

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

Natiela Caponi

**UTILIZAÇÃO DE CAULIM COMO UM POTENCIAL ADSORVENTE
DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Santa Maria, RS
2017

Natiela Caponi

**UTILIZAÇÃO DE CAULIM COMO UM POTENCIAL ADSORVENTE
DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Coorientador: Profa. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo

Santa Maria, RS

2017

Natiela Caponi

**UTILIZAÇÃO DE CAULIM COMO UM POTENCIAL ADSORVENTE DE
BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Aprovado em 24 de março de 2017:

Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

(Presidente/Orientador)

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)

Rodrigo Fernando dos Santos Salazar, Dr. (UNICRUZ)

Santa Maria, RS

2017

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria e seus professores, pela cooperação técnica e científica concedendo condições necessárias para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Edson L. Foletto pela sua valorosa orientação, confiança, dedicação e principalmente a amizade, que além do aprofundamento em minha formação acadêmica, fez-me aflorcer o gosto pela pesquisa.

A Prof^a. Gabriela Collazzo pela sua valorosa contribuição em minha co-orientação e apoio, auxiliando nos resultados e dúvidas.

Ao colega Eric Severo pelo apoio em diversos experimentos, conselhos e dúvidas.

As minhas amigas que me acompanharam durante este período Thielly R. T. e Gislaine K., demonstrando o seu grande companheirismo e amizade.

A todos os demais amigos do Curso de Pós-Graduação, pelo tempo de convivência, fornecendo grande força e amizade na realização deste trabalho.

Ao meu namorado Márcio P. T. por sempre estar ao meu lado compartilhando todos os momentos de aflição, dificuldades, cansaço e também muitas realizações; e por toda paciência e amor.

A minha família, Pai Aldori C., Mãe Maria S. U. C., Irmão Vinicius C. e Cunhada Cristina C. L., por todo o suporte financeiro e emocional; por não deixarem que eu desistisse, me apoiando e me fortalecendo com muito amor e carinho.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram à sua maneira na realização e conclusão deste trabalho.

*“As nuvens mudam sempre de posição,
mas são sempre nuvens no céu. Assim
devemos ser todo dia, mutantes, porém
leais com o que pensamos e sonhamos;
lembre-se, tudo se desmancha no ar,
menos os pensamentos”.*

(Paulo Beleki)

RESUMO

UTILIZAÇÃO DE CAULIM COMO UM POTENCIAL ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

AUTORA: Natiela Caponi

ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

COORIENTADOR: Gabriela Carvalho Collazzo

As indústrias de corantes têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas, particularmente em relação à remoção de corantes de seus efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa, contribuindo para a contaminação do meio ambiente se descartados de forma inadequada. Devido a estas implicações ambientais, técnica de adsorção é amplamente utilizada para remoção de diversos tipos de contaminantes, por ser uma alternativa potencialmente versátil e de baixo custo. Objetivou-se neste trabalho analisar a eficiência do caulim natural como adsorvente na remoção de corantes orgânicos em meio aquoso. Neste estudo, foram utilizadas soluções dos corantes Verdes Malaquita e Violeta Cristal como sistema modelo de contaminante. O caulim foi caracterizado por diversas técnicas, as quais foram demonstradas suas propriedades físico-químicas. A capacidade máxima de adsorção do corante Verde Malaquita foi de 128 mg g^{-1} , demonstrando uma eficiente capacidade de remoção usando o caulim natural. Para o Violeta Cristal, utilizou-se um planejamento experimental para obter as condições ótimas de adsorção, resultando numa satisfatória capacidade de adsorção de $48,8 \text{ mg g}^{-1}$. Portanto, o caulim demonstrou ser um potencial adsorvente para a remoção de ambos os corantes em soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção, Caulim, Caracterização, Corantes.

ABSTRACT

USE OF KAOLIN AS A POTENTIAL LOW-COST ADSORSORBENT FOR REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANT FROM AQUEOUS SOLUTION

AUTORA: Natiela Caponi

ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

COORIENTADOR: Gabriela Carvalho Collazzo

Dye industries have great difficulty in effectively treating of wastewater generated, particularly in relation to dyes removal of the effluents, that even in small quantities, gives intense color, contributing to contamination of the environment if inappropriately disposed. Due to these environmental implications, adsorption technique is widely used to remove many types of effluent, because is a potentially versatile and inexpensive alternative. The aim of this work is to analyze the efficiency of natural kaolin as an adsorbent in the removal of organic dyes in aqueous solution. In this study, aqueous solutions of Malachite Green and Crystal Violet dyes were used a contaminant models. Kaolin was characterized by various techniques, which were demonstrated their physicochemical properties. The maximum adsorption capacity of Malachite Green dye was 128 mg g^{-1} , demonstrating the efficient removal capacity using natural kaolin. For crystal violet, an experimental design was used for the obtaining the optimal conditions of adsorption process, resulting in a satisfactory adsorption capacity of 48.8 mg g^{-1} . Therefore, natural kaolin proved to be an adsorbent potential for removing the both dyes in aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Kaolin, Characterization, Dyes.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

- Figura 1.** Os quatro passos da adsorção. Adaptado de Weber e Smith, 1987; Baup, 2000..... 20
- Figura 2.** Estrutura do corante Violeta Cristal..... 27
- Figura 3.** Fórmula estrutural do corante verde malaquita..... 28

CAPÍTULO 3

3.1. ARTIGO 1

- Figure 1.** Chemical structure of MG dye. 35
- Figure 2.** XRD pattern of raw kaolin. 39
- Figure 3.** FTIR spectrum of raw kaolin. 40
- Figure 4.** DTA and TGA curves of natural kaolin..... 41
- Figure 5.** Particle size distribution curve of kaolin..... 41
- Figure 6.** SEM image of raw kaolin. 42
- Figure 7.** N₂ adsorption/desorption isotherms of kaolin and the corresponding pore size distribution (inset). 42
- Figure 8.** Kinetic curves for the adsorption of MG onto natural kaolin. Experimental conditions: pH = 6.3; T = 25 °C; Adsorbent mass = 0.1 g; V_{solution} = 100 mL..... 43
- Figure 9.** Isotherm curve for the adsorption of MG onto natural kaolin. Experimental conditions: pH = 6.3; T = 25 °C. 45

3.2. ARTIGO 2

- Figure 1.** Tridimensional chemical structure of CV dye. 56
- Figure 2.** Effect of pH on the adsorption of CV dye onto kaolin sample. Experimental conditions initial dye concentration = 100 mg L⁻¹; T = 25 °C; Adsorbent mass = 0.75 g L⁻¹; V_{solution} = 100 mL; Agitation rate = 115 rpm. 57
- Figure 3.** Pareto chart for the dye removal efficiency as a function of the independent variables. 59
- Figure 4.** Predicted versus observed values for the CV removal efficiency..... 61
- Figure 5.** Response surfaces, which represent the CV removal efficiency as a function of agitation rate, initial dye concentration and adsorbent dosage..... 62
- Figure 6.** Equilibrium isotherm for the CV adsorption onto kaolin. 63

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

3.1. ARTIGO 1

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of MG onto natural kaolin..... 44

Table 2. Equilibrium parameters for the adsorption of MG onto natural kaolin. 46

Table 3. Comparison of natural kaolin with other low-cost adsorbents for the adsorption of MG dye. 47

3.2. ARTIGO 2

Table 1. Coded and real (in parentheses) variables and results for the 2^3 factorial experimental design..... 58

Table 2. Standard errors and p values for the model coefficients..... 59

Table 3. Analysis of variance..... 60

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	10
1. INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos Específicos	11
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	11
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. CORANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA	12
2.2. TRATAMENTOS EMPREGADOS EM EFLUENTES COLORIDOS	13
2.3. ADSORÇÃO	15
2.3.1. Equilíbrio	16
2.3.2 Isotermas de adsorção	17
2.3.3. Modelos cinéticos	20
2.4 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO DO CORANTE	22
2.4.1 Efeito do pH em solução	22
2.4.2. Efeito da concentração inicial de corante	23
2.4.3. Efeito da temperatura	23
2.4.4. Efeito da quantidade de adsorvente	24
2.5. ARGILA	24
2.6. CAULIM.....	25
2.7. CORANTES	25
2.7.1 Violeta Cristal	26
2.7.2 Verde Malaquita	27
3. RESULTADOS	33
3.1. ARTIGO 1	34
3.2. ARTIGO 2	54
CAPÍTULO 4	
4. CONCLUSÕES GERAIS	67

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornando mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com isto, os problemas devido à ação antrópica têm causado grandes catástrofes, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água.

Em diferentes indústrias como têxteis, de plásticos, borrachas, couro, cosméticos, papel e alimentícias, os corantes artificiais são constantemente utilizados para intensificar ou restaurar a cor de seus produtos. Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela de corantes é descartada nos efluentes. Estes efluentes, por apresentarem quantidades de materiais tóxicos e recalcitrantes, tornam o tratamento mais difícil, contaminando o meio ambiente, e principalmente o meio aquático, pois reduzem a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética.

Já existem vários processos físico-químicos e biológicos que são aplicados para a remoção dos corantes e pigmentos de resíduos industriais, os quais visam à remoção dos contaminantes, e posterior descarga do efluente ao ambiente. Dentre estes processos, o mais conhecido é a adsorção, que comprovadamente tem uma boa eficiência. Dentre vários materiais usados como adsorventes, busca-se por materiais alternativos e de baixo custo para tal fim. O caulim proveniente da região central do Estado do Rio Grande do Sul, considerado uma matéria-prima de baixo custo, apesar de ter sido usado como adsorvente para vários tipos de corantes, ainda não foi usado para a remoção dos corantes Violeta Cristal e Verde Malaquita, o qual é objetivo do presente estudo.

Dessa forma, este trabalho visou utilizar argila caulim para a remoção de dois diferentes corantes orgânicos em meio aquoso, sendo eles o Violeta Cristal e o Verde Malaquita. Foram feitos diversos experimentos visando encontrar as condições ótimas de remoção dos mesmos pelo processo de adsorção.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo geral analisar a eficiência do caulim natural na remoção dos corantes orgânicos em meio aquoso.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atender ao objetivo geral, faz-se necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

1. Caracterização do caulim como adsorvente via diversas técnicas de caracterização;
2. Estudar a cinética e as isotermas de adsorção;
3. Estudar o processo de adsorção de dois corantes – Verde Malaquita e Violeta Cristal;
4. Realizar o planejamento experimental para a adsorção do corante Violeta Cristal

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação apresenta-se dividida em quatro capítulos.

- 1º. Descreve a relevância do assunto tratado na dissertação, os objetivos gerais e específicos, e ainda, a estrutura em que se apresenta.
- 2º. Está apresentada a revisão bibliográfica onde está descrito a teoria e o mecanismo da adsorção, as isotermas e a cinética de adsorção, o adsorvente e o adsorbato, e também fatores que interferem na adsorção.
- 3º. Apresenta os resultados abordados neste trabalho no formato de dois artigos.
- 4º. Expõe as conclusões gerais obtidas nessa pesquisa.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão vistos assuntos como a teoria e as demais características da adsorção, além do material estudado, a argila, visando a remoção de corantes industriais. Conceitos estes necessários para o embasamento teórico das atividades que foram desenvolvidas no mesmo.

2.1. CORANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. Corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos na literatura, que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra. (PITTER, 1990)

Deve-se caracterizar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nas quais eles são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis. (GRAG et. al. 2004)

Os corantes têxteis são classificados nas categorias (MACHADO, 2007; ZILLE, 2005):

a) Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

b) Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas.

c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas, viscose e polinósica.

d) Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida.

e) Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

f) Corantes de cuba: 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. Esses corantes tem afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.

g) Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.

h) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas).

i) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas (GRAG et. al. 2004).

Embora os corantes estejam presentes em pequena quantidade nos efluentes, estes compostos são muito importantes por diversas razões. Em geral, os corantes não são facilmente removíveis através dos processos tradicionais de tratamento de efluentes, possuem efeitos mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos (GONG, et. al. 2008).

2.2. TRATAMENTOS EMPREGADOS EM EFLUENTES COLORIDOS

Efluentes industriais contém variedade de poluentes orgânicos, como corantes, pesticidas, compostos aromáticos (fenol) e detergentes. Isto ocorre, principalmente, devido ao uso extensivo de produtos químicos orgânicos em muitas indústrias, tais como processamento de alimentos, cosméticos, papel, têxteis e fertilizantes. Um grande número dessas substâncias orgânicas são altamente tóxicas e causam sérios problemas à vida aquática, animais e seres

humanos. O fato de muitas dessas substâncias orgânicas serem carcinogênicas e mutagênicas e severamente afetar a vida humana não pode ser negligenciada.

A quantidade mundial de efluentes gerados atualmente em indústrias têxteis, de couro e de papel e celulose é, cerca de, 800 toneladas/dia de corantes, na forma de matéria dissolvida ou suspensa. Os processos de tratamento de efluentes ainda não são eficazes para a descontaminação total, sendo que apenas metade dos contaminantes é removida. A maioria dos corantes reativos é resistente às metodologias convencionais, como o biológico ou químico, devido ao grande número de anéis aromáticos presentes em suas moléculas (ARAUJO, 2008). A indústria têxtil tem impactado o meio ambiente, em termos de descarga de poluentes e consumo de água e energia, que vem sendo reorganizado ao longo do tempo (OLLER et al., 2011).

No Brasil as indústrias buscam a adequação a legislação em vigor atualmente. A resolução número 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, completa e altera a resolução número 357, os efluentes de qualquer fonte poluidora deverão ser lançados diretamente em corpos receptores. As indústrias devem seguir as seguintes exigências onde os teores dos contaminantes nos efluentes devem estar nos seguintes teores:

- pH entre 5 e 9;
- temperatura inferior a 40°C;
- materiais sedimentáveis até 1 mL/L em testes de 1 hora em tanques de sedimentação Imhoff;
- a vazão máxima de lançamentos deve ser de 1,5 a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;
- óleos minerais até 20 mg/L, óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L;
- ausência de materiais flutuantes; redução de 60% de Demanda Bioquímica de Oxigênio;
- a quantidade de ferro dissolvida permitida é de 15 mg/L e de nitrogênio é de 20 mg/L de solução.

As principais tecnologias empregadas no tratamento de efluentes têxteis são os tratamentos biológicos, coagulação, floculação, tecnologias envolvendo membranas e adsorção. Os processos biológicos envolvidos podem ser aeróbios, que removem corantes solúveis, e geralmente mineralizam o corante, ou anaeróbios, que promovem a descoloração por mecanismos de redução e a geração de metano. Ambos os processos são capazes de remover

altos teores de DQO, porém não conseguem remover os corantes reativos, assim como os processos de coagulação e floculação (ARAUJO, 2008).

Os processos envolvendo membranas são muito eficientes na remoção de cor, podem ser reutilizadas, são eficientes para todos os tipos de corantes, porém necessitam de um alto custo de investimento. As membranas podem ser do tipo de osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração, de diálise ou de ionização. Tem-se também o processo oxidativo avançado (POAs) que é uma tecnologia emergente, mas apresenta um elevado custo na sua operação. Além desses, outro processo bastante utilizado é o de adsorção, e nesse podem ser utilizados carvão ativado, sílica, carvão simples ou ainda, polímeros sintéticos, podendo ter um baixo custo além de apresentar uma grande versatilidade e eficiência (ARAUJO, 2008). Entretanto, o uso de materiais como argilas, os quais são abundantes na natureza, podem tornar o processo de adsorção ainda mais atrativo devido ao seu baixo custo.

2.3. ADSORÇÃO

A adsorção envolve o acúmulo na interfase, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo ocorre em uma interface entre duas fases, formada por um dos sistemas: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, ou líquido-sólido (WEBER, 1972).

Em sistemas líquido/sólido, a adsorção é o processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. A substância adsorvida é denominada adsorvato e o material suporte, que adsorve, é o adsorvente ou substrato. No processo de adsorção as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente. (YADLA et al. 2012)

A absorção é um processo em que moléculas ou átomos de uma fase interpenetram uniformemente na outra fase para formar uma “solução” com a segunda fase. O termo sorção inclui tanto adsorção quanto a absorção, sendo uma expressão geral para um processo em que um componente se move de uma fase, para ser acumulado na outra, particularmente, no caso da segunda fase ser um sólido (NGUYEN e JUANG, 2013).

As moléculas adsorvidas por uma superfície vazia são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Segundo Coulson e Richardson (1982), essas forças podem ser:

- Físicas (fisissorção): conhecidas por forças de Van der Waals. Essas forças são relativamente fracas, sendo que a adsorção física é geralmente mais fácil de reverter do que a quimissorção. A adsorção física pode comparar-se à condensação; o calor liberado, quando ela ocorre, é pouco maior que o calor latente de condensação (10000-20000 cal/mol). Na adsorção

física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível.

- Químicas (quimissorção): conduzem a ligações eletrostáticas ou que envolvem o compartilhamento de elétrons. O calor da quimissorção é mais comparável ao de uma reação química, cerca de 40000 cal/mol, e a velocidade de quimissorção aumenta rapidamente com a temperatura. Em quimissorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas por quimissorção. A quimissorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção.

A capacidade de adsorção de um composto é incrementada com:

- a) Aumento do peso molecular;
- b) Alto número de grupos funcionais, tais como compostos com duplas ligações ou compostos halogênicos;
- c) Aumento da polaridade da molécula.

2.3.1. Equilíbrio

A tecnologia de adsorção exige um certo conhecimento tanto dos processos de equilíbrio como dos cinéticos. O tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é o primeiro passo para a investigação do comportamento deste, e pode ser verificado através do estudo da cinética da adsorção. O comportamento do sistema em equilíbrio pode ser investigado através das isotermas de adsorção.

Existem diversos modelos para isotermas, sendo o modelo de adsorção em monocamada de Langmuir um dos mais utilizados na descrição do equilíbrio nos sistemas corantes-adsorventes porosos. Outro modelo também muito utilizado na descrição das isotermas de adsorção é o modelo de Freundlich.

2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação em planta. As isotermas de adsorção descrevem como os poluentes interagem com o material adsorvente e, portanto, são críticos para aperfeiçoar o uso de adsorventes. Além disso, através do estudo das isotermas de equilíbrio, é possível determinar a quantidade máxima de poluente que um determinado adsorvente pode remover em uma condição específica. A fim de melhorar o projeto de um sistema de adsorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, RedlichPeterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (CRINI e BADOT, 2008).

2.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Esse modelo foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 1 (ZHANG et al., 2010).

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

onde q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), k_l é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), e q_e e C_e são a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente.

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) de acordo com Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1+k_l C_e} \quad (2)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indicam que o processo é favorável e, R_L tendendo a 0 indica que o processo é irreversível (ANNADURAI et al., 2008).

2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 3) (Zhang et al., 2010).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde k_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

2.3.2.3 Isoterma de Redlich-Peterson

Incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica (Equação 4). Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal (CHEUNG et al., 2009).

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (4)$$

onde k_R e a_R são as constantes de Redlich-Peterson, (L mg^{-1}) e $(\text{L mg}^{-1})^\beta$, respectivamente) e β é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

2.3.2.4 Isoterma de Temkin

Este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com o aumento em cobertura da superfície do adsorvente, e a adsorção é caracterizada por uma

distribuição de energia uniforme, até um valor máximo (LIANG et al., 2010). A curva do modelo de Temkin pode ser descrita como a Equação 5.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (5)$$

onde k_T é a constante de equilíbrio ($L \text{ mg}^{-1}$) correspondente a máxima energia de ligação, b é relativo ao calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

2.3.2.5 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Considera que o tamanho da molécula de adsorbato é comparável ao tamanho dos microporos do adsorvente, e que a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação de adsorbato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura, usando o potencial de adsorção (ε) (Equação 6) (LIANG et al., 2010).

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (6)$$

O modelo de Dubinin-Radushkevich assume uma distribuição Gaussiana para a curva e pode ser descrito de acordo com a Equação 7.

$$q_e = q_S \exp(-B\varepsilon^2) \quad (7)$$

onde q_S é a constante de Dubinin-Radushkevich (mg g^{-1}) e B é relativo à energia livre de adsorção E (kJ mol^{-1}) por molécula de adsorbato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido, que pode ser determinado pela Equação 8 (LIANG et al., 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (8)$$

2.3.3. Modelos cinéticos

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas, (Figura 1): Transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente; Transporte por difusão através da camada limite corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa); Transporte através dos poros envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna); Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

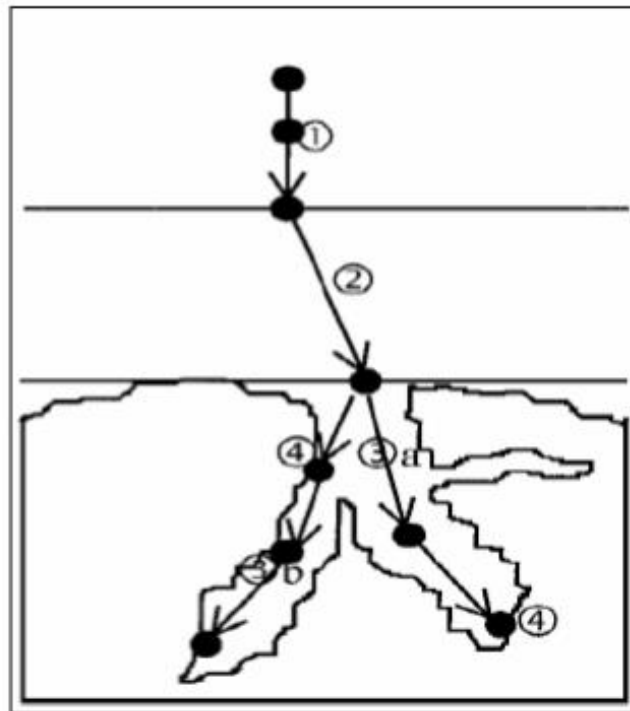


Figura 1: Os quatro passos da adsorção. Adaptado de WEBER e SMITH, 1987; BAUP, 2000.

A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar os dados do processo de

adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos modelo de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem.

A partir de uma perspectiva para interpretar os dados experimentais, a previsão da etapa limitante é fator importante a ser considerado no processo de adsorção (SARKAR et al., 2003). Embora estudos de cinética e equilíbrio ajudem a identificar o processo de adsorção, é necessário prever os mecanismos de adsorção.

Geralmente, usa-se modelos cinéticos diferenciais, como pseudo-primeira e segunda ordem para prever o mecanismo que envolve o processo de adsorção, embora diversos modelos cinéticos possam ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é normalmente caracterizada por uma transferência de massa externa (difusão na camada limite) ou difusão intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por três etapas consecutivas, que são as seguintes (CHOONG et al., 2006): transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente.

A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem:

- Pseudo-primeira ordem:

Atualmente, o modelo de pseudo-primeira ordem, equação (11), tem sido amplamente utilizado para sistemas de adsorção, pois permite a representação dos dados experimentais para grande parte dos sistemas adsorvente/adsorbato (VALDIVELAN e KUMAR, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (11)$$

onde, k_1 é a constante que representava a capacidade de adsorção (min^{-1}), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) variando com o tempo t e q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g). Resolvendo a equação (11) por variáveis separáveis com os limites $0 < t < \infty$ e $0 < q < q_e$, temos a equação (12):

$$q = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (12)$$

- Pseudo-segunda ordem:

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, equação (13), embora este modelo não tenha um significado físico, se ajusta a vários sistemas. A equação que descreve o modelo segue (VALDIVELAN e KUMAR, 2005; GÓMES et al., 2007).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (13)$$

onde, k_2 representa a constante da velocidade de adsorção (mg/g.min), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) em um tempo t e q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g).

Integrando a equação (13) e aplicando as condições iniciais $t=0$ e $q=0$, $t=t$ e $q_e=q$, tem-se a equação (14):

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (14)$$

A constante k_2 é utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), onde h é expresso em (mg/g.min) em tempo tendendo a zero (FERNANDEZ et al., 1995):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (15)$$

2.4 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO DO CORANTE

Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corantes, tais como a variação do pH, temperatura e concentração inicial do corante. Assim, os efeitos destes parâmetros devem ser levados em conta. A otimização de tais condições pode contribuir muito no desenvolvimento do processo de remoção de corantes em escala industrial. Na seção seguinte, alguns dos fatores que afetam a adsorção de corantes são discutidos.

2.4.1 Efeito do pH em solução

Um dos fatores mais importantes que afetam a capacidade do adsorvente no tratamento de águas residuais é o pH da solução. A eficiência de adsorção é dependente do pH da solução,

uma vez que a variação do pH leva à variação do grau de ionização da molécula e a mudança nas propriedades de superfície de adsorvente (NANDI, 2009). Chowdhury et al. (2011) estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de verde básico 4 corante usando folhas de Ananas moídas e notaram que numa gama de pH de 2 a 10, a taxa de remoção máxima de corante foi em pH 10. Dawood e Sem (2012) estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de vermelho Congo por pinha e notaram que a adsorção máxima foi obtida em pH 3,5. Ibrahim et al. (2010) estudaram a adsorção do corante RB4 sobre palha de cevada e descobriram que o RB4 resulta em remoção completa a pH = 3. Yagub et al. (2012) relataram que a adsorção do corante catiônico azul de metileno usando folhas de pinho bruto foi aumentada com o aumento do pH da solução, atingindo os melhores valores em pH alcalino (acima de 7).

2.4.2. Efeito da concentração inicial de corante

A eficiência de adsorção para a remoção de corante é altamente dependente da concentração inicial do corante. O efeito da concentração inicial de corante depende da relação imediata entre a concentração do corante e os sítios disponíveis na superfície do adsorvente. Em geral, a percentagem de remoção de corante diminui com um aumento da concentração inicial de corante, o que pode ser devido à saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorvente. Por outro lado, o aumento na concentração inicial de corante poderá causar um aumento na capacidade do adsorvente, e isto pode ser devido à elevada força motriz para a transferência de massa, para uma concentração inicial de corante elevada.

Zhang et al. (2012) estudaram a adsorção de alaranjado de metila usando quitosana/alumina como adsorvente, e observaram que quando a concentração do corante aumentou de 20 mg/L para 400 mg/L, a percentagem de remoção de corante diminuiu de 99,53% para 83,55%. Yagub et al. (2012) estudaram o efeito da concentração inicial de corante sobre a adsorção de azul de metileno (MB) por folhas de pinheiro e notaram que quando a concentração do corante inicial aumentou de 10 para 90 mg/L, a percentagem de remoção de corante diminuiu de 96,5 a 40,9%, após 240 minutos.

2.4.3. Efeito da temperatura

Efeito da temperatura é um outro parâmetro significativo no processo físico-químico, porque a temperatura irá alterar a capacidade de adsorção do adsorvente (ARGUN et al. 2008). Se a quantidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, em seguida, a adsorção

é um processo endotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da mobilidade das moléculas de corante e a um aumento do número de locais ativos para a adsorção com o aumento da temperatura. Considerando a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indicar que a adsorção é um processo exotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da temperatura diminuir as forças de adsorção entre as espécies de corantes e os locais ativos na superfície do adsorvente, como resultado de diminuir a quantidade de adsorção (SALLEH et al. 2011).

2.4.4. Efeito da quantidade de adsorvente

Adsorvente de dosagem é um parâmetro importante processo para determinar a capacidade de um adsorvente para uma dada quantidade de adsorvente nas condições de operação. Geralmente, a percentagem de remoção de corante aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente, onde a quantidade de locais de adsorção na superfície do adsorvente vai aumentar por aumento da quantidade de adsorvente. O efeito da dosagem de adsorvente dá uma ideia para a capacidade de uma adsorção de corante a ser adsorvida com a menor quantidade de adsorvente, de modo a reconhecer a capacidade de um corante, de um ponto de vista económico (SALLEH et al. 2011).

2.5. ARGILA

As argilas são geralmente definidas como aqueles minerais que compõem a fração coloidal (<2 mm) de solos, sedimentos, pedras e água e podem ser misturas de finos minerais de argila granuladas e cristais de tamanho de argila de outros minerais, tais como quartzo, carbonato e óxidos metálicos. As argilas sempre contêm íons permutáveis na sua superfície e tem papel importante no ambiente atuando como um limpador natural de contaminantes (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Minerais de argila naturais estão familiarizados, e bem conhecidos pela humanidade porque a argila tem algumas propriedades que são abundantes na natureza, alta sorção e potencial de troca iônica. Materiais de argila são adsorventes eficazes e de baixo custo. Eles são classificados por suas diferenças de estruturas em camadas. Algumas classes de argilas são esmectitas (montmorilonita, saponita), mica (ilita), caulinita, serpentina, talco) vermiculita e sepiolite. (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na utilização de materiais argilosos crus, como caulinita, bentonita e diatomita por sua capacidade de adsorção de íons inorgânicos e moléculas orgânicas. Os minerais de argila mostram uma forte afinidade para ambos os corantes catiônicos e aniônicos, e a capacidade de argilas para a captação de corantes tem sido demonstrada por diversos pesquisadores.

2.6. CAULIM

O caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila, de coloração branca, composta principalmente do mineral caulinita. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O (GRIM, 2005).

O caulim possui vários usos em papel, cerâmicas, borracha, plásticos, tinta, catalisadores, fibra de vidro, etc. Produtos de valor agregado do caulim incluem caulim para pigmento, cerâmicas de alta qualidade, zeólitas de baixa sílica e catalisadores de craqueamento.

Duas das propriedades mais importantes que ele deve ter são alvura e opacidade elevadas, pois tais propriedades estão intimamente relacionadas às características físico-químicas, estruturais e de textura do caulim.

As capacidades de adsorção da argila estão relacionadas com a carga negativa sobre a estrutura de silicatos minerais de grão fino. Esta carga negativa pode ser neutralizada através da adsorção de cátions carregados positivamente, tais como os corantes. Além disso, as argilas possuem grande área superficial, o que contribui para a capacidade de adsorção elevada.

Existem muitos tipos de argilas, mas as argilas caulinitas são caracterizadas por ter maior capacidade de adsorção em comparação a outras. Além disso, a argila pode ser modificada para aumentar a eficiência na remoção de poluentes (LIU et al. 2011).

2.7. CORANTES

Corantes são substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes, que podem ser naturais, artificiais ou sintéticos e têm a propriedade de alterar a cor de diversos materiais considerados substratos por adsorção seletiva da luz.

O início da utilização dos corantes sintéticos se deu por volta de 1856 e, hoje, são muitos utilizados nas indústrias em geral. Eles têm estruturas químicas praticamente iguais às dos corantes naturais, mas sua síntese é realizada em laboratório. Hoje em dia, muitos corantes e

pigmentos de utilização comerciais são substâncias sintéticas devido as suas vantagens na coloração. Essas vantagens estão relacionadas à resistência à descoloração e à exposição à luz e à água e muitos produtos químicos (ZILLE, 2005)

Os corantes podem ser encontrados no mercado na forma de pó, pasta ou líquido e têm um amplo grupo de substratos, que podem ser borrachas, cosméticos, papéis, plásticos, couros e têxteis, entre outros.

Os corantes mais utilizados em curtumes são os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos. (MACHADO, 2007)

2.7.1 Violeta Cristal

O violeta cristal é um corante catiônico sintético e que transmite cor violeta em soluções aquosas (MITTAL et al., 2010). É também conhecido como Violeta 3 e pertence ao grupo de trifenilmetano. É amplamente utilizado na indústria têxtil para tingir algodão, lã, seda, nylon, e na produção de tintas de impressão, bem como corante biológico, em indústria farmacêutica e medicina veterinária (CHEN et al. 2007)

Esse corante apresenta um índice de toxicidade elevada e pode ser absorvido através da pele causando irritação. Em casos graves, pode levar a insuficiência renal, irritação ocular grave levando à cegueira permanente e câncer. (CHERIAA e BAKHROUF, 2009). O corante deve ser usado com responsabilidade. Infelizmente, o uso excessivo do Violeta Cristal, na realidade, resulta na descarga ilegal de efluentes poluídos causando graves problemas ambientais. (CHERIAA e BAKHROUF, 2009). A estrutura do violeta cristal está apresentada na Figura 2.

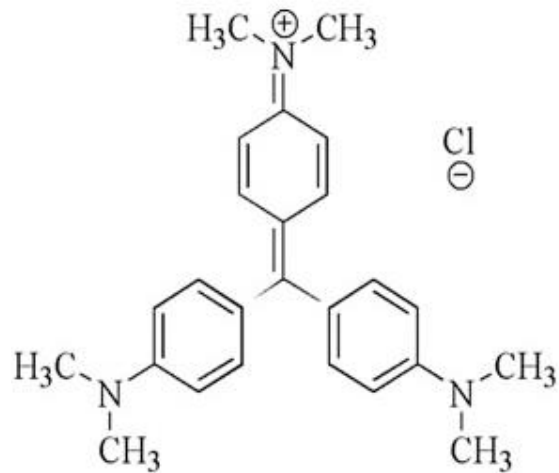


Figura 2: Estrutura do corante Violeta Cristal

2.7.2 Verde Malaquita

O corante verde malaquita é um trifenilmetano (DING et al. 2012). Representa a categoria dos corantes básicos, ou seja, catiônicos, que tem alta solubilidade em solução aquosa, em que apresenta uma coloração verde azulada. É também solúvel em álcoois metílicos, etílicos e amílicos (MALIK; RAMTEKE; WATE, 2007). Sua coloração pode variar, sendo amarelo em pH inferior a 2, verde em pH 2, verde azulado em pH com valor aproximadamente 11,6 e incolor em pH 14 (PERUZZO, 2003)

O corante verde malaquita sintético é bastante utilizado nas indústrias têxteis, no tingimento de tecidos, tais como, seda, lã, couro e algodão. É também utilizado para tingir papéis e tem aplicação na área veterinária, como fungicida e bactericida para a piscicultura (COSTA, 2009). Possui toxicidade, podendo causar problemas, tais como irritação e tumores gastrintestinais, e irritações na pele e, caso os efluentes contendo alta concentração desta substância não sejam tratados corretamente, eles podem causar danos, afetando os meios aquáticos (CHOWDHURY e SAHA, 2010). A estrutura do verde malaquita está apresentada na Figura 3.

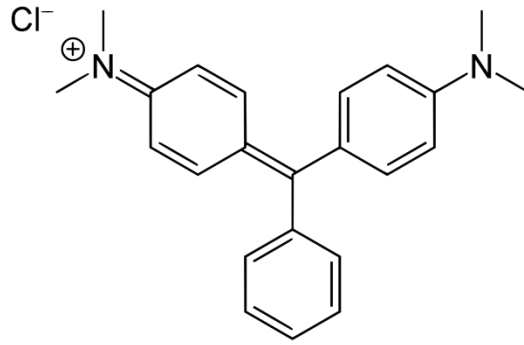


Figura 3: Fórmula estrutural do corante verde malaquita.

REFERÊNCIAS

- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. 286: 36-42: 2008
- ARAÚJO, V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (FeO) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. 2008.
- ARGUN M. E., *et al.* Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal. **Bioresour Technol**, 99 (18) (2008), pp. 8691–8698
- BABEL, S. KURNIAWAN T.A., **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**. *J Hazard Mater*, 97 (1) (2003), pp. 219–243
- BAUP, S.; JAFFRE C.; WOLBERT, D. and LANPLANCHE, A. – **Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon**: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments – *Adsorption* 6,219-228, 2000.
- CHEN *et al.*, 2007. C. C. CHEN, H. J. LIAO, C. Y. CHENG, C. Y. YEN, Y. C. CHUNG. Biodegradação de violeta de cristal por *Pseudomonas putida*. **Biotechnol. Lett.**, 29 (2007), pp. 391-396
- CHERIAA, J. BAKHROUF A. Trifenilmetanos, Malaquita corantes violeta verde e cristal descoloração por *paucimobilis sphingomonas*. **Ann. Microbiol.**, 59 (2009), pp. 57-61
- CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**. 100: 1143–1148: 2009.
- CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 164, n. 1, p. 168-177, 2010.
- CHOWDHURY, S. CHAKRABORTY, S. SAHA P., Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. **Colloids Surf B Biointerfaces**, 84 (2) (2011), pp. 520–527
- CHOONG, S.Y.T; WONG, T.N.; CHUAH, T.G.; IDRIS, A. Filme-pore-concentrationdependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and interface Science**, V. 301, p. 436-440, 2006.
- COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânio na fotodegradação de corantes**. 2009. 100 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**, tradução de C. Ramalho Carlos, 3 ed., vol 3, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p 573-601, 1982.

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

DAWOOD, S. Sem T.K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Res**, 46 (6) (2012), pp. 1933–1946

DING, F. et al. Potential toxicity and affinity of triphenylmethane dye malachite green to lysozyme. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 78, p. 41-49, Apr. 2012.

FERNANDEZ, N. A.; CHANCIN, E.; GUTIERREZ, E.; ALASTRE, N.; LLAMOZA, B.; FORSTER, C.F. Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae. **Bioresource Technology**, v. 54, p. 111-115, 1995.

GÓMEZ, V.; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M.P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151-1158, 2007

GONG, R. LIU, X. FENG, M. LIANG, J. CAI, W. LI N. Comparative study of methylene blue sorbed on crude and monosodium glutamate functionalized sawdust. **J. Health Sci.**, 54 (2008), pp. 623–628

GRAG, V. K. KUMAR, R. GUPTA R., Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agroindustries waste: a case study of *Phosopis cineraria*. **Dyes Pigments**, 62 (2004), pp. 1–10 (5)

GRIM, R.E. Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New, 596 pp., 1968. In: Falcão, Gabriela F.; Paiva, P. R. P. Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. **XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, Rio de Janeiro, 13 a 14 de jul., 2005.

GUPTA, K.; JABRIAL, F. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydr. Polym.**, v. 66, p. 43-54, 2006.

IBRAHIM S. *et al.* Adsorption of anionic dyes in aqueous solution using chemically modified barley straw. **Water Sci Technol J Int Assoc Water Pollut Res**, 62 (5) (2010), p. 1177.

KHOSLA, E. KAUR, S. DAVE P. N., Tea waste as adsorbent for ionic dyes. **Desalin Water Treat**, 13 (2013), pp. 1–10

KUMAR, K.V.; SIVENESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 237-244, 2006.

LIU, J. J. WANG, X. C. .FAN B., Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment, **Bioresour Technol**. 102 (9) (2011) 5305

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. 174: 756–762: 2010.

MACHADO, L. L. (2007). **Utilização de compósito Carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

NANDI, B. GOSWAMI, A. PURKAIT M., Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Appl Clay Sci**, 42 (3–4) (2009), pp. 583–590

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management, Oxford**, v. 27, n.9, p. 1129-1138, 2007.

MITTAL, A. MITTAL, J. MALVIVA, A. KAUR D., GUPTA V. K. Adsorção de corante de violeta de cristal perigosos a partir de águas residuais por materiais residuais. **J. Colloid Interface Sei.**, 343 (2010), pp. 463-473

NGUYEN, R.S. JUANG T. A. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. **Chem. Eng. J.**, 219 (2013), pp. 109–117

OLLER I.; MALATO S.; SÁNCHEZ P. J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliaries na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003

PITTER, P. CHUDOBA J., Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. **CRC Press, Inc.**, Boca Raton, FL (1990)

SALLEH M. A. M., *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, 280 (1) (2011), pp. 1–13

WABER, W.J.; SMITH, J.M.- **Simulation and Design Models for Adsorption Processes**, **Environ Sci Technol.**, 21(11), 1040-1050,1987.

WEBER, W. J. Physicochemical Processes for water quality control. New York: **John Wiley & Sons**, 1972.

ZHANG, Z.; FERNANDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**. 256: 2569–2576: 2010.

ZHANG, J. ZHOU, Q., OU L. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite. **J Chem Eng Data**, 67 (2012), pp. 412–419

ZILLE, A. 2005 **Laccase reactions for têxtil applications**. Tese de Doutorado em Engenharia Têxtil, área de conhecimento de Química Têxtil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal. 2005.

YADLA, V. SRIDEVI, M.V.V. CHANDANA L. S. V. A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution. **J. Chem. Biol. Phys. Sci.**, 2 (3) (2012), pp. 1585–1593

YAGUB M. T., SEM T. K., ANG H., Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water Air Soil Pollut**, 223 (8) (2012), pp. 5267–5282

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos no decorrer da pesquisa na forma de dois artigos.

3.1. ARTIGO 1

Use of Kaolin as a Potential Low-cost Adsorbent for the Removal of Malachite Green from Colored Effluents

*Natiela Caponi, Gabriela Carvalho Collazzo, Sérgio Luiz Jahn, Guilherme Luiz Dotto, Marcio Antonio Mazutti, Edson Luiz Foletto**

¹ *Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil*

Abstract. This study investigated the potential of raw kaolin as a low-cost adsorbent for the removal Malachite Green (MG) from colored effluents. The morphology, chemical structure and the surface properties of the adsorbent were investigated by characterization techniques such as X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption isotherms, Fourier transform infrared spectroscopy X-ray fluorescence spectrometry, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and particle size distribution. A possible technological application of kaolin is the MG removal from aqueous media, which was investigated using batch adsorption experiments. The adsorption kinetics was studied using the pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models. The adsorption isotherms were studied using the Langmuir, Freundlich and Sips models. Maximum adsorption capacity was found to be 128 mg g⁻¹, and this satisfactory result may be associated with some adsorbent properties. Therefore, the results of this investigation revealed that kaolin can be utilized as a promising low-cost adsorbent to remove MG from colored effluents.

1. INTRODUCTION

Dyes are used as coloring agents in many industry segments, and if improperly discarded into the environment, it can cause adverse effects to the human life and aquatic ecosystem¹. Some methods used for dye removal from industrial wastewater include flotation², filtration³, adsorption^{4,5} and photocatalysis^{6,7}. Among the various available methods, the adsorption process is one of the most effective techniques that have been successfully employed for dye removal from wastewater^{8,9}, because offers significant advantages such as low cost, availability, ease of operation and efficiency¹⁰. Low-cost materials may be used as promising dye adsorbents in order to make the adsorption process less expensive. In this sense, several

low-cost materials have been used as adsorbents to treat dye-containing wastewater¹¹⁻¹⁵. Among them, clay minerals have been used as a potential adsorbent for this purpose^{15,16}.

Kaolin is a clay predominantly composed by the clay mineral kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)¹⁷, which has been widely used in a variety of technological applications¹⁸⁻³². Due to the low-cost and large availability, the use of clay like kaolin becomes the adsorption process an attractive and promising technology. Although there are several works in literature reporting the removal of different classes of dyes onto kaolin³³⁻³⁶, no studies were found that addressed the use of an original sample from the Rio Grande do Sul State (Brazil) for the removal of Malachite Green dye.

In this context, the aim of the present work was to investigate the potential application of a kaolin sample as an adsorbent for the removal of Malachite Green dye from aqueous solution. Kinetic and equilibrium models were performed in order elucidate the adsorption process.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALS

The natural kaolin was obtained from a mining company located in Rio Grande do Sul State, Brazil. The sample was used as received. Malachite Green (MG) (Sigma-Aldrich, CAS number: 569-64-2, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$, $364.91 \text{ g mol}^{-1}$) was used as target dye pollutant. The chemical structure of MG dye is shown in Figure 1.

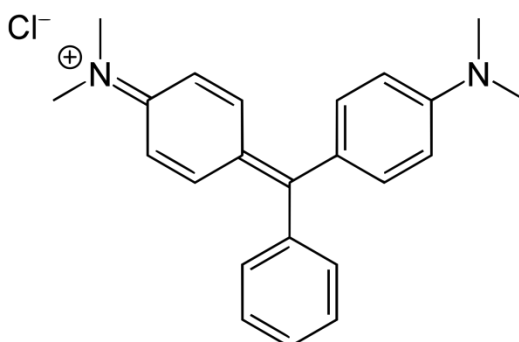


Figure 1. Chemical structure of MG dye.

2.2 CHARACTERIZATION TECHNIQUES

X-ray diffraction pattern was obtained using a Rigaku Miniflex 300 diffractometer, where the X-ray source was Cu-K α radiation, powered at 30 kV and 10 mA. Scans were performed over 2θ angles ranging from 5 to 70°. N₂ adsorption-desorption isotherms were obtained at 77 K using an ASAP 2020 apparatus. The particle size distribution was measured using a laser particle size analyzer (Malvern Mastersizer 2000). Derivative thermogravimetric analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were carried out in a Netzsch STA 409 analyzer, at a heating rate of 10 °C min⁻¹ and air flow rate of 35 mL min⁻¹. The sample morphology was examined by a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6610LV) at 15 kV, coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Chemical composition of the sample was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) (Bruker S8 Tiger equipment).

2.3 ADSORPTION EXPERIMENTS

To determine the adsorption capacity of the kaolin adsorbent, various concentrations (100 - 175 mg L⁻¹) of the MG dye were prepared and 100 mL of each were added to 0.1 g of adsorbent. All adsorption experiments were performed at natural pH of dye solution (pH = 6.3). The mixtures were agitated on a shaker for 240 min at 100 rpm and 25 °C. After the solutions were centrifuged and immediately analyzed using a UV-vis spectrophotometer (Bel Photonics, SP1105) at 618 nm to verify the MG concentration. All experiments were carried out in triplicates and blanks were performed. The equilibrium adsorption capacity (q_e) and adsorption capacity at any time (q_t) were determined by Equations (1) and (2), respectively:

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

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

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

2.4 KINETIC AND EQUILIBRIUM MODELING

Some kinetic and equilibrium models were employed to interpret the MG adsorption on kaolin. Regarding to the kinetic models, pseudo first-order³⁷, pseudo second-order³⁸ and Elovich models³⁹ were used in this work. These models are given by the Equations (4), (5) and (6), respectively:

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

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

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

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

The equilibrium curves were interpreted by the Freundlich⁴⁰, Langmuir⁴¹ and Sips⁴² isotherm models. These models are given, respectively, by the Equations (6), (7) and (8):

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

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

$$q_e = \frac{q_s (K_S C_e)^{ms}}{1 + (K_S C_e)^{ms}} \quad (8)$$

where, K_F is the Freundlich constant ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$, $1/n_F$ is the heterogeneity factor, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), K_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), q_s is the

maximum adsorption capacity from Sips model (mg g^{-1}), K_S is the Sips constant (L mg^{-1}) and ms is the Sips exponent.

2.5 PARAMETERS ESTIMATION

The parameters from the kinetic and equilibrium models were determined by the fit of the models with the experimental data through nonlinear regression. The parameters were estimated minimizing the least squares function, using the Quasi-Newton estimation method. The calculations were carried out using Statistic 9.1 software (Statsoft, USA)⁴³. The fit quality was verified through determination coefficient (R^2), average relative error (ARE) and Akaike information criterion (AIC)^{44,45}, as presented in the Equations (9), (10) and (11), respectively:

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (9)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,model} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (10)$$

$$AIC = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (11)$$

where, $q_{i,model}$ corresponds to each value of q predicted by the fitted model, $q_{i,exp}$ corresponds to each value of q measured experimentally, $\bar{q}_{i,exp}$ is the average of q experimentally measured, n is the number of experimental points, p is the number of parameters of the fitted model and SSE is given by the Equation (12):

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{i,model} - q_{i,exp})^2 \quad (12)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 CHARACTERIZATION OF KAOLIN

The XRD pattern of raw kaolin is shown in Figure 2. The main reflections of kaolinite were at $2\theta = 12.36^\circ$, 19.94° , 24.90° , 35.98° , 38.46° , 45.66° , 55.12° and 62.34° , which is matched with the JCPDS database file (PDF-01-089-6538). These findings are consistent with other previously reported works^{46,47}. Therefore the sample showed a predominant phase as kaolinite, and also quartz as minor impurity. The chemical composition (wt.%) obtained from XRF analysis of natural kaolin was 43.50 (SiO₂), 40.03 (Al₂O₃), 0.56 (Fe₂O₃), 0.33 (K₂O), 0.27 (MgO), 0.17 (CaO), 0.08 (TiO₂), 0.02 (MnO), 0.02 (SO₃), 15.01 (Loss on ignition, obtained from TGA analysis). Typically, a pure kaolinite mineral is made up of 46.5 wt.% of SiO₂ and 39.5 wt.% of Al₂O₃, and exhibits 14 wt.% mass loss on ignition⁴⁸. Therefore, the composition of the kaolin used in this work was close to a kaolinite mineral with high purity degree. The minor differences are attributed to the presence of accessory minerals.

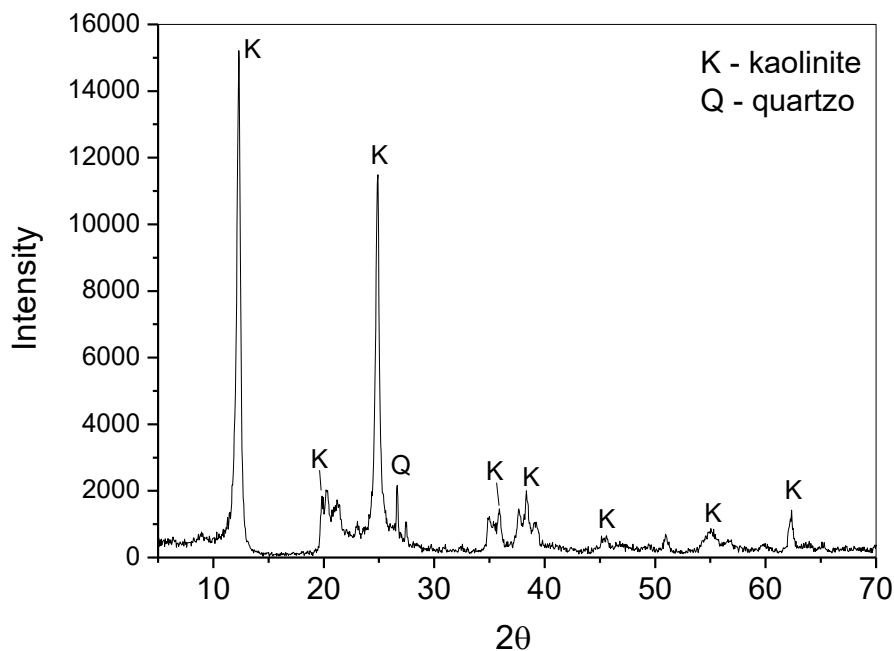


Figure 2. XRD pattern of raw kaolin.

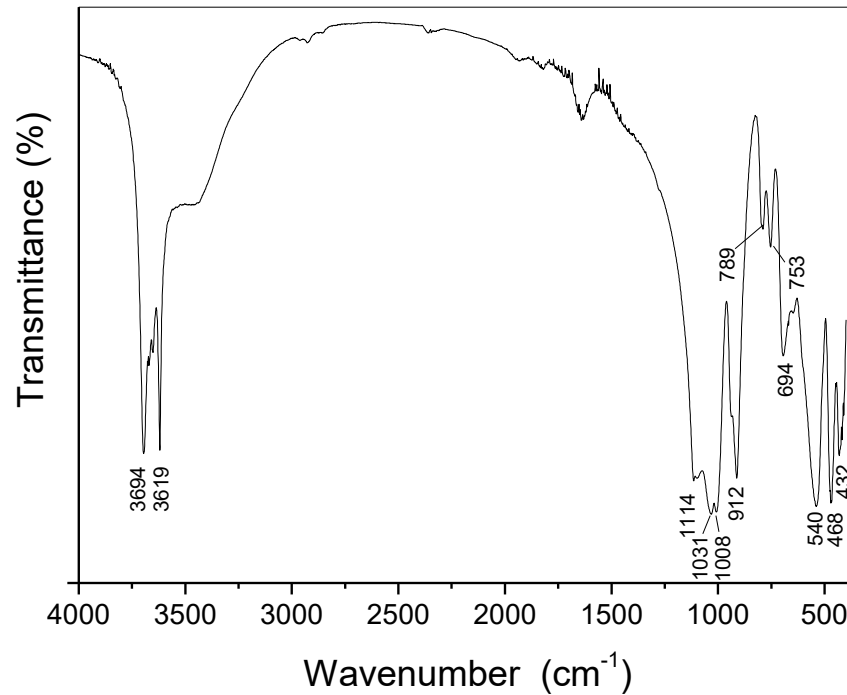


Figure 3. FTIR spectrum of raw kaolin.

The FTIR spectrum of raw kaolin is shown in Figure 3. The main characteristic bands of kaolinite are highlighted in Figure 3. The bands at 3694 and 3619 cm^{-1} (OH stretching vibrations), 1114 and 694 cm^{-1} (Si-O stretching), 1031 cm^{-1} (Si-O-Si), 1008 and 540 cm^{-1} (Si-O-Al), 912 cm^{-1} (Al-OH) are typical of kaolinite mineral^{48,49}. Bands at 789, 753 and 468 cm^{-1} can be attributed to the presence of quartz⁴⁹⁻⁵². Vibration at 432 cm^{-1} can be related to the deformation mode of bonds Si-O or Al-O⁵³.

Figure 4 shows the DTA/TGA curves for the natural kaolin. From these curves, it can be seen the first endothermic peak around 50 °C, which corresponds to the adsorbed water loss (about 1.3 wt.%). The second peak centered at 500 °C corresponds to the mass loss (about 13.7 wt.%) due to kaolinite dehydroxylation toward the formation of a non-crystalline phase (metakaolinite)^{54,55}.

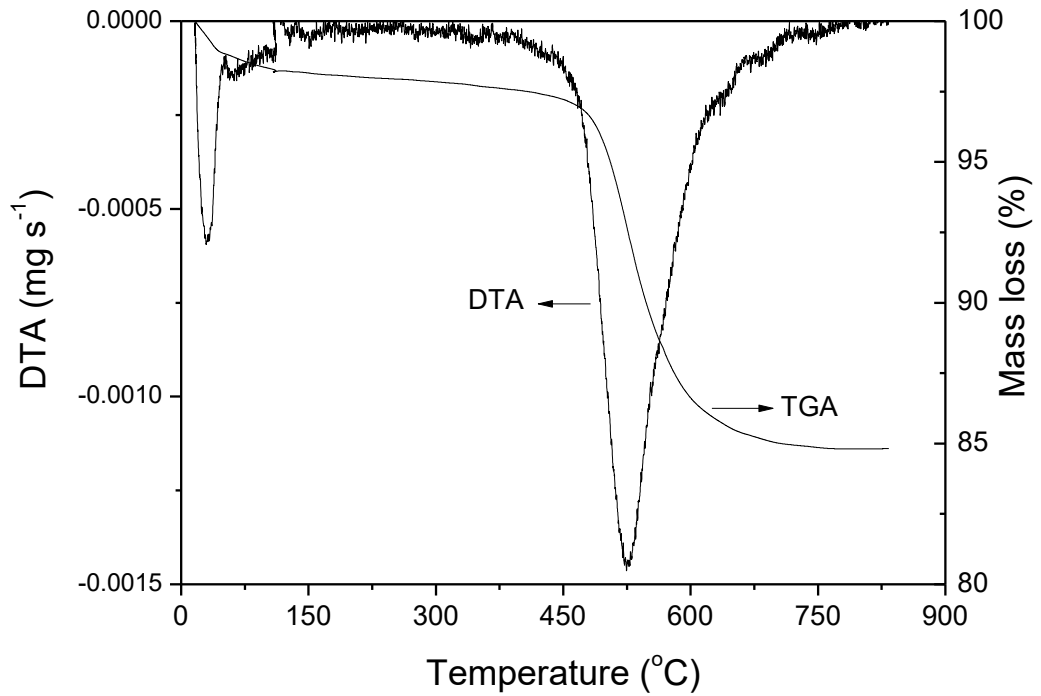


Figure 4. DTA and TGA curves of natural kaolin.

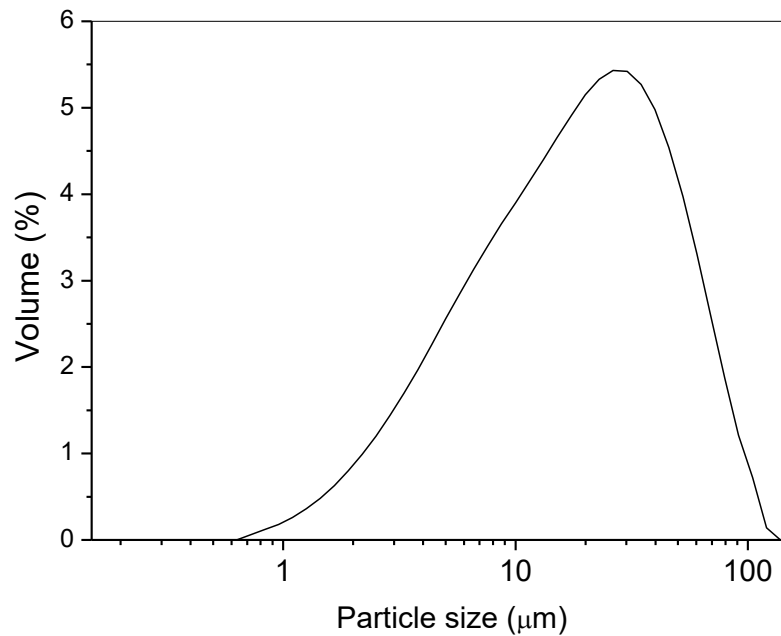


Figure 5. Particle size distribution curve of kaolin.

The particle size distribution curve of kaolin is shown in Figure 5. It shows that the sizes of the kaolin particles are in the range of 0.72–120 μm, resulting in an average size of 23.4 μm.

This particle size range in micrometric scale can explain the mesoporosity of material due to a variety of pore voids among the particles caused by the their agglomeration⁵⁶. Therefore, this mesoporous structure is interesting for adsorption purposes.

The surface morphology of the kaolin, observed by SEM (Figure 6), indicates that the particles presented irregular shape, rough surface, and with different particle sizes (smaller than 50 μm).

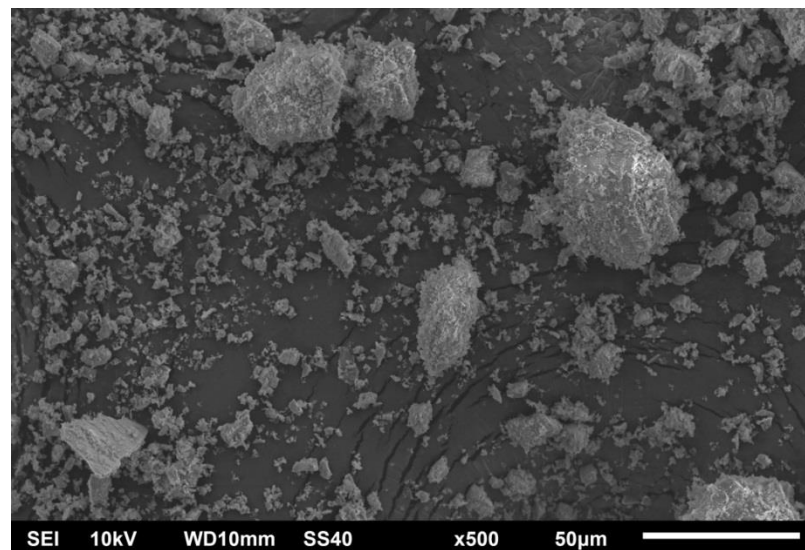


Figure 6. SEM image of raw kaolin.

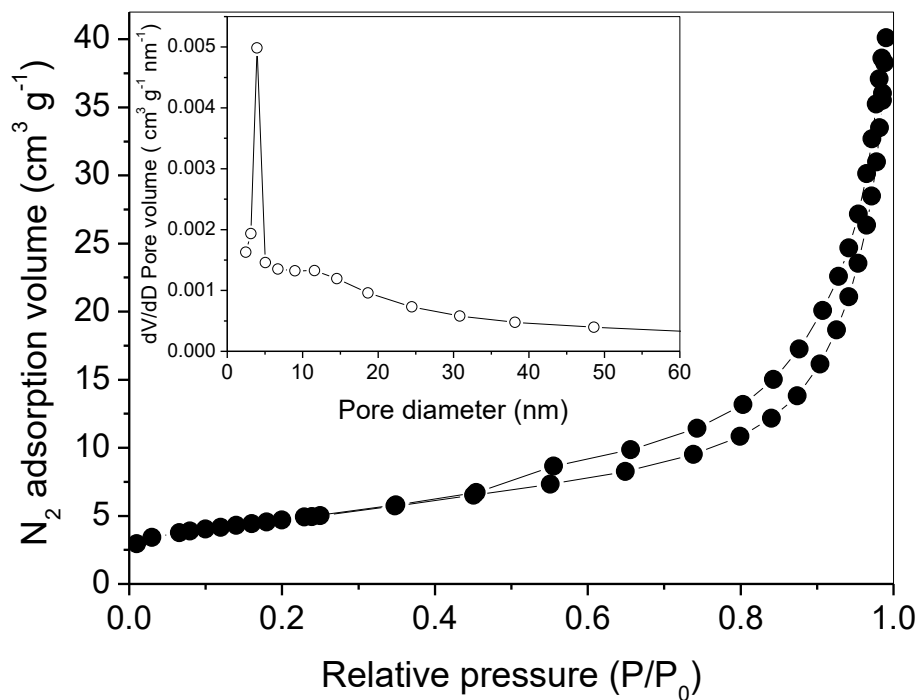


Figure 7. N_2 adsorption/desorption isotherms of kaolin and the corresponding pore size distribution (inset).

The N₂ desorption-desorption isotherms and the pore size distribution of kaolin adsorbent are exhibited in Figure 7. As shown in Figure 7, the N₂ adsorption-desorption isotherms of adsorbent can be classified as type IV, with type-H3 hysteresis behavior, which are indicative of predominantly mesoporous material. In addition, the material exhibited a narrow pore distribution with a maximum peak centered at 4.0 nm, indicating mesoporous characteristics, according to IUPAC. The BET specific surface area, total pore volume and average pore size of the adsorbent were calculated to be 16.75 m² g⁻¹, 0.0628 cm³ g⁻¹ and 13.5 nm, respectively.

3.2 ADSORPTION KINETIC RESULTS

The experimental kinetic curves of MG adsorption on kaolin were constructed at different initial dye concentrations (100, 125, 150 and 175 mg L⁻¹) and the respective data were fitted through the pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models. These results are presented in Figure 8 and Table 1.

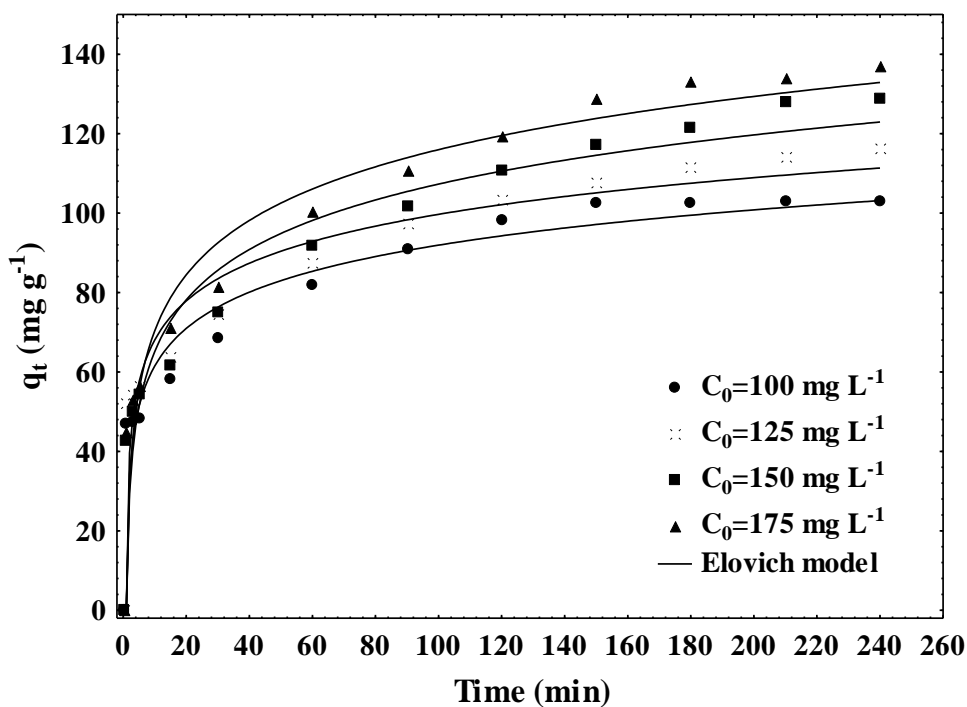


Figure 8. Kinetic curves for the adsorption of MG onto natural kaolin. Experimental conditions: pH = 6.3; T = 25 °C; Adsorbent mass = 0.1 g; V_{solution} = 100 mL.

It can be noticed in Figure 8 that the curves were overlapped until the first 20 min. Until 60 min, more than 70% of saturation was attained independent of the initial dye concentration. The equilibrium was reached around 240 min. Based on the statistical parameters ($R^2 > 0.96$), ($R^2_{adj} > 0.96$), ($ARE < 8.0\%$), ($SSE < 630$) and ($AIC < 56$) (Table1), it can be clearly observed that the Elovich model was the most suitable to represent the MG adsorption onto kaolin. At higher initial dye concentrations, the parameter "b" from the Elovich model was lower. Since that the "b" units is g mg^{-1} , this fact shows that the MG adsorption capacity was favored at initial concentrations of 150 and 175 mg L^{-1} . The Elovich model was also suitable to represent other previous studies reporting the adsorption of food dyes onto chitosan⁵⁷.

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of MG onto natural kaolin.

Model	Initial MG concentration (mg L^{-1})			
	100	125	150	175
Pseudo-first order				
q_1 (mg g^{-1})	91.51	97.95	111.6	119.95
k_1 (min^{-1})	0.1835	0.2397	0.0789	0.0869
R^2	0.7505	0.7336	0.7751	0.8000
R^2_{adj}	0.7278	0.7094	0.7547	0.7818
ARE (%)	18.60	18.26	22.75	21.35
SSE	3021.13	3681.14	4256.23	4397.87
AIC	76.03	78.60	80.48	80.91
Pseudo-second order				
q_2 (mg g^{-1})	97.27	103.95	118.42	127.85
$k_2 \times 10^3$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	2.53	2.94	1.16	1.10
R^2	0.8520	0.8369	0.8673	0.8868
R^2_{adj}	0.8385	0.8221	0.8552	0.8765
ARE (%)	14.31	14.30	16.83	15.45
SSE	1792.25	2253.17	2509.90	2486.60
AIC	69.24	72.21	73.62	73.49
Elovich				
b (g mg^{-1})	0.0786	0.0756	0.0563	0.0520
a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	175.68	250.30	75.28	80.98
R^2	0.9655	0.9654	0.9671	0.9758
R^2_{adj}	0.9624	0.9623	0.9641	0.9736

<i>ARE</i> (%)	6.59	6.47	7.71	6.91
<i>SSE</i>	418.16	477.95	622.82	532.38
<i>AIC</i>	50.32	52.05	55.50	53.46

3.3 ADSORPTION ISOTHERMS

The adsorption isotherm of MG dye onto natural kaolin was obtained at 25 °C and pH of 6.3 is shown in Figure 9. The isotherm data were fitted with the Freundlich, Langmuir and Sips models, being the results showed in Table 2. It can be observed in Figure 9 that the isotherm presents a strong initial inclination, followed by a plateau. The initial inclination shows a strong affinity between MG and kaolin. The plateau represents the maximum adsorption capacity. This behavior corresponds to a L2-type isotherm according to the Giles classification⁵⁸.

The statistical parameters shown in Table 2 revealed that the Freundlich and Langmuir models were able to represent the experimental equilibrium data. Despite of the good statistical parameters of the Sips model, this model overestimated the maximum adsorption capacity and so, cannot be used to predict the experimental data. The $1/n_F$ value was lower than 1 and consequently, $n_F > 1$, showing that the MG adsorption onto kaolin was a favorable process. The high K_L value confirms the high affinity between the MG dye and kaolin. The q_m parameter from the Langmuir model was relatively high and it was used to determine the quality of the kaolin adsorbent.

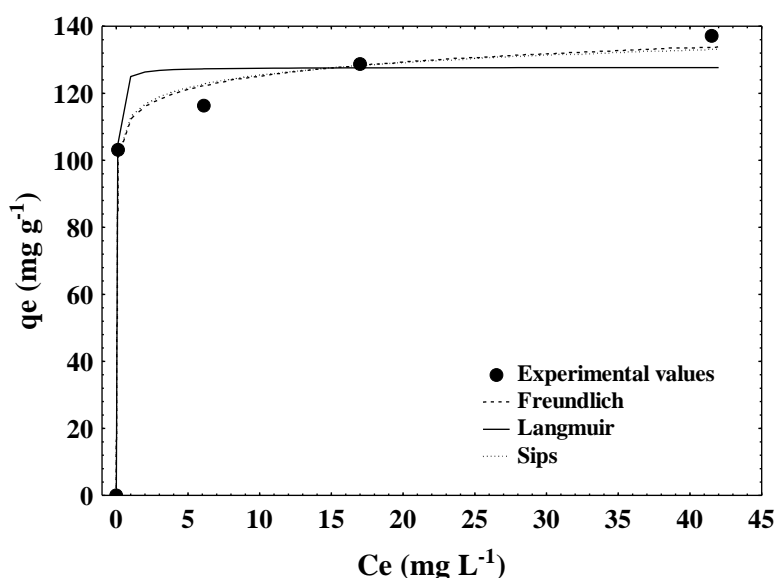


Figure 9: Isotherm curve for the adsorption of MG onto natural kaolin. Experimental conditions: pH = 6.3; T = 25 °C.

Table 2. Equilibrium parameters for the adsorption of MG onto natural kaolin.

<i>Equilibrium model</i>	
<i>Freundlich</i>	
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	112.37
$1/n_F$	0.0469
R^2	0.9957
R^2_{adj}	0.9943
ARE (%)	2.03
SSE	52.77
AIC	21.78
<i>Langmuir</i>	
q_m (mg g ⁻¹)	127.76
K_L (L mg ⁻¹)	45.33
R^2	0.9829
R^2_{adj}	0.9772
ARE (%)	3.51
SSE	212.10
AIC	28.74
<i>Sips</i>	
q_s (mg g ⁻¹)	259.42
K_s (L mg ⁻¹)	0.0452
m_s	0.083
R^2	0.9949
R^2_{adj}	0.9898
ARE (%)	2.19
SSE	63.01
AIC	42.67

In order to verify the efficiency of raw kaolin for the MG dye adsorption, a comparison among the maximum adsorption capacities (q_m , mg g⁻¹) of several low-cost adsorbents reported in literature was performed, as shown in Table 3. Based on the results presented in Table 3, it can be affirmed that the natural raw kaolin used in this work can be utilized as a promising low-cost adsorbent to remove the MG organic dye from liquid effluents.

Table 3. Comparison of natural kaolin with other low-cost adsorbents for the adsorption of MG dye.

Adsorbent	q_m (mg g⁻¹)
Raw kaolin (This work)	127.76
Sphagnum peat moss ⁵⁹	122
Walnut shell ⁶⁰	91
Beech sawdust ⁶¹	83
Bivalve shell-treated <i>Zea mays</i> L. (maize) ⁶²	82
Maize cob powder ⁶³	81
<i>Casuarina equisetifolia</i> needle ⁶⁴	78
Rattan sawdust ⁶⁵	63
<i>Daucus carrot</i> leaves powder ⁶⁶	53
Persian kaolin ⁶⁷	52
Lemon peel ⁶⁸	52
Sea shell powder ⁶⁹	42
Castor bean presscake ⁷⁰	37
<i>Cerastoderma lamarcki</i> shell ⁷¹	36
<i>Annona squamosa</i> seed ⁷²	26
Natural zeolite ⁷³	18
Bentonite clay ⁷⁴	8

4. CONCLUSIONS

The removal of Malachite Green dye using kaolin clay as adsorbent was systematically investigated under different experimental conditions. The raw kaolin from the Rio Grande do Sul state presented interesting characteristics for adsorption purposes. The results indicated that the Elovich model was the more adequate to represent the adsorption kinetic data. The maximum adsorption capacity toward Malachite Green was estimated at around 128 mg g⁻¹ according to the Langmuir model. In summary the findings from this study demonstrated that the use of raw kaolin as an alternative low-cost adsorbent for the removal Malachite Green from colored effluents is feasible.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Federal University of Santa Maria (UFSM), Brazil.

REFERENCES

1. Combes RD and Haveland-Smith RB. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research*. 1982;98:101-248.
2. Liu S, Wang Q, Ma H, Huang P, Li J and Kikuchi T. Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2010;71(3):337-346.
3. Capar G, Yetis U and Yilmaz L. Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1-3):423-430.
4. Dotto GL, Rodrigues FK, Tanabe EH, Fröhlich R, Bertuol DA, Martins TR and Foletto EL. Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4:3230-3239.
5. Georjin J, Dotto GL, Mazutti MA and Foletto EL. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4:266-275.
6. Severo EC, Anchieta CG, Foletto VS, Kuhn RC, Collazzo GC, Mazutti MA and Foletto EL. Degradation of Amaranth azo dye in water by heterogeneous photo-Fenton process using FeWO₄ catalyst prepared by microwave irradiation. *Water Science and Technology*. 2016;73:88-94.
7. Anchieta CG, Severo EC, Rigo C., Mazutti MA, Kuhn RC, Muller EI, Flores EMM, Moreira RFP, Foletto EL. Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;160:141-147.
8. Dotto GL, Meili L, Abud AKS, Tanabe EH, Bertuol DA and Foletto EL. Comparison between Brazilian agro-wastes and activated carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. *Water Science and Technology*. 2016;73:2713-2721.
9. Weber CT, Collazzo GC, Mazutti MA, Foletto EL and Dotto GL. Removal of hazardous pharmaceutical dyes by adsorption onto papaya seeds. *Water Science and Technology*. 2014;70:102-107.
10. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1-3):1-9.

11. Foletto EL, Weber CT, Bertuol DA and Mazutti M. Application of Papaya Seeds as a Macro-/Mesoporous Biosorbent for the Removal of Large Pollutant Molecule from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic, and Mechanism Studies. *Separation Science and Technology*. 2013;48:2817-2824.
12. Brito SMO, Andrade HMC, LFS and Azevedo RP. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1–3):84-92.
13. Postai DL, Demarchi CA, Zanatta F, Melo DCC and Rodrigues CA. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*. 2016;55(2):1713-1723.
14. Paz DS, Baiotto A, Schwaab M, Mazutti MA, Bassaco MM, Bertuol DA, Foletto EL and Meili L. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Science and Technology*. 2013;68:441-447.
15. Zimmermann BM, Dotto GL, Mazutti MA, Kuhn RC, Treichel H and Foletto EL. Adsorption of hazardous dye Rhodamine B onto Brazilian natural bentonite. *International Journal of Environmental Technology and Management*. 2016;19:1-15.
16. Liu P and Zhang L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 2007;58(1):32–39.
17. Murray HH. Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. 1st Ed., v. 2, Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
18. Peralta-Sánchez MG, Morales-Carrera AM, Varajão AFDC and Ferreira MM. Availability of the kaolin from Quadrilátero Ferrífero for the ceramic industry. *Cerâmica*. 2011;57:254-262.
19. Menezes RA, Paz SPA, Angélica RS, Neves RF and Pergher SBC. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthesized from kaolin waste. *Materials Research*. 2014; 17(Suppl. 1):23-27.
20. Barata MS and RS Angélica. Characterization of kaolin wastes from kaolin mining industry from the amazon region as raw material for pozzolan production. *Cerâmica*. 2012;58:36-42.
21. Varela ML, Formiga FL, Dutra RPS, Nascimento RM and Paskocimas CA. Influence of kaolin waste addition on technological properties of a standard stoneware formulation produced in industrial scale. *Cerâmica*. 2009;55:209-215.
22. Oliveira SP, Silva WLL and Viana RR. Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate. *Cerâmica*. 2013;59:338-344.
23. Tavares LC, Lemos VP, Pinheiro MHT, Filho HAD and Fernandes KG. Adsorption of nitrate on kaolinite from kaolin waste modified with urea. *Cerâmica*. 2013;59:640-648.

24. Rocha Junior CAF, Angélica RS and Neves RF. Synthesis of faujasite-type zeolite: comparison between processed and flint kaolin. *Cerâmica*. 2015;61:259-268.
25. Silva Filho SH, Bieseki L, Silva AR, Maia AAB, San Gil RAS and Pergher SBC. Synthesis of Zeolite A employing Amazon kaolin waste. *Cerâmica*. 2015;61:409-413.
26. Gerotto MV, Cabo SS, Innocentini MDM and Pandolfelli VC. Kaolin and meta-kaolin application as a microsilica alternative for high-alumina self-flowing refractory castables. *Cerâmica*. 2000;46(300):200-209.
27. Souza ETA, Monteiro SN and Vieira CMF. Ceramic tile with granite and kaolinitic clay. *Cerâmica*. 2004;50:122-127.
28. Vieira CMF, Peçanha Jr. LA and Monteiro SN. Effect of kaolinitic clays from the State of Rio de Janeiro in the composition of whiteware floor tile bodies. *Cerâmica*. 2006;52:138-145.
29. Guerra DL, Sousa JA, Airoidi C and Viana RR. Evaluation of intercalated kaolinite efficiency with dimetilsulfoxide in adsorption with Zn(II) in aqueous medium - kinetics of the adsorption process. *Cerâmica*. 2008; 54:273-279.
30. Maia AAB, Saldanha E, Angélica RS, Souza CAG and Neves RF. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A. *Cerâmica*. 2007;53:319-324.
31. Reyes CAR, Williams C and Alarcón OMC. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. *Materials Research*. 2013;16(2):424-438.
32. Melo CR and Riella HG. Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange. *Cerâmica*. 2010;56:340-346.
33. Tehrani-Bagha AR, Nikkar H, Mahmoodi NM, Markazi M and Menger FM. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*. 2011;266(1-3):274-280.
34. Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow CWK and Saint C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science*. 2009;43(3-4):465-472.
35. Benguella B and Yacouta-Nour A. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*. 2009;12(6-7):762-771.
36. Nandi BK, Goswami A and Purkait MK. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*. 2009;42(3-4):583-590.
37. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*. 1898;24(4):1-39.
38. Ho YS and McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998;76(B2):183-191.

39. Zeldowitsch J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO a MnO₂. *Acta Physicochemical URSS*. 1934;1(3-4):449-464.
40. Freundlich H. Über die adsorption in Lösungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. 1906;57(A):358-471.
41. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-1403.
42. Sips R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16:490-495.
43. El-Khaiary MI and Malash GF. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*. 2011;105(3-4):314-320.
44. Bozdogan H. Model selection and Akaike's information criterion (AIC): the general theory and its analytical extensions. *Psychometrika*. 1987;52(3):345-370.
45. Dotto GL, Costa JAV and Pinto LAA. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013;1(4):1137-1143.
46. Nandi BK, Goswami A and Purkait MK. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(1):387-395.
47. Zhu HY, Jiang R and Xiao L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites *Applied Clay Science*. 2010;48:522-526.
48. Nallis K, Katsumata K, Isobe T, Okada K, Bone P and Othman R. Preparation and UV-shielding property of Zr_{0.7}Ce_{0.3}O₂-kaolinite nanocomposites. *Applied Clay Science*. 2013;80-81:147-153.
49. Volzone C and Ortiga J. Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition. *Applied Clay Science*. 2006;32:87-93.
50. Bikiaris D, Daniilia S, Sotiropoulou S, Katsimbiri O, Pavlidou E, Moutsatsou AP and Chryssoulakis Y. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A*. 1999;56:3-18.
51. Foletto E L, Volzone C, Morgado A F, Porto L M. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal. *Materials Research*. 2001; 4(3):211-215.
52. Foletto EL, Volzone C and Porto LM. Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2003;20(2):139-145.

53. Hildebrando EA, Andrade CGB, Rocha Junior CAF, Angélica RS, Valenzuela-Diaz FR and Neves RF. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Materials Research*. 2014; 17(Suppl. 1):174-179.
54. Reyes CAR, Williams C and Alarcón OMC. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. *Materials Research*. 2013;16(2):424-438.
55. Rodrigues M, Souza AG and Santos IMG. Brazilian kaolin wastes: Synthesis of zeolite P at low-temperature. *American Chemical Science Journal*. 2016;12(4): 1-11.
56. Severo E, Abaide ER, Anchieta CG, Foletto VS, Weber CT, Garlet TB, Collazzo GC, Mazutti MA, Gündel A, Kuhn RC and Foletto EL. Preparation of zinc tungstate ($ZnWO_4$) particles by solvo-hydrothermal technique and their application as support for inulinase immobilization. *Materials Research*. 2016. *In press*. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0100>
57. Dotto GL and Pinto LAA. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;187:164-170.
58. Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN and Smith D. Studies in adsorption part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of Chemical Society*. 1960;1(1):3973-3993.
59. Hemmati F, Norouzbeigi R, Sarbisheh F and Shayesteh H. Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;58:482-489.
60. Dahri MK, Kooh MRR and Lim LBL. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2:1434–1444.
61. Witek-Krowiak A. Analysis of influence of process conditions on kinetics of malachite green biosorption onto beech sawdust. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(3):976–985.
62. Jalil AA, Triwahyono S, Yaakob MR, Azmi ZZA, Sapawe N, Kamarudin NHN, Setiabudi HD, Jaafar NF, Sidik SM, Adam SH and Hameed BH. Utilization of bivalve shell-treated *Zea mays* L. (maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green. *Bioresource Technology*. 2012;120:218-224.
63. Sonawane GH and Shrivastava VS. Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (*Zea mays*): An agricultural solid waste. *Desalination*. 2009;247(1–3):430-441.

64. Dahri MK, Kooh MRR and Lim LBL. Application of Casuarina equisetifolia needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria Engineering Journal*. 2015;54(4):1253-1263.
65. Hameed BH and El-Khaiary MI. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;159(2-3):574-579.
66. Kushwaha AK, Gupta N and Chattopadhyaya MC. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(3):200-207.
67. Tehrani-Bagha AR, Nikkar H, Mahmoodi NM, Markazi M and Menger FM. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*. 2011;266(1-3):274-280.
68. Kumar KV. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes and Pigments*. 2007;74(3):595-597.
69. Chowdhury S and Saha P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2010;164(1):168-177.
70. Magriotis ZM, Carvalho MZ, Sales PF, Alves FC, Resende RF and Saczk AA. Castor bean (*Ricinus communis L.*) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(3):1731-1740.
71. Kazemi SY, Biparva P and Ashtiani E. *Cerastoderma lamarcki* shell as a natural, low cost and new adsorbent to removal of dye pollutant from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies. *Ecological Engineering*. 2016;88:82-89.
72. Santhi T, Manonmani S, Vasantha VS and Chang YT. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. *In Press*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.06.004>
73. Wang S and Ariyanto E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;314(1):25-31.
74. Tahir SS and Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*. 2006;63:1842-1848.

3.2. ARTIGO 2

Optimization of crystal violet dye removal onto kaolin through response surface methodology

Natiela Caponi, Gabriela Carvalho Collazzo, Sérgio Luiz Jahn, Mariana Moro Bassaco, Guilherme Luiz Dotto, Edson Luiz Foletto*

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

Abstract. This work aimed to investigate the removal of crystal violet (CV) dye from colored wastewaters using natural kaolin as adsorbent. In order to investigate the effects of independent variables on dye removal and determines the optimum conditions, a 2^3 central composite design superimposed with response surface methodology was employed. Experiments were carried out as a function of agitation rate, initial dye concentration and adsorbent dosage. The accuracy of the model and regression coefficients was appraised by employing the analysis of variance (ANOVA). The results revealed a good agreement between the model predicted and experimental values. Under the optimal conditions, the CV removal efficiency was 71 %. The maximum adsorption capacity was 48.8 mg g^{-1} . These findings indicated that the kaolin can be successfully applied as a potential low cost adsorbent for dye removal from colored wastewaters.

Keywords: Adsorption, kaolin, experimental design, dye, crystal violet

1. INTRODUCTION

Dye-containing effluents from several industrial sectors are responsible for various environmental problems due the high toxicity and aesthetic aspect (Combes and Haveland-Smith, 1982; Dotto et al., 2015). Therefore, the removal of dyes from wastewater has been a focus field of research in recent years. Dyes are generally resistant to biological degradation and so, effective treatments are needed aiming their removal. Typically, dye wastewater can be treated using adsorption (Linhares et al., 2013), membrane filtration (Capar et al., 2006), coagulation-flotation (Liu et al., 2010), aerobic or anaerobic treatment (Koupaie et al., 2011),

electrochemical treatment (Körbahti et al., 2011), photocatalysis (Battiston et al., 2014) and photo-Fenton (Severo et al., 2016). Among these available options, adsorption is one of the most promising methods for the removal of dye pollutants due to the effectiveness and simplicity of the process (Georgin et al., 2016; Dotto et al., 2016).

Several low-cost materials have been used as promising dye adsorbents in order to make the adsorption process less expensive (Nandi et al., 2009; Foletto et al., 2013; Weber et al., 2013; Zimmermann et al., 2016). Among them, clay minerals such as kaolin have been used as potential adsorbents for this purpose due to their large availability in nature (Rida et al., 2013; Gao et al., 2015; Caponi et al., 2016). Although there are several works in literature reporting the removal of different classes of dyes onto kaolin (Benguella and Yacouta-Nour, 2009; Nandi et al., 2009; Vimonses et al., 2009; Tehrani-Bagha et al., 2011), no studies were found that addressed the use of original kaolin from Brazil for the removal of CV using a factorial experimental design in order to obtain the optimum adsorption conditions.

Hence, the aim of this work was to investigate the effect of parameters such as adsorbent dosage, solution agitation rate and initial dye concentration on the CV dye removal using Brazilian natural kaolin as adsorbent. In order to reduce the number of required experiments as well as investigate the simultaneous effect of independent variables on the response variable (dye removal), and thus obtaining the optimum conditions for dye removal, a 2^3 central composite design superimposed with response surface methodology was employed (Dotto et al., 2012; Anchieta et al., 2016).

2. EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALS

The adsorbent used in this work was natural kaolin supplied from a mining company located in Rio Grande do Sul State, Brazil. The sample is constituted of kaolinite as the predominant phase, with average particle size of 23.4 μm , and specific surface area, total pore volume and average pore size of 16.75 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 0.0628 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ and 13.5 nm, respectively, as shown in a previously published work (Caponi et al., 2016). The dye used in this study was crystal violet (CV) supplied from Sigma-Aldrich (CAS number: 548-62-9; $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$; 407.98 g mol^{-1}). The chemical structure of CV dye is shown in Figure 1. In the adsorption experiments, deionized water was used for preparing the dye solutions. HCl and NaOH (Synth) were used for pH adjustment.

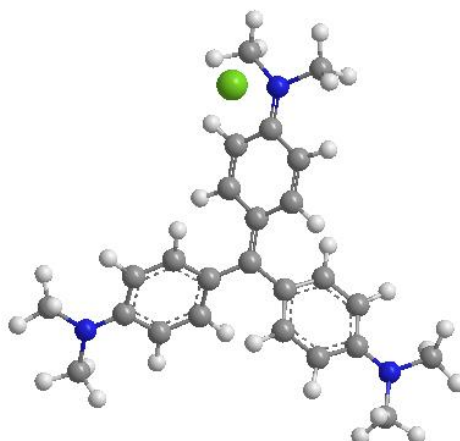


Figure 1. Tridimensional chemical structure of CV dye.

2.2 ADSORPTION EXPERIMENTS

All experiments were carried out in 250 mL Erlenmeyer glass flasks using 100 mL of dye solution, and agitated on a thermostatic orbital shaker at 25 °C. A predetermined dose of adsorbent was added to each flask containing a predetermined amount of dye, at different agitation rates, as experimental design shown in Table 1. Preliminary essays showed that the adsorption capacity was independent of the pH value in the range between 3 and 9 (results shown in Figure 2). Therefore the natural pH of the dye solution (pH = 5.8) was chosen for the subsequent study. After, the adsorbent was separated from the solution by centrifugation, and the concentration of residual dye in solution was analyzed using a spectrophotometer (Bel Photonics, SP1105), at $\lambda_{\max} = 590$ nm.

2.3 EXPERIMENTAL DESIGN

A 2^3 factorial experimental design, followed by response surface methodology (RSM) (Myers and Montgomery, 2002) was used to investigate the effects of agitation rate (80 to 150 rpm) (x_1), initial dye concentration (50 to 150 mg L⁻¹) (x_2) and adsorbent dosage (0.5 to 1.0 g L⁻¹) (x_3) on the CV dye removal efficiency (E). The variables and its respective levels were based on preliminary experiments. The real and coded values of the independent variables, and also the considered response (E), are presented in Table 1. The significance of the independent variables on the response was verified by Pareto chart. A linear model considering the main effects and also the interaction effects was used to represent the CV dye removal efficiency (E)

as a function of the independent variables. The statistical significance of the regression coefficients was determined by Student's test and analysis of variance (ANOVA), the linear model equation was evaluated by Fischer's test and the proportion of variance explained by the model obtained was given by the multiple coefficient of determination, R^2 . Runs were performed at random in replicate ($n = 2$). Results were analyzed using Statistica version 9.1 (StatSoft Inc., USA) software.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 EFFECT OF PH ON THE ADSORPTION PROCESS

Figure 2 shows the pH effect on the CV adsorption onto kaolin. It can be observed in Figure 2 that over the pH range studied here, no effect on the CV removal occurs. The CV removal remained unchanged, being around 25%. This fact is interesting for treatment purposes, since the adsorbent performance is not pH dependent. Similar trend was found by Zimmermann et al. (2016) for the Rhodamine B adsorption on natural bentonite. Therefore, the natural pH of the dye solution ($\text{pH} = 5.8$) was chosen for the subsequent study.

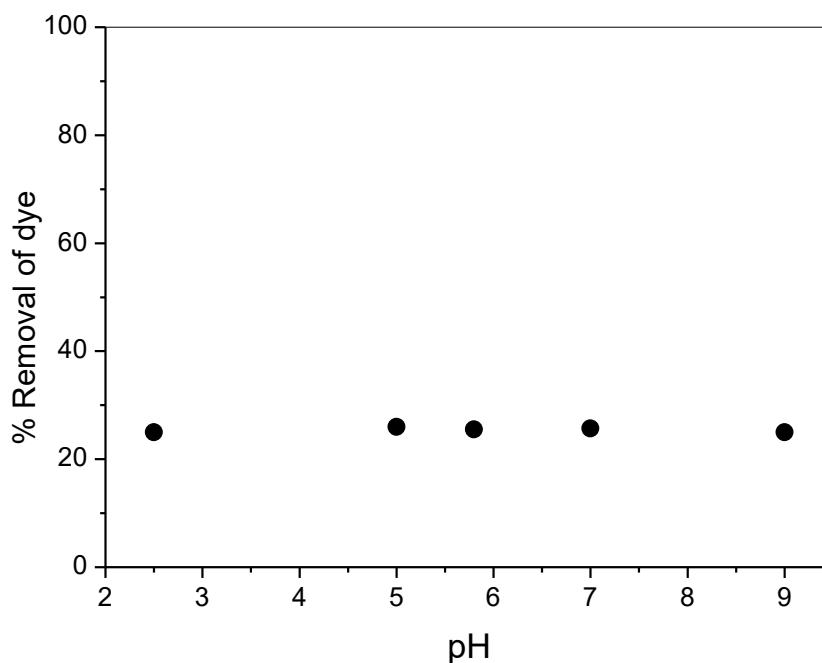


Figure 2. Effect of pH on the adsorption of CV dye onto kaolin sample. Experimental conditions: initial dye concentration = 100 mg L^{-1} ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Adsorbent mass = 0.75 g L^{-1} ; $V_{\text{solution}} = 100 \text{ mL}$; Agitation rate = 115 rpm.

3.2 EXPERIMENTAL DESIGN RESULTS

CV dye was removed from aqueous solutions by adsorption using natural kaolin as adsorbent, and a 2^3 factorial experimental design was used to investigate the results. The results are presented in Table 1.

Table 1. Coded and real (in parentheses) variables and results for the 2^3 factorial experimental design.

Run	Agitation rate (rpm)	Initial dye concentration (mg L^{-1})	Adsorbent dosage (g L^{-1})	E_{exp} (%)*	E_{rep} (%)*
1	1 (150)	1 (150)	1 (1.0)	30.2	30.4
2	1 (150)	1 (150)	-1 (0.5)	15.6	15.6
3	1 (150)	-1 (50)	1 (1.0)	71.0	70.5
4	1 (150)	-1 (50)	-1 (0.5)	38.6	38.6
5	-1 (80)	1 (150)	1 (1.0)	17.9	17.9
6	-1 (80)	1 (150)	-1 (0.5)	10.4	10.4
7	-1 (80)	-1 (50)	1 (1.0)	70.9	71.0
8	-1 (80)	-1 (50)	-1 (0.5)	41.6	41.6
9	0 (115)	0 (100)	0 (0.75)	25.9	26.0
10	0 (115)	0 (100)	0 (0.75)	26.1	26.1
11	0 (115)	0 (100)	0 (0.75)	25.8	25.9

* E_{exp} = Experimental removal efficiency; E_{rep} = Experimental removal efficiency of the replicate.

Pareto chart (Figure 3) was used in order to verify the significance of agitation rate (x_1), initial dye concentration (x_2), adsorbent dosage (x_3) and its interactions on the CV removal efficiency. In Figure 3, it can be observed that all main effects were significant ($p \leq 0.05$) on the CV removal efficiency. Also, all the first order interaction effects were significant ($p \leq 0.05$). Based on the signs of the standardized effects, it can be noticed that the CV removal efficiency was favored by increases in agitation rate and adsorbent dosage and, by the decrease in the initial dye concentration. Once the affecting factors were significant ($p \leq 0.05$), a first order model which represents the CV removal percentage (E) as a function of agitation rate (x_1), initial dye concentration (x_2), adsorbent dosage (x_3) and its interactions was generated. This model is presented in Equation 1:

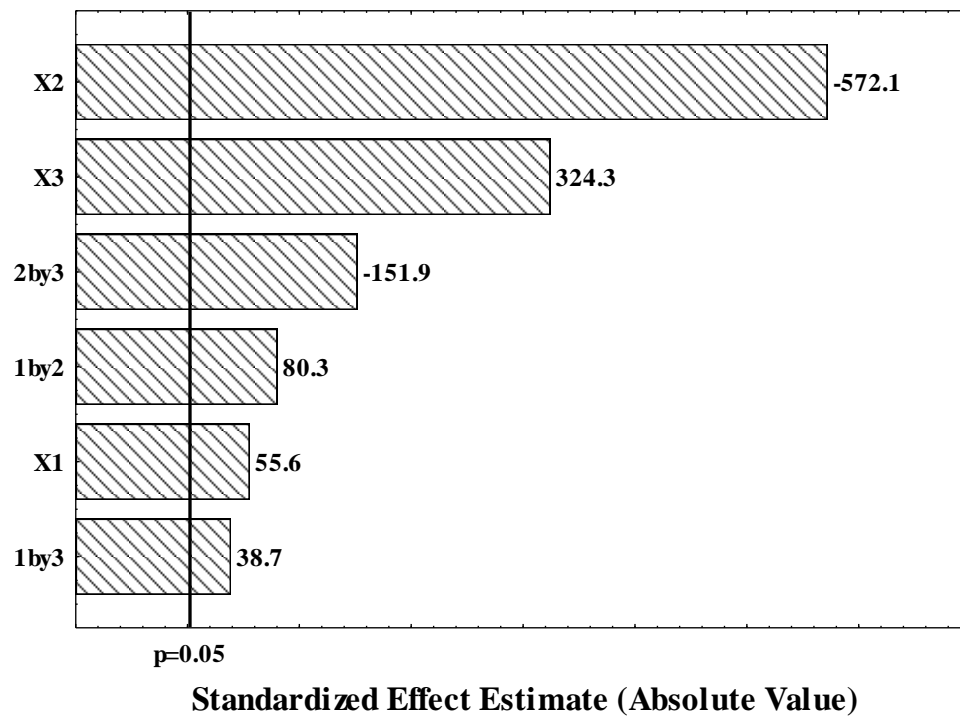


Figure 3. Pareto chart for the dye removal efficiency as a function of the independent variables.

$$E = 34.0 + 1.8x_1 - 18.5x_2 + 10.5x_3 + 2.6x_1x_2 + 1.3x_1x_3 - 4.9x_2x_3 \quad (1)$$

To ensure that Equation 1 is adequate to represent the experimental data, the model coefficients should be consistent and significant. The significance and consistency of the coefficients are shown in Table 2. It can be seen in Table 2 that, for all model coefficients, the standard error was extremely low in relation to the value, indicating that the coefficients were consistent. In the same way, the p values were < 0.00001 , confirming that the coefficients were significant.

Table 2. Standard errors and p values for the model coefficients.

Factor	Coefficient	Standard error	p value
Mean	34.0	0.02752	< 0.00001
Agitation rate (x_1)	1.8	0.03228	< 0.00001
initial dye concentration (x_2)	-18.5	0.03228	< 0.00001
Adsorbent dosage (x_3)	10.5	0.03228	< 0.00001
x_1x_2	2.6	0.03228	< 0.00001
x_1x_3	1.3	0.03228	< 0.00001
x_2x_3	-4.9	0.03228	< 0.00001

Furthermore, for a good representation of the experimental data, the coefficient of determination should be near to 1 and, the model should be predictive and reliable. To verify these statements, analysis of variance (ANOVA) was performed. Table 3 presents the analysis of variance for the CV dye removal efficiency.

Table 3. Analysis of variance.

Factor	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean of squares	F_{calc}
Regression	7778.473	6	1296.412	36.24
Residues	536.601	15	35.773	
Lack of fit	536.384	2	268.192	
Pure error	0.217	13	0.017	
Total	8315.074	21		

Variance explained (R^2) = 0.9355; $F_{\text{std}} = 2.79$

It can be seen that the model was significant since the coefficient of determination was 0.9355. Also, it can be noticed that the calculated F value ($F_{\text{calc}} = 36.24$) was around 13 times higher than the standard F value ($F_{\text{std}} = 2.79$), considering 6 and 21 degrees of freedom for the regression and residues, respectively. So it is evident that the model was predictive. The model reliability was evaluated according to the plot of predicted versus observed values, as presented in Figure 4. Based on this figure, it can be verified that the model is able to predict the experimental data for the CV removal efficiency as a function of the independent variables.

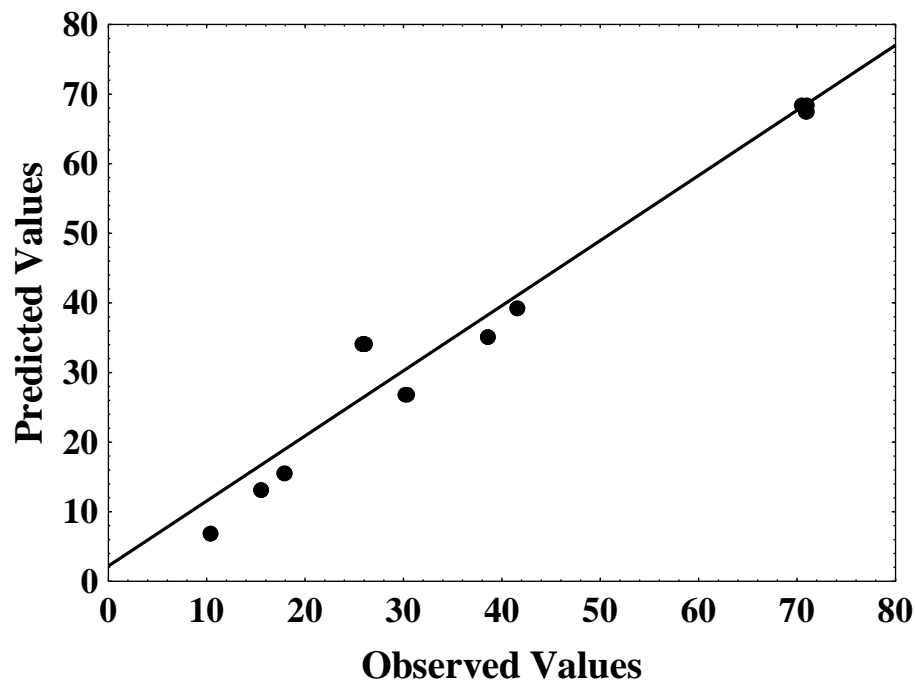


Figure 4. Predicted versus observed values for the CV removal efficiency.

Based on the abovementioned analysis, it was verified that Equation 1 is able to represent the experimental data for the CV adsorption onto kaolin, from the statistical viewpoint. Then, response surfaces, which represent the CV removal efficiency as a function of agitation rate, initial dye concentration and adsorbent dosage, were constructed. These response surfaces are shown in Figure 5. In the surfaces, the independent variables are in its codified form.

The response surfaces show that the CV removal efficiency increased with the agitation rate. This occurs because the increase in agitation rate causes more turbulence in the mixing zone, facilitating the migration of the CV molecules to the kaolin surface. Similar trend was found in the adsorption of food dyes onto chitosan (Dotto and Pinto, 2011). Also, the surfaces revealed that the CV removal efficiency was favored by the increase in adsorbent dosage and by the decrease in the initial dye concentration. This occurred because in these conditions, there are more available adsorption sites to bind with the CV molecules. Based on the response surfaces (in the considered experimental range), it was found that the most adequate conditions to remove CV using kaolin were: agitation rate of 150 rpm, initial dye concentration of 50 mg L⁻¹ and adsorbent dosage of 1.0 g L⁻¹. Under these conditions the CV removal efficiency was 71 %.

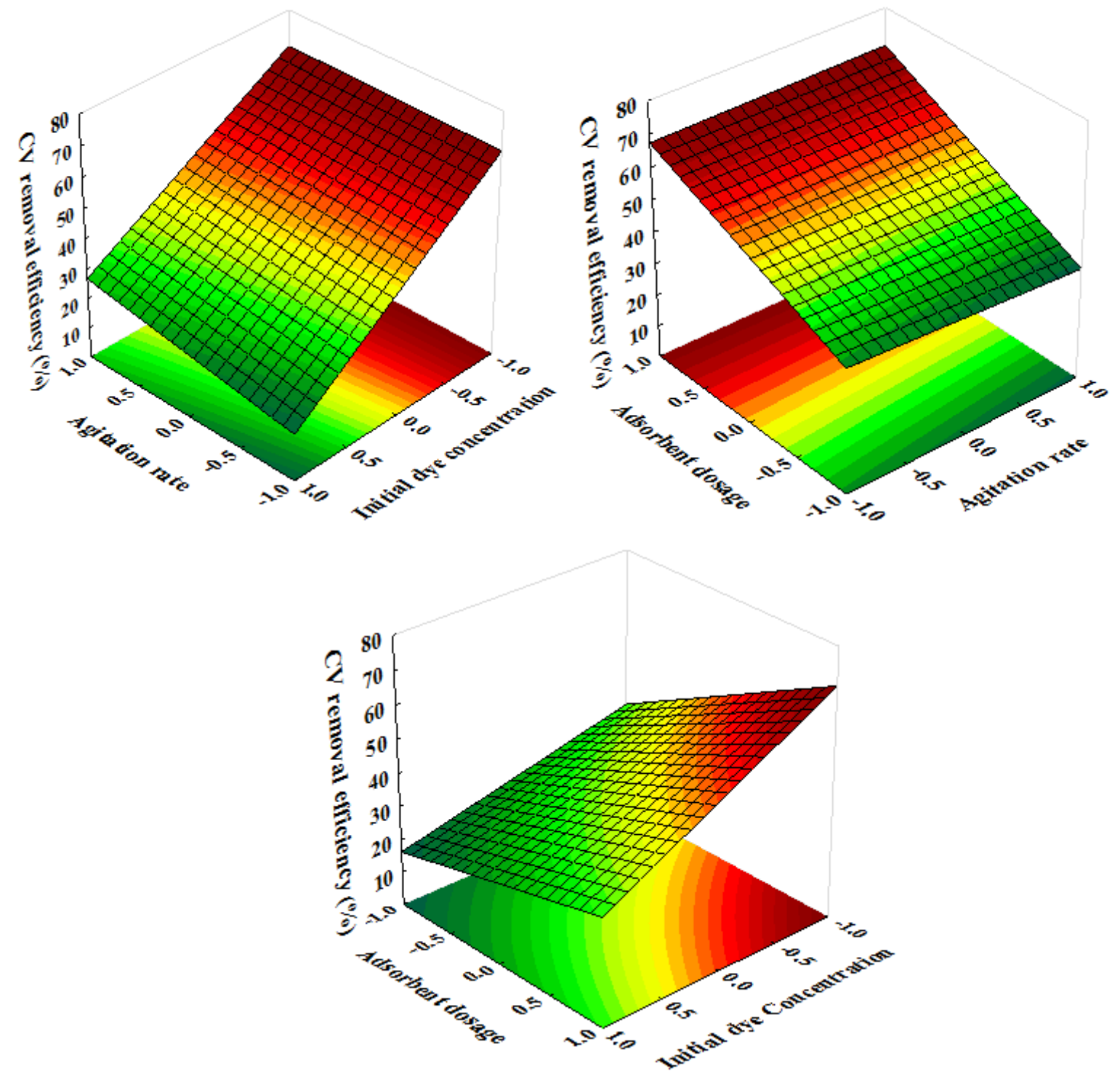


Figure 5. Response surfaces, which represent the CV removal efficiency as a function of agitation rate, initial dye concentration and adsorbent dosage.

3.3 ADSORPTION ISOTHERM

Under the optimal conditions, equilibrium experiments were performed at 25 °C, pH = 5.8, and initial concentration from 0 to 150 mg L⁻¹, to find the maximum adsorption capacity.

The dye adsorption capacity (mg g^{-1}) onto kaolin was evaluated using the Langmuir isotherm (Langmuir, 1918), as Equation (2):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (2)$$

where, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), K_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), C_e is the equilibrium dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}) and q_e is the equilibrium adsorption capacity (mg g^{-1}).

The model parameters (q_m and K_L) were determined and evaluated according to Dotto et al. (2013).

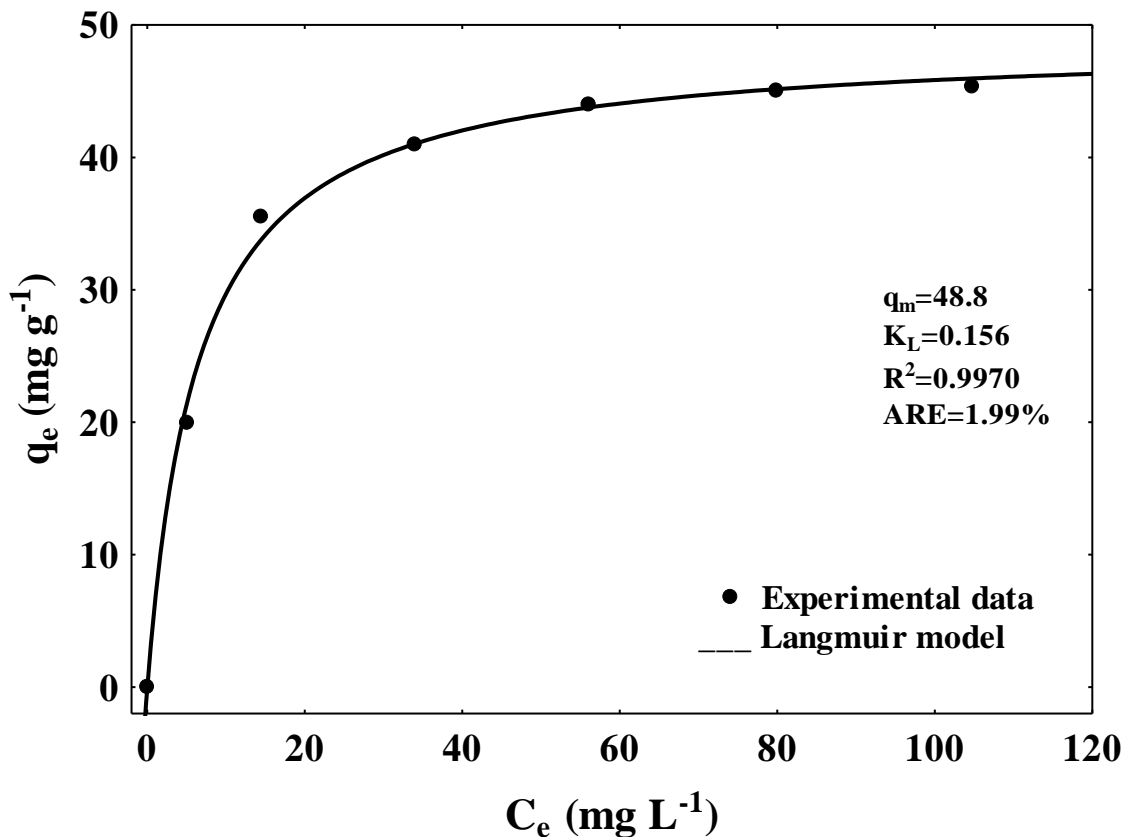


Figure 6. Equilibrium isotherm for the CV adsorption onto kaolin.

The isotherm (Figure 6) showed a good fit to the experimental data ($R^2 = 0.9970$; average relative error = 1.99 %). The Langmuir adsorption capacity of the kaolin at 25 °C and pH = 5.8 was found to be 48.8 mg g^{-1} . This result is higher than the adsorption capacities of various low-cost adsorbents and activated carbons for CV dye reported in the literature. Parkodi

and Kumar (2007) found q_m value of 28 mg g^{-1} using Jute fiber carbon, whereas Ahmad (2009) obtained 33 mg g^{-1} on coniferous pinus bark. q_m values of 14 and 18.2 mg g^{-1} were observed by Annadurai et al. (2002) on orange peel and banana peel, respectively. Pavlović et al. (2014) obtained 37 mg g^{-1} onto coffee grounds. These results mentioned above indicate that the kaolin has a good ability to remove CV dye molecules from aqueous solution.

4. CONCLUSIONS

The removal of crystal violet dye using Brazilian kaolin clay as an adsorbent was systematically investigated through experimental design. The analysis of variance (ANOVA) revealed a good adjustment between the observed and predicted values. The best experimental conditions found for the adsorption process were agitation rate of 150 rpm, initial dye concentration of 50 mg L^{-1} and adsorbent dosage of 1.0 g L^{-1} , which resulted in CV removal efficiency of 71 %. In addition, the maximum adsorption capacity toward crystal violet was 48.8 mg g^{-1} , according to the Langmuir model. In summary, the findings from this work demonstrated that the use of kaolin is a potential low-cost adsorbent to remove crystal violet dye from colored effluents.

REFERENCES

- Ahmad, R. (2009) 'Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto Coniferous pinus bark powder (CPBP)', *J Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, No. 1-3, pp. 767–773.
- Anchieta, C.G., Dotto, G.L., Mazutti, M.A., Kuhn, R.C., Collazzo, G.C., Chiavone-Filho, O. and Foletto, E.L. (2016) 'Statistical optimization of Reactive Red 141 removal by heterogeneous photo-Fenton reaction using ZnFe_2O_4 oxide prepared by microwave irradiation', *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, No. 33, pp. 15603-15611.
- Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J. (2002) 'Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 92, No. 3, pp. 263–274.
- Battiston, S., Rigo, C., Severo, E.C., Mazutti, M.A., Kuhn, R.C., Gündel, A. and Foletto, E.L. (2014) 'Synthesis of zinc aluminate (ZnAl_2O_4) spinel and its application as photocatalyst', *Materials Research*, Vol. 17, No. 3, pp. 734-738.
- Benguella, B. and Yacouta-Nour, A. (2009) 'Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin' *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 12, Nos. 6–7, pp. 762-771.

Capar, G., Yetis, U. and Yilmaz, L. (2006) 'Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 135, Nos. 1–3, pp. 423-430.

Caponi, N., Collazzo, G.C., Jahn, S.L., Dotto, G.L., Mazutti, M.A. and Foletto, E.L. 'Use of kaolin as a potential low-cost adsorbent for the removal of malachite green from colored effluents', *Materials Research, In Press*, 2016.

Combes, R.D. and Haveland-Smith, R.B. (1982) 'A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes', *Mutation Research*, Vol. 98, No. 2, pp. 101-248.

Dotto, G.L., Esquerdo, V.M., Vieira, M.L.G. and Pinto, L.A.A. (2012) 'Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 91, pp. 234–241.

Dotto, G.L., Rodrigues, F.K., Tanabe, E.H., Frohlich, R., Bertuol, D.A., Martins, T.R. and Foletto, E.L. (2016) 'Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, No. 3, pp. 3230-3239.

Dotto, G.L., Sharma, S.K. and Pinto, L.A.A. (2015) 'Biosorption of organic dyes: research opportunities and challenges', In: Sharma, S.K. (Ed.): *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*, pp. 295–329, John Wiley & Sons, Beverly.

Dotto, G.L., Costa, J.A.V. and Pinto, L.A.A. (2013) 'Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 1, No. 4, pp. 1137-1143

Foletto, E.L., Battiston, S., Mazutti, M.A. and Jahn, S.L. (2013) 'Adsorption of a leather dye on mesoporous struvite obtained from swine wastewater', *Chemical Engineering Communications*, Vol. 200, No. 8, pp. 1027-1038.

Gao, Z., Li, X., Wu, H., Zhao, S., Deligeer, W. and Asuha, S. (2015) 'Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties', *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 202, pp. 1-7.

Georgin, J., Dotto, G.L., Mazutti, M.A. and Foletto, E.L. (2016) 'Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, No. 1, pp. 266-275.

Körbahti, B.K., Artut, K., Geçgel, C. and Özer, A. (2011) 'Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 173, No. 3, pp. 677-688.

Koupaie, E.H., Moghaddam, M.R.A. and Hashemi, S.H. (2011) 'Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 195, pp. 147-154.

Langmuir, I. (1918) 'The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum', *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, No. 9, pp. 1361-1403.

Linhares, B., Weber, C.T., Foletto, E.L., Paz, D.S., Mazutti, M.A. and Collazzo, G.C. (2013) 'Activated carbon prepared from yerba mate used as a novel adsorbent for removal of tannery dye from aqueous solution', *Environmental Technology*, Vol. 34, Nos. 13-16, pp. 2401-2406.

Liu, S., Wang, Q., Ma, H., Huang, P., Li, J. and Kikuchi, T. (2010) 'Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater', *Separation and Purification Technology*, Vol. 71, No. 3, pp. 337-346.

Nandi, B.K., Goswami, A. and Purkait, M.K. (2009) 'Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies', *Applied Clay Science*, Vol. 42, Nos. 3-4, pp. 583-590.

Parkodi, K. and Kumar, K.V. (2007) 'Equilibrium, kinetics and mechanism and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fibre carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single components systems', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, No. 1-2, pp. 311-327.

Pavlović, M.D., Buntić, A.V., Mihajlovski, K.R., Šiler-Marinković, S.S., Antonović, D.G., Radovanović, Ž. and Dimitrijević-Branković, S.I. (2014) 'Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds - A response surface methodology approach', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45, No. 4, pp. 1691-1699.

Rida, K., Bouraoui, S. and Hadnine, S. (2013) 'Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite', *Applied Clay Science*, Vol. 83-84, pp. 99-105.

Severo, E.C., Anchieta, C.G., Foletto, V.S., Kuhn, R.C., Collazzo, G.C., Mazutti, M.A. and Foletto, E.L. (2016) 'Degradation of Amaranth azo dye in water by heterogeneous photo-Fenton process using FeWO₄ catalyst prepared by microwave irradiation', *Water Science and Technology*, Vol. 73, no. 1, pp. 88-94.

Tehrani-Bagha, A.R., Nikkar, H., Mahmoodi, N.M., Markazi, M. and Menger, F.M. (2011) 'The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies', *Desalination*, Vol. 266, Nos. 1-3, pp. 274-280.

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2009) 'Adsorption of congo red by three Australian kaolins', *Applied Clay Science*, Vol. 43, Nos. 3-4, pp. 465-472.

Weber, C.T., Foletto, E.L. and Meili, L. (2013) 'Removal of tannery dye from aqueous solution using papaya seed as an efficient natural biosorbent', *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 224, No.2, pp. 1427-1427.

Zimmermann, B.M., Dotto, G.L., Kuhn, R.C., Mazutti, M.A., Treichel, H. and Foletto, E.L. (2016) 'Adsorption of hazardous dye Rhodamine B onto Brazilian natural bentonite', *International Journal of Environmental Technology and Management*, Vol. 19, No. 1, pp. 1-15.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÕES GERAIS

Com relação ao uso do caulim para a remoção do corante Verde Malaquita, as seguintes conclusões são destacadas a seguir:

O caulim natural proveniente do Estado do Rio Grande do Sul apresentou características físico-químicas interessantes para fins de adsorção. Os resultados indicaram que o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar os dados cinéticos de adsorção. A capacidade máxima de adsorção do corante foi estimada em 128 mg g^{-1} de acordo com o modelo de Langmuir. Dessa forma, os resultados demonstraram que o caulim é um adsorvente alternativo de baixo custo para a remoção malaquita verde de efluentes coloridos.

Com relação ao uso do caulim para a remoção do corante Violeta Cristal, as seguintes conclusões são destacadas a seguir:

A remoção de corante violeta cristal utilizando caulim como adsovente foi sistematicamente investigada através de um planejamento experimental, sendo que a análise de variância (ANOVA) revelou um bom ajuste entre os valores observados e previstos. As melhores condições experimentais encontradas para o processo de adsorção foram velocidade de agitação de 150 rpm, concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1} e quantidade de adsorvente de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, o que resultou numa satisfatória eficiência de remoção de 71%. Além disso, a capacidade máxima de adsorção para o corante foi de $48,8 \text{ mg g}^{-1}$, de acordo com o modelo de Langmuir. Dessa forma, esses resultados demonstraram que o uso de caulim é um potencial adsorvente de baixo custo para remover o corante violeta de cristal de efluentes coloridos.