

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

ROBERTO PEREIRA DA SILVA

**EMPREGO DE ZEÓLITA NA REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA  
CRISTAL E AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

São Luís – MA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

**EMPREGO DE ZEÓLITA NA REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA  
CRISTAL E AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva

São Luís – MA

2014

ROBERTO PEREIRA DA SILVA

**EMPREGO DE ZEÓLITA NA REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA  
CRISTAL E AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Aprovada em:** \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva (Orientador)

Departamento de Química – UFMA

---

Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

Departamento de Química – UFRN

---

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra

Departamento de Química – UFMA

*"Saber muito não lhe torna inteligente. A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo, onde e como aplica esta informação."*

Carl Sagan

*Dedico em especial...*

*Dedico este trabalho especialmente à  
minha mãe, Rita Pereira da Silva pelo  
incentivo, amor e apoio, à Sofia Nicole,  
aos meus irmãos e irmãs, familiares  
namorada e amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente à DEUS, força maior do universo e criador de todas as coisas, fonte de sabedoria, verdade, e generosidade por ter me concedido a dádiva da vida e me dotado de inteligência e força para continuar em todos os momentos, sobretudo nos mais difíceis.

À minha mãe Rita Pereira da Silva, aos meus irmãos, Ronaldo Adriano da Silva, Maria Liliane P. da Silva, Maria Francisca da Silva, José Reginaldo da Silva, minha sobrinha-filha Sofia Nicole da S. Rocha, Rayssa Adriana, que me concedem amor, carinho, respeito por sempre acreditarem no meu sucesso, pelos incentivos e por estarem presentes em todos os momentos de minha vida compartilhando tristezas e alegrias, cultivando laços eternos de amor e amizade, assim como aos demais familiares.

À minha namorada, Clebiana de Sá Nunes, pelo seu incondicional amor, carinho e apoio em todos os momentos dessa etapa da minha vida. Estando sempre ao meu lado principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos grandes amigos Wanderson Oliveira, Railson da Cunha Ferreira, Thulio Cesar, Dayvid Pires, Laíse Nayra, Marcos Vinícius, Renan Rayone, Marcos Moura, Paulo Roberto Gomes, Helson Sousa, Domingos Sérgio, Liane Miranda, Mayara Santos, Werlen Passos e outros. Aos demais colegas e amigos de vida acadêmica e todos os demais amigos os meus sinceros agradecimentos por contribuírem na formação de minha pessoa.

Ao professor, Hildo Antonio dos S. Silva pela sua orientação, acompanhamento e essencial apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa do LPQIA (UFMA) e demais colegas que fazem ou fizeram parte da família LPQIA pelo incentivo, acolhimento, credibilidade e momentos de companheirismo. Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí (UFPI) em especial a Maura Célia Silva e Francisco Figueiredo. Ao Professor Robson Fernandes de Farias – UFRN pelo aceite em participar dessa banca de defesa de dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior, CAPES, pela bolsa de mestrado concedida. À FAPEMA pelo apoio na execução do projeto. À Universidade Federal do Maranhão (UFMA);

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema utilizado no procedimento do tratamento ácido da zeólita maranhense...33
- Figura 2.** Foto da zeólita maranhense: (A) tratada com ácido clorídrico 4,0 mol L<sup>-1</sup> a temperatura de 90 °C por 2,0 horas; (B) zeólita *in natura*. .....33
- Figura 3.** pH no Ponto de carga zero da Zeólita Ativada: pH<sub>inicial</sub> = 1,0 a 12,0; tempo de contato = 48 horas; velocidade de agitação = 150 rpm. ....38
- Figura 4.** Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) zeólita *in natura* e (B) zeólita ativada. ....41
- Figura 5.** Difractogramas de Raios-X para: (A) zeólita *in natura* e (B) zeólita ativada. ....43
- Figura 6.** Estudo de pH para os corantes: (A) Violeta Cristal, 50 mg L<sup>-1</sup> e (B) Azul de Metileno, 100 mg L<sup>-1</sup>. ....45
- Figura 7.** Cinéticas de adsorção do (A) violeta cristal em pH 8,0 e (B) azul de metileno em pH 10,0. Massa do adsorvente 0,100 g, tempos de contato: 0 a 360 minutos e temperatura de 25 °C (± 0,5). ....47
- Figura 8.** Isotermas de adsorção para (A) violeta cristal, pH 8,0 e (B) azul de metileno, pH 10,0. Concentrações dos corantes de 50,0 a 500,0 mg L<sup>-1</sup>, Massa do adsorvente 0,100 g, Temperaturas 10, 25, 40 e 50 °C (± 0,5) nos seus respectivos tempos de equilíbrio. ....49
- Figura 9.** Gráfico de Van't Hoff para CV e AM na a adsorção com zeólita ativada. ....51

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Características físicas e químicas dos corantes AM e VC.....	31
<b>Tabela 2.</b> Propriedades têxteis obtidas por estudo de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para as zeólitas <i>in natura</i> e ativada.....	40
<b>Tabela 3.</b> Dados relativos às principais frequências vibracionais das zeólitas <i>in natura</i> e ativada com HCl.....	42
<b>Tabela 4.</b> Composição mineralógica qualitativa da zeólita no seu estado natural e ativado. ...	44
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros cinéticos de adsorção dos corantes VC e AM com a zeólita tratada. ...	47
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips de adsorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno, respectivamente, com a zeólita ativada. ....	50
<b>Tabela 7.</b> Comparação da capacidade de adsorção para os corantes Azul de Metileno (AM) e Violeta Cristal (VC) entre vários adsorventes.....	51
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros termodinâmicos de adsorção do VC e AM com a zeólita tratada.....	52

## RESUMO

A técnica de adsorção tem sido bastante empregada no tratamento de efluentes têxteis, sobretudo na adsorção de corantes das mais diversas classes químicas utilizando materiais alternativos e de baixo custo. Nesse estudo investigou-se o potencial adsorptivo de um argilomineral (zeólita maranhense) tratada com ácido clorídrico na remoção dos corantes têxteis catiônicos violeta Cristal (VC) e azul de metileno (AM) em meio aquoso. Para tanto foram estudados os efeitos de parâmetros tais como: pH, temperatura e tempo de contato, além de estudos dos parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção. A caracterização do adsorvente se deu por IR, XRD,  $pH_{PCZ}$ , área superficial (BET), volume de microporos e diâmetro médio de poros. Os dados cinéticos foram melhores representados pelo modelo cinético de Elovich, as isotermas de adsorção pelo modelo isotérmico de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção da zeólitas tratada foi de 34, 71 e 77, 11  $mg\ g^{-1}$  para o violeta cristal e azul de metileno, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção mostraram que o processo é exotérmico ( $\Delta H_{ads}$  negativo), espontâneo e favorável com valores de  $\Delta G$  e  $\Delta S$  de adsorção negativos. A zeólita tratada apresenta boa capacidade de adsorção para os corantes estudados quando comparado com outros materiais da literatura além do menor custo.

**Palavras-chaves:** Zeólita, adsorção, corantes têxteis.

## ABSTRACT

The adsorption technique has been widely used in the treatment of textile effluents, particularly in the adsorption of dyes from various chemical classes using alternative materials and low cost. In this study we investigated the adsorptive potential of a mineral clay (zeolite maranhense) is treated with hydrochloric acid in removal of cationic textile dyes crystal violet (CV) and methylene blue (MB) in an aqueous medium. For both effects were studied parameters such as pH, temperature and contact time, and studies of the kinetic, and thermodynamic parameters of isothermal adsorption. The characterization of the adsorbent occurred by IR, XRD, pHPCZ, surface area (BET), micropore volume and average pore diameter. The kinetic data were best represented by the Elovich kinetic model of the adsorption isotherms by Freundlich isotherm model. The maximum adsorption capacity of the treated zeolite was 34, 71 and 77, 11 mg g<sup>-1</sup> for the crystal violet and methylene blue, respectively. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process is exothermic (negative  $\Delta H_{ads}$ ) and spontaneous with positive values  $\Delta G$  and  $\Delta S$  of adsorption negative. The treated zeolite shows good adsorptive capacity for the studied dye material as compared to other literature as well as lower cost.

**Keywords:** Zeolite, Adsorption, textile dyes.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ii
<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1 Zeólitas.....	13
1.2 Corantes têxteis.....	15
1.3 Adsorção.....	17
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
2.1 Adsorção em zeólitas.....	20
2.2 Adsorção de Corantes têxteis por diversos adsorventes.....	25
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	29
3.1 Objetivo geral.....	29
3.2 Objetivos específicos.....	29
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	30
4.1 Materiais e reagentes.....	30
4.1.1 <i>Reagentes e soluções</i> .....	30
4.1 Material adsorvente.....	31
4.1.2 <i>Zeólita maranhense</i> .....	31
4.2 Adsorvato.....	31
4.2.1 <i>Violeta Cristal e Azul de Metileno</i> .....	31
4.3 Determinação das concentrações finais dos corantes.....	32
4.5 Caracterização do adsorvente.....	34
4.5.4 <i>Área superficial, volume de microporos e diâmetro médio de poros</i> .....	34
4.5.5 <i>Difratometria de Raios-X</i> .....	34
4.5.6 <i>Espectrometria na região do Infravermelho</i> .....	34
4.5.7 <i>Determinação do pH no Ponto Zero de Carga (PZC)</i> .....	34

4.6	Estudos de adsorção.....	35
4.7	Estudo termodinâmico de adsorção .....	36
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
5.3	Caracterização do adsorvente .....	38
5.3.4	<i>pH do ponto de carga zero (PCZ) .....</i>	<i>38</i>
5.3.5	<i>Propriedades têxteis para as zeólitas in natura e ativada.....</i>	<i>39</i>
5.3.6	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) .....</i>	<i>40</i>
5.3.7	<i>Difratometria de Raios-X .....</i>	<i>42</i>
5.4	Estudos de adsorção.....	44
5.4.4	<i>Efeitos do pH na adsorção dos corantes .....</i>	<i>44</i>
5.4.5	<i>Cinéticas de adsorção .....</i>	<i>46</i>
5.4.6	<i>Isotermas de adsorção .....</i>	<i>48</i>
5.4.7	<i>Estudo termodinâmico .....</i>	<i>51</i>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento considerável da degradação ambiental nas últimas décadas a sociedade tem se preocupado com o tema. Em 2012 ocorreu a conferência Rio +20, a qual contou com diversos chefes de estado de todo o mundo com o objetivo de se discutir o desenvolvimento sustentável. Neste evento, foi elaborado um documento intitulado “O futuro que queremos”. Vale lembrar que este documento foi bastante criticado pelos movimentos ambientalistas.

Processos industriais, queima de combustíveis fósseis, e o próprio resíduo de consumo gerado pela sociedade são basicamente os fatores responsáveis pelo agravamento da degradação do meio ambiente. Dentre os principais problemas ambientais, encontra-se a poluição das águas, comumente contaminadas por resíduos urbanos, metais pesados e compostos orgânicos originários de processos industriais.<sup>1,2</sup> Em geral a poluição dos corpos hídricos é definida como sendo a presença ou lançamento das mais diversas substâncias nos leitos aquáticos em quantidades suficientes para ocasionar um desequilíbrio ambiental, implicando diretamente na saúde humana. Dentre os vários setores industriais, tais como as indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, gráficas e têxteis. Esta constitui uma das maiores responsáveis pela poluição das águas devido ao lançamento no meio ambiente de expressivos volumes de contaminantes como corantes têxteis das mais diversas classes.<sup>2, 3-6</sup> A urbanização e o crescimento industrial ocorridos nas últimas décadas vêm contribuindo expressivamente para o acúmulo de elevadas quantidades desses corantes orgânicos potencialmente tóxicos nos corpos hídricos.<sup>3</sup>

Várias técnicas vêm sendo empregadas ultimamente para o tratamento de águas residuais que contenham esse tipo de contaminantes. Algumas delas são coagulação<sup>7,8</sup>, filtração por membrana<sup>9,10</sup>, osmose reversa<sup>11,12</sup>, degradação fotocatalítica<sup>13,14</sup>, métodos eletroquímicos<sup>15</sup>,

membranas de troca de cátions<sup>16</sup>, degradação química<sup>17,18</sup>, biodegradação<sup>19</sup> e adsorção.<sup>20</sup> No entanto, nenhum desses métodos tem mostrado completa eficiência na remoção de coloração de águas residuais.<sup>21</sup> Contudo, a adsorção destaca-se por sua fácil operação, economia em equipamentos, regeneração do adsorvente, além de uma grande variedade de materiais que vêm sendo empregados como adsorventes, dentre eles a quitosana<sup>22-24</sup>, carvão ativado<sup>25</sup>, materiais poliméricos<sup>26</sup>, biosorventes.<sup>19,27,28</sup> Contudo, uso destes encontra-se limitado devido à seus altos custos e/ou incompleta eficiência na remoção desses adsorvatos. Em função disso, a busca por novos adsorventes que possam viabilizar a adsorção como um método barato e eficiente na remoção de poluentes têxteis tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. Assim, é importante o desenvolvimento de novos adsorventes com características peculiares tais como estabilidade, alta capacidade de adsorção e seletividade. Para esse propósito, o uso de argilominerais<sup>29-34</sup> tem sido bastante empregado ultimamente.<sup>35</sup> Nesse sentido, a utilização de zeólitas (ativadas, tratadas ou *in natura*) voltada para processos de adsorção de corantes têxteis em meio aquoso tem sido cada vez mais estudada devido às suas propriedades como grande área superficial, volume de poros e alta capacidade de troca catiônica, além de sua elevada abundância no meio ambiente.<sup>36</sup>

## 1.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio e magnésio). De acordo com a associação internacional de mineralogia, um mineral zeolítico é uma substância cristalina com uma estrutura caracterizada por estruturas em redes cristalinas tridimensionais contínuas de tetraedros compostos por quatro átomos de oxigênio em torno de um cátion ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ), de modo que cada oxigênio é cortado entre dois tetraedros.<sup>33, 37</sup> As zeólitas, em geral, apresentam estruturas em redes cristalinas

tridimensionais contínuas, compostas de tetraedros do tipo  $MO_4$  (sendo,  $M= Si, Al, Be, Ge, Fe, P, Co$ ).<sup>38, 39</sup>

Devido às suas propriedades, tais como capacidade de troca catiônica, sua alta área superficial, seus centros ácidos, o tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma <sup>40</sup>, as zeólitas naturais são de grande interesse para o estudo como adsorventes alternativos de baixo custo, principalmente aqueles direcionados a aplicações ambientais como a remoção de corantes têxteis, metais pesados, compostos orgânicos e tratamento de efluentes de um modo geral.<sup>41</sup> Cabe ressaltar que o baixo custo das zeólitas naturais tem proporcionado e estimulado o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais baratos.

As zeólitas possuem ainda a propriedade de se apresentar associadas a outros argilominerais. Essa propriedade é vista como resultado do ambiente geológico onde ocorreu sua formação devido principalmente ao fenômeno da associação litológica. Essas zeólitas que são formadas em associação a jazimentos sedimentares e/ou vulcão-sedimentares, são classificadas como zeólitas sedimentares, as quais apresentam, sob a ótica de prospecção, grande potencial de aproveitamento econômico.<sup>42</sup>

Apesar de ter uma composição química bem variada as zeólitas são usualmente classificadas de acordo com seu esqueleto estrutural. Nessa classificação, a maioria das topologias das zeólitas conhecidas é designada, segundo a “International Zeolite Association(IZA)”, por um código de identificação de três letras. Alguns dos diferentes tipos de códigos estruturais descritos no Atlas de Tipos de Estruturas Zeolíticas da IZA são: **(EPI)** Epistilbita, **(ERI)** Erionita, **(FAU)** Faujasita, **(FER)** Ferrierita, **(GIS)** Gismondina, **(GME)** Gmelinita, **(GOO)** Gooseckekita, **(HEU)** Heulandita, **(PAR)** Parteita, **(MER)** Merlionita, **(MON)** Montesomaita, **(MOR)** Mordenita, **(NAT)** Natrolita, **(NON)** Nonasil, **(OFF)** Offretita, **(PAU)** Paulingita, **(PHI)** Filippsita, **(RON)** Roggianita, dentre outras.<sup>12</sup> Os tipos de esqueleto

podem, ainda, ser classificados de acordo com suas unidades secundárias de crescimento (SBU), pela densidade de seu esqueleto (número de átomos tetraédricos, sítios T, da rede/1000 A°), pelo sistema de canais, simetria de cristal e conteúdo da cela unitária (número de sítios T e a configuração dos sítios T).<sup>43,44</sup>

Na Formação Mata da Corda - Bacia do Parnaíba entre outras regiões do Maranhão e Tocantins, encontram-se os principais depósitos de zeólitas, com potencial de aproveitamento econômico, no Brasil. As zeólitas encontradas nesta região ocorrem em rochas sedimentares, com presença das espécies estilbita e laumontita, na forma de um cimento nos arenitos eólicos e fluviais. A zona de mineralização distribui-se por uma área de 1.000 km<sup>2</sup>, pelos dois estados, em espessuras que podem atingir até 30 m. As zeólitas contidas nesses arenitos atingem até 50% da reserva.<sup>45</sup>

## **1.2 Corantes têxteis**

Com alta produção anual em escala industrial, Existem atualmente mais de 10 mil tipos de corantes utilizados na indústria têxtil, com uma produção mundial anual de 700 mil ton em escala industrial, e uma grande variedade de tipos e classes de corantes e pigmentos, esses compostos vêm sendo largamente empregados em vários setores industriais, sendo a indústria têxtil uma das principais responsáveis pela sua utilização. No Brasil aproximadamente 20 mil ton destes produtos são anualmente consumidas pelas indústrias do setor têxtil.<sup>46</sup> Estimam-se que cerca de 10 a 15% dos corantes permanecem nas águas residuais após o processo de tingimento<sup>19,21,36,47</sup>, e os efluentes têxteis representam aproximadamente de 8 a 20 % do total da poluição causada pela fixação incompleta desses corantes<sup>20,48,49</sup>, que por sua vez podem apresentar efeitos altamente tóxicos sobre a flora, a fauna e os seres humanos. Além de, quando presente em correntes aquosas reduzir a atividade fotossintética, afetando todo o meio ambiente.<sup>50-52</sup>

Os corantes são classificados como aniônicos (corantes ácidos, diretos e reativos), catiônicos (corantes básicos) e não iônicos (corantes dispersivos).<sup>36</sup> Os corantes reativos são os mais comuns porque apresentam vantagens como cores brilhantes e são bons fixadores além da facilidade de aplicação.<sup>53</sup> Eles têm sido bastante utilizados no Brasil para a tintura de algodão, devido à sua reatividade com as fibras e sua estabilidade de cor.<sup>54</sup> Estes corantes são considerados alérgenos<sup>55</sup> e, sob certas condições alguns são considerados mutagênicos e carcinógenos.<sup>56,57</sup> Os corantes catiônicos apresentam um comportamento característico de acordo com sua concentração em solução. As moléculas do corante podem se unir formando dímeros moleculares, ou mesmo trímeros e agregados maiores dos corantes.<sup>58,59</sup> Constantes de equilíbrio de dimerização podem ser estimadas até a uma  $10^4$  fazendo com que muitos corantes apresentem o equilíbrio deslocado no sentido da formação de agregados, mesmo em baixas concentrações (em torno de  $10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>).<sup>60</sup>

Os espectros UV-VIS de soluções aquosas homogêneas de corantes básicos ou catiônicos apresentam características fortemente dependentes da concentração. Essas variações são atribuídas à formação de agregados.<sup>58-61</sup> Os espectros eletrônicos destes agregados apresentam diferenças dos espectros dos mesmos corantes na forma monomérica. As interações entre as moléculas do corante geram níveis eletrônicos com energias diferentes. Para a solução mais diluída, observa-se somente uma banda com comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) bem definido, que corresponde aos monômeros do corante. Na medida em que a concentração aumenta, há uma diminuição na intensidade de absorção no comprimento de onda correspondente aos monômeros acompanhada de um gradativo aparecimento de uma nova banda com comprimento de onda, geralmente, menor que o primeiro. Essa banda é atribuída aos dímeros do corante, (não se deve confundir essa banda de absorção com transições vibrônicas característica do corante). Em concentrações ainda maiores normalmente são

observadas outras bandas comprimento de onda ainda menor, as quais são atribuídas a trímeros e agregados maiores.<sup>61</sup>

### 1.3 Adsorção

No que se diz respeito à poluição de corpos hídricos, as indústrias têxteis são as principais fontes de poluição devido ao descarte de quantidades expressivas de dejetos, como corantes, em leitos de rios e lagos.<sup>62</sup> A poluição das águas por metais como chumbo, cromo, manganês, mercúrio, cádmio, assim como pesticidas e corantes têxteis tem sido denunciada por ambientalistas. No processo de remoção destes poluentes, a adsorção é um método bastante promissor.<sup>63</sup>

A adsorção possui tanto a característica de remoção dos poluentes quanto permite que o adsorvente possa ser regenerado ou ainda que este permaneça em contato com o ambiente, isto equivale a uma vantagem deste método em relação a outros métodos que geralmente ocasionam formação de produtos tóxicos ou radicais livres que acabam por contaminar novamente o ambiente.<sup>64-65</sup> Nos últimos anos a adsorção tornou-se um tema de alta relevância devido ao seu potencial de aplicação industrial, principalmente na separação e remoção de substâncias poluidoras. Com o intuito de reduzir os impactos ambientais causados pelos diversos setores industriais, nos últimos anos a adsorção tem sido objeto de estudo por diversos grupos de pesquisa.<sup>30-36, 47-49</sup> Esta técnica apresenta alto desempenho como removedor de espécies em soluções líquidas, e dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo tem se tornado método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens, e diversos resíduos orgânicos e industriais têm sido testados. <sup>35, 46</sup>

A adsorção consiste de um processo de equilíbrio entre duas fases, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada

adsorvato. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção.<sup>67</sup>

O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico (fisissorção) ou químico (quimissorção) dependendo da interação adsorvente/adsorvato <sup>30</sup> baseando-se na entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ) e energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) do processo.<sup>68,69</sup> Quando a interação adsorvente/adsorvato apresenta atrações de natureza eletrostática ou interações de Van der Waals e/ou pontes de hidrogênio com baixas variações de entalpias, energia livre de Gibbs entre 0 e  $-25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , fácil reversibilidade e formação de múltiplas camadas caracteriza-se como fisissorção.<sup>68,69</sup> Altos valores de entalpia e energia livre de Gibbs entre  $-80$  e  $-400 \text{ kJ mol}^{-1}$  caracteriza o processo como de natureza química (quimissorção), podendo ser irreversível.<sup>68,69</sup>

A técnica de adsorção é a princípio bastante simples, pois uma quantidade conhecida de soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente, ou seja, basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorventes até atingir o equilíbrio. Após filtração ou centrifugação, pode-se obter a concentração de equilíbrio na solução.<sup>70</sup> As relações de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato são descritas pelas isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto.<sup>70</sup>

Neste estudo utilizou-se uma zeólita maranhense, coletada na cidade de Montes Altos e ativada com HCl, como removedor dos corantes catiônicos Azul de Metileno (AM) e Violeta

Cristal (VC) em meio aquoso. Visando estudar o aproveitamento e eficiência da zeólita como adsorvente de baixo custo na remoção de corantes têxteis, empregou-se a técnica de adsorção a qual vem sendo bastante utilizada nos últimos anos. Para tanto, estudou-se a influência de vários parâmetros como pH, tempo de contato e temperatura e concentração dos adsorvatos no processo de adsorção.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Adsorção em zeólitas

Existem, na literatura, muitos trabalhos relacionados aos estudos de adsorção utilizando zeólitas como adsorvente para os mais variados tipos de adsorvatos, dentre eles os corantes têxteis. A seguir estão listados alguns trabalhos que investigaram as aplicações deste material como adsorvente alternativo.

A seguir serão mostrados alguns trabalhos a respeito de adsorção envolvendo zeólitas. **Alpat et al.**<sup>71</sup> utilizaram uma zeólita natural do tipo Clinoptilolita (da Turquia) como adsorvente para Orto Toluidina de solução aquosa. Foram investigados o efeito de parâmetros como o tempo de contato, concentração inicial da solução do corante, pH da solução, temperatura e tamanho das partículas de adsorvente. Os autores concluíram que a taxa de adsorção aumenta com o decréscimo do tamanho das partículas, sendo a melhor faixa granulométrica para o processo a faixa  $< 45\mu\text{m}$ . O processo de adsorção foi rápido com tempo de equilíbrio de 30 min e melhor correlação para o modelo de pseudo-segunda-ordem. A capacidade de adsorção cresceu com aumento da concentração inicial do corante, o mesmo ocorreu com o aumento do pH (que teve o valor ótimo em pH 11). A taxa de adsorção cresceu com o aumento da temperatura mostrando que o processo foi de natureza endotérmica ajustando-se ao modelo isotérmico de Langmuir e capacidade de adsorção de  $19,5 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Fungaro e Bruno**<sup>72</sup> estudaram a remoção do corante catiônico azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. A quantidade de corante adsorvida pelo adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) aumentou com o tempo de agitação e com o aumento da concentração inicial do corante. O tempo de equilíbrio foi de  $\sim 90$  min para todos os adsorventes e a eficiência de adsorção estava entre 43 a 90%, sendo o melhor modelo cinético para o processo de adsorção o de pseudo-segunda-ordem. Os dados experimentais

ajustaram-se ao modelo da isoterma de Freundlich evidenciado que a adsorção ocorre em multicamadas na superfície do adsorvente com diferentes energias de ligação.

**Kuleyine Aydin**<sup>73</sup> investigaram a remoção (por adsorção) de dois corantes têxteis nomeados Azul Brilhante Remazol R e Amarelo Remazol, de solução aquosa por surfactante-zeólita modificada (SMZ). A zeólita natural, do tipo clinoptilolita, possuía cargas superficiais negativas, e foi modificada com o surfactante catiônico Hexadeciltrimetilamonio Bromídrico (HDTMA). A influência do pH na suspensão, temperatura, velocidade de agitação, e a dosagem de SMZ no processo de adsorção foram investigados e seus experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada. A cinética de adsorção foi testada por modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo – segunda ordem, modelo de difusão intrapartícula, Elovich e modelo de Bangham. As isotermas para a adsorção dos corantes reativos foram analisadas por modelos isotérmicos de Freundlich, Langmuir, Dubin-Radushkevich e Tempkin. O modelo isotérmico que mais se adequou ao processo de adsorção foi o de Langmuir. A capacidades de adsorção para o corante Azul Brilhante Remazol R foi de 13,9 mg g<sup>-1</sup>, já para o corante Amarelo Remazol foi de 38,3 mg g<sup>-1</sup>. A taxa de adsorção foi considerada bem rápida pelos autores, sendo que mais da metade do corante Azul Brilhante Remazol R foi removida nos primeiros 60 min, e para o Amarelo Remazol ocorreu nos primeiros 30 min. Parâmetros termodinâmicos como  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , a 20°C, foram de 5,2126 kJmol<sup>-1</sup>, 0,0273 kJmol<sup>-1</sup> K, e 22,7969 kJ/mol (para o corante Azul Brilhante Remazol R), e 29,9747 kJ mol<sup>-1</sup>, 0,10875 k Jmol<sup>-1</sup> K, e 21,8900 kJ mol<sup>-1</sup> (para o corante Amarelo Remazol), respectivamente.

**Akgül e Karabacan**<sup>32</sup> estudaram o comportamento de adsorção de azul de metileno (MB), em um sistema de batelada, por uma zeólita do tipo clinoptilolita modificada. Para a obtenção de um material dessilicizado e com um maior volume de poros realizaram um tratamento alcalino com NaOH. Os autores investigaram os efeitos do tamanho de poros e da razão Si/Al na capacidade de adsorção. Para encontrar as condições ótimas para a melhor

capacidade de adsorção para o corante azul de metileno estudou-se a viação de parâmetros experimentais tais como, pH inicial da solução de corante, concentração inicial do corante, temperatura, tempo de contato, e a força iônica do sistema (íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ). O pH ótimo para o processo de adsorção foi pH 6,0, e o tempo de equilíbrio foi de 1 hora. A capacidade de adsorção para o corante cresce como o aumento da concentração inicial do corante. A quantidade de corante adsorvida (mg) por grama de adsorvente cresce com o aumento da temperatura até valores próximos de 323 K favorecendo a adsorção do corante, já em temperaturas acima desse valor a capacidade de adsorção é decresce. Com relação a presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  a quantidade de corante adsorvida decresce com o aumento da força iônica do sistema. A capacidade máxima de adsorção para esse material foi de  $47,3 \text{ mg g}^{-1}$ , o que corresponde a 47% mais elevado que a capacidade de adsorção para o material *in natura*, indicando que a clinoptilolita modificada é um adsorvente eficiente para o corante azul de metileno.

**Alver e Metin**<sup>36</sup>, realizaram estudos de isotermas e cinéticas de adsorção de corantes aniônicos em soluções aquosas utilizando natural e zeólita modificada. Para isso estudaram os efeitos do pH, temperatura, concentração do adsorvente e as concentrações iniciais de corantes, além dos efeitos dos íons competitivos, tais como nitrato, sulfato e cloreto e estudos de cinética e equilíbrio de adsorção. Utilizando material do tipo Heulandita de fração granulométrica <125 mesh e, modificado com hexametilenodiamina foram realizados os testes de adsorção dos corantes aniônicos vermelho Reativo 239 (RR-239) e Azul Reativo 250 (RB-250) através de experimentos em batelada. O estudo de pH mostrou que o pH ótimo para o processo de adsorção foi o pH 7,0 e que a capacidade de adsorção cai substancialmente em  $\text{pH} > 10$  devido à alta competitividade entre íons  $\text{OH}^-$  e moléculas do corante. No trabalho foi mostrado uma capacidade de adsorção limitada da zeólita natural para os corantes reativos estudados, a qual é melhorada após a modificação das suas superfícies com HMDA. Após o estudo foi mostrado

que a eficiência de remoção dos corantes aumentou de 5% a 97% para o RR-239 e de 6% a 99% para o RB-250 com a modificação. No que se refere às isotermas de adsorção o modelo mais adequado para o processo de equilíbrio de ambos os corantes foi o modelo de Freundlich. Com relação aos estudos de cinética de adsorção o modelo de pseudo-segunda-ordem faz uma melhor descrição dos resultados experimentais. Cálculos termodinâmicos mostraram que a adsorção de ambos os corantes foi descrita como um processo espontâneo sendo endotérmico para RB-250 e exotérmico para RR-239.

**Hernández-Montoya et al.**<sup>74</sup> estudaram a adsorção competitiva de corantes e metais pesados em estruturas zeolíticas. Em seu estudo foram utilizados os corantes azul ácido 25, azul básico 9, e violeta básico 3, e também os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Esses materiais foram estudados em soluções simples e em soluções binárias de metal e corante usando dois materiais minerais, Clinoptilolita (CL) e Erionita (ER) como adsorventes. Seus resultados indicaram que a zeólita CR apresentou uma grande área superficial ( $401 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) em contraste com a zeólita CL ( $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Contudo, a remoção de corantes foi muito semelhante para as duas zeólitas e elas mostraram uma seletividade considerável por corantes básicos, em comparação com os corantes ácidos. No caso dos metais pesados a zeólita ER apresentou maior eficácia processo de adsorção, mostrando uma seletividade de:  $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ . Em seus experimentos de adsorção em sistemas multicomponentes foi observado que na remoção de corantes básicos e os metais pesados a quantidade adsorvida de violeta básico 3 apresenta uma diminuição mais significativa quando os metais pesados estão presentes em contraste com o de base azul 9.

**Liu et al.**<sup>75</sup> estudaram o potencial de adsorção de uma série de zeólitas modificadas (SMZs) por surfactante N, N-dimetildesidroabietilamina (DAAO) sintetizado por alquilação e oxidação de desidroabietilamina. Uma série de zeólitas foi modificada com diferentes cargas de DAAO. A remoção por adsorção do corante aniônico, o vermelho do Congo (CR), a partir da solução aquosa foi investigado em função da carga do surfactante, a concentração inicial de

corante, pH e força iônica. A capacidade de adsorção de CR em SMZ aumentou com um aumento na carga de DAAO e com a concentração inicial de corante, mas foi reduzida com o aumento do pH e força iônica. A adsorção foi de natureza exotérmica havendo um aumento da quantidade de corante removida com o aumento da temperatura. O processo de adsorção ocorreu em monocamada e modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados de isotermas de adsorção e sua capacidade de adsorção calculada foi 69,94 mg g<sup>-1</sup> em pH 6,0 (pH ótimo), 20 ° C. O modelo cinético que melhor descreveu a cinética de adsorção foi o de pseudo-segunda-ordem. Os parâmetros termodinâmicos obtidos indicaram que CR adsorção SMZs foi espontânea e exotérmica, e os possíveis mecanismos de adsorção do CR na SMZ incluiu pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas e interação hidrofóbica.

Estudos de adsorção com o emprego de zeólitas modificadas (com surfactantes ou outros reagentes de natureza orgânica) vem sendo muito utilizados. Com base nos estudos acima pode-se notar que **Kuleyin e Audin**<sup>73</sup>, trabalhando adsorção de corantes obteve resultados pouco expressivos zeólita modificada com surfactantes. Contudo **Liu Et Al.**<sup>75</sup>, em trabalho semelhante, conseguiu resultados bem mais significativos. **Alver e Metin**<sup>36</sup> também trabalhando com zeólita modificada, com modificador diferente dos dois autores anteriores, conseguiu resultados da ordem de 99% de pureza, no entanto elevando o custo de sua pesquisa, assim como **Fungaro e Bruno**<sup>72</sup> que trabalharam a adsorção de corantes por uma zeólita sintetizada a partir de amostras de cinzas de carvão diferentes. **Hernández-Montoya**<sup>74</sup> fez uma proposta diferente, ele trabalhou a adsorção competitiva de corantes e metais pesados em materiais zeolíticos, mas seus resultados para adsorção de corantes foram decaindo com o aumento da concentração de metais pesados no meio. **Alpat et al.**<sup>71</sup> Obteve resultados significativos com uma zeólita natural do tipo clinoptilolita, mas levando-se em consideração o custo benefício e quando comparado aos demais trabalhos o que mais se destaca é o de **Akgül e Karabacan**<sup>32</sup>, que trabalhando com zeólita tratada com NaOH obteve bons percentuais de

remoção (cerca 50% de remoção de corantes). Estes resultados corroboram a ideia de trabalhar a adsorção de corantes utilizando adsorventes de baixo mediante tratamento com reagentes bem mais baratos, como NaOH ou HCl.

## 2.2 Adsorção de Corantes têxteis por diversos adsorventes

**Shavandiet**<sup>76</sup> estudou a adsorção de óleo residual de fábrica de óleo de palma em efluentes utilizando zeólita natural do tipo clinoptilolita (Eslováquia). Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, e o efeito de diferentes parâmetros operacionais, tais como o pH, a concentração do adsorvente, velocidade de agitação, tempo de contato e a concentração inicial de óleo foram exploradas. Verificou-se que o pH desempenha um papel importante no processo de adsorção. Dados de isotermas de adsorção adequaram-se ao modelo de Freundlich, e os dados cinéticos seguiram o modelo de pseudo-segunda-ordem. Os resultados Os resultados obtidos demonstraram que as eficiências de remoção de óleo por zeólita natural foram de até 70% a pH 3,0 e tempo de contato de 50 min.

**Chakraborty**<sup>20</sup> realizou um estudo de equilíbrio, cinético e termodinâmico da adsorção do corante Violeta Cristal (CV) por casca de arroz modificada com NaOH. Os seus experimentos foram realizados em função do tempo de contato, do pH inicial da solução (que variou de 2 a 10), da dosagem de adsorvente (que foi de 0,5 a 5 g) e da temperatura (em 293, 303 e 313 K). Seus resultados mostraram que a remoção percentual de CV pelo adsorvente em questão aumenta com o aumento do pH da solução de corante sensivelmente até ao pH 7,0, e com a continuação do aumento do pH 7,0-10,0 os aumentos percentuais de remoção CV não são muito significativos. O processo de adsorção foi favorecido a pH's mais elevados (sendo o pH ótimo = 8). O aumento da dosagem de adsorvente de 0,5 para 1,0 g elevou a eficiência de adsorção de 96,78% para 98,17%, respectivamente, devido a aumento no número de locais de adsorção disponíveis para a adsorção, como já foi relatado. Devido a um suposto

enfraquecimento das ligações entre as moléculas de corante e os sítios de ligação do adsorvente a percentagem de remoção de corante diminui com o aumento da temperatura, o que sugere que o processo de adsorção do corante é exotérmico. Durante o processo ocorre uma rápida taxa de adsorção durante os primeiros 60 min do contato de corante-adsorvente. Essa velocidade decai gradativamente até atingir o tempo máximo de equilíbrio, que foi de 90 min. Os resultados de isotermas de adsorção foram analisados de acordo com Freundlich, Langmuir e D-R. O processo se adequou melhor ao modelo de Freundlich, contudo se adequaram bem ao modelo de Langmuir. Nas cinéticas de adsorção a melhor correlação para o sistema foi fornecido pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a adsorção química envolve forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato. O modelo de transferência de massa baseado na difusão intrapartícula foi aplicado aos dados experimentais para examinar os mecanismos do processo de adsorção. O valor da energia de ativação do sistema foi de  $50,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Os estudos termodinâmicos evidenciaram que a adsorção é um processo químico espontâneo e de natureza exotérmica.

**Saeed** <sup>77</sup> efetuou estudo sobre a adsorção do corante Violeta Cristal por casca de grapefruit (GFP) utilizando um dos resíduos sólidos gerados pela indústria de suco dos citrinos. Os ensaios de adsorção do corante foram realizados em batelada e foram avaliados o efeito do pH inicial, o tempo de contato, a temperatura, a concentração inicial de corante, a dose de adsorvente de GFP, e a remoção do corante Violeta Cristal adsorvido a partir da solução aquosa, afim de compreender o mecanismo de sorção envolvido no processo de adsorção. De acordo com seu trabalho, o tempo de equilíbrio foi alcançado rapidamente com 96% de remoção do corante em 60 min. O pH de maior adsorção, pH ótimo, ocorreu em  $\text{pH} = 6$ . Os dados experimentais de cinéticas de adsorção foram analisados pelos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, sendo mais bem adequados ao modelo de pseudo-segunda-ordem, com um coeficiente de correlação  $R^2 = 0,992$ . O tempo de contato necessário para se

atingir o equilíbrio de adsorção foi de 60 min, bem típico de cinéticas de adsorção que se adequem bem ao modelo de pseudo-segunda-ordem, e depois do tempo de equilíbrio o tempo de contato não tem mais nenhuma influência no processo de adsorção. Já modelo de isoterma de adsorção que mais se adequou ao estudo foi o de Langmuir, e a capacidade máxima de adsorção foi 254,16 mg g<sup>-1</sup>. Neste trabalho, o adsorvente (GFP) foi regenerado utilizando NaOH 1M, com percentual de até 98,25% de recuperação de CV, podendo, assim, ser reutilizado como um adsorvente de corante, em ciclos repetidos. GFP foi também demonstrado ser altamente eficaz na remoção de VC a partir da solução aquosa de fluxo contínuo em reatores de coluna de leito fixo. Por fim, o estudo mostra que a GFP tem o potencial de ser aplicado como um adsorvente eficiente para a remoção de VC a partir de soluções aquosas.

**Singh**<sup>78</sup> preparou e caracterizou um nanocompósito para aplicação na adsorção do corante violeta cristal (CV) em meio aquoso. Neste trabalho foram estudadas quatro variáveis independentes: temperatura (na faixa de 10 a 50 °C), o pH da solução (de 2 a 10), a concentração do corante (de 240 a 400 mg L<sup>-1</sup>), e a quantidade de adsorvente (de 1 a 5 g L<sup>-1</sup>). O significado das variáveis independentes e as suas interações foram testados por análise de variância (ANOVA) e teste t de estatísticas. Adequação do modelo foi testada por meio da correlação entre os valores experimentais e previstos da resposta e enumeração dos erros de previsão. A otimização das variáveis do processo de adsorção máxima do corante violeta cristal por nanocompósito foi realizada utilizando o modelo quadrático. Os dados de isotermas de adsorção se adequaram ao modelo de Langmuir e a capacidade de adsorção de 81,70 mg g<sup>-1</sup>. O modelo previu máxima de adsorção de 113,31 mg g<sup>-1</sup>, sob condições ótimas de variáveis (concentração de 240 mg L<sup>-1</sup>; temperatura de 50 °C; pH 8,5; quantidade de adsorvente de 1 g L<sup>-1</sup>), o que foi muito próximo do valor experimental (111,80 mg g<sup>-1</sup>), determinada em experiências em batelada.

Lee <sup>79</sup> estudou a adsorção de três corantes básicos (Rodamina B, Violeta de Cristal, Verde de Metileno) e dois corantes ácidos (Vermelho Acido 1 e Erioglaucina) no MCM-41, e analisou o potencial deste adsorvente para a remoção de corantes a partir de solução aquosa. A estrutura de poros e as características químicas da superfície foram realizadas por DRX, Espectrometria no infravermelho e adsorção-dessorção de nitrogênio. Os efeitos da temperatura e do pH sobre a adsorção foram analisados através da variação da temperatura em 25, 45, e 65 °C e variando o pH de 2 a 11. Para os corantes verde de metileno e violeta cristal o estudo do pH foi realizado em uma faixa de pH menor 8,0, pois os autores constataram que esses corantes sofrem descoloração em pH's maiores que esse valor. Os valores de pH's de melhor adsorção foram 2,0 (Rodamina B), 6,0 (Violeta Cristal), 8,0 (para o Verde de metileno), 11,0 (para o Vermelho Ácido 1) e 2,0 (para o Erioglaucina). As cinéticas de adsorção foram adequadas ao modelo de pseudo-segunda-ordem para os corantes Rodamina B, Violeta Cristal e Verde de metileno e as isotermas de adsorção ao modelo de Freundlich para os corantes Rodamina B, Violeta Cristal e Verde de metileno. A capacidade de adsorção de MCM-41 para os cinco corantes seguido em ordem decrescente de Rodamina B > Violeta Cristal > Verde de Metileno>Erioglaucina ~ Vermelho Ácido 1.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

- Estudar o potencial adsorptivo de uma zeólita coletada em um município maranhenses como agente removedor dos corantes têxteis Cristal violeta e Azul de metileno.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Preparar e realizar o tratamento ácido do adsorvente com HCl;
- Aplicar a zeólitas tratada como adsorvente na remoção dos corantes têxteis azul de metileno e violeta cristal
- Caracterizar a zeólita (adsorvente) empregando as técnicas de Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (IV); Área superficial BET, Volume de microporos, diâmetro médio de poros e pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ );
- Verificar os efeitos do pH, tempo de contato, concentração inicial dos adsorvatos e temperatura no processo de adsorção;
- Realizar estudos de cinéticas de adsorção adequando-os aos modelos matemáticos de Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem e Elovich;
- Realizar estudos de isotermas de adsorção adequando-os aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos para os processos de adsorção;
- Comparar os resultados deste estudo com os trabalhos da literatura.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Esse estudo foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica - LPQIA do Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). A seguir são descritos os procedimentos experimentais, soluções e materiais reagentes empregados para a realização deste trabalho.

### 4.1 Materiais e reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados os reagentes P.A de grau analítico.

#### 4.1.1 Reagentes e soluções

Cloreto de potássio (KCl)

Soluções de cloreto de potássio (KCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram utilizadas na determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente.

Ácido clorídrico (HCl)

No procedimento de ativação do material adsorvente (zeólita) utilizou-se solução de HCl de concentração  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$  para os ajustes dos pH's das soluções de KCl na determinação do PCZ do adsorvente e no ajuste dos pH's das soluções dos corantes têxteis para o estudo do pH e nos ensaios de adsorção. Também foram utilizadas soluções de ácido clorídrico, de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Hidróxido de Sódio (NaOH)

Para os ajustes dos pH's foram empregadas soluções de KCl na determinação do PCZ do adsorvente, e no ajuste dos pH's das soluções dos corantes têxteis para o estudo do pH, assim como nos ensaios de adsorção.

## 4.1 Material adsorvente

### 4.1.2 Zeólita maranhense

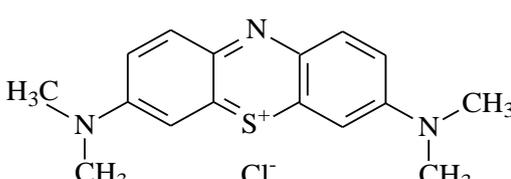
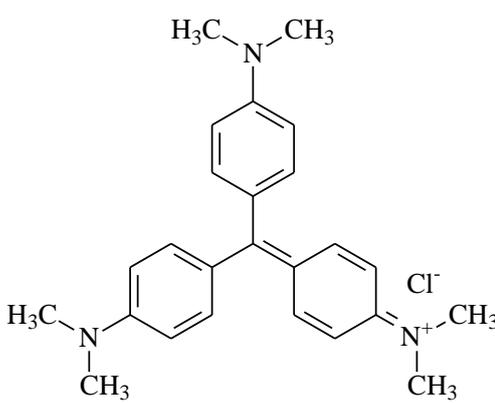
A amostra foi coletada no município maranhense de Montes Altos, e empregou-se GPS (Sistema de Posicionamento Global), como sistema de orientação (Longitude = 05° 47' 23" e Latitude = 47° 16' 26").

## 4.2 Adsorvato

### 4.2.1 Violeta Cristal e Azul de Metileno

Nos experimentos foram utilizadas as soluções aquosas dos corantes Violeta Cristal (VC) e Azul de Metileno (AM), ambos P.A. Esses corantes são de natureza catiônica e algumas propriedades dos corantes Azul de Metileno e Cristal Violeta são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1.** Características físicas e químicas dos corantes AM e VC.

Azul de Metileno		Violeta Cristal	
			
Classe Química	Catiônico	Classe Química	Catiônico
Fórmula Molecular	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	Fórmula Molecular	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> Cl
MM (g mol <sup>-1</sup> )	319,85	MM (g mol <sup>-1</sup> )	407,99
λ <sub>máx</sub> (nm)	666	λ <sub>máx</sub> (nm)	591

### 4.3 Determinação das concentrações finais dos corantes

As concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria no UV-visível com o uso de um espectrofotômetro UV-visible Varian Cary 50, e célula de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm, e leituras em comprimentos de onda de 591 e 666 nm para CV e AM, respectivamente.

### 4.4 Ativação ácida do material adsorvente (zeólita)

#### 4.4.4 Tratamento físico

Após passar por um processo manual de limpeza, as amostras foram trituradas com utilização de grau e pistilo, e em seguida separadas em sistema de peneiramento composto por um conjunto de peneiras e um agitador de peneiras na faixa granulométrica inferior a 75 $\mu$ m e superior a 25 $\mu$ m.

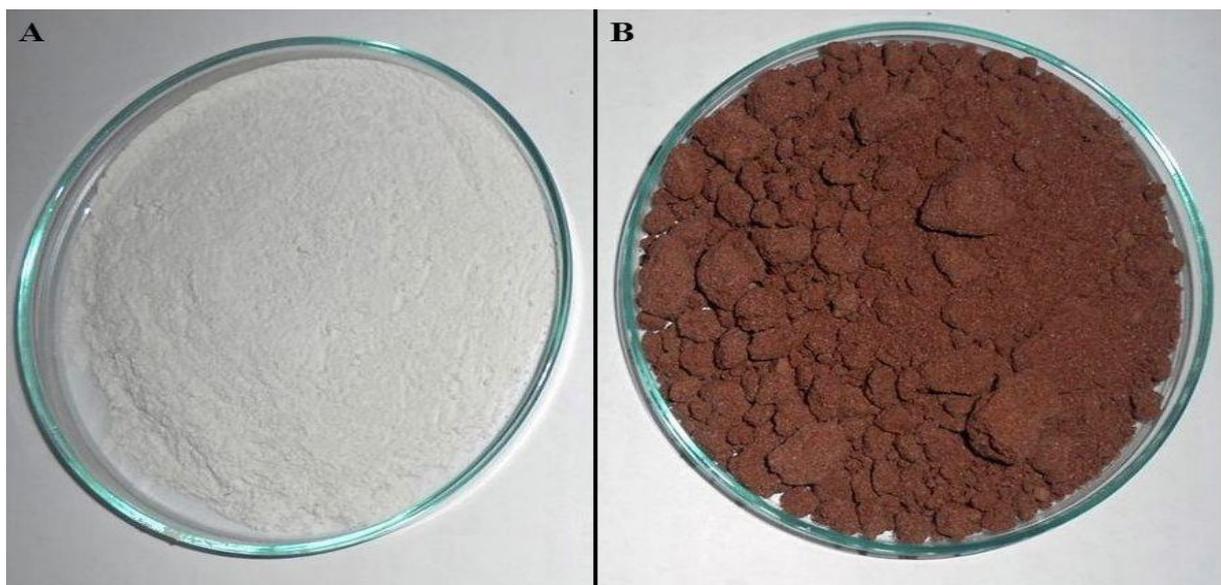
#### 4.4.5 Tratamento ácido

Para a ativação do material foram colocados 150 g de zeólita *in natura* em contato com 500 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 4,0 mol L<sup>-1</sup> (P.A, da Vetec), sob agitação constante de 500 rpm. Em seguida, a suspensão foi aquecida em manta aquecedora até 90 °C por 2,0 horas, sob refluxo. Em seguida o material foi filtrado com papel filtro qualitativo e lavado com água destilada até condutividade e pH constante. Depois a zeólita foi seca em estufa à temperatura de 60 °C ( $\pm$ 5 °C) por 48 horas, triturada e peneirada na faixa granulometria inferior a 75  $\mu$ m e superior a 25  $\mu$ m.<sup>33</sup> Na figura 1 é mostrado o esquema utilizado no procedimento do tratamento ácido da zeólita maranhense.



**Figura 1.** Esquema utilizado no procedimento do tratamento ácido da zeólita maranhense.

A figura 2 apresenta a zeólita maranhense antes e depois do processo de tratamento com ácido clorídrico.



**Figura 2.** Foto da zeólita maranhense: (A) tratada com ácido clorídrico  $4,0\text{mol L}^{-1}$  a temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2,0 horas; (B) zeólita *in natura*.

## 4.5 Caracterização do adsorvente

A caracterização do material adsorvente (zeólita) foi efetuada por área superficial, volume de microporos, diâmetro médio de poros, difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), determinação do ponto zero de carga do adsorvente (PZC). Estas técnicas são descritas a seguir.

### 4.5.4 Área superficial, volume de microporos e diâmetro médio de poros

A área superficial, volume de microporos e diâmetro médio de poros foram determinados por adsorção/ dessorção de  $N_2$ , com QuantachromeNovaWin 10.01 no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV (UFPI). A área superficial foi obtida aplicando-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume de poros foi determinado por adsorção/dessorção de nitrogênio em baixa temperatura (77 K).

### 4.5.5 Difractometria de Raios-X

Para determinar a composição mineralógica qualitativa das zeólitas, *in natura* e ativada foi empregada a técnica de difração de raios – X. Esta técnica procedeu-se em um difratômetro RigakuMiniflex usando radiação  $CuK\alpha$ , na faixa de  $5-75^\circ$  ( $2\theta$ ) sob velocidade de  $0,01^\circ/s$ , no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV (UFPI), e seus resultados identificaram os prováveis argilominerais presentes nesta zeólita, antes e após o tratamento ácido.

### 4.5.6 Espectrometria na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos na faixa espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Para isso utilizou-se um espectrômetro SHIMADZU, modelo Corp 02220, IR prestige-21, do Laboratório de Biodiesel (UFMA), com transformada de Fourier, resolução de  $4,0\text{ cm}^{-1}$  empregando-se uma pastilha de KBr e  $0,100\text{ g}$  de material zeolítico adsorvente.

### 4.5.7 Determinação do pH no Ponto Zero de Carga (PZC)

Na determinação do  $pH_{PCZ}$  da zeólita ativada, amostras de 0,1 g do adsorvente foi colocada em contato, por 48 horas sob agitação de 150 rpm, com 25,0 mL de soluções de KCl a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  na faixa pH inicial de 1,0 a 12,0 (ajustados por adição de HCl ou NaOH, ambos a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após o tempo de contato as soluções foram centrifugadas e determinados seus valores de pH final com uso de um pHmetro TECNAL, modelo TEC-3MP. A diferença entre o pH inicial e o pH final foi calculada ( $\Delta pH = pH_{INICIAL} - pH_{FINAL}$ ), sendo o valor de pH onde  $\Delta pH=0$  chamado de  $pH_{PCZ}$  do material.

#### 4.6 Estudos de adsorção

O processo de adsorção para ambos os corantes foi investigado em meio aquoso e as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidos pela equação 1 a seguir:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de corante adsorvida, no equilíbrio, pela zeólita ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  e  $C_f$  são, respectivamente, as concentrações inicial e final do corante em equilíbrio na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do material adsorvente utilizado (g). Os efeitos do pH na adsorção dos corantes foram determinados variando-se o pH inicial das soluções de corante (entre 3,0 a 8,0 para CV e de 1,0 a 10,0 para AM) por adição de soluções de HCl ou NaOH ( $\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Amostras de 100,0 mg de adsorvente foram colocadas em contato com a 25,0 mL de solução do adsorvato, com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para o VC e de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  para o AM, sob agitação constante de 150 rpm por 24 horas em mesa agitadora modelo OXY-305. Após o tempo de contato as suspensões foram centrifugadas por 30 minutos á 2000 rpm e uma alíquota do sobrenadante foi extraída para determinação da concentração final dos corantes. Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados com a finalidade de descobrir o tempo de equilíbrio de adsorção para os corantes VC e AM. Esses ensaios consistiram da adição de 25 mL de solução do corante em concentrações de 50,0 e  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$  para CV e 100,0 e

200,0 mg L<sup>-1</sup> para AM, em pH fixado de acordo com o estudo do pH, em 100,0 mg de adsorvente sob agitação constante de 150 rpm a 25 °C. Após os tempos de contato pré-estabelecidos de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos, as concentrações finais dos corantes foram determinadas. Para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção dos corantes, ensaios variando-se a temperatura inicial das soluções, em diferentes concentrações, foram realizados. As isotermas de adsorção foram realizadas a 25, 40 e 55 °C, semelhante aos experimentos cinéticos (m, V, pH e agitação constante), utilizando-se as concentrações de 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg L<sup>-1</sup> com tempo de contato determinado a partir do estudo cinético de adsorção. Os três modelos mais comuns de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados para entender a interação adsorvato-adsorvente nas três temperaturas estudadas.<sup>34</sup>

#### 4.7 Estudo termodinâmico de adsorção

A determinação dos parâmetros termodinâmicos, como variação da entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ), entropia ( $\Delta S_{ads}$ ), e energia livre ( $\Delta G_{ads}$ ) ocorreram através de experimentos realizados em três diferentes temperaturas (298,15; 313,15 e 328,15 K) e com o uso das equações 2, 3, e 4, a seguir.<sup>80, 81</sup>

$$K_{eq} = \frac{Q_e}{Q_e^{m\acute{a}x} - Q_e} \frac{1}{C_{eq}} \quad (2)$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3)$$

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \quad (4)$$

Onde,  $C_{eq}$  é a concentração da solução de corante no equilíbrio (mol L<sup>-1</sup>),  $Q_e$  e  $Q_e^{m\acute{a}x}$  são as quantidades de corante adsorvida no equilíbrio e a quantidade máxima adsorvida, respectivamente (mol g<sup>-1</sup>), T é a temperatura termodinâmica (K) e R é a constante dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Com o gráfico, linear, de  $\ln K_{eq}$  versus o inverso da temperatura (1/T)

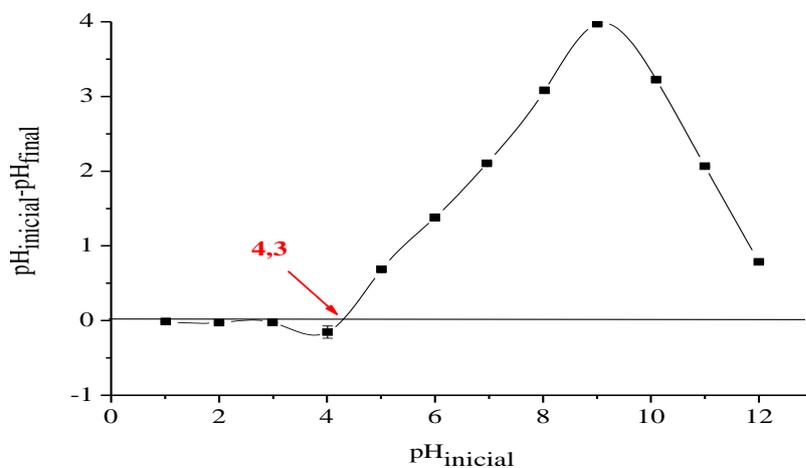
obtem-se um coeficiente angular igual a  $-\Delta H^\circ/R$  e um coeficiente linear igual a  $\Delta S^\circ/R$ . E a partir dos valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , são calculados os valores da energia livre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3 Caracterização do adsorvente

#### 5.3.4 pH do ponto de carga zero (PCZ)

O pH é um parâmetro essencial no processo de adsorção de cátions metálicos, bem como nos compostos orgânicos que apresentam cargas (*positivas* ou *negativas*). Uma importante característica dos minerais, geralmente utilizada para definir o estado da superfície de uma fase sólida dispersa em uma solução eletrolítica, é o pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Considerando-se o equilíbrio de cargas no meio, quando a variação de pH ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ ) após o equilíbrio de protonação for negativa admite-se que houve a adsorção de  $\text{H}^+$ , sendo  $\text{pH}_i < \text{pH}_f$  favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Da mesma forma, quando essa variação de pH for positiva admite-se que houve a adsorção de  $\text{OH}^-$ , sendo  $\text{pH}_i > \text{pH}_f$  favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Contudo, quando as concentrações de cargas das espécies carregadas negativamente e espécies carregadas positivamente se equivalem, a variação de pH torna-se nula ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f = 0$ ), ou seja, não há excesso de carga na superfície, após o tempo de equilíbrio e a esse ponto dá-se o nome de pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).<sup>82</sup> O resultado da determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , da zeólita ativada com HCl está apresentado na Figura 3.



**Figura 3.** pH no Ponto de carga zero da Zeólita Ativada:  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,0$  a  $12,0$ ; tempo de contato = 48 horas; velocidade de agitação = 150 rpm.

Como pode ser visto na Figura 3, o PCZ do material encontra-se em uma zona de platô na faixa de pH entre 1,0 e 4,5. Observou-se que o pH final foi maior que o pH inicial para essa faixa ( $\Delta\text{pH}<0$ ), enquanto que para a faixa de pH inicial maior que 4,3 a variação de pH foi positiva, sendo o pH final menor que o pH inicial ( $\Delta\text{pH}>0$ ). As alterações do pH da solução nestes intervalos são causadas por protonação ou desprotonação dos sítios ativos da superfície do adsorvente, não ocorrendo variações bruscas nos valores de pH entre 1,0 e 4,5.<sup>82</sup> Percebe-se, ainda, que na faixa de pH menor que 4,3 a superfície do adsorvente encontra-se carregada positivamente, enquanto que em pH maior que 4,3 a superfície do adsorvente possui carga negativa. Sendo que, em pH 9,0 encontra-se o pico máximo da magnitude de cargas positivas quando a  $\Delta\text{pH} \sim 4,0$ , enquanto que o máximo de cargas negativas ocorre em pH 4,0 com  $\Delta\text{pH} \sim -0,15$ . A magnitude de cargas positivas, analisadas pela  $\Delta\text{pH}$  apresenta-se, em módulo, bem maior que a de cargas negativas sugerindo uma maior capacidade de adsorção para espécies catiônicas. O valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é característico para cada tipo de material, sendo que valores em torno de 7,2 foram encontrados por Bayram<sup>15</sup> em seu estudo com carvão ativado. Resultados similares foram encontrados por Daković, et al<sup>82</sup> trabalhando com zeólitas *in natura* e modificadas com octadecildimetilbenzil amônio, valores que variaram entre 6,8 e 7,0. Nghah et al.<sup>83</sup> em sua pesquisa com composto quitosana-zeólita, quitosana-zeólita reticulada com epíclorohidrina e composto de quitosana-zeólita reticulado com epíclorohidrina e tripolifosfato de sódio obteve  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 7,76; 8,30 e 5,53, respectivamente. Já em conformidade com este estudo, Valdés et al<sup>84</sup>, trabalhando com zeólitas natural e após tratamento ácido encontrou valores de 8,7 para a zeólita natural e 2,9 para a zeólita tratada, mostrando que o tratamento ácido decresce o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de um dado material.

### 5.3.5 Propriedades texturais para as zeólitas *in natura* e ativada

Os resultados obtidos nos experimentos de área superficial BET, volume total de poros e diâmetro médio de poros são apresentados na tabela 2, a seguir.

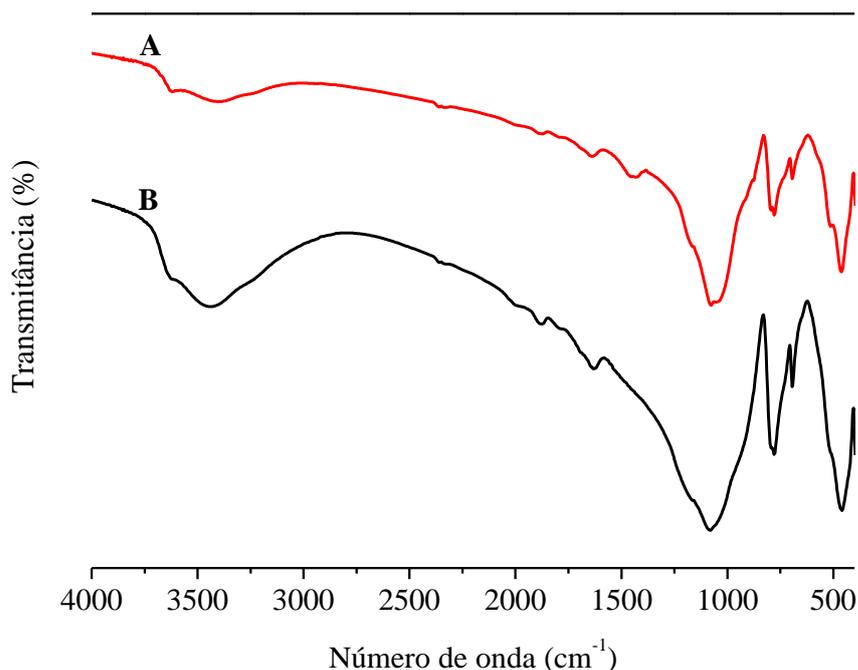
**Tabela 2.** Propriedades têxturais obtidas por estudo de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as zeólitas *in natura* e ativada.

Amostra	Área superficial (BET)	Diâmetro médio de poros (BJH)	Volume total de poros
Zeólita <i>in natura</i>	12,26 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	16,70 Å	0,034 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Zeólita Ativada	42,80 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	19,04 Å	0,035 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>

Após o processo de ativação da zeólita com ácido clorídrico, ocorreu um aumento significativo da área superficial, onde essa propriedade aumenta de 12,26 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (material *in natura*) para 42,80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (material ativado). Já os valores médios dos diâmetros de poros tiveram aumentos menos expressivos, de 16,70 Å (zeólita *in natura*) para 19,04 Å (zeólita ativada). Enquanto o volume total de poros permaneceu constante, em torno de 0,034 e 0,035 cm<sup>3</sup> para as zeólitas *in natura* e ativada, respectivamente. As propriedades têxturais influenciam diretamente na capacidade de adsorção de argilominerais. Existem estudos nos quais há variações decrescentes entre os valores da área superficial, diâmetro médio de poros e volume médio de poros após o tratamento ácido<sup>84</sup> e modificação do material.<sup>83</sup> Contudo, em conformidade com esse estudo, Rida et al.<sup>85</sup> apresentou variações crescentes nas propriedades descritas acima.

### 5.3.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais de zeólita *in natura* e ativada encontra-se ilustrado na figura 4. Estes espectros são de fundamental importância para a identificação dos grupos funcionais presentes no adsorvente. As atribuições das frequências vibracionais foram realizadas por comparação entre os valores obtidos a partir dos espectros deste estudo e valores das frequências vibracionais reportadas na literatura. Os valores referentes às principais frequências vibracionais encontram-se listados na tabela 3.



**Figura 4.** Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) zeólita *in natura* e (B) zeólita ativada.

Analisando-se os espectros vibracionais na região do infravermelho das zeólitas estudadas observa-se a ocorrência de bandas mais intensas existentes nas faixas de 420 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e de 650 a 790  $\text{cm}^{-1}$ , elas são referentes a vibrações internas de Si-O e Al-O tetraédricos da zeólita, o material apresentou picos em 470 e 690  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>86</sup> O pico presente em torno de 460 é referente a vibrações de deformação angular da estrutura (flexão/ponte da estrutura T-O-T, sendo T = Si ou Al).<sup>87</sup> A banda presente no intervalo de 1250 e 950  $\text{cm}^{-1}$  de vibração assimétrica (aqui em 1083  $\text{cm}^{-1}$ ) é característica em todos os materiais zeolíticos, pois é atribuída às ligações Si-O ou Al-O de aluminossilicatos com estrutura zeolítica. É observado, também, uma banda no intervalo de 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  indicando a existência de grupos OH na estrutura que é associada à presença de água zeolítica, que é reforçado pelo pico em volta de 1640  $\text{cm}^{-1}$  referente às vibrações de deformação angular das moléculas de água, que são causadas por diferentes tendências dos íons metálicos para formar complexos com água de hidratação.<sup>86, 87</sup> Os resultados das análises por infravermelho apresentados por elaiopoulos et al.<sup>87</sup> são semelhantes aos encontrados nesse estudo.

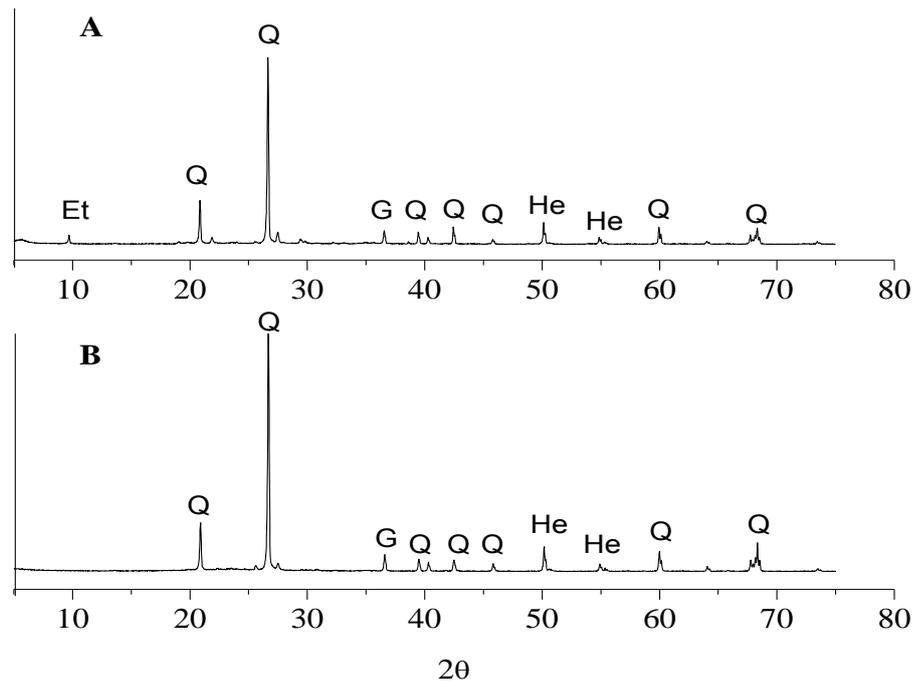
**Tabela 3.** Dados relativos às principais frequências vibracionais das zeólitas *in natura* e ativada com HCl.

Grupo funcional	Modo vibracional	Nº onda (cm <sup>-1</sup> )	Referência
O–H	Vibração do estiramento	3620	[ 86, 87]
O–H interlamelar	Estiramento	3700 - 3050	[86, 87]
O–H de hidratação	Estiramento	1880 e 1620	[86, 87]
Si–O ou Al–O em zeólitas	Estiramento	1083	[86, 87]
Si–O e Al–O tetraédricos	Vibração de deformação	690 e 470	[86]
Flexão/ponte T–O–T (T = Si ou Al)	Vibração de deformação e/ou estiramento	470	[87 ]

Não houve variação nem deslocamentos de picos ou bandas entre os espectros das zeólitas ativada e *in natura* após o tratamento ácido, o que houve foi um aumento da intensidade dos picos do espectro da zeólita *in natura* para o a zeólita ativada, não havendo mudanças na estrutura do material zeolítico, contribuindo para sua maior capacidade de adsorção.

### 5.3.7 Difratomia de Raios-X

Esta técnica fornece informações sobre estrutura cristalina, tamanho dos cristais, localização e concentração de cátions trocados e grau de cristalinidade de uma amostra de zeólita.<sup>88</sup> O resultado das análises de difração de raios-x para a zeólita *in natura* e ativada é mostrado na figura 5 (A e B).



**Figura 5.** Difratomogramas de Raios-X para: (A) zeólita *in natura* e (B) zeólita ativada.

Nota-se, através das reflexões, a presença de picos de hematita (He) (em  $2\theta \approx 50,20^\circ$  e  $55,0^\circ$ ) e uma fase zeolítica é atribuída a esterelita (Et) na faixa de  $2\theta \approx 10,0^\circ$  e  $20,0^\circ$ , além da presença de goetita (G) em  $2\theta \approx 36,54^\circ$  e vários picos de minerais de Quartzo(Q).<sup>33</sup> A característica de material misto desse tipo de zeólita pode ser entendida como resultado do ambiente geológico onde foi formada o seu desempenho pode vir a ser diferente dos demais sólidos, o que pode implicar em um aumento do seu potencial. O difratograma de raios-X da amostra de zeólita ativada com HCl, Figura 5 (A), apresenta-se semelhante ao da amostra *in natura*, significando que a ativação ácida não alterou a constituição química/mineralógica do material.

Esses resultados nos mostram que o único efeito causado pelo ataque ácido foi a destruição do pico em  $2\theta \sim 10,0^\circ$ , atribuído a esterelita.

A partir dos resultados obtidos durante as análises de difração de raios-X, pode-se expressar a composição mineralógica qualitativa da zeólita *in natura* e ativada, como segue na tabela 4.

**Tabela 4.** Composição mineralógica qualitativa da zeólita no seu estado natural e ativado.

<b>Amostra</b>	<b>Q</b>	<b>He</b>	<b>G</b>	<b>Et</b>	<b>E</b>	<b>C</b>
<i>Zeólita in natura</i>	P	P	P	V	-	-
Zeólita ativada	P	P	P	-	-	-

P = presente; V = vestígio; E = Esmectita; C = Caulinita; Q = Quartzo; H = Hematita; G = Goetita; Et = esterelita.

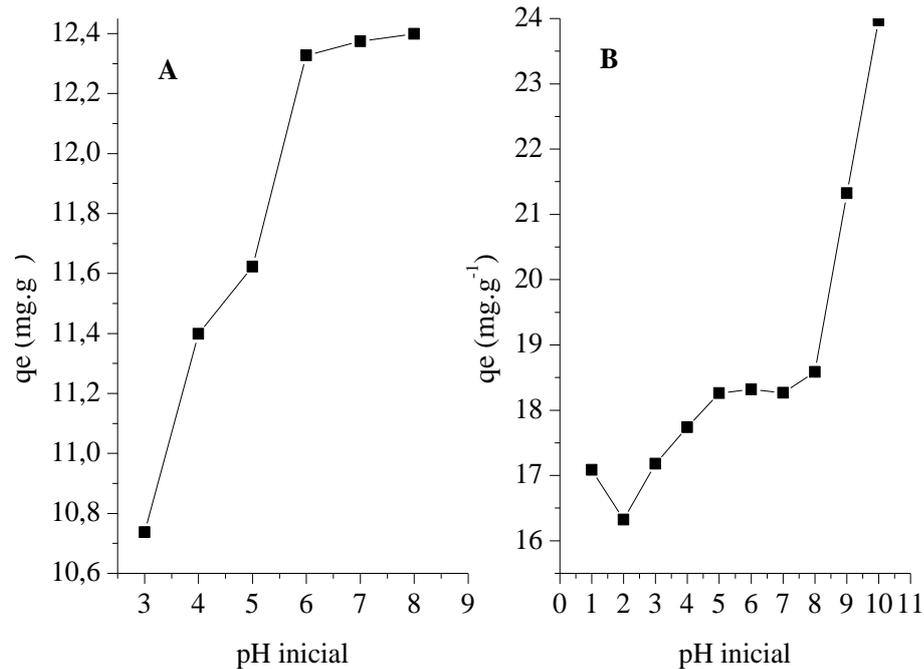
De um modo geral, percebe-se que, mineralogicamente, o processo de ativação química através de tratamento com ácido clorídrico só tem efeitos sobre a constituição das zeólitas e não em suas estruturas.

#### 5.4 Estudos de adsorção

Com base nos resultados das análises de caracterização do adsorvente *in natura* e ativado observa-se a partir dos espectros de IR (Figura 4) que o tratamento ácido não teve efeitos estruturais no adsorvente. Nota-se que com o tratamento ácido ocorre uma significativa melhora nas propriedades adsorptivas, como área superficial, diâmetro médio de poros e volume total de poros, sugerindo uma maior capacidade de adsorção para o material ativado. Assim, a partir deste ponto apenas a zeólita tratada foi empregada nos estudos de adsorção dos corantes.

##### 5.4.4 Efeitos do pH na adsorção dos corantes

A menor faixa de pH para o estudo com o corante violeta cristal, figura 6(A) é decorrente de que em valores de pH próximos de 1,0 todos os seus três átomos de nitrogênio adquirem carga positiva, e o corante apresenta-se com coloração verde e absorção máxima em torno de 620 nm. Já para valores de pH maiores que 8,0 o corante torna-se gradativamente incolor, pois começa a acontecer um ataque nucleofílico das hidroxilas no carbono central, dando origem ao trifenilmetanol, que apresenta-se incolor.<sup>89</sup>



**Figura 6.** Estudo de pH para os corantes: (A) Violeta Cristal, 50 mg L<sup>-1</sup> e (B) Azul de Metileno, 100 mg L<sup>-1</sup>.

Para ambos os corantes pode-se observar que ocorre um aumento da quantidade adsorvida com o aumento do pH. Para o corante CV a quantidade adsorvida cresce significativamente do pH = 3,0 até valores de pH próximos de 6,0, pois nessa faixa de pH os átomos de nitrogênio do corante estão desprotonados<sup>89</sup> e, de acordo com o pH<sub>PCZ</sub> do adsorvente, a adsorção está ocorrendo partindo-se de um ponto de baixa adsorção para corantes catiônicos (pH < pH<sub>pcz</sub>) para uma área de melhor adsorção para esta mesma classe de corantes (pH > pH<sub>pcz</sub>), facilitando a adsorção do corante. Em seguida, a medida em que aumenta-se o pH da solução (de 6,0 a 8,0) está ocorrendo a saturação do adsorvente, a maior parte dos sítios ativos do material já estão ocupados pelas moléculas do corante, ocorrendo repulsões entre as moléculas de corante adsorvidas e moléculas em solução, e assim a capacidade de adsorção do material cresce lentamente tendendo à saturação da superfície do adsorvente. Já para o corante AM, figura 6 (B), a capacidade de adsorção tem uma ligeira queda em pH = 2,0, devido à baixa quantidade de cargas na superfície do material, provocada pelo efeito de tamponamento nessa faixa de pH. Em seguida a capacidade de adsorção aumenta gradativamente do pH = 2,0 a 8,0,

e logo após essa faixa de pH a taxa de adsorção é aumentada de maneira bem mais significativa entre pH = 9,0 e 10,0, nesse ponto a superfície do adsorvente encontra-se negativamente carregada, enquanto o corante está desprotonado favorecendo a adsorção.

Após esse estudo pode-se determinar os valores de pH's iniciais a serem trabalhados nos próximos estudos (estudos cinéticos e isotérmicos de adsorção). Estes valores foram: pH 8,0 e pH 10,0 para os corantes violeta cristal e azul de metileno, respectivamente.

#### 5.4.5 Cinéticas de adsorção

Os três modelos matemáticos utilizados para avaliar os dados cinéticos, pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich são representados pelas equações 5, 6 e 7 respectivamente.<sup>80, 90, 91</sup>

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

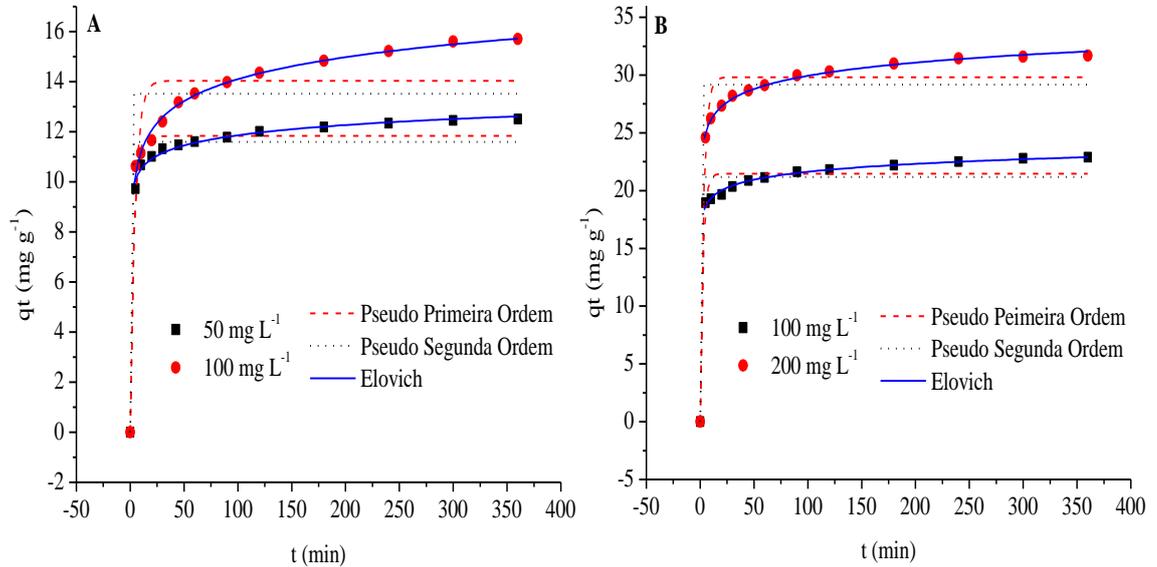
$$q_t = (q_e)^2 k_2 t / (1 + q_e K_2 t) \quad (6)$$

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha \cdot \beta) + 1/\beta \ln(t) \quad (7)$$

Onde,  $q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) correspondem, respectivamente, às quantidades adsorvidas em um tempo  $t$  e no equilíbrio,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) são as constantes de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e taxa de adsorção inicial de Elovich, respectivamente. O parâmetro,  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) do modelo de Elovich está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para quimissorção, quanto maior for o valor desse parâmetro maior será a taxa de adsorção.<sup>92</sup>

As cinéticas de adsorção, as modelagens cinéticas e os parâmetros cinéticos de adsorção utilizados para explicar o comportamento cinético do processo, são apresentadas nas figuras 7 A e B. Observa-se que a concentração dos corantes influencia significativamente no tempo de equilíbrio e que a taxa de adsorção aumenta com o tempo de contato. Nota-se, para o CV, que com 60 min de contato cerca de 93 e 55 % (para as respectivas concentrações de 50 e 100 mg

$L^{-1}$ ) já estão adsorvidos e o tempo de equilíbrio é alcançado por volta de 90 min. Já para o AM, aproximadamente 81 e 56 % encontram-se adsorvidos para as cinéticas de 100 e 200  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente, atingindo o tempo de equilíbrio em torno de 60 min.



**Figura 7.** Cinéticas de adsorção do (A) violeta cristal em pH 8,0 e (B) azul de metileno em pH 10,0. Massa do adsorvente 0,100 g, tempos de contato: 0 a 360 min e temperatura de 25 °C ( $\pm 0,5$ ).

Os parâmetros cinéticos de adsorção para os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich com seus respectivos coeficientes de correlação (que indicam o quanto os dados experimentais se adequam à um determinado modelo) são apresentados na tabela 5, a seguir.

**Tabela 5.** Parâmetros cinéticos de adsorção dos corantes VC e AM com a zeólita tratada.

Cristal Violeta										
C ( $mg\ L^{-1}$ )	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			Elovich		
	$q_{e,exp.}$	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_{e,calc}$	$k_2$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
50	12,440	11,829	0,319	0,978	12,154	0,058	0,994	$3,197 \times 10^6$	1,696	0,998
100	15,708	14,033	0,221	0,965	14,775	0,023	0,961	$8,752 \times 10^2$	0,790	0,998
Azul de Metileno										
100	22,889	21,576	0,392	0,968	22,010	0,040	0,986	$2,978 \times 10^7$	1,009	0,999
200	31,692	29,808	0,312	0,968	30,724	0,021	0,989	$1,277 \times 10^6$	0,607	0,999

#### 5.4.6 Isotermas de adsorção

Os modelos aplicados aos dados experimentais para simular o processo de adsorção dos corantes em diferentes temperaturas e concentrações iniciais foram os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.<sup>34, 80, 90, 91</sup>

A isoterma de Freundlich (Equação 8) não prevê a saturação dos sítios do adsorvente, ou seja, quando  $C_{eq}$  tende ao infinito,  $q_{eq}$  também tende ao infinito. A equação de Freundlich assume que há uma superfície heterogênea com uma distribuição não uniforme do calor de adsorção sobre a superfície.<sup>93</sup>

O modelo é utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros. Segundo este modelo, devido a uma distribuição logarítmica de sítios ativos, o tratamento é válido apenas quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.<sup>94</sup>

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (8)$$

Onde,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representam a quantidade adsorvida e a concentração no equilíbrio, respectivamente,  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich e  $n$  é um parâmetro termodinâmico relacionado a energia dos sítios ativos para este modelo.

O modelo isotérmico de Langmuir (Equação 9), considera que há uma distribuição homogênea dos sítios de ligação na superfície do adsorvente, descartando a existência de interações entre as moléculas do adsorvente. O modelo pode ser estendido para descrever a adsorção em um sistema multicamada.<sup>94</sup>

$$q_e = (q_{max} K_L C_{eq}) / (1 + K_L C_{eq}) \quad (9)$$

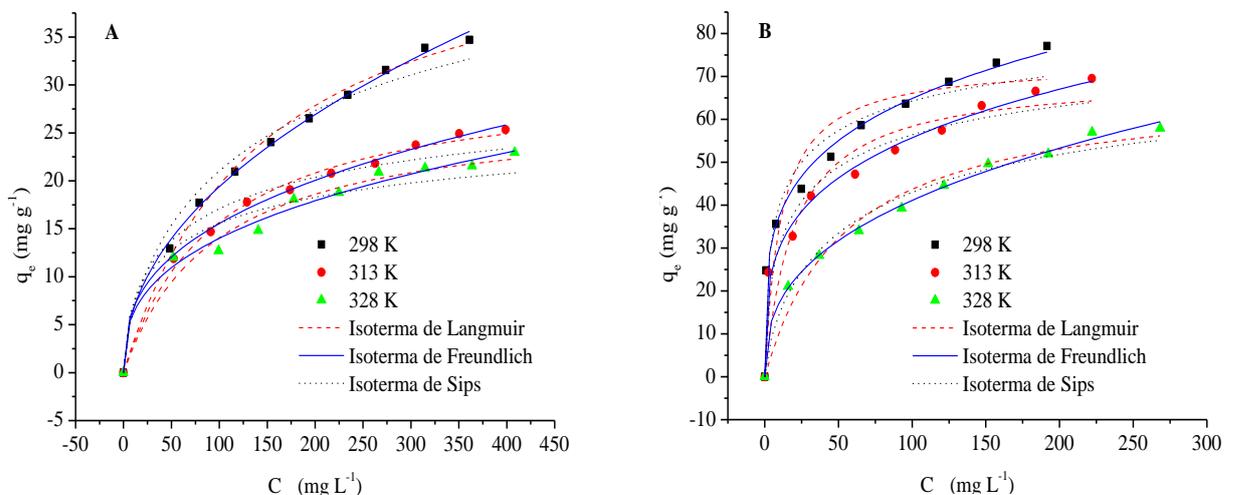
Onde,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representam a quantidade adsorvida, a concentração no equilíbrio e a quantidade máxima adsorvida, respectivamente, e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é constantes de Langmuir.

O modelo de Sips (Equação 10) é outro modelo empírico para representar os dados de equilíbrio de adsorção. Trata-se da combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich.<sup>94</sup>

$$q_e = (q_{max}K_S C_{eq}^{1/nS}) / (1 + K_S C_{eq}^{1/nS}) \quad (10)$$

Sendo,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representam a quantidade adsorvida, a concentração no equilíbrio e a quantidade máxima adsorvida, respectivamente,  $K_S$  ( $(\text{L mg}^{-1})^{1/nS}$ ) representa a constante de Sips e  $n$  é um parâmetro termodinâmico relacionado a energia dos sítios ativos para os modelos Sips.

A figura 8 apresenta o perfil de adsorção dos corantes em função da concentração de equilíbrio. A diferença de concentração do corante na fase fluida e sólida provoca um aumento da força motriz gerando um aumento na quantidade adsorvida, devido a transferência de massa. A agregação de moléculas do corante na superfície do adsorvente pode estar acompanhada da formação de outras camadas de adsorção, devido, possivelmente, às interações eletrostáticas entre as moléculas do corante.



**Figura 8.** Isotermas de adsorção para (A) violeta cristal, pH 8,0 e (B) azul de metileno, pH 10,0. Concentrações dos corantes de 50,0 a 500,0  $\text{mg L}^{-1}$ , Massa do adsorvente 0,100 g, Temperaturas 10, 25, 40 e 50 °C ( $\pm 0,5$ ) nos seus respectivos tempos de equilíbrio.

Quanto aos modelos isotérmicos de adsorção os dados experimentais para ambos os corantes foram melhor ajustados ao modelo de Freundlich. Geralmente o parâmetro  $n_F$  apresenta um valor maior que a unidade, sendo o seu recíproco um valor entre zero e a unidade. Os resultados mostram que a adsorção é favorável para o adsorvente microporoso. Já o parâmetro  $K_F$  está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente. A tabela 6 mostra os parâmetros  $n_F$ ,  $K_F$  e coeficientes de correlação obtidos pela aplicação deste modelo para os dados isotérmicos.

**Tabela 6.** Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips de adsorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno, respectivamente, com a zeólita ativada.

<b>Violeta cristal</b>										
T (K)	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Sips</i>			
	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$n_F$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	ns	$K_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
298	48,22	0,007	0,982	2,119	2,208	0,998	70,02	1,719	0,029	0,983
313	30,96	0,010	0,983	2,714	2,846	0,997	34,80	1,623	0,054	0,978
328	27,86	0,010	0,987	2,727	2,563	0,999	31,06	1,421	0,034	0,989

<b>Azul de Metileno</b>										
T (K)	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Sips</i>			
	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$n_F$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	ns	$K_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
298	73,22	0,092	0,882	4,221	21,783	0,994	158,98	2,983	0,145	0,984
313	70,13	0,0496	0,912	3,748	16,305	0,993	143,13	2,742	0,093	0,987
328	67,57	0,0183	0,977	2,683	7,392	0,997	77,02	1,361	0,043	0,987

Observou-se que os valores de  $n_F$  para a adsorção dos dois corantes nas temperaturas estudadas são maiores que a unidade, mostrando que o processo de adsorção nas condições experimentais é favorável. No que se refere ao parâmetro de  $K_F$ , observa-se que o valor mínimo é o que corresponde à adsorção do CV, demonstrando uma menor eficiência do adsorvente para esse corante em relação ao AM. <sup>95</sup>

Na tabela 7. lista-se diversos adsorventes com suas respectivas capacidades adsorptivas fixando a isoterma, para um melhor efeito comparativo dos corantes MB e CV.

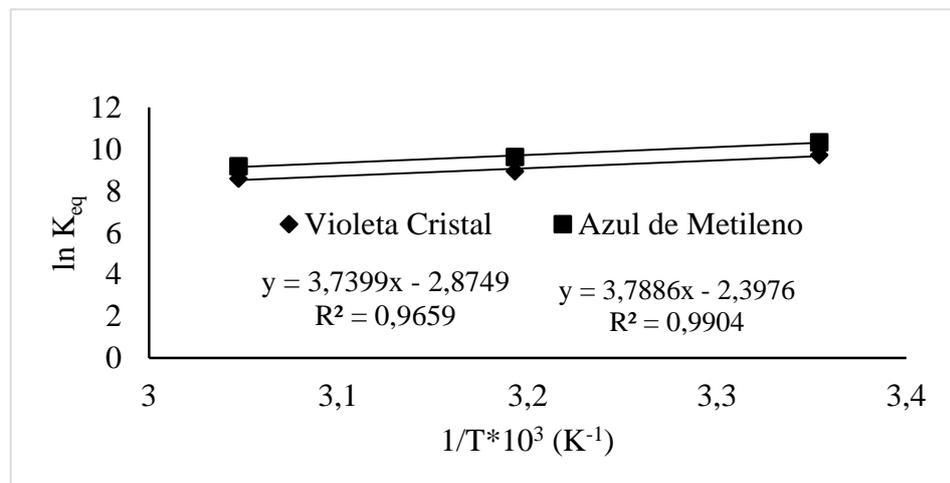
**Tabela 7.** Comparação da capacidade de adsorção para os corantes Azul de Metileno (AM) e Violeta Cristal (VC) entre vários adsorventes.

Corante	Adsorvente	pH	Isoterma	qe (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
AM	Lignito Turco	6,5	Freundlich	41,94	[3]
	fibras de dendê	7	Freundlich	95,4	[50]
	nanopartículas de magnetita	10	Freundlich	119,05	[96]
	Oxido de grafeno	7	Freundlich	40,6	[97]
	Zeólita Ativada - HCl	10	Freundlich	77,11	Esse estudo
VC	Casca de Pinus	8	Langmuir	32,78	[98]
	Casca de arroz- NaOH	8	Freundlich	44,87	[20]
	Fibras de dendê	7	Freundlich	78,9	[50]
	Polifenóis de borra de café	6	Freundlich	36,82	[99]
	Opala	8	Freundlich	101,13	[100]
	Carvão Ativado	8	Freundlich	68,97	[101]
	Zeólita Ativada - HCl	8	Freundlich	34,71	Esse estudo

A partir data tabela 7. observa-se a eficiência do estudo de adsorção para os corantes, principalmente para o Azul de Metileno. Na literatura encontra-se vários outros estudos que tratam destes mesmos adsorvatos, no entanto, o adsorvente aqui estudado equipara-se ou supera os demais quanto à sua capacidade de adsorção e baixo custo.

#### 5.4.7 Estudo termodinâmico

O gráfico do  $\ln K_{eq}$  versus o inverso da temperatura ( $1/T$ ) para VC e AM e suas respectivas, de onde foram calculados os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , é apresentado a seguir na figura 9.



**Figura 9.** Gráfico de Van'tHoff para CV e AM na a adsorção com zeólita ativada.

As retas ascendentes para os dois corantes mostram, preliminarmente, a natureza exotérmica do processo de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos corantes CV e AM, tais como as variações de entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ), entropia ( $\Delta S_{ads}$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), são apresentados na tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros termodinâmicos de adsorção do VC e AM com a zeólita tratada.

Temperatura (K)	Violeta Cristal			
	Keq (L mol <sup>-1</sup> .10 <sup>-3</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> )
298,15	16,7792	-23,967		
313,15	7,6579	-23,609	-31,093	-23,902
328,15	5,3620	-23,250		
Temperatura (K)	Azul de Metileno			
	Keq (L mol <sup>-1</sup> .10 <sup>-3</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> )
298,15	30,9735	-25,555		
313,15	15,2902	-25,256	-31,498	-19,934
328,15	9,7239	-24,957		

A tabela 8. mostra os valores negativos de  $\Delta G$  e  $\Delta H$  para a adsorção de ambos os corantes. Os dados indicam que os processos de adsorção para VC e AM são processos exotérmicos. Já O valor negativos de  $\Delta S$  inferem uma diminuição da aleatoriedade na interface solução/sólido na estrutura interna do adsorvente, favorecendo a adsorção dos corantes pela zeólita ativada.<sup>93</sup> A adsorção pode ser classificada como fisissorção ou quimissorção de acordo com as variações de energia livre de gibbs e entalpia. Para valores de  $\Delta G$  maiores que 0 e próximos de  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , considera-se o processo como adsorção física, ou fisissorção. Enquanto em valores de  $\Delta G$  entre  $-80$  e  $-400 \text{ kJ mol}^{-1}$  ocorre a adsorção química, ou quimissorção.<sup>68</sup> Já em relação a entalpia, a fisissorção é caracterizada por valores de  $\Delta H$  inferiores a  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que a quimissorção caracteriza-se por valores de  $\Delta H$  entre  $84$  e  $420 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>69</sup> Os valores de  $\Delta G$  e  $\Delta H$  para o estudo dos corantes CV e AM sugerem que o processo de adsorção pode ser classificado como fisissorção.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo foram mostradas a influência de vários parâmetros operacionais (pH da solução, temperatura, concentração inicial dos adsorvatos e tempo de contato) no processo de adsorção para os corantes catiônicos Cristal Violeta e Azul de Metileno. Os melhores valores de pH para adsorção dos corantes (pH ótimo) foram pH 8,0 para o VC, com capacidade máxima de adsorção de 34,71 mg g<sup>-1</sup> e pH 10 para o AM com capacidade máxima adsorção igual a 77,11 mg g<sup>-1</sup>, ambos nas concentrações de 500 mg L<sup>-1</sup> dos adsorvatos. Os modelos cinéticos de adsorção utilizados foram os modelos de Elovich, Pseudo-primeira-ordem e Pseudo-segunda-ordem, sendo o modelo de Elovich o que melhor se adequou aos dados cinéticos para os dois adsorvatos. Entre os modelos isotérmicos utilizados para simular a interação adsorvato/adsorvente no processo de adsorção (Langmuir, Freundlich e Sips), o que melhor se adequou à adsorção dos dois corantes foi modelo de Freundlich. A espontaneidade do processo foi comprovada pelos valores negativos de  $\Delta H_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}$  e pelo valor negativo de  $\Delta S_{ads}$ , sendo o processo de adsorção favorável para os dois corantes estudados. Como os resultados indicam uma boa eficiência da zeólita ativada estudada no tratamento de efluentes têxteis, o que pode levar a acreditar que este adsorvente possui um potencial considerável para aplicação na remoção e tratamento de efluentes têxteis, como um adsorvente de baixo custo.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] Aydın, H.; Buluta, Y.; Yerlikaya, C.; *J. Environ. Manage.* **2008**, 87, 37-45.
- [2] Gupta, V. K.; Suhas, V. K.; *J. Environ. Manage.* **2009**, 90, 2313-2342.
- [3] Hassani, A.; Vafaei, F.; Karaca, S.; Khataee, A. R.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**.
- [4] Yan, H; Li, H; Yang, H; Li, A; Cheng, R.; *Chem. eng. j.* **2013**, 223, 402-411.
- [5] Gouamid, M; Ouahrani, M. R.; Bensaci, M.B.; *Energy Procedia.* **2013**, 36, 898-907.
- [6] Chen, L; Bai, B; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 15568–15577.
- [7] Szygła, A.; Guibal, E.; Ruiz, M.; Sastre, A. M.; *Colloids Surf., A.* **2008**, 330, 219-226.
- [8] Shi, B.; Li, G.; Wang, D.; Feng, C.; Tang, H.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143, 567-574.
- [9] Żyła, R.; Sójka-Ledakowicz, J.; Stelmach, E.; Ledakowicz, S.; *Desalination.* **2006**, 198, 316-325.
- [10] He, Y.; Wang, X.; Xu, J.; Yan, J.; Ge, Q.; Gu, X.; Jian, L.; *Bioresour. Technol.* 2013, 150-157.
- [11] Amar, N. B.; Kechaou, N.; Palmeri, J.; Deratani, A.; Sghaier, A.; *J. Hazard. Mater.* 2009, 170, 111-117.
- [12] Srisukphun, T.; Chiemchaisri, C.; Urase, T.; Yamamoto, K.; *Sep. Purif. Technol.* 2009, 68, 37-49.
- [13] Visa, M; Andronic, L; Lucaci, D; Duta, A; *Adsorption.* **2011**, 17, 101–108.
- [14] Fan, H-J.; Lu, C-S.; Lee, W-L. W.; Chiou, M-R.; Chen, C-C.; *J. J. Hazard. Mater.* **2011**, 185, 227–235.
- [15] Bayram, E.; Ayranci, E.; *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 6331–6336.
- [16] Wu, J-S.; Liu, C-H.; Chu, K. H.; Suen, S. Y.; *J. Membr. Sci.* **2008**, 309, 239-245.
- [17] Basha, C. A.; Selvakumar, K. V.; Prabhu, H. J.; Sivashanmugam, P.; Lee, C.W.; *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 79, 303-309.
- [18] Tichonovas, M.; Krugly, E.; Racys, V.; Hippler, R.; Kauneliene, V.; Stasiulaitiene, I.; Martuzevicius, D.; *Chem. Eng. J.* **2013**, 229, 9-19.
- [19] Ogugbue, C. J; Sawidis, T; Oranusi, N. A; *Ann. Microbiol.* **2012**, 62, 1141–1153.
- [20] Chakraborty, S; Chowdhury, S; Saha, P. D; *Carbohydr. Polym.* **2011**, 86, 1533– 1541.
- [21] Zhou, L; Huang, J; He, B; Zhang, F; Li, H; *Carbohydr. Polym.* **2014**, 101, 574-581.

- [22] Mahmoodi, N. M.; Salehi, R.; Arami, M.; Bahrami, H.; *Desalination*, **2011**, 267, 64–72.
- [23] Wang, S.; Yu, D.; Huang, Y.; Guo, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 2065–2071.
- [24] Baseri, J. R.; Palanisamy, P. N.; Kumar, P. S.; *Indian J. Chem. Technol.* **2012**, 19, 311–321.
- [25] Auta, M.; Hameed, B. H.; *Chem. eng. j.* **2014**, 237, 352–361.
- [26] Gao, J-F.; Zhang, Q.; Wang, J-H.; Wu, X-L.; Wang, S-Y.; Peng, Y-Z.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 805–813.
- [27] Kaushik, A.; Mona, S.; Kaushik, C.P.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 9957–9964.
- [28] Si, J.; Cui, B-K.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2013**, 89, 6–14, doi: 10.1016/j.molcat.
- [30] Gao, J-F.; Zhang, Q.; Wang, J-H.; Wu, X-L.; Wang, S-Y.; Peng, Y-Z.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 805–813.
- [31] Kaushik, A.; Mona, S.; Kaushik, C.P.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 9957–9964.
- [32] Si, J.; Cui, B-K.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2013**, 89, 6–14.
- [29] Wang, S.; Li, H.; Xie, S.; Liu, S.; Xu, L.; *Chemosphere.* **2006**, 65, 82–87.
- [30] Jian-min, R.; Si-wei, W.; Wei, J.; *World Academy of Science, Engineering and Technology.* **2010**, 41, 790 – 795.
- [31] Wang, S.; Peng, Y.; *Chem. eng. j.* **2010**, 156, 11–24.
- [32] Akgül, M.; Karabakan, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 145, 157–164.
- [33] Figueredo, G. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, Brasil, 2010.
- [34] Holanda, C. A. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, Brasil, 2010.
- [35] Chaves, J. A. P. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba. 2009.
- [36] Alver, E; Metin, A. U; *Chem. Eng. J.* **2012**, 200, 202, 59-67.
- [37] Gebremedhin-Haile, T.; Olgún, M. T.; Solache-Ríos, M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2003**, 148, 179–200.
- [38] Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. V. 1, Ed. 2, revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda. 1989, 408 p.
- [39] Ismael, I. S; Melegy, A.; Kratochvíl, T. *Geotech. Geol. Eng.* **2012**, 30, 253-262.

- [40] Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; Chemistry of zeolite and related porous materials, **Wiley – Interscience**: Weinheim, 2007.
- [41] Aguiar, M.R.M.P.; Novaes, A.C.; Guarino, A.W.S. *Quim. Nova.* **2002**, 25, 1145-1154.
- [42] Englert, A. H.; Rubio, J. *International Journal de Mineral Processing.* **2005**, 75, 21–29.
- [43] Nagy, J. B.; Bodart, P.; Hanns, I.; Kiricsi, I.; **Synthesis, Characterization and use of zeolite microporous materials.** Hungria: DecaGenLtd. 1998. 192p. ISBN 963-04-9750-6.
- [44] Oliveira, A. M.; Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2002.
- [45] Resende, N. G. A. M.; Monte, M. B. M.; Paiva, P. R. P. (2008). Zeólitas Naturais. In: Agrominerais para o Brasil/Eds. Francisco R. C. Fernandes, Adão B. da Luz, Zuleica C. Castilhos. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, **2010**.
- [46] Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. *Quim. Nova.* **2005**, 28, 3, 433-437.
- [47] Chen, C.; Chen, W.; Chioub, M.; Chen, S.; Chen, Y. Y.; Fan, H.; *J. J. Hazard. Mater.* **2011**, 196, 420-425.
- [48] Slimani, R.; Ouahabi, I. E.; Abidi, F.; Haddad, M. E.; Regti, A.; Laamari, M. R.; Antri, S. E.; Lazar, S.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, doi:10.1016/j.jtice.2013.10.009
- [49] Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A.; *J. J. Hazard. Mater.* **2010**, 177, 70-80.
- [50] El-Sayed, G O.; *Desalination.* **2011**. 272, 225-232.
- [51] Saha, P, D; Chakraborty, S; Chowdhury, S; *Colloids Surf., B.* **2012**, 92, 262-270.
- [52] Thinakaran, N.; *et al.* **2008**, 158, P. 142.
- [53] Uzun, I.; *DyesPigm.* **2006**, 70, 76.
- [54] Guarantini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova,* **2000**, 23, 71.
- [55] Moreau, L.; Goossens, A.; *Contact Dermatitis.* **2005**, 53, P. 150.
- [56] Toor, A. P.; Verma, A.; Jotshi, C. K.; Bajpai, P. K.; Singh, V.; *Dyes Pigm.* **2006**, 68, 53.
- [57] Schneider, K.; Hafner, C.; Jager, I.; *J. Appl. Toxicol.* **2004**, 24, 83.
- [58] Schubert, M.; Levine, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 11, 4197.
- [59] Michaelis, L.; Granick, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1212.

- [60] Burdett, B. C. **In** Aggregation Processes In Solution; Jones, E. W.; Gormally, J.; eds., Elsevier, Amsterdam, 1983, Ch. 10, p 24.
- [61]. Rabinovitch, E.; Epstein, L. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 69.
- [62] Pereira, W. S.; Freire, R. S. *Quim. Nova.* **2005**, 28, 130–136.
- [63]Schneider, K.; Hafner, C.; Jager, I.; *J. Appl. Toxicol.* **2004**, 24, 83.
- [64] Chang, M.Y.; Juang. R. S.; *J. Interf. Sci.* **2004**, 278, 18.
- [65] Mahmoud, M. E.; Al. SAADI, M. S. M., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 450, 239.
- [66] Moraes, S. V. M.; et al. *Spectrochim.Acta A*, **2005** no prelo.
- [67] Adamson, A.W.; Gast, A.P.; Physical chemistry of Surfaces. 6th ed. John Wiley & Sons. New York, 1997.
- [68] Jaycock, M. J.; Parfitt, G. D.; Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood, Onichester, **1981**.
- [69] Errais, E.; Duplay, J.; Darragi, F.; M'Rabet, I.; Aubert, A.; Huber, F.; Morvan, G.*Desalination.* **2011**, 275, 74–81.
- [70] Souza. J. L. Dissertação de Mestrado (Química Analítica), Universidade estadual do Maranhão, Maranhão, 2009.
- [71] Alpat, S. K.; Özbayrak, O.; Alpat, S.; Akçay, H.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151, 213-220.
- [72] Fungaro, D. A.; Bruno, M.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 4, 955-959.
- [73] kuleyin, A; Aydin, F.; *Environ. Prog. Sustainable Energy.* **2011**, 30, 02.
- [74] Hernández-Montoya, V.; Pérez-Cruz, M. A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Moreno-Virgen, M. R.; Bonilla-Petriciolet, A.; *J. Environ. Manage.* **2013**, 116, 213-221.
- [75] Liu, S.; Ding, Y.; Li, P.; Diao, K.; Tan, X.; Lei, F.; Zhan, Y.; Li, Q.; Huang, B.; Huang, Z.; *Chem. Eng. J.* **2014**, 248, 135-144.
- [76] Shavandi, M. A.; Haddadian, Z.; Ismail, M. H. S.; Abdullah, N.; Abidin. Z. Z.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2012**, 223, 4017–4027.
- [77] Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179, 564-572.
- [78] Singh, P. K.; Gupta, S.; Singh, A.; K.; Sinha, S.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186, 1462–1473.
- [79] Lee, K-C.; Liu, S-S.; Juang, L. C.; Wang, C. C.; Lin, K. S.; Lyu, M. D.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147, 997-1005.
- [80] Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W.B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; Melo, J. C. P.; Filho, E. C. S.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 1272- 1278.

- [81] Y. Önal; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1719–1728.
- [82] Daković, A.; Kragović, M.; Rottinghaus, G. E; Sekulić, Z.; Milićević, S.; Milonjić, S. K.; Zarić, S.; *Colloids Surf., B.* **2010**, 76, 272–278.
- [83] Ngah, W. S. W.; Teong, L. C.; Toh, R. H.; Hanafiah, M.A.K.M.; *Chem. eng.J.* **2013**, 223, 231–238.
- [84] Valdés, H.; Tardón, R. F.; Zaror, C. A.; *Chem. eng. J.* **2012**, 211–212, 388–395.
- [85] Rida, K.; Bouraoui, S.; Hadnine, S.; *Appl. Clay. Sci.* **2013**, 83–84, 99–105.
- [86] Gougazeh, M.; Buhl, J.-C.; *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* **2013**, Doi: 10.1016/j.jaubas.2013.03.007.
- [87] Elaiopoulos, k.; Perraki, T.; Grigoropoulou, E.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 134, 29–43, doi:10.1016/j.micromeso.2010.05.004.
- [88] Azarifar, D.; Soleimanei, F.; Aliani, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 377, 7– 15, doi: /10.1016/j.molcata.2013.04.030.
- [89] Adams, E. Q.; Rosenstein, L.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, 7, 1452–1473, doi: 10.1021/ja02184a014.
- [90] Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; Melo, J. C. P.; Filho, E. C. S.; Airoidi, C.; *Chem. eng. j.* **2011**, 173, 334–340.
- [91] Chaves, J. A. P.; Santana, S. A. A.; Schultz, M. S.; Silva, H. A. S.; Penha, R. S.; Vieira, A. P.; Souza, A. G.; Bezerra; C. W. B.; *Adsorpt. Sci. Technol.* **2009**, 27, 10, 947–964.
- [92] Zhou, C.; Wu, Q.; Lei, T.; Negulescu, I. I.; *Chem. eng. j.* **2014**, 251, 17–24.
- [93] Mahmoodi, N. M.; Hayati, B.; Arami, M.; Lan, C.; *Desalination.* **2011**, 268, 117–125, doi:10.1016/j.desal.2010.10.007.
- [94] Schimmel, D.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, Brasil, 2008.
- [95] Murillo, R.; García, T.; Aylón, E.; Callén, M.S.; Navarro, M.V.; López, J.M.; Mastral, A.M.; *Carbon.* **2004**, 42, 2009–2017.
- [96] Madrakian, T.; Afkhami, A.; Ahmadi, M.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2012**, 99, 102–109.
- [97] Yan, H.; Tao, X.; Yang, Z.; Li, K.; Yang, H.; Li, A.; Cheng, R.; *J. Hazard. Mater.* **2014**, 268, 191–198.
- [98] Ahmad, R.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 767–773.

[99] Pavlović, M. D.; Buntić, A. V.; Mihajlovski, K.R.; Siler-Marinković, S. S.; Dušan G. Antonović, D.G.; Radovanović, Z.; Dimitrijević-Branković, S. I.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**.

[100] Ma, W.; Song, .; Pan, Y.; Cheng, Z.; Xin, G.; Wang, B.; Wang, X.; *Chem. Eng. J.* **2012**, 193-194, 381390.

[101] Güzel, F.; Saygılı, H.; Saygılı, G. A.; Koyuncu, F.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**.