7 what confirms that the material prepared in this work is a potential candidate to uptake cationic dyes from aqueous media.

**Table 7**

Comparison of biopolymer/ZSM-5 zeolite with other adsorbents for cationic dye adsorption.

Dye	Adsorbent	q (mg g <sup>-1</sup> )*	Reference
CV	Biopolymer /ZSM-5 zeolite	1217.34	This work
	Mango stone biocomposite	352.79	[33]
	Montmorillonite, K10	400.00	[34]
	Oxidized cellulose	1117.8	[35]

	Biopolymer/ZSM-5 zeolite	548.16	This work
MB	Loofah Sponge-Based Porous Carbons	210.97	[36]
	Activated coconut shell	200.01	[37]
	Mesoporous birnessite particles	113.0	[38]
	Biopolymer/ZSM-5 zeolite	237.5	This work
BF	Mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite	54.4	[39]
	Anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels	1034.3	[40]
	Graphene/ $\beta$ -cyclodextrin composite	425.8	[41]

\*maximum adsorption capacity

### 3.7 Thermodynamics results

The thermodynamic parameters are showed in the Table 8. It notes a similar thermodynamic profile for all dyes. The negative standard Gibbs free energy values (Table 8) indicated a spontaneous and favorable process. The temperature increase provided more negative  $\Delta G^0$  values, indicating that the adsorption was most favorable and spontaneous at 328 K. The positive  $\Delta H^0$  values indicated that the cationic dyes adsorption onto the zeolite was an endothermic. The range of  $\Delta H^0$  indicated that physisorption can have occurred between dyes and zeolite. The  $\Delta H^0$  value decreased in this order: BF > MB > CV, the same order of polarity of the dyes molecules (Table 2). Despite being adsorption to both dyes, there was greater adsorbent/adsorbate binding strength as the dipole moment increased.

**Table 8**  
Thermodynamic parameters.

Dye	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Crystal Violet	-17.40	9.7	0.091

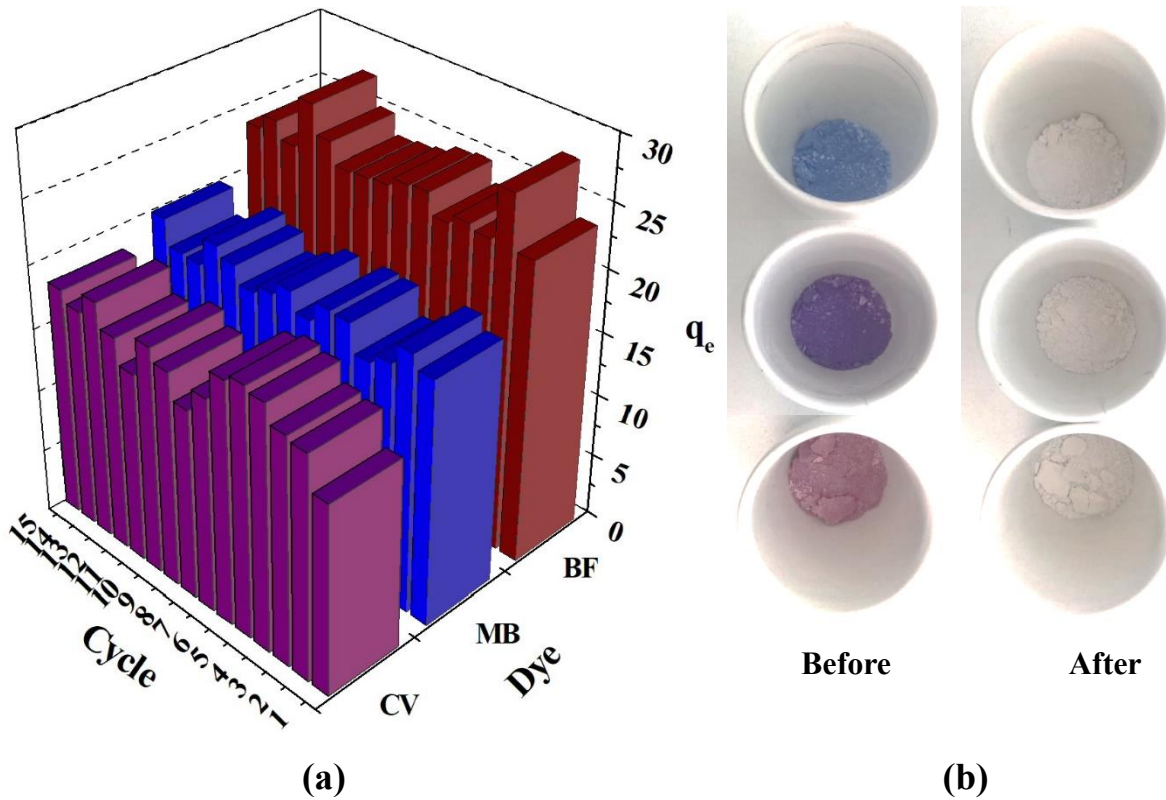
	-18.03		
	-18.63		
	-20.26		
	-18.38		
Methylene Blue	-18.96	19.0	0.111
	-20.61		
	-17.49		
	-22.13		
Basic Fuchsin	-23.76	22.9	0.151
	-25.07		
	-26.73		

### 3.8 Regeneration and Reuse

The potential of regeneration and reuse of the proposed adsorbent was tested by fifteen consecutive adsorption–desorption cycles, for each dye utilized. The results are presented in Fig. 8. In Fig. 8a, in general, it is possible to verify that the dye adsorption capacity was maintained throughout the cycles. The average adsorption capacity and the standard deviation for each dye were:  $17.4 \pm 1.5$ ,  $19.1 \pm 0.9$ ,  $24.6 \pm 1.3$ , for CV, MB and BF, respectively. The low deviation value shows that the adsorption capacity did not vary significantly over the fifteen regeneration and reuse cycles. Supporting this result, according [42], that studied the thermal stability of ZSM-5 zeolites, the morphology, the crystal size and the porosity of the ZSM-5 do not change significantly during the calcination process. Fig. 8b shows that the color was totally removed from the adsorbent surface by the regeneration process. So, the results of regeneration and reuse



show that biopolymer/ZSM-5 zeolite can be used fifteen times, preserving the same adsorption capacity, being a cost-effective adsorbent.

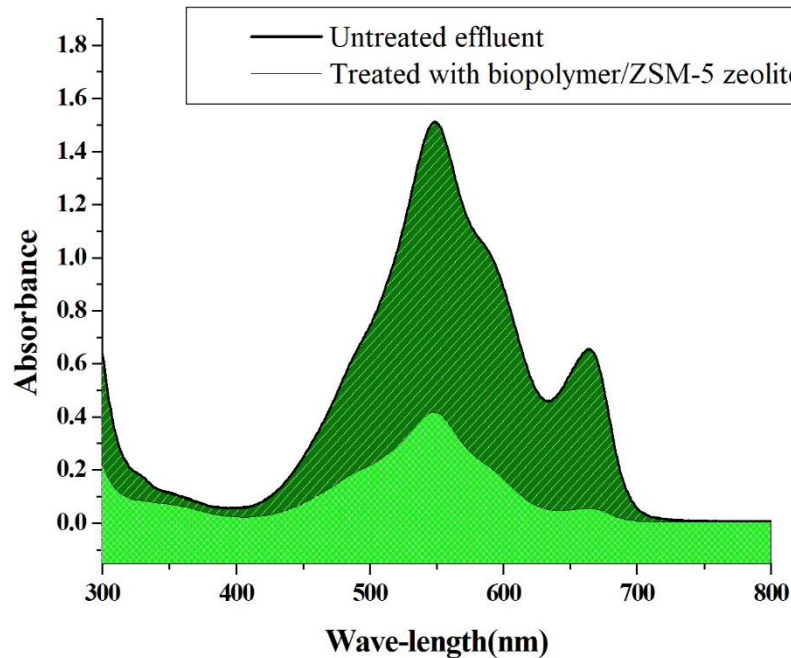


**Fig. 8.** (a) Cycles of regeneration and reuse of the adsorbent; (b) Biopolymer/ZSM-5 before and after regeneration process

### 3.9 Simulated Effluent test

To verify the potential of biopolymer/ZSM-5 zeolite in real conditions, the adsorbent was tested for the treatment of a textile effluent (composition presented in Table 1). The tests were realized at the solution pH (8.0), adsorbent dosage of  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  in contact with 50 mL of solution for 2 h at 298 K. The results are depicted in Fig. 9. It can be concluded that the spectrum after the adsorption was strongly amortized. The color removal percentage was 85% comparing the areas under the curves. Based on these results, it is possible assert that biopolymer/ZSM-5

zeolite can be used not only to treat each dye in single system, but, principally, can be applicable on the treatment of contaminated effluents with cationic dyes and inorganic compounds.



**Fig. 9.** Visible spectra of the untreated and treated textile effluent.

#### 4. Conclusion

In the present study, a mesoporous ZSM-5 zeolite prepared using a biopolymer as template was employed to adsorb Basic Fuchsin, Crystal Violet and Methylene Blue (cationic dyes). Biopolymer/ZSM-5 zeolite presented adequate characteristics for adsorption purposes. Thus it was concluded that biopolymer/ZSM-5 is attractive to adsorb cationic dyes.

The adsorption tests displayed that for all dyes, the operation was favored using adsorbent dosage of  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  and pH of 7.5, 8.0 and 9.0 for CV, MB and BF, respectively. The HSDM kinetic model was adequate to represent the kinetic profile, providing intraparticle diffusion coefficients of  $6.36 \times 10^{-14}$ ,  $1.36 \times 10^{-13}$  and  $1.37 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$  for CV, MB and BF, respectively. The equilibrium was described by Sips (Methylene Blue and Basic Fuchsin) and

Langmuir (Crystal Violet) models. The adsorption was spontaneous, favorable and endothermic. The maximum adsorption capacities were 1217.3, 548.2 and 237.5 mg g<sup>-1</sup> for CV, MB and BF, respectively. The proposed regeneration process (calcination at 600°C) was efficient; being that the adsorbent can be reused fifteen times maintaining the same adsorption capacity. Biopolymer/ZSM-5 was efficient to remove color from a simulated textile effluent. In brief, the adsorbent synthesized using chitin as mesoporosity agent is an efficient and cost-effective mesoporous material, which is able to adsorb cationic dyes.

### **Acknowledgements**

The authors would like to thank CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel) and CNPq (National Council of Science and Technological Development) for the financial support.

### **References**

- [1] J.N. Chakraborty, Dyeing of acrylic, in: *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, Woodhead Publishing India, 2010, pp. 248-259.
- [2] R. W. Sabnis, *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*. First ed., Wiley, New Jersey, 2010.
- [3] H. Aysan, S. Edebali, C. Ozdemir, M.C. Karakaya, N. Karakaya, Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye, *Micro. Meso. Mater.* 235 (2016) 78–86.
- [4] C. Perego, R. Bagatin, M. Tagliabue, R. Vignola, Zeolites and Related Mesoporous Materials for Multi-talented Environmental Solutions, *Micro. Meso. Mater.* 166 (2013) 37–49.

- [5] J. Perez–Ramirez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2530–2542.
- [6] A. Feliczak–Guzik, Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties, *Micro. Meso. Mater.* 259 (2018) 33 – 45.
- [7] U. Habiba, T. A. Siddique, T. C. Joo, A. Salleh, B. C. Ang, A. M. Afifi, Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption, *Carb. Polym.* 157 (2017) 1568–1576.
- [8] D. Kołodzinska, P. Hałas, M. Franus, Z. Hubicki, Zeolite properties improvement by chitosan modification—Sorption studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 52 (2017) 187–196.
- [9] G.V. Brião, S.L. Jahn, E.L. Foletto, G.L. Dotto, Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. *J. Col. Int. Sci.* 508 (2017) 313 – 322.
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [11] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, J.M. Moura, L. A. A. Pinto, Ultrasound-assisted treatment of chitin: evaluation of physicochemical characteristics and dye removal potential, *E–Polym.* 16 (2016) 49–56.
- [12] J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209 – 220.
- [13] D. Stamires, Y.L. Lam, J. Gorne, R. Wasserman, J.C. Moreira Ferreira, J. Silva, Albemarle Nucleating gel, process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI–type zeolite. Patent Cooperation Treaty (PCT), no. WO/2006/087337. 2006 Aug 24. Available <<http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2006087337>>. Access in: 4/10/2016.

- [14] J.S. Oliveira, M.A. Mazutti, E.A. Urquieta–González, E.L. Foletto, S.L. Jahn, Preparation of mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-Fenton catalysts to degrade organic pollutant, *Mater. Res.* 19 (2016) 1399–1406.
- [15] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [16] H. Qiu, L.L. Pan, Q.J. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical Review in Adsorption Kinetic Models, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 10 (2009) 716–724.
- [17] R. Ocampo–Perez, R. Leyva–Ramos, P. Alonso–Davila, J. Rivera–Utrilla, M. Sánchez–Polo, Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 133–141.
- [18] R. Ocampo–Perez, R. Leyva–Ramos, J. Mendoza–Barron, R.M. Guerrero–Coronado, Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 195–204.
- [19] R. Ocampo–Pérez, J. Rivera–Utrilla, C. Gómez–Pacheco, M. Sánchez–Polo, J.J. López–Peñalver, Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 88–96.
- [20] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 187(2011) 164–170.
- [21] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles, *Biochem. Eng. J.* 68(2012) 85–90.
- [22] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, second ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [23] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *Z. Physic. Chem. A.* 57 (1906) 358–471.
- [24] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [25] R. Sips, The Structure of a Catalyst Surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490–495.

- [26] S.K. Milonjic, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1363–1367.
- [27] Y. Liu, Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1981–1985.
- [28] X. Zhou, H. Liu, J. Hao, How to calculate the thermodynamic equilibrium constant using the Langmuir equation, *Ads. Sci. Technol.* 30 (2012) 647–649.
- [29] D. R. Lima, L. Klein. G. L. Dotto. Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 26 (2017) 21484 – 21495.
- [30] C.S. Umpierres, L.D.T. Prola, M.A. Adebayo, E. C. Lima G. S. dos Reis, D. D. Kunzler, E.V. Benvenuti. Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye, *Environ. Technol.* 38 (2017) 566–578.
- [31] R. Lan, J. Li, B. Chen. Ultrasonic Degradation of Fuchsin Basic in Aqueous Solution: Effects of Operating Parameters and Additives. *International Journal of Photoenergy.* 2013 (2013) 7 pages.
- [32] Y. Jun, S. Lee, K. Lee, M. Choi, Effects of secondary mesoporosity and zeolite crystallinity on catalyst deactivation of ZSM-5 in propanal conversion, *Micro. Meso. Mat.* 245(2017) 16–23.
- [33] S. Shoukat, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study, *Micro. Meso. Mater.* 239 (2017) 180–189.
- [34] G.K. Sarma, S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension, *J. Environ. Manage.* 171 (2016) 1 – 10.
- [35] L.R. Martins, J.A.V. Rodrigues, O.F.H. Adarme, T.M.S. Melo, L.V.A. Gurgel, L.F. Gil,

Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: Application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 494 (2017) 223–241.

[36] Z. Li, G. Wang, K. Zhai, C. He, Q. Li, P. Guo, Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons, *Colloids Surf. A: Physic Eng. Aspects.* 538 (2018) 28–35.

[37] M. A. Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption, *J. Environ. Manage.* 203 (2017) 237–244.

[38] J. Pang, F. Fu, Z. Ding, J. Lu, N. Li, B. Tang, Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite, *J. Tai. Inst. Chem. Eng.* 77(2017) 168–176.

[39] Y. Guan, S. Wang, X. Wang, C. Sun, Y. Wang, L. Hu, Preparation of mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite and its adsorption performance for hazardous aniline dye-basic fuchsin, *Micro. Meso. Mat.* (2016) ISSN 1387–1811, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.025>.

[40] X. Yang, Y. Li, Q. Du, J. Sun, L. Chen, S. Hu, Z. Wang, Y. Xia, L. Xia, Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels, *J. Colloid Interface Sci.* 453 (2015) 107–114.

[41] P. Tan, Y. Hu, Improved synthesis of graphene/ $\beta$ -cyclodextrin composite for highly efficient dye adsorption and removal, *J. Mol. Liq.* 242 (2017) 181–189.

[42] T. C. Hoff, R. Thilakaratne, D. W. Gardner, R. C. Brown, J. Tessonnier. Thermal Stability of Aluminum-Rich ZSM-5 Zeolites and Consequences on Aromatization Reactions. *The J. Phys. Chem. C.* 120 (2016), 20103 - 20113.

## 5 DISCUSSÃO

Os métodos FT-IR, DRX, isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e MEV foram utilizados para caracterizar e comparar as zeólitas sintetizadas sem e com quitina.

Os espectros de infravermelho da ZSM-5 e ZSM-5/quitina apresentaram perfil similar. Não foram notadas bandas características da quitina, que foi completamente degradada após a calcinação. As principais bandas de absorvância identificadas para ambos os adsorventes foram encontradas em 780 cm<sup>-1</sup> e 505 cm<sup>-1</sup> (estiramento simétrico e curvatura T-O (T = Si, Al), em 1090 cm<sup>-1</sup> (alongamento assimétrico interno da T - O), em uma faixa em torno de 1220 cm<sup>-1</sup> pode ser (alongamento assimétrico externo do T -O) e em bandas de absorvância a 3480 cm<sup>-1</sup> e 1630 cm<sup>-1</sup> pertencem às vibrações de alongamento e flexão de grupos silanol (Si - OH).

Os padrões de DRX obtidos para ambas as zeólias mostraram os picos característicos da estrutura tipo MFI, que representa ortorrômbico e membro da família de zeólitas pentasil. O que confirma a formação da zeólita ZSM-5. No entanto, observou-se que a intensidade dos picos de DRX diminuiu com a adição de quitina, resultando numa diminuição da cristalinidade relativa.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das zeólitas ZSM-5 e quitina/ZSM-5 registrada na amostra preparada sem molde (ZSM-5) exibe uma forma típica de material microporoso. A quitina/ZSM-5 apresentou um loop que começa em P/P<sub>0</sub>= 0,6 e aumentou muito nas pressões parciais P/P<sub>0</sub>> 0,8, indicando a presença de mesoporos. A amostra de quitina/ZSM-5 apresentou maior volume total de poros, principalmente devido ao volume de mesoporos obtido. O diâmetro médio dos poros, determinado pelo método BJH, para a zeólita ZSM-5 foi de 1,97 nm (microporos) e para zeólita quitina/ZSM 5 foi de 22,49 nm(mesoporos). De uma forma geral, o aumento do volume total de poros e o aumento do diâmetro médio dos poros na amostra de zeólita quitina/ZSM-5 comprovaram a eficácia da quitina na geração de mesoporos.

As curvas de distribuição do tamanho dos poros das amostras ZSM-5 e quitina/ZSM-5 obtidas pelo método BJH confirmam que a zeólita ZSM-5 tem volumes de poros menores do que a zeólita quitina/ZSM-5. Além disso, pode-se verificar que a curva de distribuição de tamanho de poros da amostra ZSM-5 não apresentou picos significativos na região mesoporosa, enquanto a amostra quitina/ZSM-5 apresentou curva de distribuição de tamanho de poro com formato bimodal (15 e 50 nm) na região de mesoporosidade.

A imagem de MEV da zeólita ZSM-5 ampliada 1000 vezes apresentou uma distribuição de partículas homogênea, com tamanho de partícula inferior a 5 µm. Já a



quitina/ZSM-5, na mesma ampliação, estava na forma de grandes aglomerados compostos por partículas finas. Com a ampliação de 10.000 vezes, para ambos materiais, os cristais exibiram uma estrutura hexagonal com superfície lisa. E, a quitina/ZSM-5 apresentou tamanho de partícula menor que 0,5  $\mu\text{m}$  enquanto ZSM-5 apresentou tamanho de partícula menor que 2  $\mu\text{m}$ . Em 100.000 vezes de ampliação, a ZSM-5 mostrou uma superfície lisa e os poros não puderam ser visualizados. Para quitina/ZSM-5, uma rede de mesoporos pôde ser visualizada.

A estratégia para condução dos estudos de adsorção foi comparar a capacidade de adsorção de violeta cristal da quitina/ZSM-5 e ZSM-5, para posterior aplicação do material mais adequado em testes com os demais corantes: azul de metileno e fucsina básica. Logo, foram desenvolvidos os seguintes estudos de adsorção: dosagem de adsorvente, efeito do pH, cinética, equilíbrio, termodinâmica, bem como modelagem molecular dos corantes, estudos sobre a reutilização do adsorvente e desempenho com um efluente real simulado, sendo estes conduzidos apenas no segundo artigo.

Para os estudos sobre a dosagem de adsorvente, em todos os casos, o aumento da dosagem de adsorvente causou um aumento na porcentagem de remoção do corante. Isto ocorre devido ao aumento no número total de sítios de adsorção, logo, a dosagem de adsorvente de 2,0  $\text{g L}^{-1}$  foi considerada ideal. A zeólita quitina/ZSM-5 exibiu cerca de 78% da porcentagem de VC, enquanto que o ZSM-5 exibiu apenas 39%. Para FB e AM utilizando quitina/ZSM-5 como adsorvente, a capacidade máxima de adsorção foi de 81.2% e 86.6%, respectivamente.

O efeito do pH foi investigado de 2,0 a 10,0, onde, verificou-se que para o VC o aumento do pH causou um forte aumento na porcentagem de remoção, sendo que cerca de 78% foi removido a pH 7,5 utilizando quitina/ZSM-5 e , cerca de 39% foi removido com ZSM-5. Do mesmo modo, para FB e AM utilizando quitina/ZSM-5, a porcentagem de remoção foi maior em condições alcalinas, possivelmente porque, sob estas condições corantes catiônicos são carregados positivamente e então há pouca competição com os íons  $\text{H}^+$  em solução. A zeólita, por sua vez, é carregada negativamente. Desta forma, as moléculas de corante interagem com a superfície negativa das zeólitas. Para AM e FB, o pH ótimo foi 8,0 e 9,0, respectivamente. Para o FB, o pH 9 foi escolhido porque, em pH acima de 9, a estrutura do FB sofre degradação.

Com os perfis cinéticos de adsorção verificou-se que: para a adsorção de VC, para ambas as zeólitas, foi observado um primeiro passo rápido, sendo o equilíbrio alcançado em torno de 20 min para ZSM-5 e 60 min para quitina/ZSM-5. Já para FB e AM o equilíbrio foi alcançado em torno de 20 min. Os perfis cinéticos revelaram que os locais de adsorção foram progressivamente ocupados por moléculas de corante.

As curvas cinéticas de adsorção do VC para ambos adsorventes foi modelada com os modelos PFO, PSO, Elovich. E para os sistemas VC, FB, AM e quitina/ZSM-5, foi testado o modelo HSDM. No estudo de comparação entre os adsorvente, o modelo PSO foi o mais adequado, e notou-se que valores de  $q$  foi duplicado quando foi utilizada a quitina/ZSM-5. Já no estudo de adsorção dos diferentes corantes em zeólita sintetizada com quitina, o modelo HSDM concordou muito bem com os dados experimentais e pode-se perceber que a difusividade ( $D_p$ ) está na faixa típica de materiais mesoporosos. Os valores de  $D_p$  para os corantes FB e AM foram semelhantes e foram superiores ao  $D_p$  para VC. Isto corrobora que o FB e o AM foram mais rapidamente adsorvidos que o VC.

Para todos os sistemas estudados, as curvas isotérmicas foram favoráveis, assim, a quantidade de corante adsorvida aumenta com o aumento em  $C_e$ . Além disso, a capacidade de adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura, isso pode ser atribuído ao efeito de colisão térmica. As curvas de equilíbrio foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. O modelo de Langmuir foi o mais adequado para interpretar a adsorção do VC, porém, verificou-se que o modelo Sips foi o mais adequado para representar a adsorção de AM e FB em quitina/ZSM-5. Para o VC, as capacidades máximas de adsorção foram  $1217,3 \text{ mg g}^{-1}$  (quitina ZSM-5 e  $141,8 \text{ mg g}^{-1}$  (ZSM-5). Para os corantes AM e FB, as capacidades máximas de adsorção foram  $548,2$  e  $237,5 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. A maior capacidade de adsorção para VC pode estar relacionada com sua maior reatividade.

De acordo com os dados apresentados pela modelagem molecular dos corantes utilizados, é possível verificar que o maior momento dipolo fora encontrado para a fucsina básica, logo assume-se que esta é a molécula mais polar.

Para todos os sistemas estudados, foram obtidos valores negativos  $\Delta G^\circ$ , indicando que a adsorção foi um processo espontâneo e favorável. Com base nos valores positivos de  $\Delta H^\circ$ , verificou-se que a adsorção de corantes catiônicos em nas zeólitas ZSM-5 sinterizadas foi uma operação endotérmica. E, a magnitude de  $\Delta H^\circ$  torna possível inferir que a fisissorção ocorreu entre os corantes e as zeólitas.

O potencial de regeneração e reutilização da quitina/ZSM-5 foi testado por cinco ciclos consecutivos de adsorção-dessorção, para cada corante utilizado. De forma geral, é possível verificar que a capacidade de adsorção do corante foi mantida ao longo dos ciclos. A capacidade média de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e o desvio padrão para cada corante foram:  $17,8 \pm 1,9$ ,  $19,1 \pm 1,0$ ,  $24,6 \pm 1,8 \text{ mg g}^{-1}$ , para VC, AM e FB, respectivamente. O baixo valor de desvio mostra que a capacidade de adsorção não variou significativamente nos cinco ciclos de regeneração e reutilização.

Para verificar o potencial da zeólita quitina/ZSM-5 em condições reais, o adsorvente foi testado para o tratamento de um efluente têxtil simulado. O espectro após a adsorção foi fortemente amortizado, sendo a porcentagem de remoção de cor de 80%. Com base nesses resultados, é possível afirmar que a zeólita quitina/ZSM-5 pode ser usado não apenas para tratar cada corante em um único sistema, mas também para tratar efluentes têxteis com uma mistura de corantes catiônicos e compostos inorgânicos.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi testada a capacidade de adsorção de uma zeólita ZSM-5 sintetizada usando quitina como molde, a fim de tornar a zeólita ZSM-5 mais adequada para a adsorção de grandes moléculas de corante. As zeólitas foram sintetizadas pelo método padrão (ZSM-5) e utilizando quitina como molde (quitina / ZSM-5), e então empregados para a adsorção do corante VC, a fim de comparar os dois materiais. Uma vez que foi verificada uma boa capacidade adsorvente, a zeólita de escolha fora utilizada para o estudo da remoção de outros corantes (FB e AM). Verificou-se que a zeólita quitina/ZSM-5 apresentou características mais adequadas para fins de adsorção do que o zeólita ZSM-5, da seguinte forma: a cristalinidade foi diminuída; o volume total de poros aumentou 25%; o volume de mesoporos aumentou 5 vezes e o diâmetro médio dos poros aumentou 11 vezes. Desta forma, concluiu-se que a quitina/ZSM-5 é mais atraente para adsorver grandes moléculas de corante.

Os resultados mostraram que, para ambos os sistemas, a adsorção foi favorecida com dosagem de adsorvente de  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  e pH de 7,5, 8,0 e 9,0, para o VC, AM e FB, respectivamente. No estudo de comparação das capacidades adsorventes das zeólitas, o perfil cinético para o sistema de ambas zeólitas foi bem representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem. E, no estudo que comparou a adsorção de diferentes corantes catiônicos, o modelo de difusão intrapartícula (HSDM) foi adequado para representar o perfil cinético, fornecendo coeficientes de difusão intrapartícula de  $6,36 \times 10^{-14}$ ,  $1,36 \times 10^{-13}$  e  $1,37 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$  para VC, AM e FB, respectivamente. De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção de VC aumentou de 141,8 (ZSM-5) para 1217,3  $\text{mg g}^{-1}$  (quitina / ZSM-5), provando que o adsorvente preparado usando quitina como molde é mais atrativo para adsorver moléculas de corante. E, para os corantes Azul de Metileno e Fucsina Básica, o equilíbrio foi descrito pelos modelos Sips em que as capacidades máximas de adsorção foram 548,2 e 237,5  $\text{mg g}^{-1}$  para AM e FB, respectivamente. A adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica.

O processo de regeneração proposto (calcinação a  $600 \text{ }^\circ \text{C}$ ) fez com que o adsorvente pudesse ser reutilizado cinco vezes sem perder sua capacidade de adsorção. A quitina/ZSM-5 foi eficiente para remover a cor de um efluente têxtil simulado, promovendo a remoção de 80% da cor. Enfim, mediante o exposto, a zeólita ZSM-5 sintetizada usando quitina como agente de mesoporosidade mostrou-se recomendada para adsorver corantes catiônicos.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros biopolímeros como agentes de mesoporosidade;
- Estudar as condições experimentais em processo de adsorção em leito fixo;
- Estudar os mecanismos de transferência de massa;
- Aplicar a quitina/ZSM-5 em efluentes têxteis reais, ou com uma simulação ainda mais próxima da realidade;
- Utilizar outras técnicas de modelagem molecular;
- Fazer o estudo termodinâmico por meio de calorímetros e não os dados das isotermas nas equações;

## REFERÊNCIAS

AGUILAR, Z. G. BRILLAS, E. SALAZAR, M. J. NAVAA, L. SIRÉS, I. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.206, p. 44–52, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317300061>>. Acesso em: 08 jan. 2017.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.113, p. 170 – 183, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712004367>>. Acesso em: 18 maio 2018.

ALVES M. F. **Pesquisadores avaliam impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo**. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos-provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao-paulo/>>. Acesso em: 20 jun 2016.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, 2016. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v11n2/1980-993X-ambiagua-11-02-00387.pdf>> Acesso em: 18 abril 2018.

ARMAGAN, B. TURAN, M. MEHRNET S. Ç. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. **Desalination**, v. 170, p. 33-39, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.02.091>>. Acesso em: 05 maio 2017.

ARSLAN, S.; EYVAZ, M.; GÜRBULAK, E.; YÜKSEL, E. A Review of State-of-the-Art Technologies in Dye-Containing Wastewater Treatment – The Textile Industry Case. **Textile Wastewater Treatment**. Cap. 1, p. 29. Intech, 2016. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/textile-wastewater-treatment/a-review-of-state-of-the-art-technologies-in-dye-containing-wastewater-treatment-the-textile-industr>>. Acesso em: 10 abril 2018.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**. v. 2017, p. 11, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>>. Acesso em: 16 maio 2018.

AYSAN, H. EDEBALI, S. OZDEMIR, C. KARAKAYA, M. C. KARAKAYA, N. Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 235, 78-86, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181116303225>>. Acesso em: 03 abril 2017.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000, 161 p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande

do Norte, 2000. Disponível em:<  
<http://www.repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/15866/1/LeocadiaTCB.pdf>>.  
Acesso em: 18 mar. 2018.

BHAVE, I.; RAMESH, R. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications**. New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84, 1991.

BURCH, P. **About Basic Dyes**. 2008. Disponível em: <  
[http://www.pburch.net/dyeing/basic\\_dyes.shtml](http://www.pburch.net/dyeing/basic_dyes.shtml)>. Acesso em: 05 abril 2018.

CHAKRABORTY, J. N. **Fundamentals and practices in colouration of textiles**. 1 ed. Woodhead Publishing India, New Delhi, p. 420, 2010. Disponível em: <  
[http://library.aceondo.net/ebooks/Home\\_Economics/Handbook\\_of\\_Textile\\_and\\_Industrial\\_Dyeing\\_Vol\\_2\\_\(Woodhead,\\_2011\).pdf](http://library.aceondo.net/ebooks/Home_Economics/Handbook_of_Textile_and_Industrial_Dyeing_Vol_2_(Woodhead,_2011).pdf)>. Acesso em: 02 abril 2018.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VAN DONK, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, p. 67 – 81, 2011. Disponível em:<  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.201000158>>. Acesso em: 25 maio 2018.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes**. Woodhead Publishing Limited, p. 670. 2011. Disponível em:<  
<https://www.elsevier.com/books/handbook-of-textile-and-industrial-dyeing/clark/978-1-84569-695-5>>. Acesso em: 06 abril 2018.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**, 2 ed., Oxford: Clarendon Press, 1975. Disponível em:<  
[http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS%26COMPONENTS/Xe\\_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf](http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS%26COMPONENTS/Xe_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf)>. Acesso em: 20 jan. 2018.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p. 135 – 224, 2001. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828>>. Acesso em: 11 abril 2018.

DE OLIVEIRA, J. S. **Avaliação catalítica de óxido de ferro suportado em zeólita mesoporosa em sistema foto-fenton**. 2016. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

DENG, J. ZHANG, G. Acidic Properties of ZSM-5 Zeolite and Conversion of Ethanol to Diethyl Ether. **Applied Catalysis**, v. 41, p. 13-22, 1988. Disponível em:<  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166983400803784>>. Acesso em: 06 maio 2017.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. v.12, p. 25–44 (2013). Disponível em: <  
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11157-012-9273-z.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2018.

DOMINGOS, R. A.; FONSECA, F. V. Evaluation of adsorbent and ion exchange resins for removal of organic matter from petroleum refinery wastewaters aiming to increase water

reuse. **Journal of Environmental Management**. v. 214, p. 362 – 369, 2018. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29544108>>. Acesso em: 14 abril 2018.

DOTTO, G.L. SANTOS, J.M.N. MOURA, J.M. PINTO, L. A. A. Ultrasound-assisted treatment of chitin: evaluation of physicochemical characteristics and dye removal potential. **E-Polymers**, v. 16, p. 49-56, 2016.

DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, **Journal of Hazardous Materials**, v.187, p.164–170, 2011. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411000380>>. Acesso em : 8 jan. 2018.

DRUMM, F. C. **Catalisadores hierárquicos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5: efeito da mesoporosidade do suporte na atividade de nanopartículas de óxido de ferro em reação foto-fenton**. 2016. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

EROL A. AYSEGÜL, Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 59–67, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.038>>. Acesso em: 10 maio 2017.

FLANIGEN, M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. Introduction. In: KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: Wiley, p. 618, 2010, cap. 1. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9783527629565.ch1>>. Acesso em: 03 maio 2017.

FOO, K.Y.; HAMEED; B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156 p. 2–10, 2010. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>>. Acesso em: 16 maio 2018.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2009.

GHALY, A. E. ANANTHASHANKAR, R. ALHATTAB, M. RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**. v. 5, n.1, p.182, 2014. Disponível em: <<https://www.omicsonline.org/open-access/production-characterization-and-treatment-of-textile-effluents-a-critical-review-2157-7048.1000182.php?aid=22482>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; & SMITH, D. (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** (Resumed), p. 3973-3993, 1960. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/JR9600003973>>. Acesso em: 16 maio 2018.

GILPAVAS, E.; GOMEZ, I. D.; GARCÍA, M. A. G. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189 – 197, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717300233>>. Acesso em: 11 abril 2018.

GONÇALVES, M.L.; DIMITROV, L. D.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ E. A. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 323 – 330, 2006.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131 – 142, 2013. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422013000100023&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422013000100023&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 25 maio 2018.

GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Curitiba, 2007, 44 p. Monografia (Graduação) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, Universidade Federal do Paraná, 2007.

GÜRSES, A.; ACIKYILDIZ, M.; GÜNES, K.; GÜRSES, M. S. **Dye and Pigments**. 1 ed. Springer International Publishing, p. 83, 2016. Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9783319338903>>. Acesso em: 05 abril 2018.

HABIBA, U., SIDDIQUE, T. A., JOO, T. C., SALLEH, A., ANG, B. C., AFIFI, A. M. Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium(VI) by flocculation/adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1568–1576, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716313030>>. Acesso em: 05 dez. 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332–340, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582098707657?via%3Dihub>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351 – 366, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716305266>>. Acesso em: 05 abril 2018.

HUMELNICU, I. BĂICEANU, A. IGNAT, M.E. DULMAN, V. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 274-287, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016302865>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

IUPAC - International Union Of Pure And Applied Chemistry, Recommendation 1984. Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A.; **Journal of American Chemical Society**. v. 122, p. 7116 – 7177. 2000, Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_nlinks&ref=000261&pid=S0100-4042201300010002300069&lng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000261&pid=S0100-4042201300010002300069&lng=en)>. Acesso em: 25 maio 2018.

JIN, X. YU, B. CHEN, Z. AROCENA, J. M. THRING, R. W. Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 435, p. 15–20, 2014. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25217725>>. Acesso em: 06 maio 2017.

JIN, X. YU, B. CHEN, Z. AROCENA, J. M. THRING. Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 435, p. 15–20, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979714005682>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**. v.4, p. 22 – 26. 2012. Disponível em: <<https://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=17027>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 242–252, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389417309421>>. Acesso em: 08 abril 2018.

KHAYET, M.; ZHRIMB, A.Y.; HILAL N. Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 77–83, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710012052>>. Acesso em: 12 abril 2018.

KIRON, M. **Basic Dyes**, 2012. Disponível em: <<http://textilelearner.blogspot.com.br/2012/01/basic-dyes-properties-of-basic-dyes.html>>. Acesso em: 05 abril 2018.

KOŁODYNSKA, D. HAŁAS, P. FRANUS, M. HUBICKI, Z. Zeolite properties improvement by chitosan modification—Sorption studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 52, p. 187–196, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17301600>>. Acesso em: 15 dez. 2016.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=5296](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=5296)>. Acesso em: 05 dez. 2016.

KUSTOVA, M.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOV, A. L.; CHRISTENSEN, C. H. Hierarchical zeolites: progress on synthesis and characterization of mesoporous zeolite single crystal catalysts. **From Zeolites to Porous MOF Materials - the 40th Anniversary of International Zeolite Conference**, v. 170, p. 267-275, 2007. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299107808482>>. Acesso em: 25 maio 2018.

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

LAXMAN, M. Pollution and its Control in Textile Industry. *Dyes and Chemicals*, 2009. Disponível em:< <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/4434/pollution-and-its-control-in-textile-industry?page=1>>. Acesso em: 02 abril 2018.

LAZARIDIS, N.K.; ASOUHIDOU, D.D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. **Water Research**, v. 37, 12 ed., p. 2875 – 2882, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403001192?via%3Dihub>>. Acesso em: 20 dezembro 2017.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. 2017. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

LIMA, E.; ADEBAYO, M.; MACHADO, F. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: BERGMANN, C.P.; MACHADO, F.M. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. 1 ed. Springer, 2015. Cap. 3. Disponível em:<[https://www.researchgate.net/publication/278327809\\_Kinetic\\_and\\_Equilibrium\\_Models\\_of\\_Adsorption](https://www.researchgate.net/publication/278327809_Kinetic_and_Equilibrium_Models_of_Adsorption)>. Acesso em: 17 maio 2018.

LOW, M.J.D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 3, p. 267 – 312, 1960. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr60205a003>>. Acesso em: 17 maio de 2018.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A química e as cores. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 4, p. 1508 – 1534, 2015. Disponível em: <[http://rvq.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=197](http://rvq.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=197)>. Acesso em: 04 abril 2018.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operation of chemical engineering**. 7 ed. New York, McGraw-Hill, 2005, 1440 p.

MUTHURAMAN, G. TENG, T. T. LEH, C. P. NORLI, I. Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant. **Journal of Hazardous Materials**. v.163, p. 363–369, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408010029>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

NIMKAR, U. Sustainable chemistry: A solution to the textile industry in a developing world. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 9, p.13–17, 2018. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223617300664>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

OCAMPO-PÉREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DAVILA, P.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon, **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 133–141, 2010. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710008193>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

OLIVEIRA, J. S. **Avaliação catalítica de óxido de ferro suportado em zeólita mesoporosa em sistema foto-fenton**. 2016. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

PANIC, V. V. VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. **Separation and Purification Technology**, v.122, p. 384–394, 2014. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613006801>>. Acesso em: 05 jan. 2017.

PAUL, S. A.; CHAVAN, S. K.; KHAMBE, S.D. Studies on characterization of textile industrial waste water in Solapur city. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 10, n.2, p. 635 – 642, 2012. Disponível em: < <http://www.tsijournals.com/abstract/studies-on-characterization-of-textile-industrial-waste-water-in-solapur-city-10622.html>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

PAZ, A.; CARBALLO, J.; PEREZ, M. J.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v.181, p. 168 – 177, 2017. Disponível em: < [https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045-6535\(17\)30569-6](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045-6535(17)30569-6)>. Acesso em: 8 abril 2018.

PEREGO, C. BAGATIN, R. TAGLIABUE, M. VIGNOLA, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.166, p. 37–49, 2013. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181112002740>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

POLLARD, S.J.T., FOWLER, G.D., SOLLARS, C.J., PERRY, R. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment, a review. **Science of the Total Environment**, v. 116, p. 31 – 52, 1992. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004896979290363W>>. Acesso em 18 maio 2018.

PULIDO, J. M.; HERNÁNDEZ, R. G.; MARTINEZ, F. A. On the effect of the operating parameters for two-phase olive oil washing wastewater combined phenolic compounds recovery and reclamation by novel ion exchange resins. **Separation and Purification Technology**, v.195, p. 50–59, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617327739>>. Acesso em: 12 abril 2018.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W. ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**. v. 10, n. 5, p. 716 – 724, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>>. Acesso em: 18 dezembro 2017.

RASOOL, K. LEE, D. S. Effect of ZnO nanoparticles on biodegradation and biotransformation of co-substrate and sulphonated azo dye in anaerobic biological sulfate reduction processes. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 109, p. 150-156, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830516300154>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: Wiley, 1984.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight Into Adsorption Thermodynamics. **Thermodynamics**, Rijeka: InTech, 2011. cap. 16. Disponível em:< <https://doi.org/10.5772/13474>>. Acesso em: 10 maio 2018.

SALBEGO, P. R. S. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**. 2014. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, 2014.

SILVA, P. O. **Métodos de tratamento de efluentes da indústria têxtil**. Monografia (Especialização em Recursos Hídricos e Ambientais), 2013, ICA/UFMG, Monte Carlos, 2013. Disponível em:

<[http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUBD-A2CJNF/tcc\\_\\_\\_paulo\\_ozeride\\_silva.pdf?sequence=1](http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUBD-A2CJNF/tcc___paulo_ozeride_silva.pdf?sequence=1)>. Acesso em: 10 abril 2018.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006. Disponível em: <

[https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA\\_ANALITICA\\_SKOOG.pdf](https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf)>. >.

Acesso em: 11 jan. 2017.

SNYDER, L. R. **Principles of adsorption chromatography: The Separation of Nonionic Organic Compounds**. New York: Marcel Dekker, 1968. 407 p.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 74, p. 25 – 48, 2017. Disponível em:<

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017300378>>. Acesso em: 17 maio 2018.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, BARRY. Adsorbents. In: **Adsorption Technology & Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 8 – 30, 1998, cap. 2. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750619592500033>>. Acesso em: 18 maio 2018.

WANG, C. LI, J., WANG, L. SUN, X. HUANG, J. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chinese Journal**

of **Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 513 – 521, 2009. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60239-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60239-6)>. Acesso em: 04 maio 2017.

WANG, C.; WANG, F.; XU, M.; ZHU, C.; FANG, W.; WEI, Y. Electrocatalytic degradation of methylene blue on Co doped Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube/PbO<sub>2</sub> anodes prepared by pulse electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 759, p.158–166, 2015. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665715301831>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366 –373, 2009. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>>. Acesso em: 05 fev. 2017.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), p. 696, 2007. Disponível em: < <https://www.wiley.com/en-br/Chemistry+of+Zeolites+and+Related+Porous+Materials:+Synthesis+and+Structure-p-9780470822333>>. Acesso em: maio 2017.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172–184, 2014. Disponível em: [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389). Acesso em: 02 set. 2017.

YAO, Z.Y.; QIB, J. H.; WANG, L. H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. **Journal of Hazardous Materials**. v. 174, p. 137–143, 2010. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409014733?via%3Dihub>> Acesso em: 16 maio 2018.

YIN, X.; LI, Z.; WANG, S.; CHU, N.; YANG, J.; WANG, J. Hydrothermal synthesis of hierarchical zeolite T aggregates using tetramethylammonium hydroxide as single template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 247-257, 2015. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114005216>>. Acesso em: 25 maio 2018.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable Ni<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218-228, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714009887>>. Acesso em: 10 maio de 2018.

ZHAO, S.; SONG, P.; WANG, Z.; ZHU, H. The PEGylation of plant polyphenols/polypeptide-mediated loose nanofiltration membrane for textile wastewater treatment and antibacterial application. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 82, p. 42 – 55, 2018. Disponível: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017305849>>. Acesso em: 14 abril 2018.