

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

Diovani Leindcker Rossatto

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO GEOPOLÍMERO/Fe₃O₄
COMO ADSORVENTE MAGNÉTICO PARA A REMOÇÃO DE
CONTAMINANTE ORGÂNICO EM EFLUENTE LÍQUIDO**

**Santa Maria, RS
2019**

Diovani Leindcker Rossatto

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO GEOPOLÍMERO/Fe₃O₄ COMO
ADSORVENTE MAGNÉTICO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE
ORGÂNICO EM EFLUENTE LÍQUIDO**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Coorientador: Prof. Dr. Evandro Stoffels Mallmann

Santa Maria, RS
2019

Rossatto, Diovani Leindcker
SÍNTESE E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO GEOPOLÍMERO/Fe₃O₄
COMO ADSORVENTE MAGNÉTICO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE
ORGÂNICO EM EFLUENTE LÍQUIDO / Diovani Leindcker
Rossatto.- 2019.
91 p.; 30 cm

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

1. Adsorção 2. Geopolímero magnético 3. Contaminação
ambiental 4. Corantes I. Foletto, Edson Luiz II.
Stoffels Mallmann, Evandro III. Título.

Diovani Leindcker Rossatto

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO GEOPOLÍMERO/Fe₃O₄ COMO ADSORVENTE MAGNÉTICO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM EFLUENTE LÍQUIDO

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

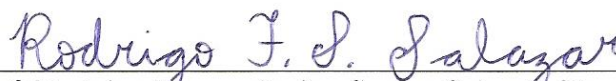
Aprovado em 31 de julho de 2019:



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



Jivago Schumacher de Oliveira, Dr. (UFSM)



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

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho ocorreu, principalmente, pela compreensão, apoio e dedicação de várias pessoas. Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste estudo e, de maneira especial, agradeço:

- A Deus, pela sabedoria, pela proteção e por me iluminar nas escolhas dos melhores caminhos;

- Aos meus pais Nelci L. Rossatto e Nilson Rossatto, pela vida, pelo exemplo de cidadãos e por todo amor e apoio dado incondicionalmente;

- A minha esposa Rachel de Lima, pelo carinho, paciência, compreensão e incentivo diário que necessitei durante esta caminhada;

- Aos meus irmãos, que souberam entender a minha ausência e que sempre me incentivaram a seguir em frente;

- Aos Professores Dr. Edson Luiz Foletto e Evandro Stoffels Mallmann pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança e aprendizado repassado;

- Aos Professores Dr. Guilherme Luiz Dotto e Sergio Luiz Jahn, que tantas vezes me atenderam gentilmente com atenção e paciência, me ensinando e ajudando com a disponibilização de recursos físicos para a execução deste trabalho;

- Ao colega Matias Schadeck Netto, pela amizade, parceria de estudos e pesquisa;

- Aos colegas da PPGEQ/UFSM, em especial Felipe Kokubu Rodrigues, Gabriel Resk e Thiago Rodrigues Martins, pela ajuda nas aulas, incentivo e amizade, fatores importantíssimos para que eu conseguisse me adaptar novamente a rotina acadêmica;

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

À Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro.

Em fim a todos àqueles que fazem parte da minha vida e que são importantes para eu ser e me tornar um ser humano ainda melhor.

RESUMO

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO GEOPOLÍMERO/Fe₃O₄ COMO ADSORVENTE MAGNÉTICO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM EFLUENTE LÍQUIDO

AUTOR: Diovani Leindcker Rossatto

ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

COORIENTADOR: Evandro Stoffels Mallmann

Acompanhando o crescimento populacional, as indústrias, além de suprirem as necessidades da população, acabaram se tornando uma das principais fontes de contaminação ambiental, sendo o setor têxtil o principal responsável pelo aumento das concentrações de corantes em águas que, além de torná-las impróprias para o consumo, trazem problemas a saúde; principalmente quando consideramos que podem ser disseminados via cadeia alimentar. Diante destes aspectos ambientais, inúmeros processos físicos e químicos de degradação destes compostos em efluentes têxteis têm sido propostos, bem como o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em processos de adsorção para o tratamento já reconhecidamente eficientes. A técnica de adsorção é frequentemente recomendada no tratamento de efluentes, inclusive o das indústrias têxteis, devido ao seu baixo custo, simplicidade de operação e não formação de subprodutos prejudiciais como no caso de outros procedimentos destrutivos. Neste trabalho, foi sintetizado e caracterizado um geopolímero magnético (MGP, do inglês “magnetic geopolymer”), e a sua aplicação como adsorvente para o corante verde ácido 16 (AG16, do inglês “acid green 16”). Um procedimento de tratamento térmico a baixa temperatura (60 °C) foi utilizado para sintetizar o MGP a partir do metacaulim, sílica biogénica de casca de arroz e magnetita, tendo como agentes formadores de mesoestruturas o peróxido de hidrogênio e óleo de soja. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análises de adsorção-dessorção de N₂ pelos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret-Joyner-Halenda (BJH), magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com auxílio de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). O MGP foi utilizado como adsorvente e sua atividade foi investigada para a degradação de um corante orgânico têxtil (verde ácido 16) a partir de soluções aquosas. Nos experimentos foram avaliadas diferentes variáveis de operação, tais como dosagem de adsorvente, pH, temperatura e concentração inicial de corante. O processo de adsorção foi extremamente rápido, o equilíbrio foi atingido dentro dos 30 min e a capacidade de adsorção máxima na monocamada foi de 135,05 mg g⁻¹ e, além disso, o MGP apresentou uma capacidade de adsorção de 400 mg g⁻¹ e percentual de remoção de 98,5%. O adsorvente MGP demonstrou alta reciclabilidade e excelente eficiência de remoção do corante após quatro ciclos sucessivos e pode ser removido da dispersão aplicando-se um campo magnético externo. O MGP mostrou-se um ótimo adsorvente alternativo, apresentando como vantagens cinética rápida, alta capacidade de adsorção e eficiência de remoção do corante.

Palavras-chave: Adsorção. Geopolímero magnético. Contaminação ambiental. Corantes.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATION OF THE GEOPOLYMER / Fe_3O_4 COMPOSITE AS A MAGNETIC ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANT IN LIQUID EFFLUENT

AUTHOR: DIOVANI LEINDCKER ROSSATTO

ADVISOR: EDSON LUIZ FOLETTTO

COORIENTATOR: Evandro Stoffels Mallmann

Accompanying population growth, industries, in addition to supplying the needs of the population, have become one of the main sources of environmental contamination, with the textile sector being the main responsible for the increase in concentrations of dyes in water, which in addition to making them inappropriate for consumption lead to health problems, especially when we consider that they can be disseminated through the food chain. In view of these environmental aspects, numerous physical and chemical processes of degradation of these compounds in textile effluents have been studied, as well as the development of new materials for application in already recognized treatment processes, such as adsorption. The adsorption technique is often recommended in the treatment of effluents, including that of the textile industries, due to its low cost, simplicity of operation and no formation of harmful byproducts as in the case of other destructive procedures. In this work, a magnetic geopolymer (MGP) was synthesized and characterized as its adsorbent for acid green dye 16 (VA16). A low temperature (60°C) heat treatment procedure was used to synthesize MGP from metakaolin, biogenic rice husk silica and magnetite, having as meso-structuring agents hydrogen peroxide and soybean oil. The obtained material was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption-desorption analysis of N_2 by Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barret-Joyner-Halenda (BJH), vibrating sample magnetometer (VSM) and scanning electron microscopy (SEM) using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The MGP was used as an adsorbent and its activity was investigated for the degradation of a textile organic dye (acid green 16) from aqueous solutions. In the experiments were evaluated different operating variables, such as adsorbent dosage, pH, temperature and initial concentration of dye. The adsorption process was extremely fast, the equilibrium was reached within 30 min and the maximum adsorption capacity in the monolayer was 135.05 mg g^{-1} and furthermore the MGP had an adsorption capacity of 400 mg g^{-1} and removal percentage of 98.5%. The adsorbent MGP demonstrated high recyclability and excellent dye removal efficiency after four successive cycles and can removed from the dispersion by applying an external magnetic field. MGP showed to be a good alternative adsorbent, presenting as advantages rapid kinetic, high adsorption capacity and efficiency.

Keywords: Adsorption. Magnetic geopolymer. Environmental contamination. Dyes.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2

| | |
|---|----|
| Figura 1 — Os cromóforos mais importantes. | 16 |
| Figura 2 — Estrutura molecular do corante ácido vermelho 18..... | 17 |
| Figura 3 — Estrutura molecular do corante violeta cristal. | 17 |
| Figura 4 — Corante vermelho congo contendo grupos diazos como grupos cromóforos..... | 18 |
| Figura 5 — Exemplo de processo de tintura de algodão contendo o grupo sulfato-etil-sulfona como centro reativo da molécula. | 18 |
| Figura 6 — Estrutura do corante ácido vermelho 14, classificado como corante azóico. | 19 |
| Figura 7 — Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise. (a - corante vermelho de lonamina KA; b - forma dispersiva)..... | 20 |
| Figura 8 — Redução do corante em meio alcalino e um agente redutor (solução alcalina ditionito de sódio). | 20 |
| Figura 9 — Reação entre corante contendo grupo tiosulfato e íon sulfeto e subsequente formação do corante com pontes de dissulfeto..... | 21 |
| Figura 10 — Estrutura molecular do corante verde ácido 16..... | 22 |
| Figura 11 — Processos de transporte em adsorção por adsorventes porosos. | 31 |
| Figura 12 — Formas possíveis de isotermas de adsorção..... | 34 |
| Figura 13 — Protocolo para o desenvolvimento de estudos em adsorção com adsorventes alternativos. | 41 |

CAPITULO 3

| | |
|---|----|
| Figure 1. Chemical structure of acid green 16 dye. | 49 |
| Figure 2. XRD diffractograms of magnetic geopolymer (MGP) and magnetite (Fe_3O_4). | 52 |
| Figure 3. SEM micrograph of (a) magnetite and (b) MGP, and (c) EDS analysis of MGP. ... | 53 |
| Figure 4. FTIR vibrational spectra of magnetic geopolymer (MGP) and magnetite (Fe_3O_4). .. | 54 |
| Figure 5. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of MGP. | 55 |
| Figure 6. (a) Magnetization curves of MGP e Fe_3O_4 at room temperature and (b) MGP particles in aqueous solution attracted by a magnet..... | 56 |
| Figure 7. Response surfaces for (a) removal percentage and (b) adsorption capacity (initial dye concentration = 50 mg L^{-1} ; $T = 298.15 \text{ K}$). | 59 |
| Figure 8. Pseudo second order plot for adsorption of AG16 onto MGP ($\text{pH} = 2.3$; $T = 298.15 \text{ K}$ and adsorbent dosage = 0.75 g L^{-1})..... | 62 |
| Figure 9. Adsorption equilibrium curves for the adsorption of AG16 on MGP at various temperatures ($\text{pH} = 2.3$ and adsorbent dosage = 0.75 g L^{-1})..... | 63 |
| Figure 10. Van't Hoff plot for the adsorption AG16 onto MGP at various temperature ($R^2 = 0.9998$). | 65 |
| Figure 11. Adsorption capacity ($q_e, \text{ mg g}^{-1}$) and removal percentage (RE, %) of AG16 by MGP after four regeneration cycles. | 66 |

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2

| | |
|--|----|
| Tabela 1 — Composição física e química de um efluente têxtil bruto..... | 13 |
| Tabela 2 — Ligações químicas envolvidas no processo de fixação da molécula de corante ao tecido..... | 15 |
| Tabela 3 — Principais processos existentes e emergentes para remoção de corantes..... | 24 |
| Tabela 4 — Características da adsorção física e da adsorção química..... | 28 |
| Tabela 5 — Monômeros base de formação dos geopolímeros..... | 42 |

CAPITULO 3

| | |
|---|----|
| Table 1. Experimental design 2^2 matrix and responses for the adsorption of AG16 dye onto MGP..... | 57 |
| Table 2. p-values, pure error and estimated effects of the response factors on the 2^2 experimental design..... | 58 |
| Table 3. Statistical parameters of the quadratic models for de responses RE (%) and q_e | 58 |
| Table 4. Kinetic parameters for the adsorption of AG 16 onto MGP..... | 61 |
| Table 5. BET isotherm parameters for AG16 dye adsorption onto MGP at different temperatures..... | 64 |
| Table 6. Thermodynamic parameters for AG16 dye adsorption onto MGP..... | 66 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| SUMÁRIO..... | 8 |
| CAPITULO 1 | 9 |
| 1.1 Introdução..... | 9 |
| 1.2 Objetivos..... | 10 |
| 1.2.1 Objetivo Geral | 10 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos | 10 |
| CAPÍTULO 2 | 12 |
| REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 12 |
| 2.1 Efluentes industriais | 12 |
| 2.1.1 Indústria têxtil..... | 12 |
| 2.2 Corantes..... | 14 |
| 2.2.1 Classificação dos corantes | 16 |
| 2.2.2 Corante verde ácido 16 | 21 |
| 2.3 Ecotoxicidade dos corantes | 22 |
| 2.4 Técnicas de remoção de corantes..... | 23 |
| 2.5 Adsorção..... | 26 |
| 2.5.1 Aspectos gerais e história..... | 26 |
| 2.5.2 Adsorção Física | 28 |
| 2.5.3 Adsorção Química | 28 |
| 2.5.4 Fatores que influenciam o processo de adsorção | 29 |
| 2.5.5 Cinética de Adsorção | 30 |
| 2.5.6 Equilíbrio de Adsorção | 34 |
| 2.5.7 Termodinâmica de Adsorção | 38 |
| 2.6 Adsorventes | 39 |
| 2.6.1 Geopolímero como adsorvente alternativo | 41 |
| CAPÍTULO 3 | 46 |
| RESULTADOS | 46 |
| 3.1 Artigo: Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe ₃ O ₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye | 46 |
| CAPÍTULO 4 | 75 |
| CONCLUSÕES..... | 75 |
| REFERENCIAS..... | 76 |

CAPITULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

Nos primórdios da humanidade (3500 aC.) os corantes naturais, extraídos de vegetais, frutas, flores, certos insetos e peixes, já eram usados em desenhos rupestres (KANT, 2012). Atualmente uma gama gigantesca de corantes fazem parte do nosso cotidiano, seja nas roupas que vestimos ou nos alimentos que consumimos, e dentre estes, 90% são sintéticos (NAGENDRAPPA, 2010). Com uma produção mundial de corantes sintéticos em torno de 0,7 milhões de toneladas por ano (ALI et al., 2019), e processos industriais com grandes perdas, por exemplo, o processo de tingimento têxtil, em que aproximadamente 50% do corante é perdido e entorno de 10 a 15% são descartados em efluente (YANG et al., 2009), tornam necessários a redução e controle das taxas de emissões destes poluentes no meio ambiente em escala global.

Deste modo, os corantes sintéticos ao serem eliminados em águas residuais, além de representarem um grave problema ambiental e a saúde, tornam a água imprópria para o consumo. Uma extensa variedade de organismos está suscetível aos problemas que podem ser causados pelos corantes sintéticos, como problemas toxicológicos, carcinogênicos e mutagênicos (BIŞGIN et al., 2016; MARTINS et al., 2006; SONG et al., 2017). O ácido verde 16 (AG16) é um corante aniônico pertencente à classe dos trifenilmetanos, sendo amplamente empregado na indústria têxtil no tingimento da lã, algodão e nylon (AZMI, SANI, BANERJEE, 1998). Análises toxicológicas evidenciaram que o corante AG16 tem efeitos mutagênicos e genotóxicos em camundongos (WROŃSKA-NOFER et al., 1997a).

Em contrapartida, técnicas de tratamento fundamentadas em precipitação, coagulação, floculação, permuta iônica, filtração através de membrana e adsorção podem ser aplicadas no tratamento de águas residuais (MUTHUKUMARAN, SIVAKUMAR, THIRUMARIMURUGAN, 2016). A adsorção vem sendo reconhecida, já há um bom tempo, como o processo de tratamento mais eficaz para a remoção de corantes tóxicos de uma solução aquosa devido à sua elevada eficiência, simplicidade, fácil recuperação e renovabilidade do adsorvente (LI et al., 2011).

As pesquisas no campo da adsorção têm buscado desenvolver novos adsorventes que sejam eficazes, facilmente extraídos do meio e possuam baixo custo de produção, tais como: nanocompósito magnético (MOHAMAD, PRASAD, 2014), nanopartículas magnéticas

(GHAEDI et al., 2015; MAHMOODI, ABDI, BASTANI, 2014), biomassa agrícola (BARKA et al., 2013; GUPTA, KUSHWAHA, CHATTOPADHYAYA, 2012), argila (KYZIOL-KOMOSINSKA et al., 2015; ZHOU et al., 2014) e biopolímero (ZHOU et al., 2014) para remoção de corantes. Neste contexto, o geopolímero surge como uma nova alternativa de adsorvente, pois além de ser facilmente sintetizado, ele é produzido a partir de matérias primas de baixo custo, como cinzas volantes, sílica de casca de arroz e caulim. Além disso, tem demonstrado ser um adsorvente eficiente no tratamento de soluções aquosas (ALOUANI et al., 2018; BARBOSA et al., 2018; CASCAES, 2016).

Diante do exposto, é imprescindível o desenvolvimento de novos materiais que sejam eficientes na remoção deste corante das águas residuais, e que também sejam de fácil recuperação. Sendo assim, este trabalho visou produzir um geopolímero magnético, que pode ser separado e recuperado ao final do tratamento por um campo magnético, utilizando caulim, magnetita e sílica biogênica de casca de arroz, e avaliar a sua aplicação como adsorvente no processo de adsorção do corante AG16.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar um geopolímero mesoporoso com propriedades magnéticas, e avaliar a sua eficiência como adsorvente para o corante ácido verde 16 em solução aquosa.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a síntese do geopolímero magnético utilizando caulim, sílica biogênica de casca de arroz e magnetita;
- Caracterizar o material sintetizado através de difração de raios X (DRX), pelo método BET e BJH, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), magnetização via magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com auxílio de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS);
- Determinar as condições ótimas de pH e dosagem de adsorvente para a adsorção do corante AG16, através do delineamento experimental;

- Avaliar a capacidade de adsorção e de remoção do corante AG16 pelo geopolímero magnético;
- Obter as isotermas de adsorção;
- Realizar a estimativa dos parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos através de análise matemática.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os efluentes industriais são provenientes dos mais diversos processos de industrialização e são considerados, historicamente, importantes fatores de passivo ambiental. Quando despejados, sem o devido ou adequado tratamento prévio, tanto na rede de esgoto a ser tratada quanto nos recursos hídricos provocam sérios problemas ambientais e sanitários. Os compostos orgânicos e inorgânicos, especialmente os metais pesados, são os principais poluentes de origem industrial (ARCHELA et al., 2003). Os corantes representam um dos principais poluentes das águas residuárias de origem industrial e são provenientes, principalmente, das indústrias metal mecânica, têxteis, de couro, alimentícia, papel e celulose. Nos últimos anos a contaminação dos recursos hídricos por corantes tornou-se uma preocupação ambiental mundial e vem chamando a atenção das agências governamentais e da comunidade científica como um todo.

2.1.1 Indústria têxtil

Caracteriza-se por uma grande diversidade de tecnologias e etapas de fabricação, apresentando elevado consumo de matérias-primas, produtos químicos e variedade de equipamentos. O processo produtivo da indústria têxtil inicia com a matéria-prima composta de fibras naturais, de filamentos artificiais e sintéticos, cujas etapas do processo são a fiação, malharia, tecelagem e o beneficiamento (lavanderia, estamparia, tinturaria entre outros). Nas unidades de fiação a matéria-prima é transformada em fios, e posteriormente segue para a malharia ou tecelagem e, finalmente, o material produzido é direcionado para o setor de acabamento (BEZERRA, 2014).

O segmento têxtil desempenha um papel importante nas economias mundial e brasileira. São diversas as aplicações realizadas para que o produto final chegue até o consumidor. Uma peça têxtil, para que tenha valor agregado, precisa possuir características nobres e, portanto, necessita passar por processos de beneficiamento. Para tal, água é utilizada na lavagem, alvejamento, estamparia, tingimento e outro tipo de acabamento especial, sendo a etapa de tingimento a principal fonte de poluição de águas residuais têxteis (CIONEK et al., 2014).

A utilização de água em larga escala em seus processos produtivos colocam as indústrias têxteis em evidência no que tange o elevado volume gerado de efluentes contendo corantes. Estima-se que para cada 1 kg de tecido produzido 200 litros de água são utilizados (ALI et al., 2019). Embora a intensa coloração seja a característica visual mais notória no efluente têxtil, e está relacionada aos corantes, o efluente gerado é caracterizado por apresentar difícil degradabilidade e diversidade de contaminantes (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; QUEIROZ et al., 2011). Na Tabela 1 pode ser visualizada a composição física e química de um efluente bruto de uma indústria têxtil localizada no Brasil.

De acordo com SONG et al. (2017) e SARMA et al. (2016) os corantes presentes nos corpos hídricos são tóxicos a todas as formas de vida, inclusive em baixas concentrações, podendo causar os mais variados efeitos nocivos ao meio ambiente, como diminuição do oxigênio dissolvido, inibição da fotossíntese aquática e toxicidade para a fauna e flora. Além disso, eles mostraram serem potencialmente mutagênicos, cancerígenos e seu contato direto pode provocar irritação nos olhos e no trato digestivo, dermatite, entre outras doenças.

Tabela 1 — Composição física e química de um efluente têxtil bruto de uma indústria no Paraná.

| Parâmetros | Unidade | Resultados | Limite de lançamento** |
|----------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------------------|
| DQO | mg.L ⁻¹ | 659,00 | 50 |
| DBO ₅ | mg.L ⁻¹ | 328,00 | 200 |
| pH | ⊖ | 5,15 | 5 a 9 |
| Nitrogênio amoniacal total | mg.L ⁻¹ | 2,24 | 20 |
| Fenóis totais | mg.L ⁻¹ | 6,64* | 0,5 |
| Turbidez | NTU | 37,00 | — |
| Cloretos | mg.L ⁻¹ | 362,00 | — |
| Sulfato | mg.L ⁻¹ | 51,67 | — |
| Sólidos totais | mg.L ⁻¹ | 1187 | — |
| Sólidos sedimentáveis | mg.L ⁻¹ | 3,50 | 1 |
| Sólidos dissolvidos totais | mg.L ⁻¹ | 862,00 | — |
| Sólidos suspensos totais | mg.L ⁻¹ | 474,00 | — |
| Condutividade | μ.S.cm ⁻¹ 25° C | 808,00 | — |

*Compostos fenólicos totais expressos como equivalentes de ácido gálico;

**De acordo com os padrões de lançamento de efluente líquidos industriais segundo art.34 da Resolução 357/2005 e Anexo 7 - Resolução CEMA 070/2009 (BRASIL, 2006; PARANA, 2009); DQO:demanda química de oxigênio; DBO₅:demanda bioquímica de oxigênio.

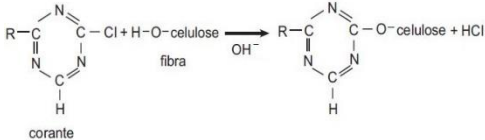
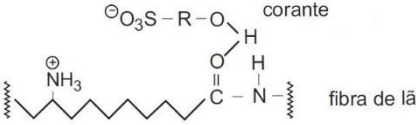
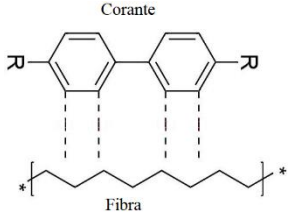
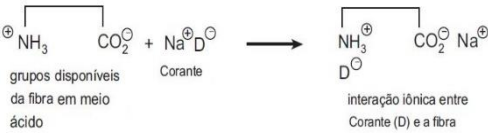
2.2 CORANTES

São compostos orgânicos cuja a principal finalidade é atribuir cor a um determinado substrato, podendo este ser um produto alimentício, têxtil, plástico entre outros. Alguns deles podem ser usados como fármacos terapêuticos (BELPAIRE et al., 2015). Todas as moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, e elas diferem-se pelos comprimentos de onda específicos absorvidos. No caso, os corantes absorvem a luz no espectro visível (400-800 nm) (ZILLE, 2005).

Serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem são as principais características desejadas em um corante (CARREIRA, 2006). Os corantes são normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma no substrato. A sua solubilidade em água se deve as moléculas poliaromáticas, contudo apresentam baixa degradabilidade, e por isso, quando presentes nos efluentes geram passivo ambientais e a saúde pública, os quais são caracterizados por cor, pH, volumes de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (PEIXOTO, MARINHO, RODRIGUES, 2014).

Estima-se que a produção mundial de corantes sintéticos seja de aproximadamente 700 mil toneladas por ano (ALI et al., 2019), e que as perdas na produção giram entorno de 1-2% e na aplicação de 10-15% (ELMOUBARKI et al., 2015; FORGACS, CSERHÁTI, OROS, 2004; YANG et al., 2009). Cerca de 56% da produção mundial anual de corantes sintéticos é destinada à indústria têxtil, e é durante o processo de tingimento dos tecidos que ocorre a maior perda de corante no efluente, seja devido ao manuseio inadequado e/ou fixação incompleta do corante no tecido (JAIN, GOGATE, 2018). As ligações envolvidas na fixação das moléculas de corantes às fibras têxteis, realizada normalmente em solução aquosa, são basicamente de quatro tipos (Tabela 2).

Tabela 2 — Ligações químicas envolvidas no processo de fixação da molécula de corante ao tecido.

| Ligações Químicas | Características | Exemplo |
|-----------------------------------|---|--|
| Interação Covalente | A molécula do corante que contém um grupo reativo (grupo eletrofílico) forma uma ligação covalente com os resíduos nucleofílicos da fibra, ocorrendo assim a fixação do corante. |  |
| Interação de Hidrogênio | A fixação é proveniente de ligações entre os átomos de hidrogênio covalente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos presentes na fibra. |  |
| Interação de Van der Waals | Baseada na interação que ocorre na aproximação máxima entre os orbitais π do corante e da molécula da fibra por afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. A atração é mais efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada, podendo assim se aproximar ao máximo da molécula da fibra. |  |
| Interação Iônica | Ocorre a interação entre os centros positivos dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. |  |

Fonte: adaptada de (GUARATINI; ZANONI, 2000, pg. 72).

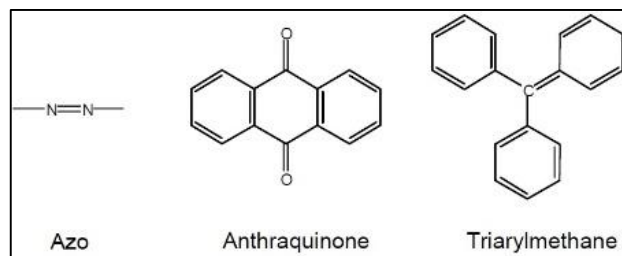
Os corantes apresentam dois componentes principais na sua estrutura molecular: o grupo funcional (auxocromo) que permite a fixação nas fibras dos tecidos e o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar (BARBOSA, 2018). O cromóforo é um grupo insaturado covalente que controla a cor do corante e geralmente é um grupo que retira elétrons. Os cromóforos mais importantes são os grupos $-C = C-$, $-C = N-$, $-C = O$, $-N = N-$, $-NO_2$ e $-NO$. O auxocromo é um grupo saturado substituinte doador de elétrons, que quando ligado ao cromóforo pode tanto alterar o comprimento de onda como intensificar a cor do cromóforo, alterando a energia total do sistema eletrônico e fornecendo solubilidade e aderência do corante à fibra. Os auxocromos mais importantes são os grupos $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-$

OH e $-OCH_3$. Vale ressaltar que os grupos cromóforos e auxocromos são ligados entre si por um sistema conjugado (SOARES, 2016; ZILLE, 2005).

2.2.1 Classificação dos corantes

Com base na estrutura química ou cromóforo, podem ser encontrados de 20-30 grupos diferentes de corantes. Os corantes azo, antraquinona e triarilmetano são quantitativamente os cromóforos mais relevantes (Figura 1) (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005).

Figura 1 — Os cromóforos mais importantes.

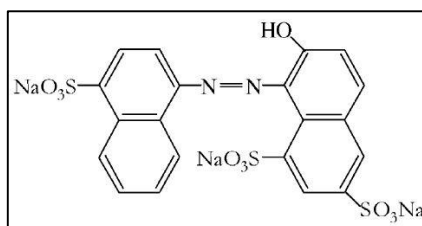


Fonte: adaptada de (ZILLE, 2005, pg. 05).

Conforme o método em que se fixam à fibra têxtil, os corantes podem ser classificados como ácidos, reativos, diretos, etc. Segue a descrição dos principais grupos de corantes classificados conforme o modo fixação (GUARATINI, ZANONI, 2000; SOARES, 2016; ZILLE, 2005):

a) Ácidos: também denominados corantes aniônicos (grupo cromóforo é um ânion), apresentam um a três grupos sulfônicos (SO_3H e SO_2H) na estrutura molecular, os quais conferem um caráter ácido ao corante. São bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras de poliamida sintética e fibras proteicas (lã, seda). O corante se liga à fibra, principalmente, pela troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino ($-NH_3^+$) das fibras e a carga negativa do corante. Também ocorrem interações de Van Der Waals e pontes de hidrogênio. Suas estruturas mais comuns são baseadas em compostos azo, antraquinona e triarilmetano, que fornecem elevado grau de fixação e uma ampla faixa de coloração. A estrutura de um corante ácido está apresentada na Figura 2.

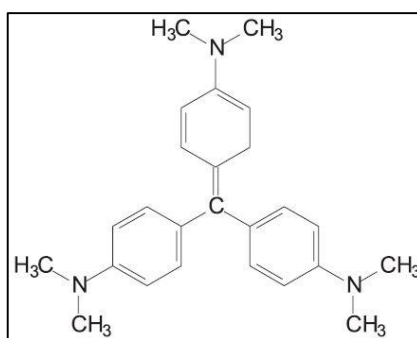
Figura 2 — Estrutura molecular do corante ácido vermelho 18.



Fonte: (KRYSZTAFKIEWICZ; BINKOWSKI; JESIONOWSKI, 2002, pg. 32).

b) Básicos: São solúveis em água. O grupo cromóforo é um cátion, por isso são conhecidos como corantes catiônicos. Possuem uma excelente funcionalidade em acrílicos devido à forte interação iônica dos grupos funcionais dos corantes, como $-NR_3^+$ ou $=NR_2^+$ e os sítios aniônicos no copolímero. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento. As estruturas mais comuns são azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona. Na Figura 3, está representada a estrutura molecular desse grupo de corantes.

Figura 3 — Estrutura molecular do corante violeta cristal.

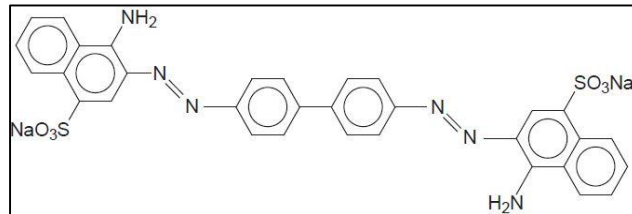


Fonte: (OLIVEIRA et al., 2005, pg. 565).

c) Diretos: também chamados de corantes substantivos. São solúveis em água e pelas interações de Van der Waals são capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.). O uso de eletrólitos ($NaCl$ ou Na_2SO_4) aumenta a afinidade do corante, assim como a planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. São constituídos principalmente por mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.), e as estruturas mais

comuns são quase sempre corantes azo sulfonados, um exemplo da estrutura do corante direto é apresentado na Figura 4.

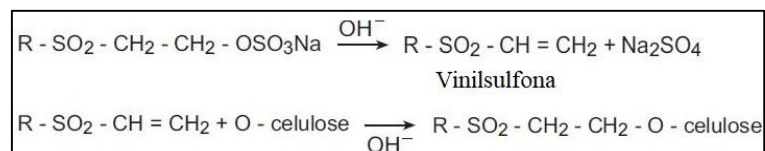
Figura 4 — Corante vermelho congo contendo grupos diazos como grupos cromóforos.



Fonte: (SALGADO et al., 2009, pg. 03).

d) Reativos: são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com um átomo de oxigênio ou nitrogênio ou enxofre de substratos, tais como, fibras celulósicas (grupo hidroxila), fibras proteicas (grupos amino (-NH), hidroxila (-OH) e tióis (-SH)) e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos cloro-triazinila e sulfato-etil-sulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila, amino ou tiol das fibras. Um exemplo desse tipo de interação é o tingimento usando compostos contendo sulfato-etil-sulfona, onde a adição do corante à fibra requer apenas a previa eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme pode ser visto abaixo na Figura 5.

Figura 5 — Exemplo de processo de tintura de algodão contendo o grupo sulfato-etil-sulfona como centro reativo da molécula.

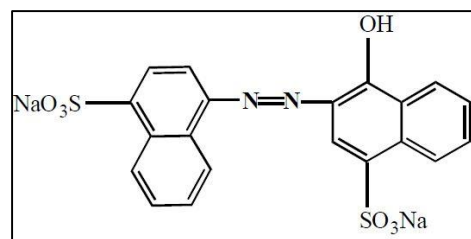


Fonte: adaptada de (GUARATINI; ZANONI, 2000, pg. 72).

e) Azóicos: são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido

como agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com elevada fixação e alta resistência a luz e umidade. A estrutura dessa classe de corantes encontra-se exemplificada na Figura 6.

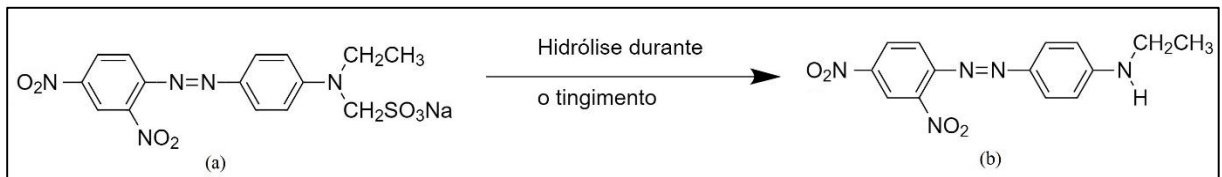
Figura 6 — Estrutura do corante ácido vermelho 14, classificado como corante azóico.



Fonte: (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004, pg. 318).

f) Dispersos: Estrutura não iônica, com funcionalidade polar como $-\text{NO}_2$ e $-\text{CN}$ que melhoram a solubilidade em água. São aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. A Figura 7 traz um exemplo de corante solubilizado temporariamente por este método. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrila.

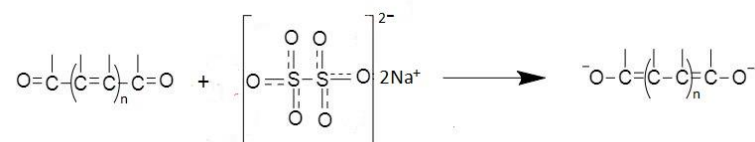
Figura 7 — Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise. (a - corante vermelho de lonamina KA; b - forma dispersiva).



Fonte: adaptada de (GUARATINI; ZANONI, 2000, pg. 73).

g) A cuba: é um grupo de corantes baseados nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. São corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio, conforme apresentado na Figura 8. Esses corantes têm afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra; apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração.

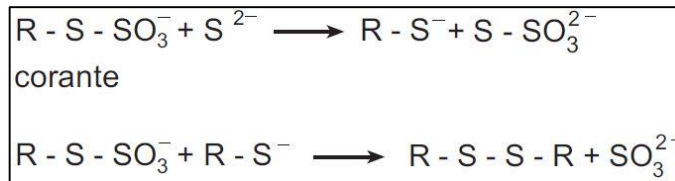
Figura 8 — Redução do corante em meio alcalino e um agente redutor (solução alcalina ditionito de sódio).



Fonte: adaptada de (GUARATINI; ZANONI, 2000, pg. 73).

h) Enxofre: após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-\text{S}_n^-$), os quais são altamente insolúveis em água. Normalmente são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, e são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Na Figura 9, é apresentado um exemplo da reação envolvendo corantes de enxofre. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

Figura 9 — Reação entre corante contendo grupo tiosulfato e íon sulfeto e subsequente formação do corante com pontes de dissulfeto.



Fonte: (GUARATINI; ZANONI, 2000, pg. 73).

Contudo, a classe de corantes amplamente utilizada na indústria têxtil pertence ao tipo azo (60-70% da produção mundial), que são caracterizados, principalmente, por dois ou mais grupamentos $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a anéis aromáticos. Esta dupla ligação é o grupo cromóforo responsável pela cor (FORGACS, CSERHÁTI, OROS, 2004; RUIZ et al., 2011). Indubitavelmente, os corantes azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de possuírem boas características de fixação e custo acessível (MARTÍNEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009).

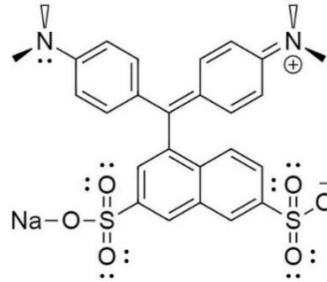
2.2.2 Corante verde ácido 16

O corante verde ácido 16 (VA16), um corante ácido organo-sulfonado, também denominado de verde ácido V e naftaleno verde V, pertence à classe dos trifenilmetanos, como ilustrado na Figura 10. Este cromóforo consiste de três radicais arila ligados a um átomo de carbono central. É amplamente utilizado para pigmentação de nylon, lã, algodão e seda. As indústrias de couro e papel também são grandes consumidoras deste corante. (BREZOVÁ et al., 2004; FOGUEL et al., 2017). Além disso, são aplicados como agentes de coloração em métodos bacteriológicos e histopatológicos (BREZOVÁ et al., 2004). Além disso, possui características mutagênicas e genotóxicas (WRONSKA-NOFER et al., 1997b). O seu nome na IUPAC é sódio 4-((4-(dimetilamino)fenil)(4-(dimetilíminio)ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno)metil)naftaleno-2,7-dissulfonato (fórmula molecular $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$ e peso molecular 560,62).

Devido a sua baixa capacidade de metabolização pelos microrganismos, é considerado carcinogênico e mutagênico em relação aos organismos aquáticos. Quando presente nos efluentes absorve a luz do sol interferindo nos processos biológicos do meio em que está

presente e, além disso, podem causar irritação e dermatite alérgica, além de poderem atuar como genotoxinas para mamíferos (AYED et al., 2010; FOGUEL et al., 2017; KYZIOL-KOMOSINSKA et al., 2015; WRÓŃSKA-NOFER et al., 1997a).

Figura 10 — Estrutura molecular do corante verde ácido 16.



Fonte: adaptada de (FOGUEL et al., 2017, pg. 245).

2.3 ECOTOXICIDADE DOS CORANTES

A água, um recurso natural limitado e fundamental para que exista a vida, é praticamente necessária no desenvolvimento de todas as atividades desempenhadas em um ecossistema. No período pré-histórico os povos nômades estavam em constante movimento em busca de água e de alimentos e, a partir do desenvolvimento de métodos de produção agropastoris, estes povos passaram a formar colônias rudimentares, centros de comércio entre outras atividades. Estas comunidades sempre eram formadas em torno de rios e lagos, que supriam assim, a necessidade do abastecimento de água para o povo, agricultura e pecuária (DA SILVA et al., 2015). Contudo nos últimos anos, com o crescimento acelerado da população, o desenvolvimento tecnológico e industrial vem comprometendo os recursos disponíveis, assim como a qualidade da água e, nesse contexto o setor têxtil tem se mostrado um grande contribuinte na contaminação das águas (BARCELLOS et al., 2009; FERRAZ, DA SILVA, 2015).

A poluição dos corpos hídricos está relacionada tanto a emissão de material orgânico provenientes dos despejos domésticos, quanto pelas indústrias, que por sua vez, possuem grande índice de contaminantes tóxicos (TAKENAKA, CRUZ, CRUZ, 2015).

Na atualidade os impactos ambientais causados pelas indústrias têxteis são bem significativos, tendo em vista que no decorrer dos seus processos industriais uma expressiva quantidade de efluentes é lançada nos rios e lagos, afetando desde a biodiversidade marinha até os próprios seres humanos (FARIAS et al., 2015). Segundo Elmoubarki et al. (2015) e Yang et al. (2009), a perda de corantes em efluentes da indústria têxtil é estimada em 15%.

Pelo fato de que os corantes são sintetizados para serem quimicamente e fotoliticamente estáveis, eles são altamente visíveis (alguns podem ser detectados na concentração $< 1 \text{ mg L}^{-1}$) e persistentes em ambientes naturais (NIGAM et al., 2000; RIEGER et al., 2002). Além disso, a concentração de corante igual ou superior a esta é suficiente para tornar a água imprópria para consumo, tendo em vista que pode causar disfunções renais, do fígado e do sistema nervoso (SALLEH et al., 2011; ZHOU, ZHANG, CHENG, 2015). Os corantes também conferem mau gosto e dão odor significativo aos corpos de água (SANTOS et al., 2017; SUBRAMANIAM, KUMAR PONNUSAMY, 2015). Alguns corantes também são carcinogênicos e teratogênicos, oferecendo risco significativo para as espécies aquáticas e seres humanos (SONG et al., 2017). Os corantes mais tóxicos para algas e peixes são corantes ácidos e básicos (VAN DER ZEE, LETTINGA, FIELD, 2001). Nos peixes causam danos nas guelras e brânquias, além de perturbar seus locais de desova e refúgio, assim como o acúmulo de cor dificulta a penetração da radiação solar afetando a atividade fotossintética. (BARBOSA et al., 2018; MATTAR, DA COSTA, BELISÁRIO, 2012). Wronska-Nofer et al. (1997a), através de estudos toxicológicos, mostraram os efeitos mutagênicos e genotóxicos causados pelo corante verde ácido 16 (VA16) em camundongos. Diante do exposto, a liberação de corantes potencialmente perigosos no ambiente pode ser um risco ecotóxico e pode afetar o homem através da cadeia alimentar (ZILLE, 2005).

Conforme já visto anteriormente, os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos e de diferentes tecnologias de aplicação. São compostos aromáticos e heterocíclicos sendo que na maioria são de difícil degradabilidade. A grande diversidade e complexidade desse tipo de efluente, aliadas às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias, que buscam o melhor e mais adequado tratamento para destruir ou imobilizar compostos orgânicos tóxicos, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na descontaminação, eliminação e reaproveitamento das águas residuais (BARCELLOS et al., 2009; BUSS et al., 2015).

2.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE CORANTES

A Tabela 3 apresenta as principais tecnologias empregadas no tratamento de efluentes contendo corantes, mostrando um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada processo. As tecnologias podem ser divididas em três categorias: biológica, química e física

(ROBINSON et al., 2001; VERMA, DASH, BHUNIA, 2012). A maioria destas de remoção de cor funciona concentrando a cor em lodo, em suportes sólidos ou pela completa destruição da molécula de corante. Porém, espera-se que os sistemas de descoloração que envolvem tecnologias de destruição prevaleçam, uma vez que, a transferência de poluição de uma parte do ambiente para outra é evitada (ZILLE, 2005).

Tabela 3 — Principais processos existentes e emergentes para remoção de corantes.

| Tecnologia | Exemplo | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------------------------|---|---|---|
| Coagulação Floculação | Alumínio Ferro Poli-eletrólitos Cal | Rápida e efetiva redução da cor. Equipamentos simples e economicamente viável. | Grande volume de lodo. Adição de produtos químicos. Alto custo de operação. Dificuldades de reuso e descarte. |
| Processo Biológico | Aeróbico Anaeróbico | Remoção de corantes solúveis. Em geral, mineralizam o corante. Economicamente atraente, publicamente um tratamento aceitável. | Pode requer elevado consumo de energia. Gera grande volume de lodo. Produtos da degradação desconhecidos. Processo lento. |
| Adsorção | Carvão ativado Polímeros sintéticos Sílica | Excelente remoção de cor. Tecnologia simples. Baixo custo para alguns tipos de adsorvente. Remove uma grande variedade de corantes. | A regeneração é cara e resulta na perda do adsorvente no processo. É não destrutivo. |
| Membranas | Osmose reversa Nanofiltração Ultrafiltração | Remove todos os tipos de corantes. Processo rápido. Trata grandes volumes. Remoções específicas. | Alto custo de investimento. Permeado com impurezas. Requer manutenção constante. Mão-de-obra cara. |
| Troca iônica | Deionização | Nenhuma perda de adsorvente na regeneração, eficaz. | Restrições econômicas. Não eficazes para corantes dispersos. Mão-de-obra cara. |
| Processo de Oxidação Avançada | Ozônio Fenton UV/Catálise,... | Rápido. A maioria não produz lodo, pouco ou nenhum consumo de produtos químicos, eficiência para corantes recalcitrantes. | Alto custo de operação e investimento, formação de subprodutos desconhecidos, restrições técnicas. Mão-de-obra cara. |

Fonte: adaptada de (ARAÚJO, 2008, pg. 37; CRINI, 2006, pg. 1062).

Os métodos biológicos de digestão anaeróbica e aeróbica são os mais utilizados no tratamento de efluentes industriais, principalmente em função da facilidade de tratar grandes

volumes de efluentes e o baixo custo de operação (CRINI, 2006). Porém, estas tecnologias são normalmente ineficientes na remoção de corantes sintéticos, devido, principalmente, a toxicidade de alguns corantes aos organismos utilizados no processo e à baixa biodegradabilidade apresentada por estes compostos (maioria os corantes são recalcitrantes), não sendo tecnicamente justificável e economicamente viável a sua aplicação (MOHAN, BALASUBRAMANIAN, BASHA, 2007).

Diferentes métodos físicos podem ser utilizados para a remoção de corantes das águas residuais, como as membranas moleculares (ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa) e técnicas de adsorção. No entanto, os principais inconvenientes da tecnologia de membranas são o alto custo, incrustações frequentes das membranas, exigência de diferentes pré-tratamentos dependendo da composição do efluente (existência de material sólido) e produção de permeado concentrado que ainda precisa de tratamento adequado antes de sua disposição segura no meio ambiente (VERMA, DASH, BHUNIA, 2012).

Outro método, além dos citados anteriormente, os quais são baseados em transferência de fase e oxidação biológica, tem-se os de oxidação química, como os processos oxidativos avançados (POAs), que são considerados métodos destrutivos. Devido a geração de radicais hidroxila são capazes de oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes, podendo descolorir e reduzir os contaminantes recalcitrantes em efluentes líquidos (CHO et al., 2015). Representam uma alternativa quando as tecnologias convencionais e economicamente viáveis não são suficientemente eficazes na remoção de poluentes orgânicos em efluentes com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (CHO et al., 2015; GOGATE, PANDIT, 2004).

A adsorção é uma das técnicas mais populares e utilizadas na remoção de corantes, gerando, na maioria das vezes, efluentes tratados de elevada qualidade (CRINI, 2006). Os processos fundamentados na adsorção têm as vantagens de serem acessíveis e versáteis. Contudo, o composto adsorvente utilizado pode encarecer o processo. Além disso, muitos deles não podem ser regenerados e/ou reutilizados e tornam-se outra forma de resíduo. Buscando reduzir custos, reutilizar resíduos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido estudadas, como, por exemplo, os geopolímeros, que se demonstram adsorventes eficientes (BARBOSA et al., 2018; BOCA SANTA, 2012; SENTURK et al., 2009).

De acordo com os abundantes dados da literatura, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares para a remoção de poluentes das águas residuais, uma vez que o projeto adequado produzirá um efluente tratado de alta qualidade. Este processo fornece uma alternativa atraente para o tratamento de água contaminada, especialmente se o adsorvente é barato e não requer uma etapa de pré-tratamento adicional antes da aplicação. Além disso, é superior em comparação com outras técnicas de remoção para a reutilização de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de concepção, facilidade de operação e insensibilidade a poluentes tóxicos, sem contar que o produto de adsorção não resulta na formação de substâncias nocivas (AHMARUZZAMAN, 2009). O processo de adsorção, para o tratamento de efluentes líquidos contaminados por corantes, se destaca em relação a outros processos convencionais e não convencionais pela eficiência superior, menor uso de energia, não toxicidade, simplicidade de projeto e operação (baixo investimento inicial) (NOROOZI et al., 2007; RAFATULLAH et al., 2010).

2.5 ADSORÇÃO

2.5.1 Aspectos gerais e história

A adsorção é um fenômeno de superfície em que um soluto (adsorvato) presente em uma fase fluida (líquida ou gasosa) entra em contato com uma fase sólida (adsorvente) para realização de transferência de massa, acumulando-se na superfície do sólido (PICCIN, 2013). Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

A história da adsorção, segundo GUPTA e SUHAS (2009), remonta a tempos antigos, de cerca de 1550 a.C., quando egípcios usavam carvões porosos para o tratamento de água e para fins medicinais. No entanto, em registros científicos, o fenômeno da adsorção foi observado por C. W. Scheele em 1773 para gases expostos ao carbono. Isto foi seguido por observações feitas por Lowitz em 1785 da remoção reversível de compostos produtores de cor e odor da água por carvão vegetal de madeira. Larvitz em 1792 e Kehl em 1793 observaram fenômenos similares com carvão vegetal e animal, respectivamente. No entanto, foi Kayser quem introduziu, pela primeira vez em 1881, o termo adsorção para diferenciar a acumulação de superfície da penetração intermolecular. Ele postulou que a característica básica de um

processo de adsorção é o acúmulo do soluto (adsorvato) na superfície do material sólido (adsorvente).

O fenômeno da adsorção é resultado de um processo de desequilíbrio entre duas fases, onde a tendência de aumento de concentração e acumulação do adsorbato sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção, ou seja, a adsorção é o resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito até que o equilíbrio seja atingido (ARIM, RODRIGUES, ALMEIDA, 2015; RUTHVEN, 1984) . De acordo com SUZUKI (1993), a adsorção é considerada um processo complexo dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações e condições da solução.

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um fenômeno espontâneo, e ocorre devido à desordem do sistema e da diminuição da energia livre superficial, ou seja, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto ocorre uma diminuição de entropia (ARDIZZONE, GABRIELLI, LAZZARI, 1993). Conforme CRINI e BADOT (2008), o processo de adsorção é, na maioria das vezes, reversível, de maneira que a alteração da pressão e/ou temperatura, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido.

A adsorção é uma das metodologias mais populares para o tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados, aromáticos e corantes (CRINI, 2006). Os sistemas contínuo agitado, de coluna de leito fixo e de batelada agitado, estão entre os principais sistemas de adsorção utilizados nos tratamentos de efluentes e águas residuais.

O processo de adsorção pode ter diferentes forças envolvidas entre adsorvato e adsorvente, o que diferencia os tipos de adsorção em adsorção física e adsorção química. Dependendo das condições do meio, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física e a adsorção química possuem uma série de diferenças, as quais estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 — Características da adsorção física e da adsorção química.

| Adsorção Química | Adsorção Física |
|--|--|
| Altamente específica | Não específica |
| Localizada | Não localizada |
| Elevado calor de adsorção | Baixo calor de adsorção |
| Somente monocamada | Monocamada ou multicamada |
| Pode envolver dissociação de espécies adsorvidas | Não há dissociação |
| Instantânea, ativada, irreversível | Lenta ou rápida, não ativada, reversível |
| Há transferência de elétrons | Não há transferência de elétrons |

Fonte: adaptada de (RUTHVEN, 2008).

2.5.2 Adsorção Física

A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície do adsorvente somente por forças eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) e de Van der Waals. As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica (ROMAO et al., 2003).

Neste tipo de interação o calor de adsorção é baixo, devido as moléculas estarem fracamente ligadas à superfície, sendo geralmente na ordem de poucos Kcal mol⁻¹ e, por isso, a fisissorção é estável apenas a temperaturas abaixo de 150 °C (POULOPOULOS, INGLEZAKIS, 2006). Devido as interações de Van der Waals serem fracas observa-se, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente. Este número de camadas cresce com o aumento da concentração do adsorvato, e o número de camadas é delimitado pelo tamanho dos poros do adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (DE CARVALHO, 2010; RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1993). A fisissorção é um processo reversível, em que a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado (SUZUKI, 1993; TREYBAL, 1980).

2.5.3 Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção envolve a troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, gerando uma ligação química. A adsorção química é

caracterizada por ter energias de interação grandes entre o adsorvato e o adsorvente, podendo ser na ordem de dezenas de Kcal mol^{-1} . Devido à grande energia de ligação a adsorção química é mais forte e mais estável do que a adsorção física. Com isso, geralmente apenas uma camada molecular adsorvida é formada (monocamada). Este processo é irreversível, tendo um alto calor de adsorção, e devido à entalpia positiva este processo é endotérmico (POULOPOULOS, INGLEZAKIS, 2006; ROMAO et al., 2003).

Nela ocorre a transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de pelo menos um novo componente químico. Neste caso, as forças envolvidas são forças químicas específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (BRANDÃO, 2006).

2.5.4 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (DO NASCIMENTO et al., 2014).

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH, dosagem de adsorvente e natureza do solvente (COONEY, 1999).

Devido à baixa força de atração na adsorção física, a textura dos adsorventes é o fator mais importante para o processo. Isso porque o adsorvente deverá ter área específica suficiente para a deposição do adsorbato, além de volume e tamanho de poros adequados para a movimentação do fluido e adsorção das moléculas. Já na quimissorção, fatores como composição química do adsorvato e adsorvente e pH são fundamentais para que a adsorção ocorra, visto que, as interações são muito mais específicas que na fisissorção (CRINI, 2006; SANGHI, BHATTACHARYA, 2002).

De uma forma geral, o principal requisito para um processo econômico de separação é um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade de adsorção e extensa vida útil. A maioria dos processos de adsorção depende da seletividade e do equilíbrio (SUZUKI, 1993). Os projetos de sistemas de adsorção podem ser desenvolvidos a partir de dados como, por exemplo, da cinética e da isoterma de adsorção de um determinado processo adsorptivo. Estas informações possibilitam prever como ocorre a interação adsorvato/adsorvente, além de a taxa de remoção do adsorvato de soluções aquosas.

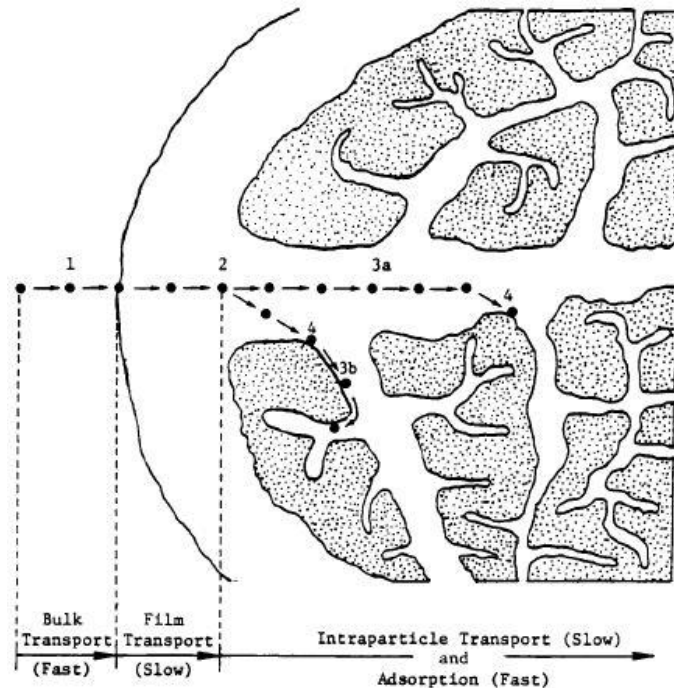
2.5.5 Cinética de Adsorção

Em um sistema de adsorção faz-se necessário identificar o tipo de mecanismo que controla o processo. Essas informações são obtidas pela cinética de adsorção, que expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para a superfície e interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (DO NASCIMENTO et al., 2014).

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as quatro etapas sucessivas descritas a seguir e apresentadas na Figura 11 (CRINI, BADOT, 2008; WEBER, SMITH, 1986):

- (1) Transporte no seio da solução (bulk transport): envolve o movimento do adsorvato através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido (limite hidrodinâmico).
- (2) Transporte por difusão através da camada limite (film transport): corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
- (3) Transporte através dos poros (intraparticle transport): envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros (líquido intersticial) – 3a e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna) – 3b.
- (4) Adsorção ou fixação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, via troca iônica, complexação e/ou quelação.

Figura 11 — Processos de transporte em adsorção por adsorventes porosos.



Fonte: (WEBER; SMITH, 1986, pg. 472).

Modificações na velocidade de agitação do meio e na concentração do soluto (adsorvato) afetam principalmente a primeira etapa da adsorção. O aumento da concentração do adsorvato acelera a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido devido ao gradiente de concentração formado. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. Parâmetros como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros também afetam a velocidade de adsorção e, portanto, a cinética da mesma (DO NASCIMENTO et al., 2014).

É na superfície externa do adsorvente onde a adsorção ocorre principalmente, pois inicialmente a cinética do processo é mais rápida. Quando a adsorção fica mais lenta, o processo ocorre na superfície interna do adsorvente, até atingir o equilíbrio (COELHO, 2014).

A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo GUPTA et al. (2006), existem diferentes modelos matemáticos utilizados para descrever os dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Contudo, quando o mecanismo do processo de adsorção não pode ser determinado por esses modelos, aplica-se o

modelo de difusão intrapartícula (BERTOLINI, FUNGARO, 2011; BORBA et al., 2012; DO NASCIMENTO et al., 2014).

Um procedimento padrão realizado em condições controladas (pH, temperatura, taxa de agitação e tempo de contato) com um volume de solução e uma quantidade de adsorvente conhecidas é utilizado para se determinar os mecanismos de adsorção e os estudos de equilíbrio. A concentração residual do corante em solução é medida e juntamente com a modelagem matemática em tempos pré-determinados, permitindo a determinação de parâmetros de transferência de massa e equilíbrio. Além disso, o uso de modelos cinéticos ajuda na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na análise e interpretação dos dados experimentais e na predição das respostas a mudança das condições de operação (BORBA et al., 2012).

2.5.5.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren propôs uma equação da velocidade a qual é um modelo matemático de primeira ordem desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. A equação de Lagergren, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas (ANDIA, 2009), sendo descrito na equação 1.

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

Sendo:

q_t : a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})

q_e : a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

k_1 : a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

t : tempo (min).

Aplicando-se tratamentos matemáticos e condições de contorno ($t = 0$ a $t = t$) e $q = 0$ a $q = q$) a equação de pseudo-primeira ordem pode ser descrita na sua forma linear:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

A partir da construção do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t obtém-se a cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. O coeficiente linear $\ln q_e$ e os valores da constante da taxa de adsorção k_1 são obtidos através da interpretação do gráfico (ALBORNOZ-MARÍN, 2015; COSTA et al., 2015).

2.5.5.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção (q) do adsorvente e prediz o comportamento sobre toda a faixa de tempo de contato. Assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis (ANDIA, 2009; HO; MCKAY, 1998a) e, que a natureza do processo é química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (BANAT et al., 2007; CHAIRAT et al., 2008; HO, MCKAY, 1998a). Esse modelo pode ser expresso de acordo com a equação 3:

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

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_2 : corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : a quantidade adsorvida no instante de tempo t (mg g^{-1}).

Após integrar e aplicar as condições de contorno ($q_t = 0$ a q_t , $t = 0$ a t), esta equação pode ser rearranjada para a forma linear:

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

Os valores de q_2 e K_2 podem ser obtidos pela intercepção e pela inclinação da curva obtida com a construção do gráfico de (t/q_t) versus t , respectivamente (ALBORNOZ-MARÍN, 2015; COSTA et al., 2015). Caso o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (DO NASCIMENTO et al., 2014).

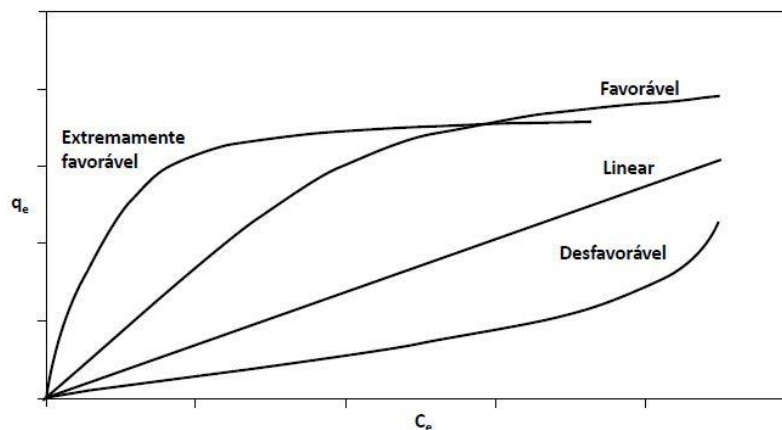
2.5.6 Equilíbrio de Adsorção

Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso/gasoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Considerando que este fenômeno ocorra na mesma temperatura, o equilíbrio de adsorção é representado pelas curvas de isotermas de adsorção, que ilustram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (DO NASCIMENTO et al., 2014).

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um sistema de separação por adsorção. Segundo KUMAR *et al.* (2005) e NUNES (2009) as curvas de isotermas de adsorção, quantificam a eficiência do processo de adsorção, sendo capaz de prever a quantidade de adsorvente necessária para a retirada total ou parcial de adsorvato de um meio a temperaturas constantes.

Os gráficos obtidos das isotermas de equilíbrio podem apresentar-se de várias formas, e estes ajudam na determinação do mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 12, sendo possível, assim, determinar qual o tipo de adsorção envolvido entre o adsorbato e adsorbente (HONORATO et al., 2015; MARTINS et al., 2015).

Figura 12 — Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: (DO NASCIMENTO et al., 2014, pg. 26).

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas presentes na Figura 12, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear nos diz que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. A isoterma extremamente favorável nos revela que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida, sendo que com uma baixa concentração de equilíbrio se consegue uma alta capacidade de adsorção. Já a isoterma desfavorável mostra que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

Com intuito de se criar condições mais favoráveis a um processo de adsorção para eliminação de corantes de águas residuais, é fundamental estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio. Para uma predição confiável dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas é indispensável uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção (GIMBERT et al., 2008).

Existem diversos modelos disponíveis de isotermas, dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, BET e Sips (MCKAY, 1996; SOUSA NETO et al., 2011). Conforme AL-RASHED *et al.* (2012), os modelos de isotermas mais usados nos processos de adsorção de corantes em relação ao equilíbrio, são os de Freundlich e a de Langmuir.

2.5.6.1 *Isoterma de Langmuir*

No modelo de isoterma de adsorção de Langmuir (LANGMUIR, 1917) algumas hipóteses são estabelecidas, tais como: o adsorvente possui um número definido de sítios homogêneos e energeticamente idênticos, e prevê a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio do adsorvente, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local, tendo assim, uma capacidade finita de adsorver determinada substância (DO NASCIMENTO et al., 2014; ELMOUBARKI et al., 2015; LIMA, 2017; MELLO et al., 2011). O modelo proposto por Langmuir tem a seguinte forma geral (Eq. 5):

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

Em que:

q_e : quantidade do soluto adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹)

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹)

q_m : capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg g⁻¹)

k_L : constante de interação adsorvato/adsorvente. É a constante de Langmuir, é um parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L mg⁻¹) (DO NASCIMENTO et al., 2014; PINHEIRO et al., 2013).

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_m e k_L . O valor de R_L é obtido através da equação 6, mostrada abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (6)$$

Onde: C_0 : concentração inicial de soluto.

Quando o valor de $R_L > 1$ a isoterma é do tipo desfavorável (soluto prefere a fase líquida à sólida), $R_L = 1$ é do tipo linear e $0 < R_L < 1$ é do tipo favorável (adsorvato prefere a fase sólida à líquida), enquanto que, quando for igual a zero, se trata de uma adsorção irreversível (ERDOĞAN et al., 2005; MAHMOUD et al., 2016).

2.5.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é uma equação empírica que considera a existência de formação de múltiplas camadas do adsorvente, defende que não existe uma homogeneidade em toda a superfície do adsorvente, assume que a adsorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção, bem como não prevê a saturação da superfície (ELMOUBARKI et al., 2015; TAVARES et al., 2003). É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir e é dado pela expressão:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde:

k_F : constante de Freundlich relacionada om a capacidade de adsorção (mg L^{-1})

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

Os parâmetros empíricos do modelo de Freundlich são constantes que dependem de vários fatores experimentais, tais como: área superficial do adsorvente, temperatura e do sistema particular a ser estudado. Estas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente “n” fornece um indicativo se a isoterma é favorável ou desfavorável. Para um valor de “n” entre 1 e 10, em geral, a adsorção é favorável (mais forte é a interação entre adsorvato e adsorbente (LATINI, 2006).

2.5.6.3 Isoterma de BET

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir, porém o modelo assumi algumas hipóteses simplificadoras, que consideram a possibilidade de que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van der Waals, e que a adsorção não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente (uma camada tem a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre outra) (DO NASCIMENTO et al., 2014). A equação de BET pode ser representada pela equação 8 (EBADI, SOLTAN MOHAMMADZADEH, KHUDIEV, 2009; PIATKOWSKI et al., 2003; PICCIN et al., 2012):

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)} \quad (8)$$

Em que:

q_{BET} : capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação da monocamada (mg g^{-1})

k_1 e k_2 : são as constantes de equilíbrio para a adsorção sobre a superfície livre do adsorvente e sobre uma camada de moléculas de adsorvato (L mg^{-1}), respectivamente.

2.5.7 Termodinâmica de Adsorção

A termodinâmica de adsorção é um dos critérios mais fortes para a definição da viabilidade do uso de um determinado material como adsorvente, além de permitir determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato (DE OLIVEIRA, 2009; OLIVEIRA et al., 2014).

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

Outros fatores são a variação de entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°). O primeiro indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e o segundo está relacionado com a ordem do sistema após o processo de adsorção. Além disso, a entalpia fornece dados sobre a natureza do processo, evidenciando se a adsorção é física ou química (COELHO, 2014; DE OLIVEIRA, 2009).

A energia livre de Gibbs (ΔG°) é a diferença entre a variação da entalpia e a variação da entropia, a uma temperatura constante e pode ser determinada conforme as Equações 9 e 10 (DOTTO et al., 2011; SARI et al., 2007).

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

$$k_D = q_{BET} k_1 \rho_{H_2O} \quad (9.1)$$

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

Onde:

k_D : constante de equilíbrio termodinâmico ($L g^{-1}$)

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

ρ_{H_2O} : densidade da água na T de referência

T : temperatura em Kelvin.

A equação de Van't Hoff (Equação 11) estabelece a relação entre $\ln(k_D)$, a entropia e a entalpia da adsorção (DE OLIVEIRA, 2009).

$$\ln(k_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

Os valores padrão de mudança de entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) e entropia (ΔS^0 , kJ mol⁻¹K⁻¹) podem ser obtidos a partir da inclinação e intercessão do gráfico linear de $\ln(k_D)$ versus $1/T$ (Gráfico de Van't Hoff), respectivamente.

2.6 ADSORVENTES

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja a superfície interna dos poros é acessível a uma combinação entre o sólido e o soluto. A escolha do adsorvente é um dos fatores fundamentais para se obter um sistema de adsorção eficiente. A sua natureza físico-química influencia na eficiência de remoção no fenômeno da adsorção, pois a taxa e a capacidade de adsorção dependem da área superficial específica, tamanho de partícula, resistência mecânica, densidade, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005; GUO, LUA, 2000; SUZUKI, 1993). Segundo BANDEIRA (2007), o custo e a disponibilidade do material utilizado como adsorvente devem ser levados em consideração também.

Os principais materiais adsorventes comerciais para o mercado da adsorção industrial são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, argilas e aluminossilicatos. Estes materiais, conquistaram este destaque por conta das suas propriedades, tais como: grande área superficial, alta porosidade, acessibilidade aos poros, capacidade de regeneração/reutilização e reatividade da superfície (COULSON et al., 2001). Devido a sua elevada capacidade de adsorção, de um amplo espectro de adsorvatos (íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos, e outros), o carvão ativado é bastante versátil e atualmente é um dos adsorventes mais comuns utilizados na indústria química e de outros setores em todo o mundo (BANSAL, GOYAL, 2005; MÉSZÁROS et al., 2007).

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como alto custo, devido as perdas durante o processo de recuperação do

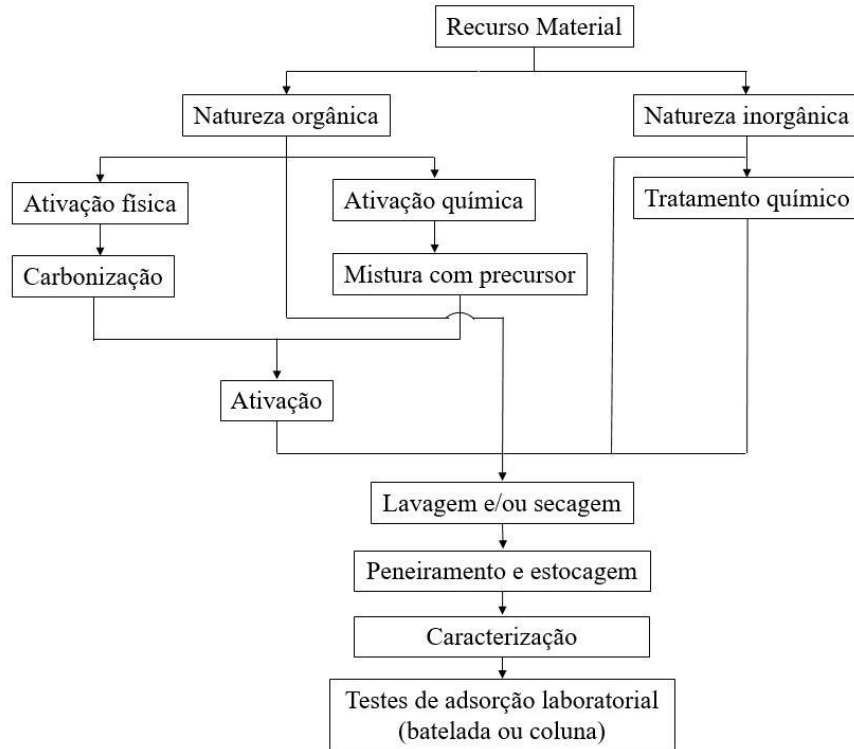
adsorvente, além de não seletividade (para carbonos não adaptados, que é o caso mais comum), ineficácia de certos tipos de adsorvatos, propriedades corrosivas, tornando seu armazenamento e transporte complicados, necessidade de regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem quando saturado (CRINI, 2006; DALLAGO, SMANIOTTO, DE OLIVEIRA, 2005; DIAS et al., 2007; YAGUB et al., 2014).

Como o projeto e o funcionamento de sistemas de adsorção são relativamente simples e, portanto, pouco onerosos, o custo do adsorvente e os custos adicionais da regeneração, se necessária, podem ser uma fração significativa do custo global do processamento (GUPTA et al., 2009). Os custos globais são, muitas vezes, o limitante da aplicação industrial desta tecnologia (DEMIRBAS, 2009; LAZARIDIS, KARAPANTSIOS, GEORGANTAS, 2003). Por esse motivo e devido as desvantagens encontradas nos materiais convencionais, inúmeras pesquisas têm buscado materiais alternativos, que apresentem características que favoreçam a retenção de espécies orgânicas e/ou inorgânicas, conforme o objetivo desejado, para uso em adsorção, especialmente em meio líquido.

As características que se destacam em um adsorvente são a seletividade, estabilidade térmica, porosidade, resistência mecânica, possibilidade de regeneração, elevada capacidade para promover a separação de maneira econômica, alta densidade e afinidade com o adsorbato. Além disso, outra característica é a área superficial do adsorvente, que é um dos fatores mais importantes nos processos de adsorção, uma vez que este é um fenômeno de superfície (LIMA, 2017).

Os adsorventes alternativos podem ser classificados de acordo com a fonte em que está disponível ou sua natureza. São classificados de acordo com sua fonte como i) materiais naturais, como madeira, turfa, carvão, lignina, etc.; ii) resíduos industrial/agrícola/domésticos ou subprodutos industriais, tais como detritos, lamas, cinzas volantes, bagaços, etc.; e iii) produtos sintetizados. São classificados de acordo com sua natureza de acordo com os precursores orgânico ou inorgânico (AHMARUZZAMAN, 2008; GUPTA; SUHAS, 2009; RAFATULLAH et al., 2010). Desta forma, tendo como base de classificação a natureza dos adsorventes, GUPTA et al., (2009) sugerem um protocolo (Figura 13) geralmente adotado pelos pesquisadores para desenvolvimento, utilização e aplicação de adsorventes de baixo custo.

Figura 13 — Protocolo para o desenvolvimento de estudos em adsorção com adsorventes alternativos.



Fonte: adaptada de (GUPTA et al., 2009, pg. 796).

2.6.1 Geopolímero como adsorvente alternativo


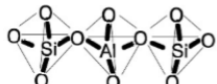

Estes materiais já possuem aplicação prática em diversas partes do mundo, sendo empregados como dormentes de ferrovias, blocos refratários, painéis pré-fabricados, reparações de rodovias e em obras de infraestrutura de pavimentação (GLASBY et al., 2015). Dentre outras finalidades, pode-se citar ainda o uso dos geopolímeros como cimento para ambientes agressivos, reparos estruturais e contenção de resíduos tóxicos (CASCAES, 2016; KOMNITSAS, 2011). Recentemente os geopolímeros despertaram o interesse da comunidade científica como possível adsorvente para contaminantes de efluentes líquidos e águas residuais. Alouani et al. (2018) e Barbosa et al. (2018) desenvolveram e utilizaram geopolímeros como adsorvente para a remoção de corantes de soluções aquosas.

Os geopolímeros são materiais que apresentam elevada resistência a ataques ácidos e de sulfatos, resistência a ciclos de gelo/degelo, elevada resistência mecânica inicial e ao fogo,

possuindo propriedades refratárias (ABDULKAREEM et al., 2014; ATIŞ et al., 2015; KOMNITSAS, 2011). Esses materiais foram primeiramente estudados por Glukhovsky em Kiev – Ucrânia (DAVIDOVITS, 1988), entretanto, na década de 70 o pesquisador Davidovits iniciou os estudos da produção, caracterização e comercialização desses novos ligantes, e no mesmo período criou o termo “Geopolímero” e designou a geopolimerização como sendo o processo de produção destes. A semelhança com o processo de produção dos polímeros orgânicos foi fundamental para a escolha do nome dado ao processo, e com isso, o termo “polímeros inorgânicos” seja bastante apropriado para descrever os geopolímeros (AZEVEDO, STRECKER, 2017; DUXSON, LUKEY, VAN DEVENTER, 2007).

A formação dos geopolímeros ocorre pela ativação alcalina de material contendo alumina e sílica através de um processo de policondensação no qual a sílica tetraédrica (SiO_2) e a alumina (AlO_4) são ligadas, umas às outras, via compartilhamento dos átomos de oxigênio (geopolimerização). O geopolímero pode ser expresso pela estrutura química geral $M_n [-(\text{Si-O}_2)_z-\text{Al-O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde M denota um cátion (metal alcalino ou metal alcalino terroso), n representa o grau de policondensação e z é a relação molar Si/Al. O símbolo (-) é usado para demonstrar a presença de uma ligação e z pode ser 1, 2 ou 3 ou superior a 32. A variação de z automaticamente causa uma variação na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dessa forma, essa variação propicia a formação de diferentes tipos de geopolímeros, como resumido na Tabela 5, e corresponde ao grau de hidratação do polímero mineral (DAVIDOVITS, DAVIDOVICS, 1991; DAVIDOVITS, 1988; KHALE, CHAUDHARY, 2007; LIU et al., 2016b; RYU et al., 2013).

Tabela 5 — Monômeros base de formação dos geopolímeros.

| Monômero | Razão Si/Al | Estrutura |
|---|-------------|---|
| Poli(sialato) (-Si-O-Al-O-) | 1:1 |  |
| Poli(sialato-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-) | 2:1 |  |
| Poli(sialato-disiloxo) (-Si-O-Al-O-Si-OSi-O-) | 3:1 |  |

Fonte: adaptada de (AZEVEDO; STRECKER, 2017, pg. 40; WALLAH; RANGAN, 2006, pg. 05).

Os materiais utilizados na síntese dos geopolímeros podem ser minerais de origem natural (como caulim) ou resíduos industriais como cinzas volantes, escórias de altos fornos e resíduos de vidro. Estas matérias-primas são ricas em alumínio e silício, elementos essenciais para a formação dos geopolímeros. Para que a reação entre as matérias-primas ocorra é necessária a incorporação ao meio reacional de um agente alcalino (ativação alcalina), sendo comumente mais utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) ou potássio (KOH), e que, por vezes, são combinados também com silicato destes mesmos metais. A finalidade do agente alcalino é o de realizar a dissolução das fontes de silício e alumínio e, quando o meio reacional é aquecido, ocorrem reações de condensação que acarretam a formação, em uma fase inicial de aluminossilicatos, onde o cátion do agente alcalino (Na^+ , K^+) fica compensando a carga gerada pela incorporação do alumínio de forma tetravalente na estrutura do material (PHAIR, 2001; WALLAH, RANGAN, 2006).

O processo de geopolimerização é rápido, após ser processada a mistura entre o sólido, que é a fonte de aluminossilicato, e o ativador alcalino escolhido, em poucos segundos inicia-se a dissolução das partículas, reorganização e gelificação. O tempo de reação normalmente é de 90 minutos e, em aproximadamente 4 horas, a matriz sofre endurecimento (o tempo é variável dependendo da matéria-prima inicial e condições de processamento). A estrutura amorfa dos geopolímeros adquirida devido ao rápido endurecimento da matriz é uma das principais diferenças entre os geopolímeros e a estrutura cristalina das zeólitas (BOCA SANTA, 2012). A elevação da temperatura do meio reacional acelera o processo, e caso as temperaturas de reação sejam muito elevadas pode ocorrer a formação de fases cristalinas, geralmente na forma de zeólitas semicristalinas (KOMNITSAS, 2011).

Em teoria, qualquer material que contenha alumínio e silício em sua composição tem potencial para ser fonte de aluminossilicatos no processo de geopolimerização. Das principais matérias primas para sintetizar geopolímeros pode-se citar o caulim, o metacaulim, a cinza de queima de carvão mineral (cinza volante ou pesada), pozolanas naturais, escórias de alto-forno, cal, cinza de casca de arroz, entre outros (DAVIDOVITS, 1991 *apud* CESARI, 2015).

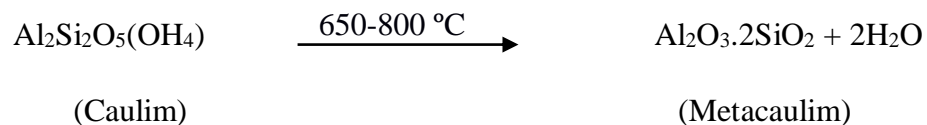
2.6.1.1 Geopolímeros a base de metacaulim

O metacaulim é uma matéria-prima utilizada em diversos estudos envolvendo ativação alcalina, e provém da desidroxilação do caulim. O metacaulim é mais reativo e apropriado para

a geopolimerização que seu precursor. O caulim é um minério e sua microestrutura é composta por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um dos principais constituintes a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mas também pode ser formado pela haloisita ($\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{nH}_2\text{O}$) (BOCA SANTA, 2012).

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para a produção de geopolímeros, entre eles SiO_2 , cerca de 52%, e Al_2O_3 , com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impureza composta de quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita e materiais orgânicos (NITA, 2006 *apud* BOCA SANTA, 2012).

A desidroxilação do caulim ocorre pela calcinação em temperaturas entre 650 a 800 °C por um período de 6 horas, dependendo da pureza e cristalinidade do material (LI, SUN, LI, 2010). Quando o caulim é aquecido a temperaturas específicas e ocorre a desidroxilação - perda das hidroxilas (OH) que se agrupam, liberando uma molécula de água e deixando em seu lugar uma molécula de oxigênio, conforme representado na reação básica abaixo (PINTO, 2006):



DAVIDOVITS (1991a) em seus estudos constatou que, para temperaturas de calcinação abaixo de 600°C, a água não era totalmente removida e temperaturas acima de 900°C ocorria a formação de outras estruturas cristalinas, distintas da caulinita. Quando calcinadas em temperaturas maiores 1000-1100°C, o material resultante será composto em grande quantidade de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Segundo (ROCHA, 2005) as seguintes etapas, em geral, resumem o processo de produção de metacaulim:

- ✓ Prospecção de argila caulinítica;
- ✓ Beneficiamento e eliminação de impurezas;
- ✓ Secagem;
- ✓ Calcinação;
- ✓ Moagem e Micronização.

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

2.6.1.2 Ativação alcalina

De acordo com PALOMO, GRUTZECK, BLANCO (1999), a ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfos, parcialmente amorfos ou metaestáveis) em um compactado material cimentício. Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de Al^{3+} e Si^{4+} , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANASAK, CHINDAPRASIRT, 2009). Havendo êxito, ocorrerá a quebra das ligações originais da matéria-prima (BOCA SANTA, 2012).

Alguns autores, como DAVIDOVITS (1988), KOMNITSAS, ZAHARAKI (2007) e PHAIR (2001), acreditam que o início da dissolução se processa na presença de íons hidroxila (OH^-), e que a maior quantidade de íons (OH^-) permite que a dissolução dos aluminossilicatos seja facilitada, aumentando o grau de polimerização. Segundo DUXSON et al. (2007) e PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI (2008) a hidroxila funciona como um catalisador .

A ativação pode ser feita utilizando qualquer cátion de origem alcalina, pode ser tanto de metais alcalinos como metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+). Contudo, o Na^+ e K^+ representam a grande maioria dos estudos. Para favorecer a escolha é importante conhecer o material de origem e o tipo de geopolímero que se pretende produzir (BOCA SANTA, 2012). O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo AlO_4^- é responsável pelo balanceamento da carga Na^+ e/ou K^+). O excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar (KOMNITSAS, ZAHARAKI, 2007). É importante destacar que, apesar de existirem muitos estudos referente a ativação alcalina para a produção de geopolímeros, a quantidade exata do ativador ainda não foi definida, sendo usualmente empregada nos trabalhos a concentração de NaOH na faixa de 5-16 mols e de KOH na faixa de 4-8 mols.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

- 3.1 ARTIGO: HIGHLY EFFICIENT ADSORPTION PERFORMANCE OF A NOVEL MAGNETIC GEOPOLYMER/Fe₃O₄ COMPOSITE TOWARDS REMOVAL OF AQUEOUS ACID GREEN 16 DYE

Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye

Diovani Leindcker Rossatto, Matias Schadeck Netto, Evandro Stoffels Mallmann, Guilherme Luiz Dotto*, Sérgio Luiz Jahn, Edson Luiz Foletto

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

*Corresponding author: UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil.

Abstract

A novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite (MGP) was prepared from metakaolin, biogenic rice husk silica and magnetite (Fe₃O₄), having as mesopores–structuring agents hydrogen peroxide and soybean oil. The mesoporosity and magnetic property was confirmed by N₂ adsorption–desorption isotherms (BET) and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. An adsorption study of aqueous acid green 16 (AG16) dye onto the composite was realized. The parameters adsorbent dosage and initial pH were evaluated by a central composite rotatable design 2² (CCRD) to maximize the removal percentage and adsorption capacity of AG16 dye onto MGP. The results revealed that the adsorption process was extremely fast, and the equilibrium was reached within 30 min, being the adsorption kinetics fitted well to the pseudo–second order model. High adsorption capacity of 400 mg g⁻¹ at 328 K was obtained. In addition, the composite presented high reusability even after repeated recycles, indicating its potential as adsorbent for dye removal from liquid effluents.

Keywords: geopolymer; magnetite, composite; adsorption; experimental design; CCRD.

1. Introduction

The report of the 11th World Economic Forum (FORUM, 2016) highlights that in the next 10 years a significant decline in the quality and availability of water could have harmful effects for economic activity and human health. World population growth as well as unsustainable industry development are mainly responsible for water scarcity because they pollute it at the same time as they need it. In this way, the treatment of wastewater is an alternative to guarantee the water supply (NOVAIS et al., 2018). Synthetic dyes used in the manufacture of virtually all consumer products and goods, in addition to make water unfit for consumption, represent serious environmental and health problems when disposed on wastewater. An extensive variety of problems that can be caused by synthetic dyes are cancer, mutation and toxicological issues (BIŞGIN et al., 2016; MARTINS et al., 2006; SONG et al., 2017). Among the various dyes employed on the industrial sector is the acid green 16 (AG16). This dye, which belongs to the class of triphenylmethanes, is used to dye silk, wool, nylon and cotton. It is also consumed in the production of leather and paper (AZMI; SANI; BANERJEE, 1998). Triphenylmethanes are potentially toxic to humans and animals and are the reason of constant environmental concern, as well as being one of the most common organic pollutants (YANG et al., 2011). These compounds absorb sunlight and, when present in effluents, end up interfering with aquatic biological processes (AYED et al., 2010). In addition, evidence for the mutagenic and genotoxic effects caused by AG 16 dye in mice has already been shown in toxicology studies (Wrońska-Nofer et al., 1997).

Because inadequate disposition of dyes can denote environmental damage and toxicological risks, countless physical and chemical methods for the removal of these pollutants have been studied. Among these, it is worth to mention photocatalysis (SAKTHIVEL et al., 2000), eletrodegradation (IRIKURA et al., 2016), photolysis H_2O_2/UV (PŁONKA et al., 2017), coagulation (Guibal and Roussy, 2007), ultrafiltration (MELVIN NG; LEO; ABDULLAH, 2017; MO et al., 2008), eletrodialysis (XUE et al., 2015) and adsorption (Kyziol-Komosinska et al., 2015; Mohamad and Prasad, 2014). Among the effective methods of wastewater treatment, adsorption excels, due to its simplicity, low costs and high efficiency, as well as the availability of a wide range of adsorbents (Dotto and Pinto, 2011; Guo et al., 2012; Kyziol-Komosinska et al., 2015; Tao et al., 2016).

High specific surface area and porosity, high adsorption capacity, chemical resistance and fast kinetics are desired characteristics for a good adsorbent (HOSSEINZADEH; ZOROUI; MAHDAVINIA, 2015). Recent studies aim to develop economical adsorbents,

combining higher performance and low-cost of production. An alternative consists in using kaolin to prepare a geopolymer, an inorganic compound formed by alkaline activation of alumina and silica through a polycondensation process in which tetrahedral silica (SiO_2) and alumina (AlO_4) are linked, to each other, by sharing oxygen atoms (LIU et al., 2016a; NOVAIS et al., 2016). Alouani et al. (2018) synthesized a geopolymer based on fly ash and studied the adsorption of methylene dye from aqueous solutions. This geopolymer showed a maximum adsorption capacity of 37 mg g^{-1} . Barbosa et al. (2018) developed a mesoporous geopolymer from rice hull ash and metakaolin for removal of methyl violet 10B dye and found an adsorption capacity of 277 mg g^{-1} . It is well known that the geopolymers are materials that in general do not have great adsorption capacity, because the pore volumes and the surface area are small (THOMMES, 2010). However, it is possible to improve these characteristics using a pore-forming agent, which leads to a significant increase on the adsorption capacity (BARBOSA et al., 2018). In addition, the production of a geopolymer with magnetic property can promote its facile separation from aqueous medium by a magnetic field.

In this context, a mesoporous geopolymer with magnetic property was produced from rice husk silica, metakaolin and magnetite, using hydrogen peroxide and soybean oil as pore-forming agents. Adsorption experiments of aqueous AG16 dye were performed onto the geopolymer. Through response surface methodology (RSM), the effects of adsorbent dosage and pH were evaluated. From the optimum operation conditions defined in the experimental design, the equilibrium isotherms and kinetic curves were analyzed at different temperatures, and finally the thermodynamic parameters were estimated.

2. Materials and methods

2.1. Materials, chemicals and dye

Metakaolin (MK) was obtained by calcination of raw kaolin (supplied by Calcários Caçapava Ltda, Brazil) at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, with heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in muffle furnace. Sodium hydroxide (NaOH) used was supplied by Sigma-Aldrich. Biogenic silica from rice husk was purchased from the Pilecco Nobre company (Brazil). Refined soybean oil was acquired in a local market. Hydrogen peroxide (30% v/v) was supplied by the Quimisa (Brazil) and the magnetite (Fe_3O_4) was synthesized by chemical precipitation method (PANNEERSELVAM; MORAD; TAN, 2011). The acid green16 dye (AG16) (CI 44025, molar weight = $560.62 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$, purity 99%), whose the structure is shown in Fig. 1,

was purchased from Danny Color Corantes (Brazil). Deionized water was used in the preparation of geopolymer and all solutions.

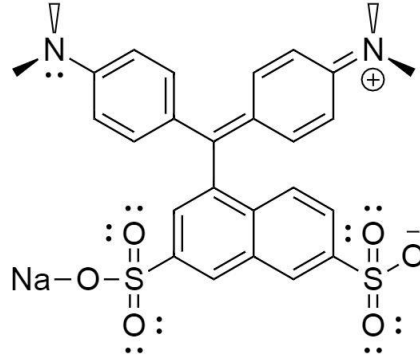


Figure 1. Chemical structure of acid green 16 dye.

2.2. Preparation and characterization techniques of magnetic geopolymer (MGP)

Firstly, the saponification of the refined soybean oil was carried out with sodium hydroxide. Soybean oil, sodium hydroxide and water were added into glass recipient and heated at 50 °C, under magnetic agitation for a period of 1 h. Then, metakaolin and silica were added to the reaction medium. The system was shaken for 15 min with aid of a mechanical stirrer. After, the magnetic agent (Fe_3O_4) corresponding to 5 wt.% of theoretical yield of produced solids was added, and the stirring was continued for another 15 min for mixing and homogenization. Finally, hydrogen peroxide was added, and the system was stirred with the aid of a glass rod for approximately 2 min, resulting in the following molar composition for the MGP: 1SiO_2 : 0.22 Al_2O_3 : 0.75 NaOH : 0.37 Na_2O : 4.06 H_2O : 0.79 H_2O_2 . The final mixture was subjected to heat treatment in a static oven at 60 °C for 24 h. At the end, the solids formed were milled and washed with hot water until the wash water reached pH close to 7.0. The material was oven dried at 110 °C for 4 h.

In order to show the presence of functional groups, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used for the characterization of MGP through the Shimadzu spectrophotometer (model IR Prestige 21), by the KBr insert technique and reading range from 4000 to 400 cm^{-1} . MGP was also characterized by X-ray diffraction (XRD) method using a Rigaku diffractometer, model Miniflex 300, operated with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$), 30 kV, 10 mA, step size of 0.03° and a count time of 0.5 seconds per step. The material morphology

was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) for elemental analysis (Carl Zeiss, Sigma 300 VP). The pore properties of MGP were investigated in the Micromeritics equipment (ASAP 2020). Measurements of specific surface area, pore volume and pore size distribution were performed at $-195.85\text{ }^{\circ}\text{C}$, by analyzing the N_2 adsorption/desorption isotherms. The pore volume was quantified by the volume of adsorbed nitrogen at a P/P_0 pressure ratio of 0.98. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at a P/P_0 value between 0.06 and 0.3 was used to estimate the specific surface area, while the pore volume and pore size distribution were determined by the BJH method (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). The magnetic character of the material was investigated by a vibrating sample magnetometer (VSM), built by the Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials of the Federal University of Santa Maria (Brazil), with a magnetic field of $\pm 6\text{ kOe}$.

2.3. Adsorption tests

The adsorption experiments of AG16 dye from aqueous solutions were carried out in batch mode. All adsorption experiments were performed with solution volume of 50 mL and stirring rate of 150 rpm in a thermostated agitator (Dubnoff Orbital, Brazil) with digital temperature control. A dye solution of 1 g L^{-1} was prepared, which served as the basis for the preparation of other solutions.

At first, the effects of adsorbent dosage and pH were determined, varying from 0.396 to 1.102 g L^{-1} and from 2.3 to 3.7, respectively. For this study, the temperature was fixed at 298.15 K, with initial dye concentration of 50 mg L^{-1} and contact time of 120 min. With the optimum operating conditions defined, adsorption kinetics experiments were carried out at 298.15 K for dye solutions with concentrations of 50, 75, 100, 150, 200 and 300 mg L^{-1} . Aliquots were taken at predefined time intervals (0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150 and 180 min) for quantification. Finally, equilibrium isotherms were estimated using initial dye concentration ranging from 50 to 300 mg L^{-1} , with temperatures varying from 298.15 to 328.15 K.

The samples collected in each adsorption experiment were centrifuged and the remaining dye concentration of the residual solution was determined using a Kasuaki UV spectrophotometer, model IL-226-NM and a wavelength $\lambda=640\text{ nm}$. Eq. (1) and Eq. (2) were used to determine equilibrium adsorption capacity ($q_e, \text{ mg g}^{-1}$) and adsorption capacity at any

time t (q_t , mg g⁻¹), respectively. Dye removal efficiency (RE , %) of AG16 adsorbed on the MGP was calculated by Eq. (3):

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

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

$$RE (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3)$$

where, C_0 is the initial concentration of dye in liquid phase (mg L⁻¹), C_e is the liquid phase equilibrium dye concentration (mg L⁻¹), m is the amount of adsorbent (g), V is the volume of solution (L) and C_t is the liquid phase dye concentration at time t (mg L⁻¹).

2.4. Response surface methodology

The effects of pH and adsorbent dosage on AG16 dye adsorption by the MGP geopolymer were studied through a central composite rotatable design (CCRD) 2², containing three central points and four axial points. The pH was varied from 2.3 to 3.7, while the adsorbent dosage ranged from 0.396 to 1.102 g L⁻¹. The responses to this experimental design (the dependent variables) were q_t (Eq. 2) and dye removal percentage efficiency (Eq. 3). The prediction of the models was determined by Fischer's test, while the variance was explained by the determination coefficient (R^2). Statistica software 8.0 (Statsoft, USA) was used to analyze the results (Myers et al., 2009).

2.5. Parameters estimation for kinetic and equilibrium models

Nonlinear regression with the original form of the models was used to estimate both kinetic and equilibrium parameters. Minimization of least squares function using the Quasi-Newton method was the basis of the estimation. The determination coefficient (R^2), error function and average relative error (ARE) were used to evaluate the accuracy of adjustments (El-Khaiary and Malash, 2011). The calculations were performed in Statistica 8.0 software (Statsoft, USA).

2.6. Regeneration and reuse experiments

The regeneration behavior of the MGP–dye system after adsorption was investigated for recycling and reuse of the used adsorbent. After separation of the aqueous solutions under an external magnetic field, MGP–dye was then regenerated by calcination at 400 °C for 2 h. The obtained adsorbent was then applied to the next adsorption cycle, with the experiments conducted at pH 2.3, adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹, 298.15 K, stirring rate of 150 rpm, initial dye concentration of 100 mg L⁻¹ and contact time of 120 min. The adsorption and desorption experiments were carried for four cycles.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the magnetic geopolymer

From XRD analysis (Fig. 2) of magnetic geopolymer (MGP) and magnetite, it is possible to identify the crystalline phases quartz and Fe₃O₄ on the geopolymer, besides an amorphous structure with a wide reflection in the range of 2θ between 15 and 40° (BARBOSA et al., 2018; WAN et al., 2017). The reduction of intensity observed in the peaks at 30 and 36° related to Fe₃O₄ (YU et al., 2006) on the MGP sample indicates that it is covered by the geopolymer, since Fe₃O₄, like quartz, does not react during the geopolymerization reaction (Criado et al., 2005; Fernández–Jimenez et al., 2006).

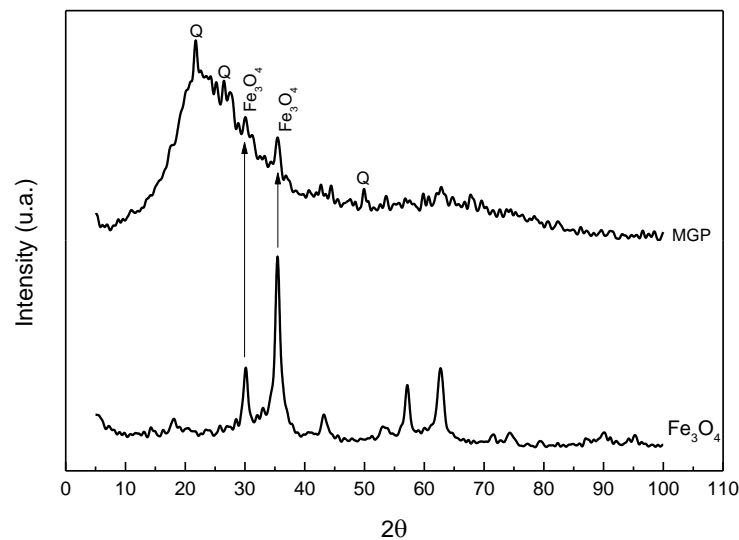


Figure 2. XRD diffractograms of magnetic geopolymer (MGP) and magnetite (Fe₃O₄).

The results from SEM and EDS analyses for the MGP and Fe_3O_4 samples are shown in Fig. 3. Fig. 3a shows agglomerated particles with irregular shapes and different sizes. In Fig. 3b it is possible to verify that the geopolymerization process covered the magnetite, guaranteeing a magnetic effect to the adsorbent, besides allowing the perception of the roughness and porosity of the geopolymer. From EDS analysis (Fig. 3c), the MGP sample is composed mainly of silicon, aluminum, iron, potassium, calcium and magnesium elements. This result shows that the constituent elements of the MGP sample corroborate the chemical composition of geopolymeric material (BARBOSA et al., 2018), besides showing the presence of Fe incorporated to the geopolymer through the magnetite.

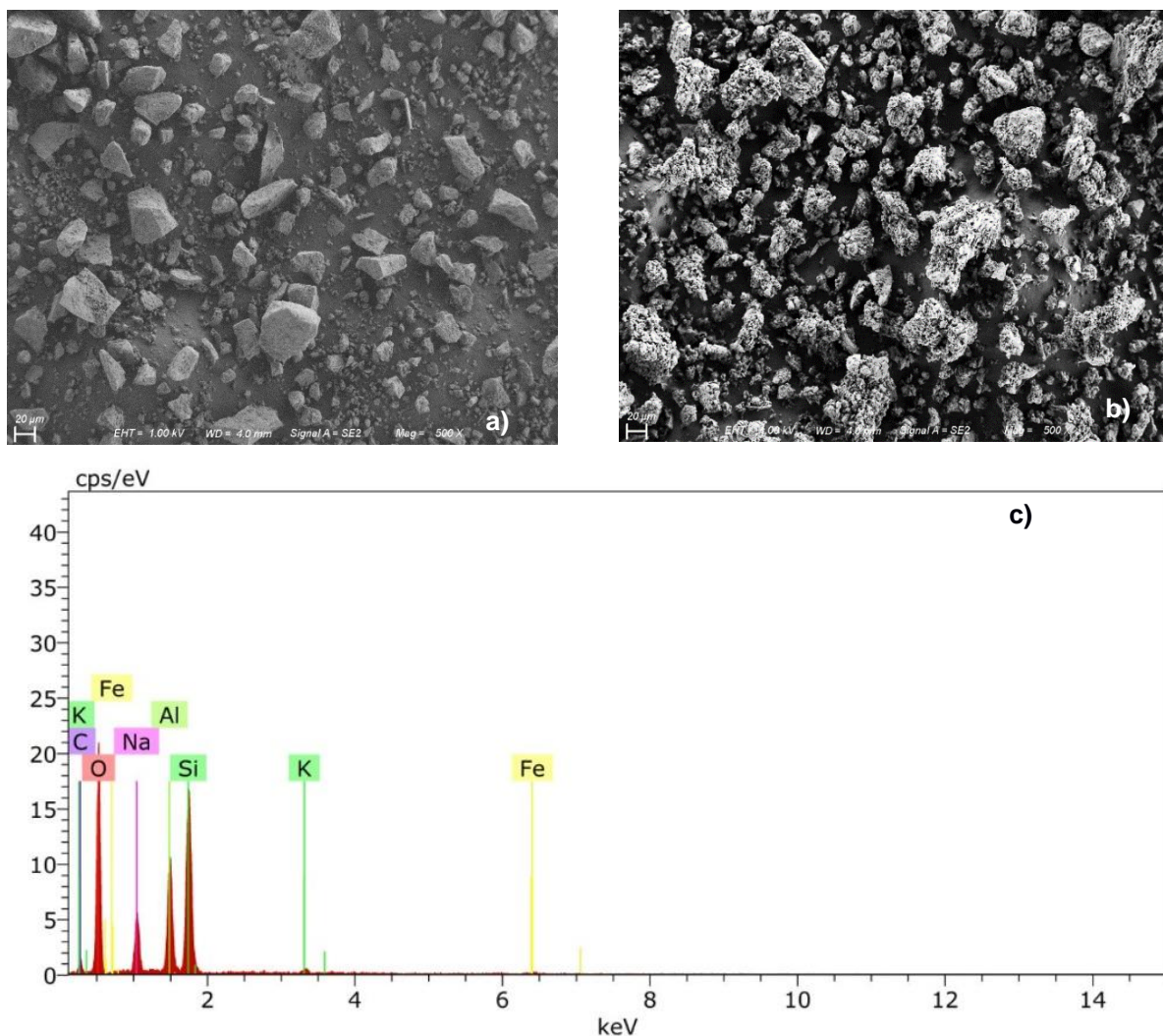


Figure 3. SEM micrograph of (a) magnetite and (b) MGP, and (c) EDS analysis of MGP.

The IR spectra of MGP and Fe_3O_4 samples were obtained in order to determine the functional groups, and are shown in Fig. 4.

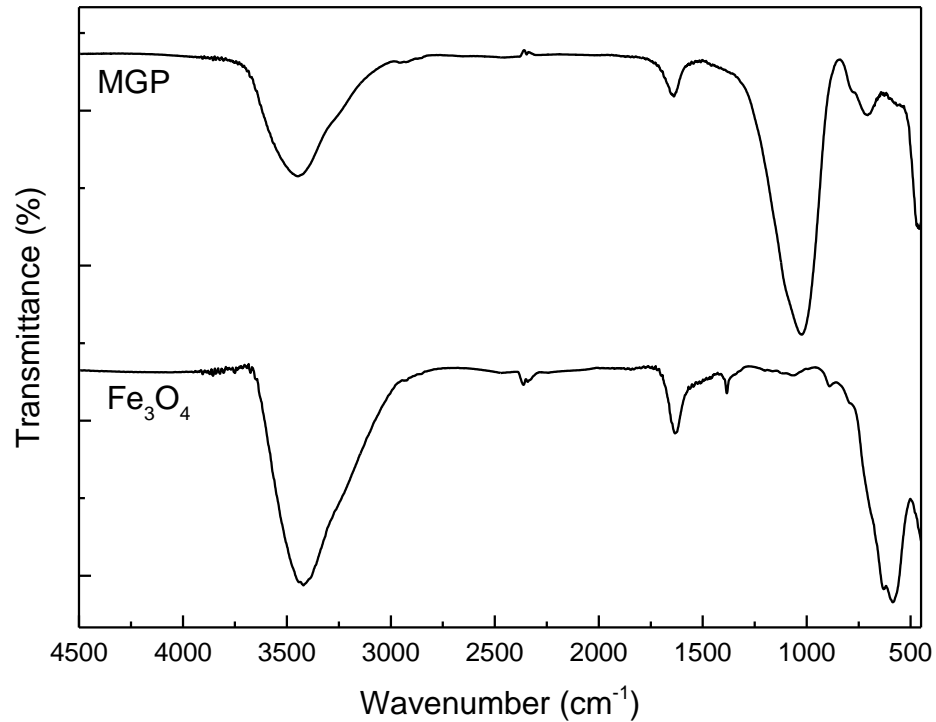


Figure 4. FTIR vibrational spectra of magnetic geopolymer (MGP) and magnetite (Fe_3O_4).

The broad band of 3446 cm^{-1} in the MGP corresponds to water and O–H elongation of the silanols groups (Giannopoulou and Panias, 2010). The band 3420 cm^{-1} in the Fe_3O_4 spectrum is attributed only to water. Around 1630 cm^{-1} represents the vibration of curvature H–O–H of water (KARA; YILMAZER; AKAR, 2017). The asymmetric stretching of O–C–O bonds of CO_3^{2-} at 1382 cm^{-1} is attributed to atmospheric carbonation on the surface of powdered products. It is worth noting that there is no vibration in the MGP, indicating that the geopolymer fused well and there was no excess of NaOH (Barbosa et al., 2000; Giannopoulou and Panias, 2010). The strong band at 1023 cm^{-1} is related to the asymmetric Si–O–T (T = Si or Al) stretching vibration of MGP. The low wavelength region, 707 cm^{-1} , is attributed to T–O tetrahedral flexion and Si–O–Al symmetrical elongation, evidencing the geopolymerization of the MGP precursors (BARBOSA et al., 2018; LÓPEZ et al., 2014). The band at 459 cm^{-1} is associated with Si–O–T flexion. Finally, the presence of wide adsorption bands indicate the amorphous character of the geopolymer (Giannopoulou and Panias, 2010), corroborating the XRD results.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms and pore size distribution of the MGP sample are shown in Fig. 5.

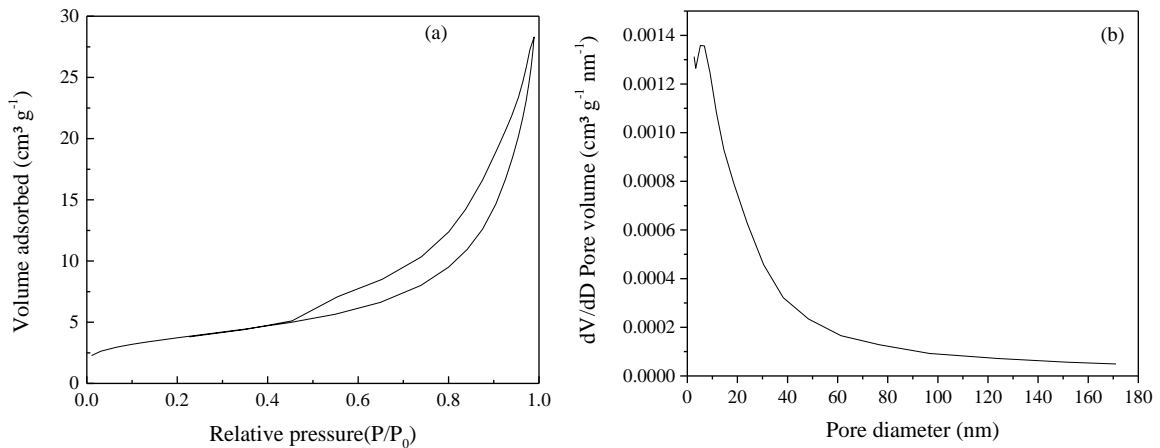


Figure 5. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of MGP.

The geopolymer presents N_2 adsorption-desorption isotherms (Fig. 5a) classified according to IUPAC as type IV and presence of hysteresis loop H3, indicating the predominant presence of mesopores (Sing, 1985). Although not shown here, the isotherms for the magnetite used in preparation of MGP composite were similar. The vertical asymptotic profile for high P/P_0 values is another detail that draws attention to the isotherms, and this is characteristic to meso and macroporous structures with no uniform size and slit-shaped pores (THOMMES, 2010; WDOWN et al., 2014). In Fig. 5b, it is possible to verify the predominance of mesopores (between 2 and 50 nm), confirming the predicted by the N_2 adsorption-desorption isotherms, and a small presence of macropores (above 50 nm). The specific surface area was $53.40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The average pore diameter found for the MGP was 14.08 nm and a total pore volume of $0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

The magnetic characteristics of the composite (MGP) are shown in Fig. 6. The magnetic saturation moment (M_s) obtained by a vibrating sample magnetometer (VSM) for MGP was 2.50 emu g^{-1} , while for Fe_3O_4 was 32 emu g^{-1} (Fig. 6a). The absence of hysteresis loop indicates that the samples are superparamagnetic (DALLA VECCHIA et al., 2009). The low value of M_s of MGP is due to the fact that the magnetite is covered by the geopolymer (DING et al., 2012). However, it is still possible to easily separate the MGP particles from the aqueous solution by applying an external magnetic field (TAO et al., 2016), as showed in Fig. 6b by using a magnet.

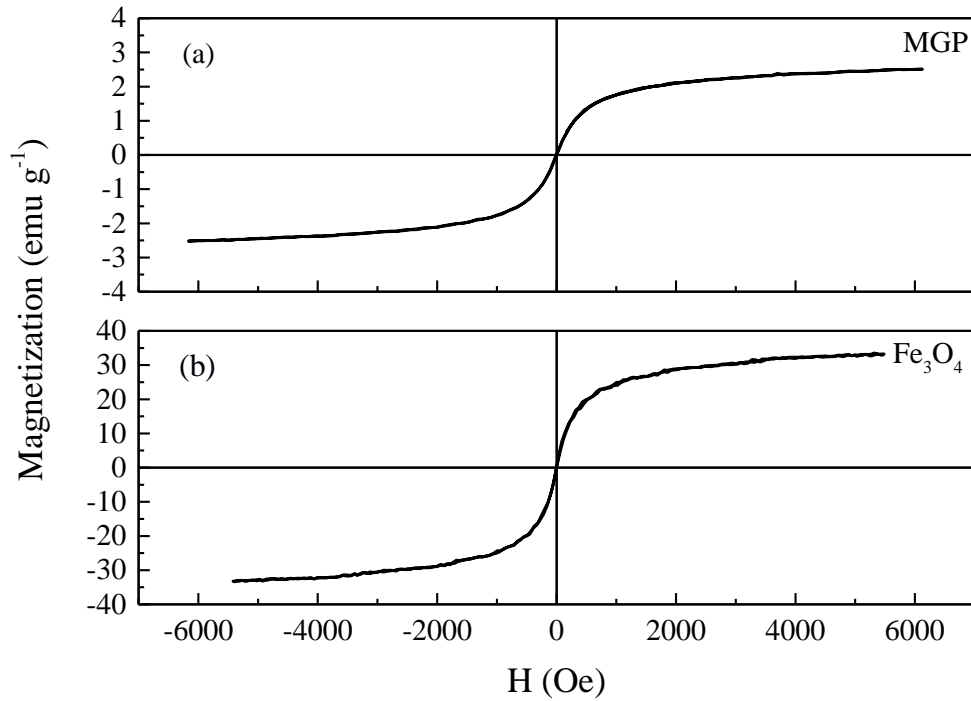


Figure 6. Magnetization curves of MGP (a) e Fe₃O₄ (b) at room temperature and MGP particles in aqueous solution (c) and MGP particles in aqueous solution attracted by a magnet (d).

3.2. Adsorption results of AG16

3.2.1. Experimental design

The influence of pH and adsorbent dosage was analyzed statistically using a central composite rotatable design (CCRD) ²². The encoded matrix, real values, independent variables and responses are shown in Table 1.

Table 1. Experimental design 2² matrix and responses for the adsorption of AG16 dye onto MGP.

| Run | Adsorbent dosage (g L ⁻¹) | pH | <i>RE</i> (%) [*] | <i>q_e</i> (mg g ⁻¹) [*] |
|-----|---------------------------------------|-------------|----------------------------|---|
| 1 | 1 (+1) | 3.5 (+1) | 17.90 ± 0.3 | 8.95 ± 0.1 |
| 2 | 1 (+1) | 2.5 (-1) | 83.12 ± 0.1 | 41.56 ± 0.1 |
| 3 | 0.5 (-1) | 3.5 (+1) | 8.18 ± 0.1 | 8.18 ± 0.1 |
| 4 | 0.5 (-1) | 2.5 (-1) | 77.75 ± 0.3 | 77.75 ± 0.2 |
| 5 | 1.102 (+1.41) | 3 (0) | 10.48 ± 0.1 | 4.75 ± 0.1 |
| 6 | 0.396 (-1.41) | 3 (0) | 10.48 ± 0.1 | 13.23 ± 0.1 |
| 7 | 0.75 (0) | 3.7 (+1.41) | 10.99 ± 0.1 | 7.33 ± 0.1 |
| 8 | 0.75 (0) | 2.3 (-1.41) | 85.93 ± 0.1 | 57.28 ± 0.1 |
| 9 | 0.75 (0) | 3 (0) | 49.87 ± 0.4 | 33.24 ± 0.1 |
| 10 | 0.75 (0) | 3 (0) | 44.75 ± 0.2 | 29.83 ± 0.2 |
| 11 | 0.75 (0) | 3 (0) | 48.08 ± 0.1 | 32.05 ± 0.1 |

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

Table 2 shows the calculated values of the regression coefficients (effects), *p* values and pure errors for the responses dye removal percentage (*RE*, %) and adsorption capacity (*q_e*), in order to verify the significance of the variables adsorbent dosage (AD) and pH in adsorption of dye AG16 on MGP. For a 95% confidence interval (*p* < 0.05), the significant effects for the response (*RE*) were quadratic pH, adsorbent dosage and linear pH; for *q_e*, all effects were significant. The following statistical analyzes were performed considering only these effects, and the responses were represented as a function of the independent parameters, adsorbent dosage and pH, by Eqs. (4) and (5):

$$RE = 47.50 - 60.93x_1 + 10.03x_1^2 - 28.17x_2^2 \quad (4)$$

$$q_e = 31.66 + 19.76x_1x_2 - 43.92x_1 + 7.78x_1^2 - 12.52x_2 - 15.67x_2^2 \quad (5)$$

where, *x*₁ and *x*₂ are the pH and adsorbent dosage at coded values, respectively.

Table 2. p-values, pure error and estimated effects of the response factors on the 2² experimental design.

| Factor | Response factors | | | | | |
|---------|------------------|------------|------------|--|------------|------------|
| | <i>RE</i> (%) | | | <i>q_e</i> (mg g ⁻¹) | | |
| | Effect | Pure error | <i>p</i> * | Effect | Pure error | <i>p</i> * |
| Mean | 47.50 | 1.50 | 0.0010 | 31.66 | 0.99 | 0.0010 |
| pH (L) | 3.14 | 1.84 | 0.2295 | -12.52 | 1.22 | 0.0094 |
| pH (Q) | -28.17 | 2.19 | 0.0060 | -15.67 | 1.46 | 0.0086 |
| AD (L) | -60.93 | 1.84 | 0.0009 | -43.92 | 1.22 | 0.0007 |
| AD (Q) | 10.03 | 2.19 | 0.0446 | 7.78 | 1.46 | 0.0335 |
| pH × AD | 3.45 | 2.59 | 0.3149 | 19.76 | 1.73 | 0.0076 |

* Confidence interval of 95%. L = linear effect; Q = quadratic effect

The statistical equations (4) and (5) must be significant, predictive and reliable to represent the experimental data satisfactorily (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). The significance of the polynomial models can be verified by the high values of the determination coefficient presented in Table 3 ($R^2 > 0.89$). The values obtained for Fischer's *F* confirmed that the mathematical models were predictive (Table 3). In this way, it can be affirmed that the mathematical models were significant, predictive and reliable, being able to represent the responses *RE* and *q_e*.

Table 3. Statistical parameters of the quadratic models for de responses *RE* (%) and *q_e*.

| Response | Statistical parameters | | |
|--|------------------------|------------|----------------|
| | R^2 | F_{calc} | $F_{standard}$ |
| <i>RE</i> (%) | 0.9158 | 25.38 | 4.35 |
| <i>q_e</i> (mg g ⁻¹) | 0.8903 | 8.12 | 5.05 |

Since equations (4) and (5) were significant, predictive and reliable, the response surfaces (Fig. 7) were plotted to represent RE and q_e .

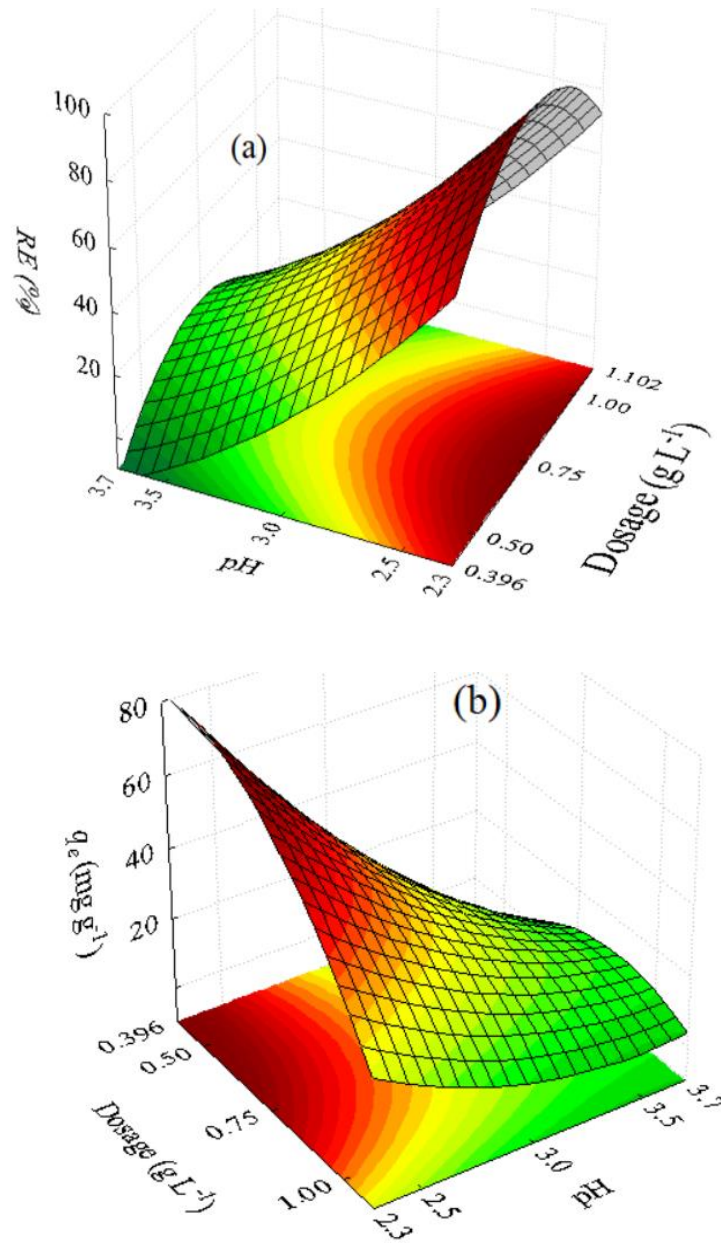


Figure 7. Response surfaces for (a) removal percentage and (b) adsorption capacity (initial dye concentration = 50 mg L^{-1} ; $T = 298.15 \text{ K}$).

The adsorption of AG16 dye onto MGP is optimized when both RE and q_e are maximized. Based on Fig. 7, it is verified that at pH 2.3, the responses assume highest values, whereas in relation to the adsorbent dosage, the optimization is in the range of 0.396 to 0.75 $g L^{-1}$ for q_e and 0.75 $g L^{-1}$ for $RE\%$. The behavior obtained to the pH variable was already

expected for both responses, because the lower the pH of solution, the more positively charged (H^+) its interface will be, as well as the surface of the magnetic geopolymer, increasing the adsorption of the anionic dye AG16 (SALLEH et al., 2011). In studies of the adsorptive action of acid green 25 by the activated carbon of *Ananas Comosus* (L), the researchers observed this same behavior (PARIMALAM; RAJ; SIVAKUMAR, 2012). The responses RE and q_e showed a parabolic dependence on the adsorbent dosage. The adsorption capacity plot (Fig. 7b) shows that as the adsorbent dosage increases, the amount of dye adsorbed per unit mass of the adsorbent decreases. This happens because, at higher dosages, the adsorption sites remain unsaturated during adsorption process (Aydin and Baysal, 2006). The equation of the adsorption capacity (Eq. 2) mathematically explains this occurrence. The kinetic and isothermal studies were evaluated at pH 2.3 and an adsorbent dosage of 0.75 g L^{-1} . For these conditions, removal percentage (RE) and adsorption capacity (q_e) were 85.93% and 57.28 mg g^{-1} , respectively. It should be noted that although q_e has a better response at a lower adsorbent dosage, the RE response decreases, so an adsorbent dosage was used in which both responses had high values (0.75 g L^{-1}).

3.2.2. Adsorption kinetics

The kinetic models of pseudo–first order (PFO) (LAGERGREN, 1898) and pseudo–second order (PSO) (Ho and McKay, 1998) were applied to investigate the adsorption of acid green on the surface of MGP. The equations of the PFO and PSO are presented in Eq. 6 and Eq. 7, respectively.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad h_0 = k_2 q_2^2 \quad (7)$$

where, q_1 and q_2 are the theoretical values for adsorption capacity (mg g^{-1}) and k_1 and k_2 are the rate constants in min^{-1} and $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively. h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) can be considered as the initial adsorption rate at the time $q_t/t \rightarrow 0$ (Ho and McKay, 1998). The results obtained are shown in Table 4 and Fig. 8.

It can be seen from Table 4 that both models had a high determination coefficient ($R^2 > 0.96$), but only the pseudo–second order model (PSO) had low average relative error values

($ARE < 5\%$), suitable to represent the experimental data. In addition, the PSO model was able to more closely predict the experimental adsorption capacity (q_{exp}). Through the analysis of h_0 , it can be seen that the initial adsorption rate increases considerably when the dye concentration is increased. This was expected, since the initial adsorption rate depends on the initial dye concentration, so the higher the initial concentration, the higher is the term h_0 .

This can also be evidenced from the adsorption kinetics curves (Fig. 8). The adsorption process is very fast and most of the AG16 dye is removed from the solution in the first 10 min, while the equilibrium is generally reached in less than 30 min, so the application of MGP as an adsorbent for dyes in aqueous solutions is remarkable. This faster adsorption may be related to the availability of free adsorption sites at the beginning of the process in which the dye was being adsorbed, and it decreases and tends to equilibrium as these sites are fully occupied.

Table 4. Kinetic parameters for the adsorption of AG 16 onto MGP.

| Kinetic model | C_0 (mg L ⁻¹) | | | | | |
|---|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 | 300 |
| Pseudo–first order | | | | | | |
| q_1 (mg g ⁻¹) | 61.59 | 92.06 | 124.87 | 186.66 | 249.28 | 380.62 |
| k_1 (min ⁻¹) | 0.0493 | 0.2266 | 0.3201 | 0.3760 | 0.3670 | 0.4785 |
| ARE (%) | 8.98 | 2.69 | 1.91 | 2.55 | 2.07 | 1.34 |
| R^2 | 0.9639 | 0.9881 | 0.9946 | 0.9895 | 0.9919 | 0.9969 |
| Pseudo–second order | | | | | | |
| q_2 (mg g ⁻¹) | 68.62 | 95.79 | 128.03 | 190.96 | 254.8 | 385.78 |
| k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0.0010 | 0.0046 | 0.0062 | 0.0052 | 0.0039 | 0.0046 |
| h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | 4.74 | 41.92 | 101.79 | 188.53 | 251.90 | 681.62 |
| ARE (%) | 4.73 | 1.87 | 0.89 | 0.99 | 0.64 | 0.38 |
| R^2 | 0.9888 | 0.9949 | 0.9984 | 0.9983 | 0.9992 | 0.9997 |
| q_{exp} (mg g ⁻¹) | 64.57 | 96.87 | 128.49 | 191.55 | 253.08 | 385.21 |

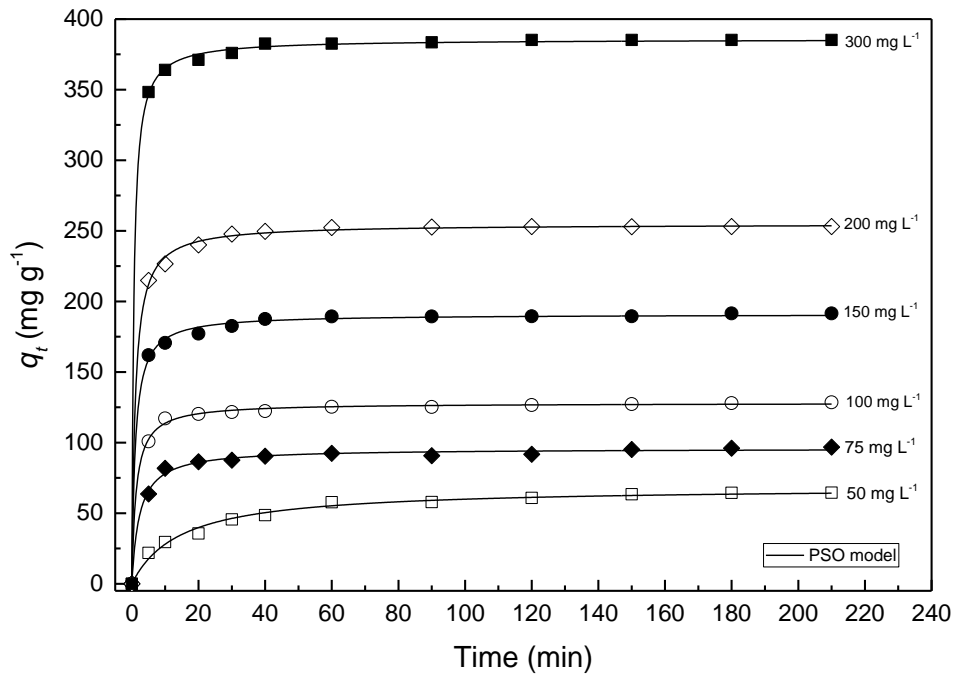


Figure 8. Pseudo second order plot for adsorption of AG16 onto MGP (pH = 2.3; T = 298.15 K and adsorbent dosage = 0.75 g L⁻¹).

3.2.3. Equilibrium isotherms

The data obtained in the equilibrium isotherms were adjusted in the BET model (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). This model is originally for gas phase adsorption, but, was adapted for liquid phase adsorption (EBADI; SOLTAN MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009; PIATKOWSKI et al., 2003; PICCIN et al., 2012). This model assumes the same Langmuir adsorption mechanism, but includes some simplified hypotheses, which consider the possibility that the forces involved in the physical adsorption are similar to those involved in the liquefaction, that is, Van der Waals forces,. In addition, the model assumes that the adsorption is not limited to monolayer formation, but can continue and form multilayers on the surface of the adsorbent (a layer has the ability to produce adsorption sites by generating deposition of one layer over another) (DO NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_{BET}k_1C_e}{(1-k_2C_e)(1-k_2C_e+k_1C_e)} \quad (8)$$

where, q_{BET} is the maximum adsorption capacity in the formation of the monolayer (mg g^{-1}), and k_1 and k_2 (L mg^{-1}) are the equilibrium constants for the adsorption on the free surface of the adsorbent and on a layer of adsorbate molecules, respectively.

The curves and the results are shown in Fig. 9 and Table 5, respectively. From Fig. 9, it is verified that the adsorption is favorable and the increase of temperature contributes to the increase of the adsorption. The positive contribution of temperature can be explained by the increase of thermal collisions and increase to the exposure of active sites of adsorption due to the swelling of the magnetic geopolymer (BARBOSA et al., 2018).

The high values of R^2 and low values of both ARE and error function (F_{error}), (Table 5) showed that the BET isotherm is adequate to represent the adsorption process of AG16 dye in the magnetic geopolymer. Concerning now the equilibrium parameters (Table 5), k_1 , k_2 and q_{BET} increased with the temperature. This shows that the adsorption capacity and the adsorption affinity in both layers were favored by the temperature increase. It can be also verified that, for all temperatures, $k_1 > k_2$. The k_1 parameter represents the affinity between MGP surface and AG16 (first layer), while the k_2 parameter represents the affinity between the AG16 adsorbed and AG16 adsorbed in the second layer. So, it is proved that the affinity in the first layer is great than the affinity in the second adsorbed layer.

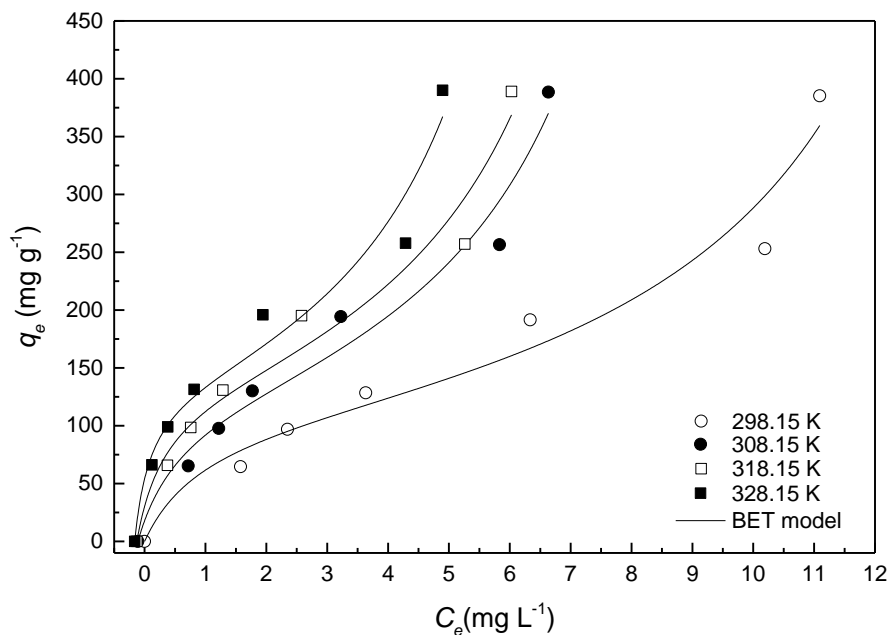


Figure 9. Adsorption equilibrium curves for the adsorption of AG16 on MGP at various temperatures (pH = 2.3 and adsorbent dosage = 0.75 g L^{-1}).

The saturation point of the monolayer was observed with an adsorption capacity (q_{BET}) of 135.05 mg g⁻¹ at the temperature of 328 K. The increase in equilibrium concentration (C_e) resulted in a higher adsorption capacity caused by multilayer adsorption. Similar behavior was reported by the adsorption of acid black 210 dye onto chromium tanned leather residues (PICCIN et al., 2012) and in the process of biosorption of Pb(II) by iodine sludge treated with H₂O₂ effluent (SOLTANI et al., 2011). In addition, the analysis of q_{BET} values (Table 5) confirms the positive effect of temperature on the AG16 dye adsorption process in MGP, as it increases as temperature is increased. Finally, the efficiency of MGP can be demonstrated by the equilibrium curve at 328 K. That last point of this curve provides a high adsorption capacity of 400 mg g⁻¹, with an extremely low concentration in liquid phase ($C_e = 4.5$ mg L⁻¹). In this point the initial concentration C_0 was 300 mg L⁻¹, reflecting a removal percentage of 98.5%. It can be affirmed that MGP is an excellent adsorbent to uptake AG16 from aqueous media, presenting high adsorption capacity coupled with high removal percentage.

Table 5. BET isotherm parameters for AG16 dye adsorption onto MGP at different temperatures.

| BET model | T (K) | | | |
|---------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| | 298 | 308 | 318 | 328 |
| k_1 (L mg ⁻¹) | 1.0549 | 1.1274 | 1.6536 | 2.6292 |
| k_2 (L mg ⁻¹) | 0.0635 | 0.0772 | 0.0820 | 0.0853 |
| q_{BET} (mg g ⁻¹) | 108.76 | 127.14 | 133.82 | 135.05 |
| R^2 | 0.9633 | 0.9721 | 0.9706 | 0.9688 |
| ARE (%) | 11.52 | 10.79 | 9.96 | 9.28 |
| F_{error} | 0.133 | 0.124 | 0.114 | 0.107 |

3.2.4. Adsorption thermodynamics

The thermodynamic parameters ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 were estimated from the Van't Hoff graph and Eqs. (9) and (10) (PARIMALAM; RAJ; SIVAKUMAR, 2012; TRAN et al., 2017).

$$\ln(k_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (9)$$

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

The standard values of enthalpy change (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) and entropy (ΔS^0 , kJ mol⁻¹K⁻¹) were obtained from the slope and intersection of the linear graph of $\ln k_e$ versus $1/T$, respectively (Fig. 10). The ΔG^0 values (kJ mol⁻¹) were calculated for each temperature by Eq. (10). The results are presented in Table 6.

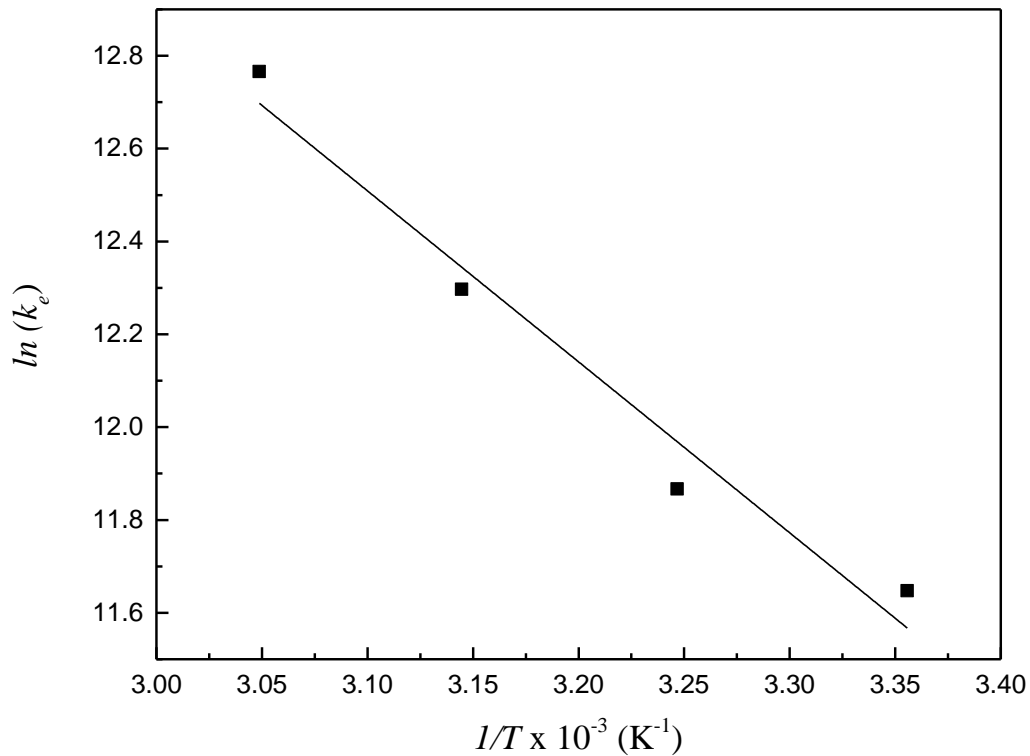


Figure 10. Van't Hoff plot for the adsorption of AG16 onto MGP at various temperatures ($R^2 = 0.9998$).

The negative ΔG^0 (Table 6) suggests that the nature of the AG16 dye adsorption process in the MGP is spontaneous. It can be verified that the increase of temperature increased the negative values of Gibbs free energy, confirming that the adsorption is favored at 328 K. Positive ΔH^0 indicates that the adsorption has an endothermic character and, its magnitude suggests physical adsorption. Finally, positive ΔS^0 suggests the occurrence of rearrangements

at the liquid–solid interface during the adsorption process. This increase in randomness can be attributed to water molecules, previously bound to dye molecules that are released and dispersed in the solution, when AG16 dye is adsorbed on to MGP (PARIMALAM; RAJ; SIVAKUMAR, 2012).

Table 6. Thermodynamic parameters for AG16 dye adsorption onto MGP.

| T (K) | ΔH^0 (kJ mol ⁻¹) | ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG^0 (kJ mol ⁻¹) |
|---------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 298 | | | -28.84 |
| 308 | 30.60 | 0.199 | -30.37 |
| 318 | | | -32.50 |
| 328 | | | -34.80 |

3.3. Regeneration and reuse study

The recycling and reuse of an adsorbent is very important for practical applications. The estimated values for the adsorption capacity (q_e , mg g⁻¹) and removal percentage (RE , %) for the regeneration and reuse tests are shown in Fig. 11. It can be observed that up to cycle 4, both q_e and RE parameters maintained the same results as the initial cycle, indicating that the MGP shows high reusability even after repeated recycles.

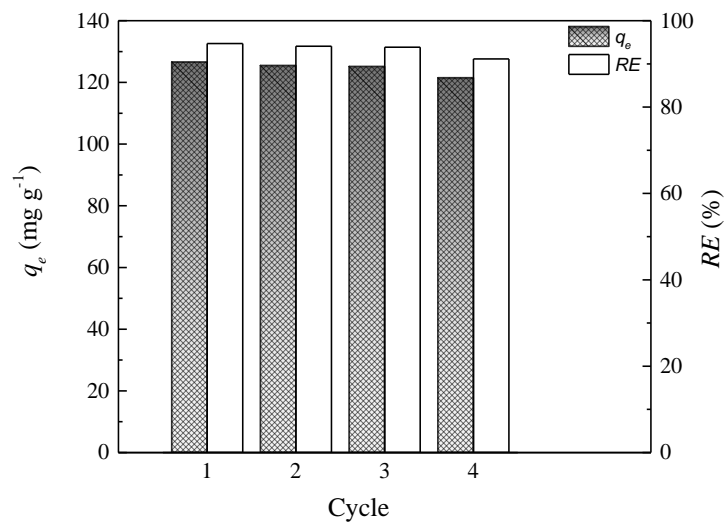


Figure 11. Adsorption capacity (q_e , mg g⁻¹) and removal percentage (RE , %) of AG16 by MGP after four regeneration cycles.

4. Conclusions

Mesoporous geopolymer with magnetic character was prepared and employed as potential adsorbent to remove organic contaminant in wastewater. In the experimental design, pH 2.3 and adsorbent dosage of 0.75 g L^{-1} were more adequate to find high removal percentage of dye. Its adsorption dynamics fit well to the kinetic model of pseudo-second order and, furthermore, the adsorption process is extremely fast, with most of the dye adsorbed in the first 10 min, and the adsorption equilibrium achieved within 30 min. The maximum adsorption capacity in the monolayer of AG16 on the MGP reached values higher than 100 mg g^{-1} . However, an increase in the equilibrium concentration increases the adsorption capacity due to multilayer formation. MGP presented adsorption capacity of 400 mg g^{-1} coupled with removal percentage of 98.5%. The MGP adsorbent showed high recyclability and outstanding removal efficiency of dye after several successive cycles. The thermodynamic study of adsorption revealed that the process was spontaneous, favorable and endothermic. In summary, this work suggests that the prepared magnetic geopolymer can be used as a novel alternative adsorbent for wastewater treatment, possessing advantages such as high efficiency, fast kinetics, high adsorption capacity and separation of the MGP from the liquid solution by applying an external magnetic field.

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

- Alouani, M. E., Alehyen, S., Achouri, M. E., Taibi, M., 2018. Removal of cationic dye methylene blue from aqueous solution by adsorption on fly ash-based geopolymer. *J. Mater. Environ. Sci.* 9, 32–46. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.5>
- Aydin, H., Baysal, G., 2006. Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination* 196, 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.11.025>
- Ayed, L., Chaieb, K., Cheref, A., Bakhrouf, A., 2010. Biodegradation and decolorization of

- triphenylmethane dyes by *Staphylococcus epidermidis*. *Desalination*.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.052>
- Azmi, W., Sani, R.K., Banerjee, U.C., 1998. Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme Microb. Technol.* [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(97\)00159-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(97)00159-2)
- Barbosa, T.R., Foletto, E.L., Dotto, G.L., Jahn, S.L., 2018. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. *Ceram. Int.* 44, 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193>
- Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D., Thaumaturgo, C., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2005. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 2048–2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>
- Dalla Vecchia, E., Coisson, M., Appino, C., Vinai, F., Sethi, R., 2009. Magnetic Characterization and Interaction Modeling of Zerovalent Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Aquifers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 1–9. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.047>
- Ding, H.L., Zhang, Y.X., Wang, S., Xu, J.M., Xu, S.C., Li, G.H., 2012. Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses. *Chem. Mater.* 24, 4572–4580. <https://doi.org/10.1021/cm302828d>
- Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D. Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza.

<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>

Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2011. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 187, 164–170.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.016>

Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J.S., Khudiev, A., 2009. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption.*

<https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>

El-Khaiary, M.I., Malash, G.F., 2011. Common data analysis errors in batch adsorption studies.

Hydrometallurgy 105, 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>

Fernández-Jimenez, A., De La Torre, A.G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A.G., 2006. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel* 85, 625–634.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014>

Forum, W.E., 2016. *The Global Risks Report 2016*, 11 Edition. Geneva, Switzerland.

Giannopoulou, I., Panias, D., 2010. Hydrolytic stability of sodium silicate gels in the presence of aluminum. *J. Mater. Sci.* 45, 5370–5377. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4586-1>

Guibal, E., Roussy, J., 2007. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *React. Funct. Polym.* 67, 33–42.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.008>

Guo, J., Chen, S., Liu, L., Li, B., Yang, P., Zhang, L., Feng, Y., 2012. Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites. *J. Colloid Interface Sci.* 382, 61–

66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.044>

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* 76, 332–340.

<https://doi.org/10.1205/095758298529696>

- Hosseinzadeh, H., Zoroufi, S., Mahdavinia, G.R., 2015. Study on adsorption of cationic dye on novel kappa-carrageenan/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels. *Polym. Bull.* <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1340-5>
- Irikura, K., Bocchi, N., Rocha-Filho, R.C., Biaggio, S.R., Iniesta, J., Montiel, V., 2016. Electrodegradation of the Acid Green 28 dye using Ti/ β -PbO₂ and Ti-Pt/ β -PbO₂ anodes. *J. Environ. Manage.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.061>
- Kara, İ., Yilmazer, D., Akar, S.T., 2017. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.* 139, 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>
- Krstić, V., Urošević, T., Pešovski, B., 2018. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chem. Eng. Sci.* 192, 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>
- Kyziol-Komosinska, J., Rosik-Dulewska, C., Pajak, M., Czupiol, J., Dzieniszewska, A., Krzyzewska, I., 2015. Sorption of Acid Green 16 from aqueous solution onto low-moor peat and smectite clay co-occurring in lignite of belchatow mine field. *Annu. Set Environ. Prot.* 17, 165–187.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar.* <https://doi.org/10.1023/B>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., Zhou, W., 2016. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. *Fuel.* <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.116>
- López, F.J., Sugita, S., Tagaya, M., Kobayashi, T., 2014. Metakaolin-based geopolymers for targeted adsorbents to heavy metal ion separation. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 02, 16–27. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.27002>
- Maleki, A., Hajizadeh, Z., Sharifi, V., Emdadi, Z., 2019. A green, porous and eco-friendly

- magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 215, 1233–1245. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.084>
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., Wang, C.H., 2016. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.* 200, 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.047>
- Martins, A. de O., Canalli, V.M., Azevedo, C.M.N., Pires, M., 2006. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. *Dye. Pigment.* <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.002>
- Melvin Ng, H.K., Leo, C.P., Abdullah, A.Z., 2017. Selective removal of dyes by molecular imprinted TiO₂ nanoparticles in polysulfone ultrafiltration membrane. *J. Environ. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.075>
- Mo, J.H., Lee, Y.H., Kim, J., Jeong, J.Y., Jegal, J., 2008. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. *Dye. Pigment.* 76, 429–434. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.007>
- Mohamad, M., Prasad, B., 2014. Chemical design of smart chitosan-polypyrrole-magnetite nanocomposite toward efficient water treatment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.1039/c4cp03062a>
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-Cook, C.M., 2009. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, Third Edit. ed, John Wiley & Sons.
- Novais, R.M., Ascensão, G., Tobaldi, D.M., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., 2018. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. *J. Clean. Prod.* 171, 783–794. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.078>
- Novais, R.M., Buruberry, L.H., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., 2016. Novel porous fly-ash

- containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.059>
- Pal, S., Patra, A.S., Ghorai, S., Sarkar, A.K., Mahato, V., Sarkar, S., Singh, R.P., 2015. Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes. *Bioresour. Technol.* 191, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.099>
- Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K.A., 2011. Magnetic nanoparticle (F₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 186, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.102>
- Parimalam, R., Raj, V., Sivakumar, P., 2012. Removal of acid green 25 from aqueous solution by adsorption. *E-Journal Chem.* 9, 1683–1698. <https://doi.org/10.1155/2012/197235>
- Piatkowski, W., Antos, D., Gritti, F., Guiochon, G., 2003. Study of the competitive isotherm model and the mass transfer kinetics for a BET binary system. *J. Chromatogr. A* 1003, 73–89. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00726-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00726-X)
- Piccin, J.S., Gomes, C.S., Feris, L.A., Gutterres, M., 2012. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chem. Eng. J.* 183, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.013>
- Płonka, I., Pieczykolan, B., Barbusiński, K., Kalka, J., Thomas, M., Piskorz, P.J., 2017. Investigation of the efficiency of the UV/H₂O₂ process on the removal of dye Acid Green 16 from aqueous solutions: Process optimization and toxicity assessment. *Fibres Text. East. Eur.* 25, 103–107. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.5379>
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2000. TiO₂ catalysed photodegradation of leather dye, Acid Green 16. *J. Sci. Ind. Res.* 59, 556–562. [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/26591/1/JSIR%2059\(7\)%20556-562.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/26591/1/JSIR%2059(7)%20556-562.pdf)
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye

- adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemienińska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Soltani, R.D.C., Rezaee, A., Khorramabadi, G.S., Yaghmaeian, K., 2011. Optimization of lead (II) biosorption in an aqueous solution using chemically modified aerobic digested sludge. *Water Sci. Technol.* 63, 129–135. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.022>
- Tao, X., Li, K., Yan, H., Yang, H., Li, A., 2016. Simultaneous removal of acid green 25 and mercury ions from aqueous solutions using glutamine modified chitosan magnetic composite microspheres. *Environ. Pollut.* 209, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.020>
- Thommes, M., 2010. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ing. Tech.* <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Wan, Q., Rao, F., Song, S., Cholico-González, D.F., Ortiz, N.L., 2017. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. *Cem. Concr. Compos.* 80, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.005>
- Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W., 2014. The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technol. Environ. Policy.* <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0719-6>
- Wrońska-Nofer, T., Wiśniewska-Knypl, J., Wszyńska, K., Dziubałowska, E., 1997.

Genotoxicity of industrial dyes under the inductive effect of ethanol on monooxygenase system in mice. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(97\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(97)00067-3)

Xue, C., Chen, Q., Liu, Y.Y., Yang, Y.L., Xu, D., Xue, L., Zhang, W.M., 2015. Acid blue 9 desalting using electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 493, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.027>

Yang, X., Wang, J., Zhao, X., Wang, Q., Xue, R., 2011. Increasing manganese peroxidase production and biodecolorization of triphenylmethane dyes by novel fungal consortium. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.034>

Yu, W., Zhang, T., Zhang, J., Qiao, X., Yang, L., Liu, Y., 2006. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite. *Mater. Lett.* 60, 2998–3001. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.032>

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

O geopolímero mesoporoso com caráter magnético foi sintetizado com sucesso a partir de metacaulim, sílica de casca de arroz e magnetita. Constatou-se que para os valores de pH de 2,3 e dosagem de adsorvente de $0,75 \text{ g L}^{-1}$ a porcentagem de remoção (98,5%) de corante foi elevada. Além disso, um modelo que descreve a reação de degradação do corante foi obtido, sendo que este modelo pode prever o resultado experimental com mais de 89% de precisão.

Em relação a cinética de adsorção do corante AG16 no MGP, o processo foi bem representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e, além disso, a adsorção foi extremamente rápida, com a maior parte do corante sendo adsorvida nos primeiros 10 min, e o equilíbrio de adsorção alcançado dentro de 30 min. As curvas de equilíbrio de adsorção concordaram com o modelo de BET, tendo a capacidade máxima de adsorção na monocamada do AG16 no MGP atingido valores superiores a 100 mg g^{-1} e capacidade de adsorção de 400 mg g^{-1} em 328 K. O processo de adsorção AG16 no MGP foi espontâneo, favorável e endotérmico e o adsorvente MGP apresentou alta reciclabilidade e excelente eficiência de remoção do corante após quatro ciclos sucessivos. O geopolímero magnético sintetizado neste trabalho é um adsorvente alternativo para o tratamento de águas residuárias contaminadas por compostos orgânicos coloridos, tendo como vantagens alta eficiência, cinética rápida, alta capacidade de adsorção e separação do MGP da solução líquida pela aplicação de um campo magnético externo.

REFERENCIAS

- ABDULKAREEM, O. A. et al. Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 377–387, 2014.
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, n. 1–2, p. 48–67, 2008.
- AHMARUZZAMAN, M. Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1494–1511, 2009.
- AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 209–215, 2012.
- ALBORNOZ-MARÍN, S. L. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. ReactiveRed 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.
- ALI, I. et al. Development and application of novel bio-magnetic membrane capsules for the removal of the cationic dye malachite green in wastewater treatment. **RSC Advances**, v. 9, n. 7, p. 3625–3646, 2019.
- ALOUANI, M. EL et al. Removal of Cationic Dye – Methylene Blue- from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based Geopolymer. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n. 1, p. 32–46, 2018.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.
- ARAUJO, F. V. DA F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, v. 12, n. 1, p. 517–525, 2003.
- ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G.; LAZZARI, P. Adsorption of Methylene Blue at solid/liquid and water/air interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 76, n. C, p. 149–157, 1993.
- ARIM, A. L.; RODRIGUES, L. M.; ALMEIDA, A. R. F. DE. Análise da eficiência de adsorção do corante vermelho do congo por semente de mamão formosa (carica papaya L.) seca em leito fixo com fluxo de ar paralelo. **COBEQ 2014**, p. 6194–6201, 2015.
- ATIŞ, C. D. et al. Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 673–678, 2015.

AYDIN, H.; BAYSAL, G. Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). **Desalination**, v. 196, n. 1–3, p. 248–259, 2006.

AYED, L. et al. Biodegradation and decolorization of triphenylmethane dyes by *Staphylococcus epidermidis*. **Desalination**, 2010.

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K. Influência da Composição Química das Soluções Alcalinas Ativadoras na Produção de Geopolímeros a Base de Cinza Volante. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, p. 39–46, 2017.

AZMI, W.; SANI, R. K.; BANERJEE, U. C. Biodegradation of triphenylmethane dyes. **Enzyme and Microbial Technology**, 1998.

BANAT, F. et al. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3017–3025, 2007.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Adsorption**. New York: Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

BARBOSA, G. D. A. C. D. **DETERMINAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM EFLUENTE TÊXTIL VIA ADSORÇÃO**. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa., 2018.

BARBOSA, T. R. et al. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 416–423, 2018.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, 2000.

BARCELLOS, I. O. et al. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Dynamis revista tecno-científica**, v. 15, n. 2, p. 1–6, 2009.

BARKA, N. et al. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 52–60, 2013.

BELPAIRE, C. et al. Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. **Chemosphere**, v. 138, p. 784–791, 2015.

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

BEZERRA, F. D. **Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil**. v. 8. Fortaleza:

Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços, 2014.

BIŞGIN, A. T. et al. Simultaneous spectrophotometric determination and column solid-phase extraction of two Lanaset textile dyes in environmental water samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2016.

BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de pape**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

BORBA, C. E. et al. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2012.

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

BREZOVÁ, V. et al. EPR study of photochemical transformations of triarylmethane dyes. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 177–198, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, 1938.

BUSS, M. V. et al. Tratamento dos Efluentes de Uma Lavanderia Industrial: Avaliação da Capacidade de Diferentes Processos de Tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 2, n. 1, p. 2–10, 2015.

CARREIRA, M. F. **Análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2006.

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

CESARI, V. F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

CHAIRAT, M. et al. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 435–439, 2008.

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

CIONEK, C. A. et al. Avaliação De Carvão Ativado De Babaçu Para a Adsorção Seletiva De Corante Reativo Bf-5G. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 1–8, 2014.

COELHO, G. F. ET AL. Palavras-chave: Adsorventes naturais, íons metálicos, descontaminação de águas. USE. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291–317, 2014.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Boca Raton: Lewis

Publishers, 1999.

COSTA, M. T. et al. Estudo da cinética da adsorção no tratamento de água de produção de petróleo utilizando bagacilho como agente adsorvente. **Revista de Ciências das Exatas**, v. 33, n. 1, p. 53–61, 2015.

COULSON, J. M. et al. Coulson & Richardson 's. In: **Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer**. [s.l: s.n.]. p. 9823.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, n. 16, p. 2048–2054, 2005.

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

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

DA SILVA, L. F. et al. Análise da viabilidade de tratamento com solução coagulante orgânica da água do rio Apodi-Mossoró/RN. Ponto 3. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 737–745, 2015.

DALLA VECCHIA, E. et al. Magnetic Characterization and Interaction Modeling of Zerovalent Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Aquifers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 1–9, 2009.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 317–322, 2004.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991a.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M. Geopolymer: Ultra-High Temperature Tooling Material for the Manufacture of Advanced Composites. **Geopolymer Tooling Material SAMPE**, v. 36, n. 2, p. 1939–1949, 1991.

DAVIDOVITS, M. J. Composite materials with geopolymer matrix. **Geopolymer**, n. 2, p. 325–337, 1988.

DAVIDOVITS, M. J. **Properties of geopolymer cements**. Alkaline Cements and Concretes. **Anais...Kiev, Ukraine: Geopolymer Institute**, 1991b.

DE CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza**

leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. Universidade de São Paulo, 2010.

DE OLIVEIRA, V. F. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (*crambe abyssinica*) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2009.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 1–9, 2009.

DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833–846, 2007.

DING, H. L. et al. Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 23, p. 4572–4580, 2012.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Editora UFC, 2014.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** Universidade do Porto, Porto, 2005.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo E amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

DOTTO, G. L.; 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, n. 1–3, p. 164–170, 2011.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3044–3054, 2007.

EBADI, A.; SOLTAN MOHAMMADZADEH, J. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, 2009.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3–4, p. 314–320, 2011.

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

ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using

activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.

FARIAS, F. B. P. DE et al. Estudo Do Tratamento De Efluentes Utilizando Resíduos Agroindustriais. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14634–14642, 2015.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A. et al. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 625–634, 2006.

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

FOGUEL, M. V. et al. Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective adsorption and quantification of Acid Green 16 textile dye in water samples. **Talanta**, v. 170, n. January, p. 244–251, 2017.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment international**, v. 30, n. 7, p. 953–71, 2004.

FORUM, W. E. **The Global Risks Report 2016, 11 Edition**. Geneva, Switzerland.: [s.n.].

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, 1906.

GHAEDI, M. et al. Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 28–37, 2015.

GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. Hydrolytic stability of sodium silicate gels in the presence of aluminum. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 19, p. 5370–5377, 2010.

GIMBERT, F. et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34–46, 2008.

GLASBY, T. et al. **EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport**. Concrete 2015 Conference. **Anais...Melbourne**, Australia: 2015

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUIBAL, E.; ROUSSY, J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 1, p. 33–42, 2007.

GUO, J. et al. Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 382, n. 1, p. 61–66, 2012.

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

GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saraca asoca*) leaf powder. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 604–613, 2012.

GUPTA, V. K. et al. Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, n. 1, p. 52–57, 2006.

GUPTA, V. K. et al. Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 783–842, 2009.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998a.

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, n. 4, p. 332–340, 1998b.

HONORATO, A. C. et al. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HOSSEINZADEH, H.; ZOROUI, S.; MAHDAVINIA, G. R. Study on adsorption of cationic dye on novel kappa-carrageenan/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels. **Polymer Bulletin**, 2015.

IRIKURA, K. et al. Electrodegradation of the Acid Green 28 dye using Ti/ β -PbO₂ and Ti-Pt/ β -PbO₂ anodes. **Journal of Environmental Management**, 2016.

JAIN, S. N.; GOGATE, P. R. Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated *Prunus Dulcis* as biosorbent: Batch and column studies. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 226–238, 2018.

K. S. W. SING (UK), C. D. H. E. (UK); R. A. W. H. (FRG); L. M. (NETHERLANDS); R. A. P. (USA); J. R. (FRANCE); T. S. (POLAND). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.

KARA, İ.; YILMAZER, D.; AKAR, S. T. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 54–63, 2017.

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

KOMNITSAS, K. A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. **Procedia Engineering**, v. 21, p. 1023–1032, 2011.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 14, p. 1261–1277, 2007.

KRYSZTAFKIEWICZ, A.; BINKOWSKI, S.; JESIONOWSKI, T. Adsorption of dyes on a silica surface. **Applied Surface Science**, v. 199, n. 1–4, p. 31–39, 2002.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 14–21, 2005.

KYZIOL-KOMOSINSKA, J. et al. Sorption of Acid Green 16 from Aqueous Solution onto Low-moor Peat and Smectite Clay Co-occurring in Lignite of Belchatow Mine Field. **Annual Set The Environment Protection**, v. 17, n. January, p. 165–187, 2015.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Handlingar**, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 1917.

LATINI, A. A. **Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, n. 12, p. 3023–3033, 2003.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.

LI, W. H. et al. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 320–327, 2011.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

LIU, Y. et al. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal

from aqueous solution. **Fuel**, 2016a.

LIU, Z. et al. Feasibility Study of Loess Stabilization with Fly Ash–Based Geopolymer. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 5, p. 4016003, 2016b.

LÓPEZ, F. J. et al. Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 02, n. 07, p. 16–27, 2014.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto carvão/fe₂o₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis., 2007.

MAHMOODI, N. M.; ABDI, J.; BASTANI, D. Direct dyes removal using modified magnetic ferrite nanoparticle. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2014.

MAHMOUD, M. E. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 156–167, 2016.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods : A general review. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 87, p. 105–145, 2009.

MARTINS, A. DE O. et al. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, 2006.

MARTINS, W. A. et al. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96, 2015.

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

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. CRC Press, 1996.

MELLO, I. S. et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção-Uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, v. 9, n. 1, p. 141–152, 2011.

MELVIN NG, H. K.; LEO, C. P.; ABDULLAH, A. Z. Selective removal of dyes by molecular imprinted TiO₂ nanoparticles in polysulfone ultrafiltration membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

MÉSZÁROS, E. et al. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 1. Implications of thermogravimetry-mass spectrometry measurements. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 18, p. 5943–5953, 2007.

MO, J. H. et al. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 429–434, 2008.

MOHAMAD, M.; PRASAD, B. Chemical Design of Smart Chitosan / Polypyrrole / Magnetite Nanocomposite toward Efficient Water Treatment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2014.

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

MOREIRA, S. DE A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Universidade Federal do Ceará, 2008.

MUTHUKUMARAN, C.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nanoadsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 354–362, 2016.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Third Edit ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H₂O₂ Como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012.

NAGENDRAPPA, G. Sir William Henry Perkin: The man and his “Mauve”. **Resonance**, v. 15, n. 9, p. 779–793, 2010.

NIGAM, P. et al. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, 2000.

NITA, C. **Utilização de Pozolanas em Compósitos de Cimento Reforçados com Fibra de Celulose e PVA**. Escola Politécnica de São Paulo, 2006.

NOROOZI, B. et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 167–174, 2007.

NOVAIS, R. M. et al. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, 2016.

NOVAIS, R. M. et al. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 783–794, 2018.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. E utilização para clarificação de soluções**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

OLIVEIRA, H. P. M. DE et al. Transferência de energia entre corantes catiônicos em sistemas homogêneos. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 564–569, 2005.

OLIVEIRA, L. H. et al. Estudo da adsorção do corante Rodamina B em argila natural. **Anais do X Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA**, 2014.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. Cement and concrete research. **Cement and Concrete Research**, v. 29(8):, p. 1323- 1329., 1999.

PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K. A. Magnetic nanoparticle (F_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 160–168, 2011.

PARIMALAM, R.; RAJ, V.; SIVAKUMAR, P. Removal of acid green 25 from aqueous solution by adsorption. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 1683–1698, 2012.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **Holos**, v. 5, p. 98, 2014.

PHAIR, J. W. **Compositional effects and microstructure of fly ash-based geopolymers**. University of Melbourne, Victoria, Australia., 2001.

PIATKOWSKI, W. et al. Study of the competitive isotherm model and the mass transfer kinetics for a BET binary system. **Journal of Chromatography A**, v. 1003, n. 1–2, p. 73–89, 2003.

PICCIN, J. S. et al. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30–38, 2012.

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

PINHEIRO, M. H. T. et al. Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 272–278, 2013.

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

PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasioidiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027–1035, 2017.

PŁONKA, I. et al. Investigation of the Efficiency of the UV/H₂O₂ Process on the Removal of dye Acid Green 16 from Aqueous Solutions: Process Optimization and Toxicity Assessment. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 25, n. 0, p. 103–107, 2017.

POULOPOULOS, S. G.; INGLEZAKIS, V. J. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. Elsevier, 2006.

QUEIROZ, M. T. A. et al. Produção Mais Limpa : Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis. **VIII Simpósio de Excelencia em Gestão e Tecnologia**, v. 60, n. Vc, p. 11, 2011.

RAFATULLAH, M. et al. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review** *Journal of Hazardous Materials*, 2010.

RATTANASAK, U.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 12, p. 1073–1078, 2009.

RIEGER, P. G. et al. Xenobiotics in the environment: Present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. **Journal of Biotechnology**, v. 94, n. 1, p. 101–123, 2002.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile efl,uent a critical review on current methods and proposed option 25.pdf. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247–255, 2001.

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

ROMAO, C. C. et al. Tratamento de efluentes da indústria de cortume. **III Fórum de Estudos Contábeis**, p. 9, 2003.

RUIZ, E. J. et al. Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 495–501, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. **Adsorption and Diffusion**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-43, 2006.

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

SAKTHIVEL, S. et al. TiO₂ catalysed photodegradation of leather dye, Acid Green 16. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 59, n. 7, p. 556–562, 2000.

SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 1–8, 2009.

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

- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118, n. 5, p. 256–269, 2002.
- SANTOS, R. M. M. DOS et al. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 132–139, 2017.
- SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, 2007.
- SARMA, G. K.; SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. **Journal of Environmental Management**, v. 171, p. 1–10, 2016.
- SENTURK, H. B. et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 353–362, 2009.
- SOARES, I. C. DA C. **Estudo da influência de diferentes grupos funcionais em corantes têxteis na aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (POAs) para descoloração e remediação dos seus efluentes**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal., 2016.
- SOLTANI, R. D. C. et al. Optimization of lead (II) biosorption in an aqueous solution using chemically modified aerobic digested sludge. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 129–135, 2011.
- SONG, K. et al. Cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for effective removal of dyes from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 254–262, 2017.
- SOUSA NETO, V. O. et al. Use of Coconut Bagasse As Alternative Adsorbent for Separation of Copper (II) Ions From Aqueous. **Bioresources**, v. 6, n. 3, p. 3376–3395, 2011.
- SUBRAMANIAM, R.; KUMAR PONNUSAMY, S. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 64–70, 2015.
- SUZUKI, M. **Fundamentals of adsorption**. 80. ed. Amsterdam: [s.n.].
- TAKENAKA, E. M. M.; CRUZ, M. F. DA; CRUZ, É. M. K. Tratamento De Água E Esgoto: Estudo De Caso Em Um Município Do Interior Paulista. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 3, n. 17, p. 162–175, 2015.
- TAO, X. et al. Simultaneous removal of acid green 25 and mercury ions from aqueous solutions using glutamine modified chitosan magnetic composite microspheres. **Environmental Pollution**, v. 209, p. 21–29, 2016.
- TAVARES, C. R. G. et al. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. , Rio de Janeiro–RJ, p. 24–31, 2003. **Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção–EBA**, p. 24–31, 2003.

THOMMES, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. **Chemie Ingenieur Technik**, n. 7, 2010.

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

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations** No Title. 3. ed. Malaysia: McGraw-Hill Book Company, 1980.

VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. **Chemosphere**, v. 44, n. 5, p. 1169–1176, 2001.

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

WALLAH, S. E.; RANGAN, B. V. **Low-Calcium Fly Ash Based geopolymer concrete: long-term properties**. 2006.

WAN, Q. et al. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 115–122, 2017.

WDOWIN, M. et al. **The conversion technology of fly ash into zeolites** *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: The state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, n. C, p. 455–492, 1986.

WROŃSKA-NOFER, T. et al. Genotoxicity of industrial dyes under the inductive effect of ethanol on monooxygenase system in mice. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, 1997a.

WROŃSKA-NOFER, T. et al. Genotoxicity of industrial dyes under the inductive effect of ethanol on monooxygenase system in mice. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 392, n. 3, p. 229–235, 1997b.

XUE, C. et al. Acid blue 9 desalting using electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 28–36, 2015.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172–84, 2014.

YANG, X. et al. Increasing manganese peroxidase production and biodecolorization of triphenylmethane dyes by novel fungal consortium. **Bioresource Technology**, 2011.

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

YU, W. et al. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite. **Materials Letters**, v.

60, n. 24, p. 2998–3001, 2006.

ZHOU, K. et al. The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 281–289, 2014.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739–762, 2015.

ZILLE, A. **Laccase Reactions for Textile Applications**. [s.l.] Universidade do Minho, Portugal, 2005.