

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**Clarice Santos Pinho**

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ZEÓLITA A PARA CORANTES  
TÊXTEIS**

**Belo Horizonte (MG)**

**2019**

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ZEÓLITA A PARA CORANTES  
TÊXTEIS**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Tecnológica.  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Raquel Vieira  
Mambrini.**

**CEFET-MG**

**Belo Horizonte (MG)**

**2019**

**Clarice Santos Pinho**

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ZEÓLITA A PARA CORANTES  
TÊXTEIS**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em  
Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 27 de novembro de 2019**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Raquel Vieira Mambrini  
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra Patrícia Sueli de Rezende  
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra Priscila Pereira Silva Caldeira  
(avaliadora – CEFET-MG)**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter chegado até aqui, a minha instituição de ensino CEFET-MG pelo ensino gratuito e de qualidade. Aos meus familiares, em especial ao meu pai, por me ensinar o que é perdão e por sempre fazer de tudo por mim. A amigos pelo apoio, a Prof<sup>a</sup>. Dr. Raquel pela paciência e orientação e a todos os professores que contribuíram para a minha formação.

## RESUMO

### **PINHO, C. S.; MAMBRINI, R. V. ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ZEÓLITA PARA CORANTES TÊXTEIS**

A zeólita A é um aluminossilicato cristalino poroso sendo, assim, um potencial adsorvente na remoção de contaminantes. Esse material é sintetizado na disciplina de Laboratório de Química Inorgânica Básica do curso superior de Química Tecnológica do CEFET-MG. Ao fim da prática, esse sólido é acumulado como resíduo na própria instituição. De mesmo modo, o Sudan I, corante sintético neutro, também é produzido no CEFET-MG, na disciplina de Laboratório de Química Orgânica do ensino técnico em Química e armazenado como resíduo na instituição. Sabe-se que os corantes representam uma classe de poluentes tóxicos e de difícil remoção de efluentes aquosos, visto que métodos convencionais de tratamento de água não são eficazes em sua remoção. Neste trabalho, a fim de despertar a consciência ambiental dos alunos sobre a quantidade de resíduos gerados em aulas práticas do curso, aplicou-se a zeólita A, previamente sintetizada no CEFET-MG, para adsorção dos corantes têxteis Sudan I, azul de metileno e índigo carmim. Com isso, pode-se avaliar a capacidade adsortiva da zeólita A em corantes neutro (Sudan I), catiônico (azul de metileno) e aniônico (índigo carmim). Inicialmente, a zeólita A foi seca e caracterizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A formação deste material foi comprovada pela presença das bandas características nos números de onda de 3360, 1440, 958 e 460  $\text{cm}^{-1}$ . Após, estudos cinético e isotérmico foram feitos em pH neutro e temperatura ambiente a fim de avaliar a capacidade adsortiva do material em contato com os contaminantes. Pode-se obter pelo estudo cinético as capacidades máximas de adsorção de 10,1  $\text{mg g}^{-1}$ , 4,03  $\text{mg g}^{-1}$  e 1,96  $\text{mg g}^{-1}$  para o Sudan I, índigo carmim e azul de metileno, respectivamente. Tais valores corresponderam a uma remoção de 33,1% de Sudan I, 6,5% de azul de metileno e 13,4% de índigo carmim na presença de 20 mg de zeólita A durante 90 minutos. Fez-se, também, o estudo isotérmico, por meio do qual foi possível inferir que a capacidade adsortiva máxima da zeólita A foi de 52,0  $\text{mg g}^{-1}$  para o Sudan I, 38,8  $\text{mg g}^{-1}$  para o azul de metileno e 119,1  $\text{mg g}^{-1}$  para o índigo carmim. Assim, pode-se concluir que a zeólita A foi mais eficiente na remoção do corante índigo carmim e mais rápida para o corante Sudan I, apresentando-se como um potencial adsorvente na remoção de corantes aniônicos.

**Palavras-chave:** corantes, zeólita A, adsorção

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante Sudan I.....	3
Figura 2 – Estrutura química do corante azul de metileno.....	4
Figura 3 – Estrutura química do corante índigo carmim.....	4
Figura 4 – Ilustração de um córrego colorido pelo descarte indevido de corantes em efluentes...5	
Figura 5 – Ilustração do processo de adsorção em monocamada e multicamada.....	7
Figura 6 – Ilustração representativa de superfícies porosas e não porosas .....	9
Figura 7 – Comportamento de algumas isotermas de adsorção.....	11
Figura 8 Representação das zeólitas. Sítio ácido de Brønsted (a) e Sítio ácido de Lewis (b) .....	17
Figura 9 – Estruturas das zeólitas Zeólita A (a) Zeólita Y (b) e Zeólita pentasil (c) .....	17
Figura 10 – Representação esquemática da zeólita A e suas respectivas cavidades.....	28
Figura 11 – Fluxograma de obtenção da zeólita A .....	20
Figura 12 – Espectro de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para a zeólita A.....	23
Figura 13 – Curvas de calibração obtidas para os corantes Sudan I (a), azul de metileno (b) e índigo carmim (c) .....	24
Figura 14 – Porcentagem de remoção dos corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmim na presença de zeólita A em pH neutro e temperatura ambiente.....	25
Figura 15 – Curvas referentes às cinéticas de adsorção realizadas para os corantes a 25 °C sob agitação magnética.....	26
Figura 16 – Ajuste matemático das curvas cinéticas aos modelos de PPO (a) e PSO (b) .....	28
Figura 17 – Isotermas de adsorção obtidas para os corantes Sudan I (a), azul de metileno (b) e índigo carmim (c) .....	29
Figura 18 – Ajuste matemático das isotermas aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) .....	30

**LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas dos corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmin.....	5
Quadro 2 – Área superficial máxima reportada na literatura de diferentes adsorventes .....	8
Quadro 3 – Classificação dos adsorventes quanto ao tamanho dos poros e exemplos de cada classe.....	9

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Estudo da capacidade adsortiva de zeólitas em diferentes corantes.....	19
Tabela 2 – Parâmetros obtidos pela linearização das curvas cinéticas nos modelos de PPO e PSO.....	28
Tabela 3 – Parâmetros correspondentes às adequações das isothermas aos modelos de Langmuir e Freundlich .....	31

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CEFET MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

PCZ – Ponto de Carga Zero

POAs – Processos Oxidativos Avançados

PPO – Pseudoprimeira Ordem

PSM – Processo de Separação por Membranas

PSO – Pseudossegunda Ordem

## Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1 Corantes têxteis.....	2
2.1.1 Classificação .....	2
2.1.2 Métodos de remoção em efluentes aquosos.....	5
2.2 Processo de adsorção .....	6
2.2.1 Princípios básicos .....	7
2.2.2 Isotermas de adsorção.....	10
2.2.3 Estudo cinético.....	13
2.3 Zeólitas .....	15
2.3.1 Origem e funcionalidade.....	15
2.3.2 Zeólita A .....	17
2.3.3 Aplicação na adsorção de corantes .....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
3.1. Obtenção da zeólita A.....	19
3.2 Caracterização da zeólita A .....	20
3.3 Testes de adsorção .....	21
3.3.1 Cinética .....	21
3.3.2 Isoterma .....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 Caracterização da zeólita A .....	23
4.2 Curvas de calibração.....	24
4.3 Estudo cinético.....	25
4.4 Isotermas de adsorção.....	28
5 CONCLUSÃO .....	32
6 REFERÊNCIAS .....	33

Anexo A – Procedimento de obtenção da zeólita A.....	38
Anexo B – Procedimento de obtenção do Sudan I.....	38

## 1 INTRODUÇÃO

A problemática atual do acúmulo de resíduos é evidenciada nos mais diversos setores da indústria química, apresentando-se, muitas vezes, como um risco à população e ao meio ambiente devido ao seu perfil de toxicidade. Com isso, estudos destinados a busca por materiais e metodologias capazes de amenizar os impactos socioambientais da geração de resíduos é de extrema relevância científica (FRANCO; DRUCK, 1998; GALEMBECK et al., 2007). Dentre eles, destacam-se os provenientes de corantes advindos de efluentes aquosos da indústria têxtil.

Dentre os procedimentos comumente propostos para remoção de corantes pode-se enfatizar o processo de adsorção, uma vez que se apresenta como um dos mais eficientes no tratamento de água. Os materiais adsorventes mais frequentemente aplicados são carvão ativado, zeólitas e resinas de troca iônica (AMÉRICO-PINHEIRO; MIRANTE; BENINI, 2016).

As zeólitas, aluminossilicatos cristalinos porosos, constituem um grupo de materiais promissor na adsorção de contaminantes devido à presença de cavidades em sua estrutura cristalina e elevada porosidade superficial (LUAN; SCHUCHARDT, 2001). Sua capacidade de adsorção é majoritariamente observada na retenção de moléculas em seus canais internos, conceituando-as como “peneiras moleculares” (FUNGARO; BORRELY; CARVALHO, 2013). Estudos mais recentes, contudo, vêm apontando o potencial uso de zeólitas na remediação ambiental de poluentes orgânicos em efluentes, com destaque para a adsorção de corantes.

Visto que experimentos envolvendo sínteses de corantes corroboram para o acúmulo residual em indústrias e instituições de ensino superior, podem-se destacar as pesquisas acadêmicas como promissoras na busca por metodologias de remoção de tais materiais. Tal questão mostra-se pertinente no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG), o qual enfrenta um conflito entre a quantidade de resíduos armazenados na instituição e a falta de metodologias de tratamento e descarte adequadas.

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo o reaproveitamento de zeólita A, sintetizada pelos alunos durante a disciplina de Laboratório de Química Inorgânica Básica no curso de Química Tecnológica do CEFET MG, como adsorvente de corantes têxteis. Para isso, testou-se a capacidade adsorvente do material em corante neutro (Sudan I), catiônico (azul de metileno) e aniônico (índigo carmim), a fim de se avaliar se o processo de adsorção se dá, favoravelmente, por carga ou por poro.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Corantes têxteis**

A tintura por meio de corantes e pigmentos é uma arte utilizada a milhares de anos. Desde o descobrimento do Brasil o conhecimento indígena acerca de extração de corantes naturais, principalmente o urucum proveniente do pau-brasil, recebeu destaque para os colonizadores, sendo um grande marco histórico no país (RHEINBOLDT, 1994). Ao longo dos anos, a necessidade da obtenção de corantes com elevado poder de pigmentação, fácil acesso e baixo custo impulsionou a indústria na fabricação de corantes sintéticos.

O processo de tingimento é essencial para a padronização e beleza da cor. Com isso, pode-se destacar os corantes têxteis, visto que tais características são de extrema importância em tal setor industrial. Devido à elevada demanda de tais compostos, nos últimos 100 anos foram sintetizados cerca de 10000 corantes artificiais, dos quais 2000 estão disponíveis para tingimento de tecidos (GUARATINI; ZANONI, 1999). No Brasil, cerca de 20 toneladas por ano de corantes são consumidas pela indústria têxtil (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

#### **2.1.1 Classificação**

Os corantes podem ser classificados conforme sua estrutura química, método pelo qual é fixado e setor industrial para o qual se destina. No que diz respeito aos corantes têxteis, pode-se destacar a classificação destinada ao método de fixação no tecido, o qual pode ocorrer por meio de interações intermoleculares ou ligações químicas, podendo ser iônicas, de Van de Waals ou covalentes.

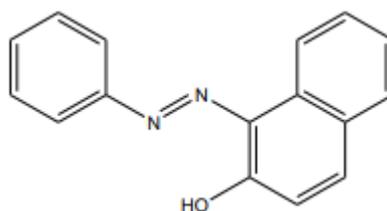
As interações iônicas baseiam em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e a carga iônica da molécula de corante. As interações de Van der Waals, por sua vez, ocorrem pela aproximação entre as estruturas do corante e do tecido, sendo determinada pelo arranjo da molécula. Já as ligações covalentes se dão pela ocorrência de uma ligação entre o grupo reativo da molécula de corante e a fibra (GUARATINI; ZANONI, 1999).

A molécula de corante é composta por um grupo cromóforo, que consiste em duplas ligações conjugadas contendo elétrons deslocalizados, responsável pela cor, e os auxocromos, os quais possuem grupos ionizáveis que aumentam sua solubilidade e afinidade com a fibra. As

configurações dos grupos cromóforos mais comuns correspondem aos grupos azo, tiazínico e índigo (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

Os azocorantes podem ser definidos como substâncias orgânicas caracterizadas pela presença da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (-N=N-), arranjo ao qual se dá o nome de grupamento azo (cromóforo), que se apresenta ligado a anéis aromáticos, na presença de estruturas funcionais (auxocromos), como o grupamento amina ( $\text{NH}_2$ ) ou sulfônico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) (YASSUMOTO; MONEZI; TAKASHIMA, 2009). Pode-se citar como exemplos de azocorante o Sudan I e o azul de metileno. Os corantes Sudan (Sudan I, II, III e IV) são vastamente aplicados nos segmentos industriais de tintas, ceras e óleos. O Sudan I, de nomenclatura IUPAC 1-fenildiazenil-2-naftol, apresenta coloração vermelho-alaranjado e estrutura neutra. Sua estrutura química está evidenciada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do corante Sudan I

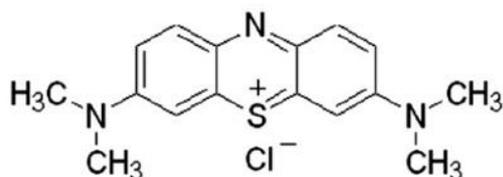


Fonte: Próprio autor

Quando presente em efluentes, o Sudan pode se acumular na superfície, devido a sua baixa solubilidade em água. Quando disperso, por sua vez, pode ser metabolizado por microrganismos, liberando no meio derivados amídicos de elevada toxicidade (ZANONI, 2010). A utilização do corante Sudan também é proibida na indústria de alimentos devido a sua elevada toxicidade e riscos à saúde. Apesar de proibido em países como Áustria, Estados Unidos, Noruega e Brasil, o Sudan ainda é ilegalmente utilizado em alguns países como a China, no qual é adicionado aos alimentos de animais e aves para obtenção de ovos com a gema avermelhada (HE et al, 2007).

O azul de metileno (cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazina) (Figura 2, pág. 4), por sua vez consiste em um pigmento catiônico de coloração azul amplamente utilizado na indústria têxtil. Tal composto apresenta elevada solubilidade em água, com isso, torna-se difícil sua remoção em efluentes industriais. Além disso, seu lançamento inadequado em cursos hídricos pode reduzir a transparência da água, limitando a passagem de radiação solar e afetando, assim a fotossíntese e a vida aquática (HONORATO et al., 2015).

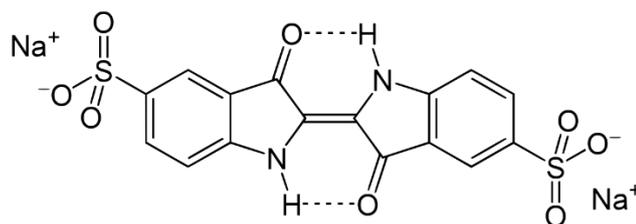
Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno



Fonte: DOMINGUINI, 2014

Os corantes índigo apresentam estrutura heterocíclica definida pela presença de interações intermoleculares internas ao composto em configuração trans, garantindo sua estabilidade. O corante índigo carmim constitui o único desta classe permitido no Brasil. Este corresponde a um sal sódico do ácido 5,5-indigodisulfônico, apresenta coloração azul, caráter aniônico e é amplamente aplicado na indústria têxtil, alimentícia e de papel e celulose (PAVANELLI, 2010). A Estrutura química de tal corante encontra-se na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura química do corante índigo carmim



Fonte: KAPOR et al, 2001 (adaptado)

Em relação as propriedades físico-químicas dos corantes anteriormente citados, pode-se destacar a cor, presença de carga, classificação do grupo cromóforo, massa molar e solubilidade em água. Tais propriedades podem ser encontradas no Quadro 1 (pág. 5).

Quadro 1– Propriedades físico-químicas dos corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmim

Corante	Cor	Presença de carga	Classificação grupo cromóforo	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água
Sudan I	Laranja	Neutro	Azo	248,28	Pouco solúvel
Azul de metileno	Azul	Catiônico	Tiazínico	319,85	Solúvel
Índigo carmim	Azul	Aniônico	Índigo	466,35	Solúvel

Fonte: PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em 28 nov. 2019.

### 2.1.2 Métodos de remoção em efluentes aquosos

A presença de corantes em cursos hídricos se dá pelos efluentes provenientes da indústria têxtil, majoritariamente. Devido a sua elevada capacidade de coloração, os corantes são capazes de reduzir a passagem de luz solar na água, afetando a fotossíntese e, conseqüentemente, a vida aquática (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005), com isso, o descarte indevido pode colorir rios e córregos, Figura 4.

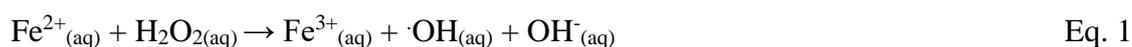
Figura 4 – Ilustração de um córrego colorido pelo descarte indevido de corantes em efluentes



Fonte: Notícias G1 (2012) <<http://g1.globo.com/sao-paulo/vc-no-g1-sp/noticia/2012/11/poluicao-deixa-corrego-com-agua-colorida-na-zona-leste-de-sao-paulo.html>>. Acesso em 28 out 2019

A rota de tratamento convencional utilizada em efluentes pelo processo de lodo ativado, decomposição acelerada da matéria orgânica presente no esgoto por bactérias aeróbias, pode ser considerada pouco eficaz na remoção de corantes (VELOSA, 2007). Com isso, pode-se destacar como principais métodos de remoção os processos oxidativos avançados (POAs), os processos de remoção por membranas e o processo de adsorção, os quais apresentam maior eficácia na descontaminação ambiental.

Os POAs se referem aos processos nos quais há a formação do radical hidroxil a partir de oxidantes como ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na presença de radiação (ultravioleta ou visível) ou catalisadores homogêneos ou heterogêneos, como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Os radicais hidroxil formados são altamente reativos, atuando na degradação de compostos persistentes. Dentre os POAs pode-se destacar os processos Fenton e foto-Fenton, nos quais os radicais hidroxil são gerados na presença de íons de ferro e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, evidenciados na Equação 1 (ALMEIDA et al., 2004; MELO et al., 2009).



Os processos de separação por membrana, por sua vez, são definidos pela separação de um soluto do fluxo de água, tendo como força motriz os gradientes pressão hidráulica ou diferença de potencial elétrico (MOTTA et al., 2013). Tal processo pode ocorrer pelo mecanismo de retenção (por tamanho ou sorção) ou pela difusão do soluto no material da membrana. Ao final do processamento obtêm-se o permeado, correspondente ao líquido após sua passagem pela membrana, e o concentrado, partículas sólidas que ficam retidas na membrana (GALVÃO; GOMES, 2015).

Por fim, pode-se destacar o processo de adsorção como potencial removedor de corantes em efluentes. Trata-se da utilização de um material adsorvente, tal como zeólitas, resinas, sílicas ou carvão ativado, para retenção de substâncias. Em relação aos demais métodos citados, apresenta vantagens como: simplicidade de aplicação, alta eficácia e baixo custo (DOTTO et al., 2011).

## 2.2 Processo de adsorção

O processo de adsorção corresponde a um dos processos de descontaminação ambiental de efluentes mais populares. Tal metodologia tem sido enfatizada no âmbito científico nos processos de remediação ambiental e catálise destinada para os mais diversos fins industriais.

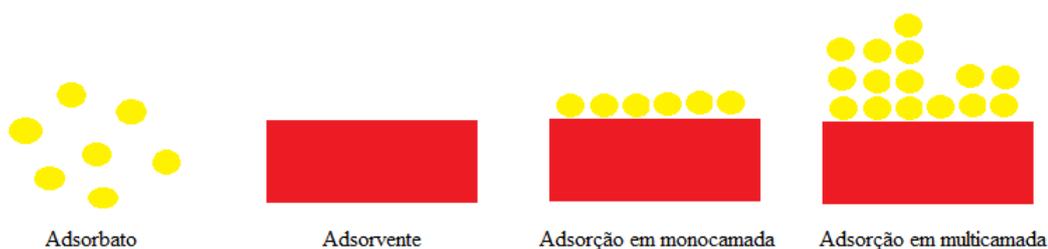
### 2.2.1 Princípios básicos

A adsorção pode ser definida como uma operação unitária de transferência de massa, na qual um material sólido, denominado adsorvente, retém substâncias presentes em fases sólidas, líquidas ou gasosas. A substância que fica retida na superfície, por sua vez, é denominada adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). O processo de adsorção pode ocorrer via mecanismos de fisissorção ou quimissorção, os quais se diferem no que diz respeito à força de interação entre adsorbato e adsorvente e, conseqüentemente, à energia envolvida no processo (DE SÁ; NUNES; BORGES, 2016).

A fisissorção se refere ao processo de adsorção física no qual as forças de interação entre adsorvente e adsorbato são intermoleculares do tipo Van der Waals. Tal interação é mais fraca, visto que não há ocorrência de ligação química ou alteração da estrutura eletrônica do adsorvente, sendo, portanto, mais facilmente rompida e não específica. Com isso, a fisissorção pode ocorrer em várias camadas, denominada adsorção em multicamada. No processo de adsorção química, denominada quimissorção, ocorre o compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato mediante a uma ligação química, definindo-se como um processo altamente específico que ocorre unicamente por uma única camada (monocamada). Com isso, a energia envolvida na quimissorção varia de 15 a 100 kcal mol<sup>-1</sup> enquanto para o processo de fisissorção, tem-se a variação de 2 a 10 kcal mol<sup>-1</sup> (MASEL, 1996).

A adsorção em monocamada é definida como um processo que ocorre em camada única devido a existência de ligação química, impossibilitando a adição de múltiplas camadas de adsorbato. Já a adsorção em multicamada é definida como um processo no qual ocorre sobreposição de camadas, devido a ocorrência de interações moleculares, podendo ser formada em diversas camadas de adsorbato. A adsorção em multicamada só pode representar o processo de fisissorção, enquanto a adsorção em monocamada pode ser referente tanto ao processo de quimissorção quanto o de fisissorção. A Figura 5 ilustra o processo de adsorção tal como sua ocorrência em monocamada e multicamada.

Figura 5 – Ilustração do processo de adsorção em monocamada e multicamada.



Pode-se destacar como algumas das propriedades requeridas para um bom adsorvente: o tamanho de sua área superficial específica, porosidade e presença de grupos funcionais. Além disso, pode-se potencializar a capacidade de adsorção pela modificação da superfície do adsorvente por meio de pré-tratamentos físicos e químicos. Também é desejável a ocorrência da dessorção, processo de recuperação do adsorbato e regeneração do adsorvente (GOMIDE, 1980; FOUST et al., 1982).

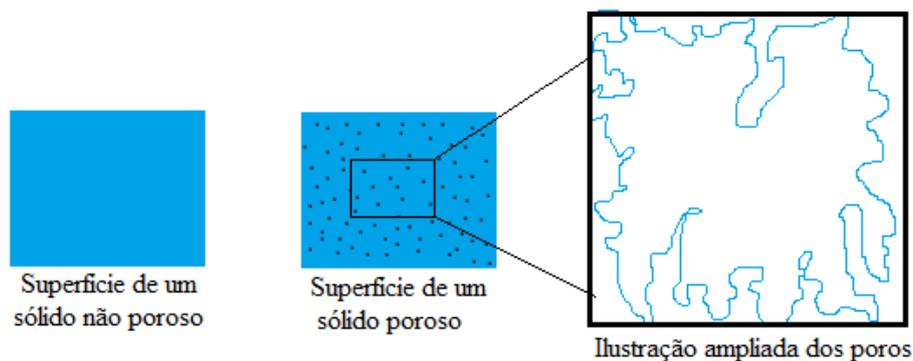
Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, o tamanho da área superficial específica é proporcional a intensidade da adsorção. Dentre os adsorventes com maiores áreas superficiais tem-se o carvão ativado, diferentes tipos de zeólitas e sílicas, cujas áreas superficiais por grama de material encontram-se no Quadro 2.

Quadro 2 – Área superficial máxima reportada na literatura de diferentes adsorventes

Adsorvente	Área superficial máxima ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Referência
Carvão ativado vegetal	1030	BORGES et al., 2015
Zeólita Y	750	MARTUCCI et al., 2012
Sílica gel	850	FARIAS; AIROLDI, 2000

De mesmo modo, a presença de poros constitui uma característica crucial em um material que apresenta elevada área superficial em pequenas quantidades. Pode-se compreender como poro a região de um sólido ocupada por ar. Tal comportamento apresenta extrema importância em um processo de adsorção, visto que o poro corresponde a área no qual o adsorbato ficará retido. Vale ressaltar que, para além da presença de poros, no processo de quimissorção é necessário que o adsorvente possua grupos funcionais para ocorrência da ligação química. A Figura 6 (pág. 9) ilustra a comparação da área superficial entre materiais poroso e não poroso (MOHALLEN et al., 2016).

Figura 6 – Ilustração representativa de superfícies porosas e não porosas



Fonte: Próprio autor

A classificação dos adsorventes conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), quanto a sua porosidade subdivide os materiais em: microporosos, mesoporosos e macroporosos. O diâmetro dos poros correspondente a cada classe encontra-se na Quadro 3. Tal classificação é de extrema importância para a escolha do adsorvente em função do adsorbato, visto que o tamanho dos poros deve ser compatível ao tamanho do adsorbato para que ocorra a retenção.

Quadro 3 – Classificação dos adsorventes quanto ao tamanho dos poros

Classificação	Diâmetro dos poros
Microporoso	< 2 nm
Mesoporoso	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macroporoso	> 50 nm

Fonte: SING, 1982

Dentre as condições operacionais que afetam o processo de adsorção pode-se destacar a temperatura. Visto que a temperatura influencia diretamente na velocidade das reações e na mobilidade das partículas, esta contempla tamanha relevância no processo. Um aumento da temperatura pode provocar uma desobstrução dos poros, permitindo a adsorção de moléculas maiores. Em relação a solução, o aumento da temperatura do meio ocasiona uma diminuição da adsorção para processos exotérmicos, enquanto que, para processos endotérmicos, o aumento da temperatura leva a um aumento da adsorção. A influência da cinética de adsorção no decorrer do processo, por sua vez, será abordada com mais detalhes no item 2.2.3 do presente trabalho (TOLEDO et al., 2005).

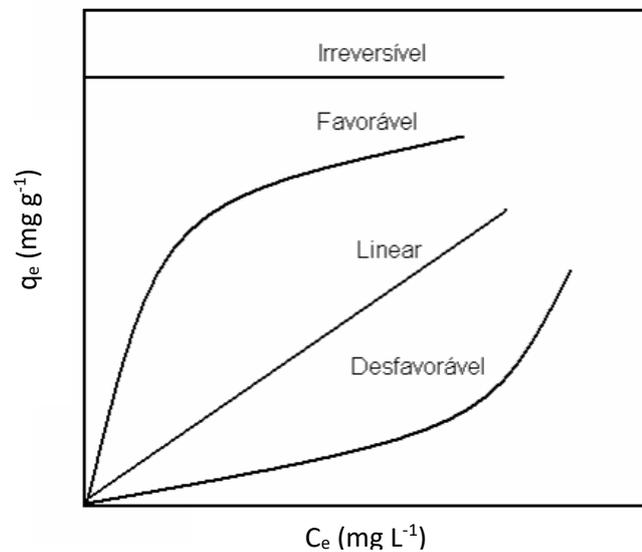
As características físico-químicas do adsorbato determinam a escolha do adsorvente. Pode-se ressaltar a polaridade como propriedade determinante do processo de adsorção, visto que a interação do adsorvente com o adsorbato deve ser maior do que a deste com o solvente. Outro fator de influência no processo de adsorção é o pH, o qual determina o grau de distribuição das espécies químicas. Um parâmetro relevante para verificação da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada é o ponto de carga zero (PCZ), pH em que a carga líquida do adsorvente é nula. Com isso, sabe-se que a adsorção de cátions é favorecida em  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  enquanto a adsorção de ânions é favorecida em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , logo, o processo de adsorção é favorecido pela escolha do pH adequado (TAGLIAFERRO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2014).

De modo geral, o processo de adsorção pode ser otimizado pela determinação dos parâmetros mais favoráveis à potencialização do procedimento. Para isso, pode-se funcionalizar o adsorvente física e quimicamente. A funcionalização física consiste nos processos de moagem e peneiração a fim de se aumentar a área superficial. Já a funcionalização química pode ser feita por tratamentos ácido ou alcalino, que favoreçam o processo conforme determinado pelo PCZ. Além disso, pode-se modificar a superfície do adsorvente pela exposição de seus grupos funcionais.

### 2.2.2 Isotermas de adsorção

Assim como os processos químicos em geral, a adsorção tende a alcançar um estado de equilíbrio. Deste modo, pode-se determinar a quantidade máxima de adsorbato a qual um adsorvente é capaz de reter em temperaturas constantes por meio de estudos termodinâmicos que consistem no ajuste experimental de modelos matemáticos, originando as isotermas, gráficos da quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio em  $\text{mg g}^{-1}$  ( $q_e$ ) *versus* concentração de adsorbato no equilíbrio em  $\text{mg L}^{-1}$  ( $C_e$ ). A denominação isoterma se refere ao fato de que as reações ocorrem na ausência de variação de temperatura (LANGMUIR, 1918). A análise da isoterma permite classificar um processo como irreversível, favorável, linear ou desfavorável, conforme ilustrado na Figura 7 (pág. 11).

Figura 7 – Comportamento de algumas isotermas de adsorção sendo  $q_e$  = capacidade adsortiva no equilíbrio e  $C_e$  = concentração do adsorbato no equilíbrio



Fonte: MOREIRA, 2008

Compreende-se como isoterma extremamente favorável aquela que a massa de adsorbato retida por grama de adsorvente é alta para baixas concentrações de adsorbato no equilíbrio. De mesmo modo, em conformações desfavoráveis a massa de adsorbato retida por grama de adsorvente é baixa para altas concentrações de adsorbato no equilíbrio. Já as isotermas irreversíveis apresentam quantidade de adsorbato retida por grama de adsorvente que independe da concentrações de adsorbato no equilíbrio. Por sua vez, sistemas lineares apresentam massa de adsorbato retida por grama de adsorvente proporcional às concentrações de adsorbato no equilíbrio (MOREIRA, 2008).

Uma isoterma de adsorção pode ser obtida experimentalmente pela adição de uma massa de adsorvente a uma série de volumes de adsorbato de concentração conhecida. Ao atingir o equilíbrio, tem-se a quantidade de adsorbato restante na solução e, com isso, calcula-se a quantidade de adsorbato adsorvida. Matematicamente tem-se a expressão descrita pela Equação 2. Dentre as equações de isotermas mais comumente aplicadas no ajuste dos dados experimentais pode-se destacar as propostas por Irving Langmuir em 1916 e por Herbert Freundlich em 1909 (COONEY, 1999).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)v}{m}$$

Eq. 2

Em que:

$q$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração de adsorbato inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$v$  = volume da solução (L);

$m$  = massa de adsorvente (g).

A isoterma de Langmuir considera sistemas ideais em que a adsorção ocorre apenas em monocamada e na qual cada sítio ativo do adsorvente é ocupado por uma única espécie química. Tal modelo também desconsidera as interações entre as espécies e define as energias referentes a cada sítio como sendo idênticas. O modelo proposto por Langmuir pode ser matematicamente descrito pela Equação 3. O valor de  $K_L$ , por sua vez, indica a interação entre adsorvente e adsorbato, em que valores superiores a um indicam interação favorável enquanto, se inferiores a um, a interação do adsorbato é mais forte com o solvente do que com adsorvente em questão. A construção do gráfico  $1/q_e$  versus  $1/C_e$  fornece uma reta cujo intercepto corresponde a  $1/q_{\text{máx}}$  e a inclinação à  $1/K_L q_{\text{máx}}$ . A constante de determinação  $R^2$ , por sua vez, corresponde a correlação linear dos dados (CARVALHO et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 3}$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{\text{máx}}$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$  = constante de interação entre adsorvente e adsorbato ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A isoterma de Freundlich constitui-se em um modelo puramente empírico. Com isso, considera-se sistemas em multicamada, superfícies heterogêneas. O modelo matemático proposto por Freundlich encontra-se na Equação 4. Quanto maior o valor de  $n$  maior a interação entre adsorbato e adsorvente, conseqüentemente, tal interação apresenta-se favorável em isotermas que contenham baixos valores relativos ao parâmetro  $1/n$  (DONNAN, 1934).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 4}$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_F$  = constante relacionada à heterogeneidade da superfície ( $\text{mg}^{-1} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ );

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$  = constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Os parâmetros  $K_F$  e  $1/n$  podem ser obtidos pela regressão linear do gráfico  $q_e$  versus  $\log C_e$ , no qual  $\log K_F$  corresponde ao intercepto e  $1/n$  à inclinação. A verificação do modelo no qual um sistema de adsorção melhor se adequa é feita pelo ajuste linear da curva, referente ao valor de  $R^2$ . Logo, o modelo que melhor descreve o sistema avaliado corresponde à curva cujo coeficiente de determinação mais se aproxima de 1 (DONNAN, 1934).

### 2.2.3 Estudo cinético

O estudo acerca da quantidade de material adsorvido em função do tempo refere-se a cinética de adsorção. A concentração de adsorbato em solução decresce com o tempo até atingir o equilíbrio dinâmico, referente à constância das taxas de adsorção e dessorção no qual a quantidade de adsorbato pode ser calculada pela Equação 2. Pode-se averiguar a importância de estudos cinéticos para a determinação do tempo de equilíbrio e, conseqüentemente, para otimização dos parâmetros que favorecem o processo de adsorção em questão (NASCIMENTO et al., 2014).

O ajuste do modelo cinético se dá por equações matemáticas aplicadas na descrição da adsorção, a fim de se investigar o mecanismo do processo adsorvivo (TOLEDO et al., 2013). Para tal, tem-se os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o difusão intrapartícula (DJERIBI; HAMDAR, 2008; GAO et al., 2010).

Os modelos de pseudoprimeira (PPO), proposto por Lagergren em 1898, e pseudossegunda ordem (PSO), proposto por Ho em 1995 destinam-se à descrição da adsorção sólido-líquido de processos tidos como pseudorreações químicas. Com isso, a velocidade de adsorção pode ser determinada pela equação de velocidade da reação (TSENG; WU; JUANG, 2010).

O modelo de PPO segue a Equação 5 (ERIS; AZIZIAN, 2017).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \text{Eq. 5}$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  = capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_1$  = coeficiente de PPO ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo de agitação (min).

O modelo de PSO, por sua vez, segue a Equação 6, na qual o parâmetro  $h$ , que corresponde a taxa inicial de adsorção, pode ser obtido pela Equação 7 e  $K_2$ , referente ao coeficiente de PSO em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}$ , dada pela Equação 7 (HO; MCKAY, 2000).

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que :

$t$  = tempo de agitação (min) ;

$q_t$  = capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$h$  = taxa inicial de adsorção ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$$h = K_2 q_e^2 \quad \text{Eq. 7}$$

Em que:

$K_2$  = coeficiente de PSO ( $\text{min}^{-1}$ ).

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris em 1963, considera o processo de difusão dinâmico das partículas, o qual segue a Equação 8 (FARHAN et al., 2017). Pode-se verificar que tal modelo não considera o comportamento cinético inicial.

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 8}$$

Em que:

$q_t$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_d$  = taxa de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ );

$t$  = tempo de agitação (min);

$C$  = constante relacionada à resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O gráfico de  $\ln(q_t)$  versus  $t$  fornece uma reta na qual obtém-se o valor de  $k_1$  pelo coeficiente angular da reta, relativo ao modelo PPO. A linearização do modelo de PSO, por sua vez, fornece a curva de  $t/q_t$  versus  $t$ , por meio do qual obtém-se o parâmetro  $k_2$  pelo coeficiente angular da reta. Para o modelo de difusão intrapartícula pode-se obter o valor de  $K_d$  por meio do coeficiente angular da reta de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . O ajuste experimental ao modelo que melhor descreve o processo adsorptivo se dá pela comparação entre os coeficientes de correlação ( $R^2$ ), cujo valor deve ser o mais próximo de 1 (KHAMBHATY et al., 2009; FUNGARO; BORRELY; CARVALHO, 2013).

## 2.3 Zeólitas

Dentre os materiais aplicados na adsorção de contaminantes emergentes em efluentes aquosos pode-se destacar as zeólitas. Devido as suas propriedades físico-químicas e morfológicas, estas se apresentam como materiais promissores para aplicação em remediação ambiental.

### 2.3.1 Origem e funcionalidade

As zeólitas (dos termos gregos *zeo*, ferver e *lithos*, pedra) foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted, o qual identificou a estilbita pela sua capacidade em liberar vapor de água quando aquecida. Posteriormente, em 1845, Way constatou a capacidade de determinados tipos de solo em reter sais de amônio. Já o termo “peneira molecular” foi estabelecido cerca de 100 anos depois por McBain, o qual se refere a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente pelo tamanho das moléculas. Seu potencial de aplicação industrial passou, então, a ser intensamente explorado nas décadas de 40 e 50 (LUZ, 1995; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Zeólitas são compreendidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados microporosos de rede definida constituídos, principalmente, por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio. Materiais contendo os tetraedros  $\text{PO}_4$  e  $\text{GaO}_4$  também são evidenciados e representam importantes classes zeolíticas, apesar de serem menos comuns. Devido a carga trivalente induzida pela presença do alumínio, necessita-se da presença de um cátion de

compensação para neutralizar a carga total do composto. De modo geral, a fórmula química de zeólitas pode ser definida pela Equação 9 (AFONSO et al., 2004).



Em que:

M = cátion de compensação de valência n;

m = número de moléculas de água;

x = número de  $AlO_2$ ;

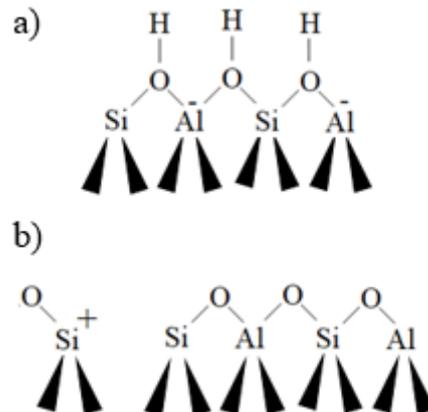
y = número de  $SiO_2$ .

Estima-se a identificação de aproximadamente 190 zeólitas, as quais podem ser naturais ou sintéticas. As zeólitas sintéticas, por sua vez, apresentam maior representatividade de aplicação industrial devido a sua maior pureza e uniformidade de composição. Além disso, pode-se otimizar o processo de produção para obtenção de zeólitas de diferentes propriedades de modo a melhor atender à necessidade de determinado segmento industrial (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Os centros dos tetraedros zeolíticos possuem átomos de silício (Si) e alumínio (Al) em razão variável entre 1:1 e  $\infty$ :1, conforme a regra de Löwenstein. A diversidade de tais materiais se deve as diferentes possibilidades de ligação tridimensional de suas unidades evidenciadas pelas razões Si/Al. Tal razão também influencia na acidez dos compostos, os quais podem apresentar acidez compatível ou até mesmo superior a do ácido sulfúrico (LOIOLA et al., 2010).

A acidez das zeólitas encontra-se no seu interior, propriedade que possibilita seu manuseio sem grandes riscos. Esta propriedade é evidenciada pela substituição dos cátions de compensação por prótons, os quais se ligam aos átomos de oxigênio formando grupos hidroxilas ligados em ponte formando sítios ácidos de Brønsted. No entanto, também pode ocorrer saída de tais grupos na forma de água sob aquecimento, gerando sítios ácidos de Lewis, conforme ilustra a Figura 8 (pág. 17) (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

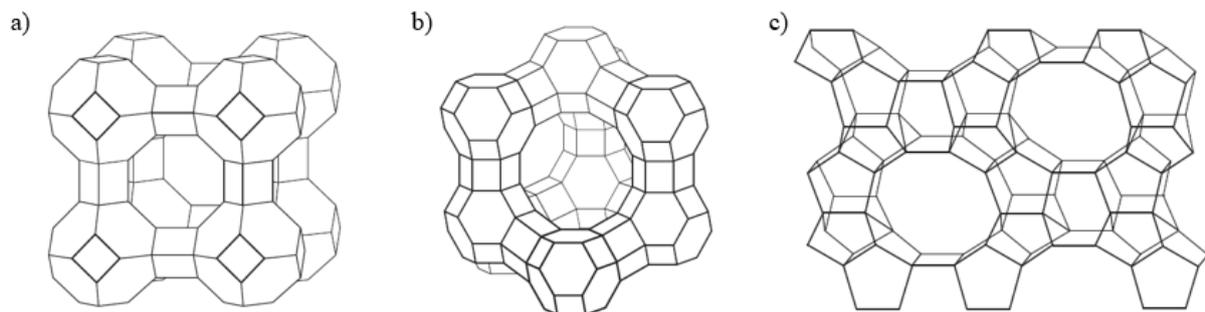
Figura 8 – Representação das zeólitas. Sítio ácido de Brønsted (a) Sítio ácido de Lewis (b)



Fonte: GRECCO, RANGEL, URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013 (adaptado)

Estruturas zeolíticas distinguem-se, principalmente, pela geometria de suas cavidades. Dentre as formas mais comuns tem-se as zeólitas A, Y e pentasil, cujas estruturas encontram-se na Figura 9.

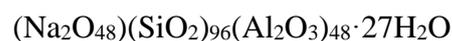
Figura 9 – Estruturas das zeólitas. Zeólita A (a) Zeólita Y (b) Zeólita pentasil (c)



Fonte: MOTA; ROSENBAACH, 2011 (adaptado)

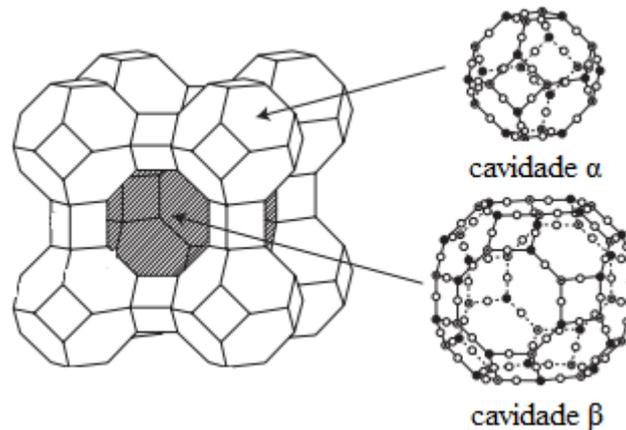
### 2.3.2 Zeólita A

A zeólita A apresenta razão Si/Al igual a 1, sendo sua fórmula expressada por:



Sua estrutura é composta por 24 octaedros, os quais estão arranjados de modo a propiciar cavidades de tamanhos distintos, denominadas  $\alpha$  e  $\beta$ . Tais cavidades possuem diâmetros internos de aproximadamente 12 e 7 Å, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 10 (pág. 18) (DUAN, 2009).

Figura 10 – Representação esquemática da zeólita A e suas respectivas cavidades



Fonte: DUAN, 2009 (adaptado)

Devido seu tamanho reduzido dos poros, a zeólita A é comumente aplicada na adsorção seletiva de moléculas. Com isso, tais materiais não adsorvem moléculas cujo diâmetro cinético seja superior ao seu diâmetro interno.

### 2.3.3 Aplicação na adsorção de corantes

O uso de zeólitas para a adsorção de contaminantes tem sido amplamente explorado devido a sua elevada capacidade adsortiva e baixo custo de aquisição. Uma vez que o aluminossilicato, prima principal na obtenção de zeólitas, pode ser extraído de cinzas derivadas do carvão mineral, ricas em óxidos de silício e alumínio. Com isso, a síntese da zeólita torna-se mais vantajosa economicamente quando comparada a adsorventes convencionais, como carvão ativado e resinas (CARVALHO; ALVES-FUNGARO; IZIDORO, 2010).

No que diz respeito à remoção de corantes em efluentes aquosos, o uso de materiais adsorventes mostra-se promissores, uma vez que as técnicas convencionais de tratamento de efluentes por remoção biológica não apresentam eficiência na remoção de tais contaminantes. Nas duas últimas décadas, centenas de artigos e periódicos científicos mostram o estudo da aplicação de zeólitas para tratamento de águas residuais (AYSAN et al., 2016). A Tabela 1 (pág. 19) mostra os adsorbatos que têm sido estudados na aplicação da zeólita A como adsorvente, tais como as respectivas capacidades adsortivas para cada um.

Tabela 1 – Estudo da capacidade adsortiva de zeólitas em diferentes corantes

Adsorbato	Capacidade adsortiva (mg g <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH	Referência
Sudan I	1,14	25	10	CARVALHO, 2010
Azul de metileno	40,26	25	10	SILVA, 2013
Índigo carmim	1,48	25	5	CARVALHO, 2010

O procedimento utilizado para obtenção da zeólita A na disciplina de Laboratório de Química Inorgânica Básica encontra-se no Anexo A, já o roteiro prático utilizado para síntese do Sudan I na disciplina de Laboratório de Química Orgânica Básica encontra-se no Anexo B. Considerando que o procedimento é realizado por 3 turmas e, cada turma, possui 4 grupos, obtêm-se 186 g de zeólita A por ano. Já em relação ao Sudan I são obtidos cerca de 11,9 g por ano. No que diz respeito aos corantes azul de metileno e índigo carmim, os mesmos foram utilizados para estudar a capacidade adsortiva da zeólita A em corantes carregados positiva e negativamente.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

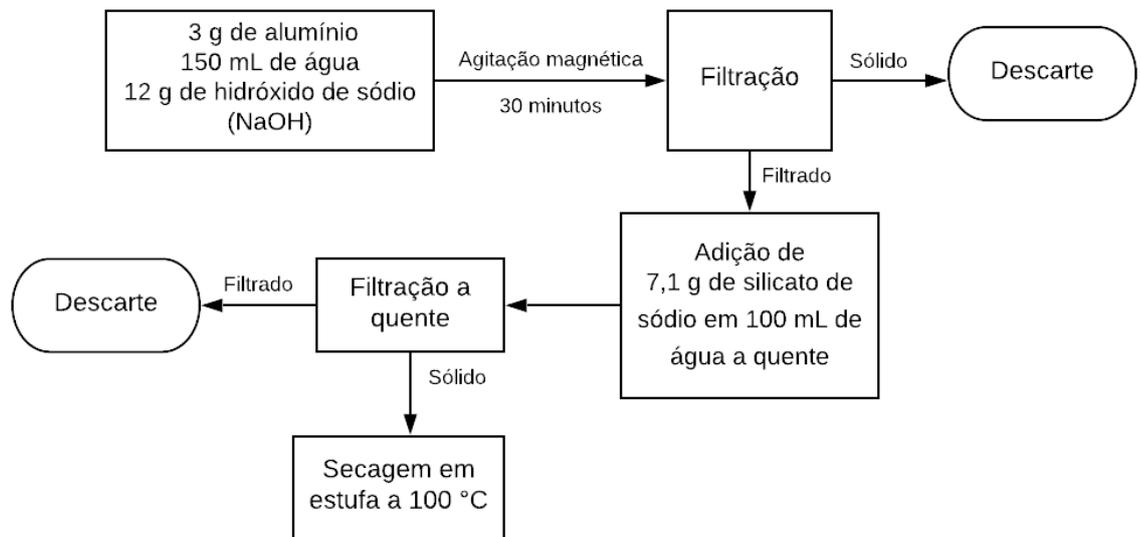
#### 3.1. Obtenção da zeólita A

O presente trabalho consistiu na utilização da zeólita A, material considerado resíduo do Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química do CEFET MG (Laboratório 411). A preparação deste material, realizada previamente pelos alunos de Química Tecnológica durante a disciplina de Laboratório de Química Inorgânica Básica, foi feita conforme a metodologia descrita pelo fluxograma da Figura 11 (pág. 20). O procedimento completo da prática está no Anexo A.

Inicialmente, fez-se a junção de 3 g de alumínio (Al<sup>0</sup>), 150 mL de água e 12 g de hidróxido de sódio (NaOH), mantendo-se o sistema em um béquer sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, o composto foi filtrado em aparelhagem simples, descartando-se o sólido retido no filtro. Posteriormente fez-se a adição de 7,1 g de silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)

em 100 mL de água a quente. A esta solução foi adicionada o filtrado obtido anteriormente, o qual foi previamente aquecido. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento até a observação de uma rápida sedimentação. Por fim, a mistura foi filtrada a quente em aparelhagem simples seguida de múltiplas lavagens com água destilada; o filtrado foi descartado e o sólido retido no filtro, por sua vez, submetido a secagem em estufa a 100 °C por uma hora.

Figura 11 – Fluxograma de obtenção da zeólita A



Fonte: Próprio autor

### 3.2 Caracterização da zeólita A

A zeólita A foi caracterizada por meio de espectroscopia na região do infravermelho. Tal técnica consiste em absorção de energia eletromagnética na região espectral do infravermelho pelo material analisado. Visto que as ligações químicas das substâncias vibram em frequências específicas, tal técnica é frequentemente aplicada na caracterização de materiais, a fim de proporcionar a identificação de seus grupos funcionais. Obtém-se, então, um gráfico de transmitância *versus* número de onda, propiciando a identificação qualitativa dos grupos presentes na amostra (NAKAMOTO, 2009). Os espectros de infravermelho foram obtidos em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR, por transformada de Fourier. As amostras foram preparadas em pastilha em faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET–MG.

### 3.3 Testes de adsorção

#### 3.3.1 Cinética

Os testes cinéticos de adsorção foram realizados em temperatura ambiente e pH neutro, sem monitoramento do pH ou utilização de meio tamponado.

Inicialmente foram preparadas soluções dos corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmim nas seguintes concentrações: 25, 50, 75, 100, 200, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup>. A solução de Sudan I foi preparada em solução de 10% de água em etanol e as soluções dos corantes azul de metileno e índigo carmim, em meio aquoso. Em seguida, fez-se a curva de calibração para cada corante, por meio da qual pode-se obter a equação da reta referente ao gráfico de concentração *versus* absorvância. Fez-se a leitura da absorvância em espectrofotômetro de absorção eletrônica na região do UV-vis em equipamento Varian Cary SD Conc para as soluções referentes a cada corante.

Vale ressaltar que foram feitas diluições para análise das soluções a fim de que a absorvância não ultrapassasse o limite máximo de detecção do equipamento utilizado. Assim, a faixa de concentração analisada foi de 0 a 25 mg L<sup>-1</sup> para o Sudan I, 0 a 3,5 mg L<sup>-1</sup> para o azul de metileno e 0 a 20 mg L<sup>-1</sup> para o índigo carmim.

A zeólita A foi previamente seca em estufa a 105 °C por 24 horas a fim de se remover as possíveis moléculas de água presentes em seus poros. Os testes de cinética de adsorção foram realizados em tubos Falcon contendo 10 mL de soluções de concentração 60 mg L<sup>-1</sup> dos corantes Sudan I, azul de metileno ou índigo carmim, cada um em seu respectivo tubo, na presença de 20 mg de zeólita A sob agitação magnética. A taxa de adsorção, monitorada por espectroscopia eletrônica na região do UV-vis, foi avaliada em função do tempo nos intervalos de 0, 5, 15, 60 e 90 minutos. Os comprimentos de onda avaliados foram de 484 nm para o Sudan I, 665 nm para o azul de metileno e 611 nm para o índigo carmim, referentes aos máximos de absorção de cada um dos corantes.

Para realização da análise foram retiradas alíquotas do sistema nos tempos determinados, as quais foram centrifugadas em centrífuga de eppendorf (Centrifuge 5410). Posteriormente o sobrenadante foi filtrado em filtro de seringa e disposto em cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Após análise em UV-vis, a alíquota foi retornada ao sistema.

Com isso, pode-se obter uma curva cinética de quantidade de corante adsorvida por grama de zeólita em função do tempo. Tal procedimento propiciou a observação da redução da

banda de absorção do corante, evidenciada no espectro obtido, à medida que o corante em questão foi adsorvido pela zeólita A.

### **3.3.2 Isoterma**

Os testes cinéticos de adsorção foram realizados em temperatura ambiente e pH neutro, sem monitoramento do pH ou utilização de meio tamponado.

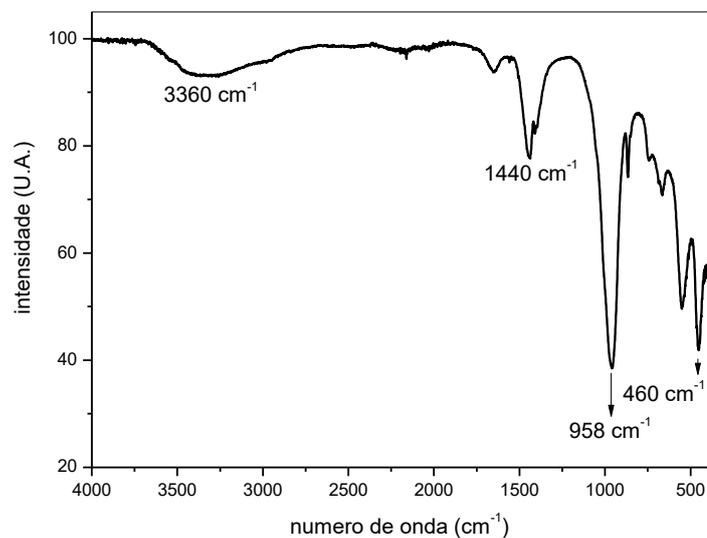
As isotermas de adsorção foram feitas em tubos Falcon contendo 10 mL das soluções dos corantes, cada um em seu respectivo tubo, em concentrações de 25, 50, 75, 100, 200, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup> na presença de 20 mg de zeólita A. O sistema foi mantido sob agitação em shaker por 3 horas. Em seguida, as amostras foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-vis. Para o Sudan I, o procedimento foi realizado em triplicata.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da zeólita A

A zeólita A, previamente seca e macerada, foi analisada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 12).

Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a zeólita A



Fonte: Próprio autor

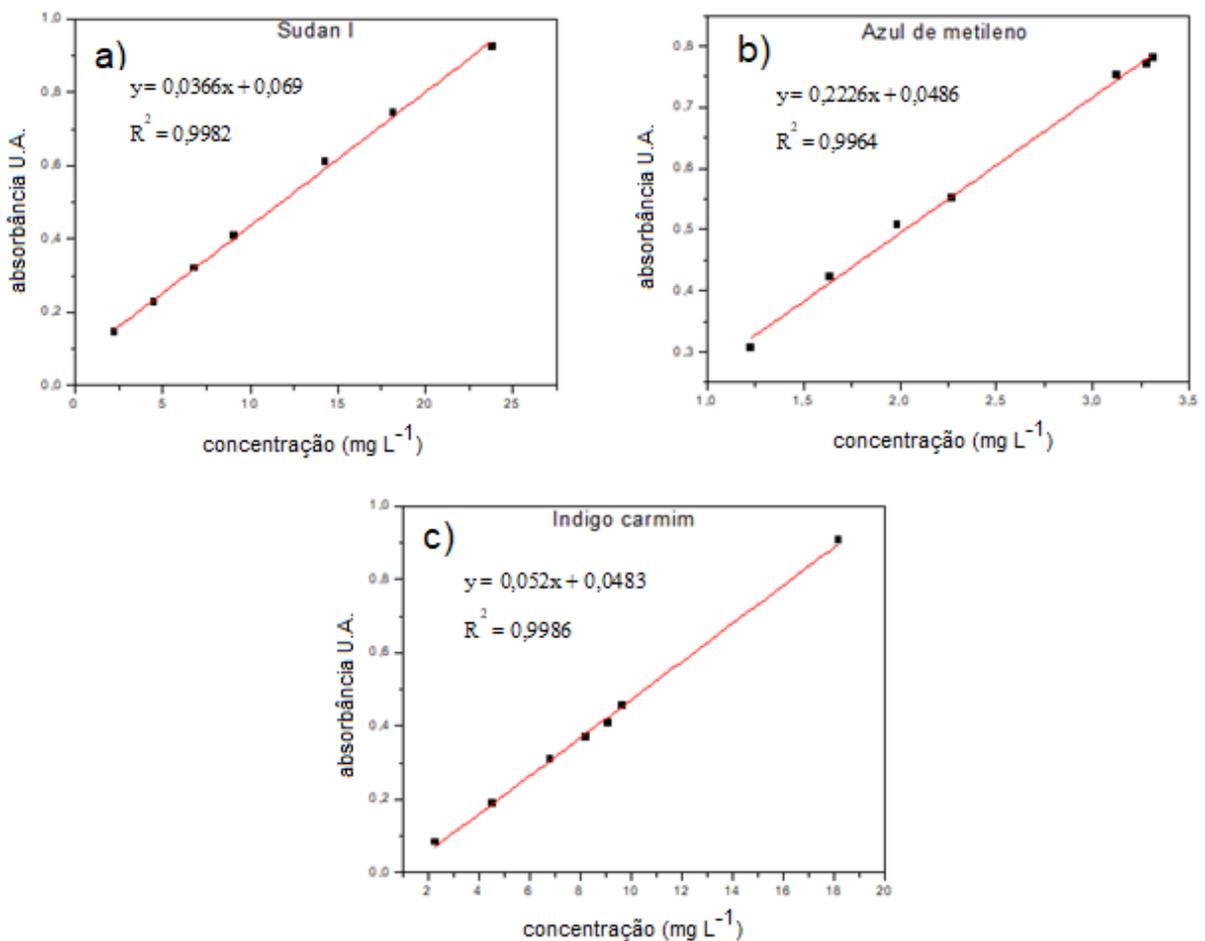
O espectro vibracional da zeólita A é formado por uma série de contribuições proporcionadas pelos grupos que a compõem. A banda em  $3360\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à combinação de oscilações simétricas e antissimétricas de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) da molécula de água, a qual pode estar retida em seu interior. A banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

. Como o material foi previamente seco em estufa, pode-se concluir que tal molécula corresponde a moléculas de água adsorvidas em seu interior, cuja energia térmica fornecida pelo aumento da temperatura não foi suficiente para sua remoção. A banda em  $958\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação Si-O-Al e da banda em  $460\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à vibração de deformação do O-Si-O corresponde à formação da zeólita A (CAOVILA, 2009).

## 4.2 Curvas de calibração

Inicialmente, foram realizadas as curvas de calibração obtidas para os corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmim, as quais encontram-se na Figura 13. As soluções analisadas foram diluídas de modo a não ultrapassar o limite de detecção máxima de absorvância do equipamento utilizado. Assim, foram analisadas nas faixas de concentração de 0 a 25 mg L<sup>-1</sup> para o Sudan I, de 0 a 3,5 mg L<sup>-1</sup> para o azul de metileno e de 0 a 20 mg L<sup>-1</sup> para o índigo carmim.

Figura 13 – Curvas de calibração obtidas para os corantes Sudan I em solução de 10% de água em etanol (a), azul de metileno em meio aquoso (b) e índigo carmim em meio aquoso (c)



Fonte: Próprio autor

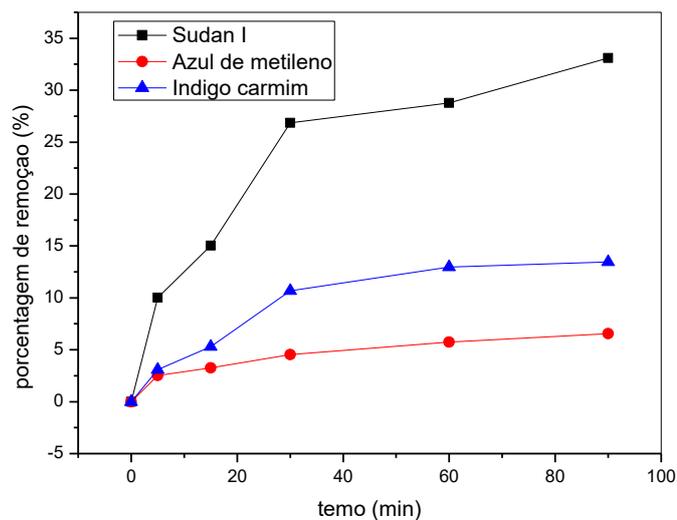
Foi possível obter as curvas que se ajustam à correlação entre a absorvância do corante, medida em espectrofotômetro de absorção na região do UV-vis, e sua respectiva concentração. Pode-se concluir que o ajuste obtido é adequado devido aos valores de  $R^2$ , os quais são todos

próximos a 1 (superiores a 0,99). Para obtenção da concentração, substituiu-se o valor de absorvância (variável  $y$ ) medido em uma amostra na equação da reta, propiciando a obtenção da variável  $x$ , referente a concentração da amostra em questão.

### 4.3 Estudo cinético

Avaliou-se a porcentagem de remoção dos corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmim na presença de 20 mg de zeólita em pH neutro e temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram dispostos na Figura 14.

Figura 14 – Porcentagem de remoção dos corantes Sudan I, azul de metileno e índigo carmim na presença de zeólita A em pH neutro e temperatura ambiente

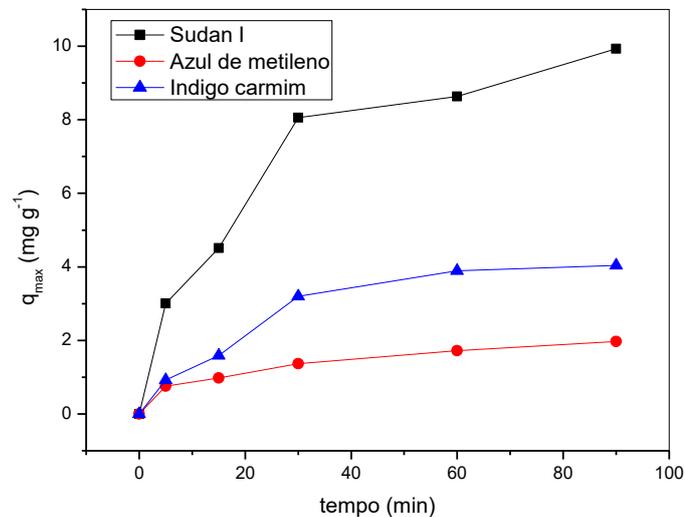


Fonte: Próprio autor

Pode-se obter uma taxa de remoção máxima de 33,1% para o Sudan I, 6,5% para o azul de metileno e 13,4% para o índigo carmim. Com isso, verifica-se que a zeólita A apresentou maior rapidez na remoção do corante Sudan I.

A zeólita A foi colocada na presença dos corantes e a cinética de adsorção foi avaliada em pH neutro e temperatura ambiente por 90 minutos (Figura 15, pág. 26). Para o estudo cinético, calculou-se a capacidade adsorptiva máxima ( $q$ ) da zeólita conforme a Equação 2 (pág. 11).

Figura 15 – Curvas referentes às cinéticas de adsorção realizadas para os corantes em temperatura ambiente e pH neutro sob agitação magnética na presença de zeólita A



Fonte: Próprio autor

A capacidade máxima de adsorção obtida para a zeólita A em contato com os corantes por 90 minutos foi de  $10,1 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $4,03 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1,96 \text{ mg g}^{-1}$  para o Sudan I, índigo carmim e azul de metileno, respectivamente. Pode-se constatar que a adsorção inicial foi mais rápida para o Sudan I devido a sua maior inclinação da curva nos primeiros 20 minutos. Isto indica que o material adsorvente apresenta capacidade de adsorver o Sudan I mais rapidamente, o que pode ser devido ao seu menor tamanho.

A substituição, na estrutura zeolítica, de um silício (de carga 4+) por um alumínio (de carga 3+) confere ao material uma carga negativa, balanceada pela presença de íons sódio ( $\text{Na}^+$ ). Assim, espera-se que a zeólita apresente maior interação com o azul de metileno, corante catiônico, caso o processo de adsorção ocorra por troca iônica. Contudo, o Sudan I, corante neutro, apresentou menor concentração no equilíbrio, indicando maior capacidade da zeólita A em removê-lo do meio aquoso. Isto se dá pela ocorrência da adsorção por poro, e como o Sudan I é o corante de menor tamanho molecular, sua adsorção no interior da zeólita A é favorecida. O azul de metileno, apesar de apresentar adsorção favorecida pela carga, pode ser adsorvido apenas na superfície do material devido ao seu maior tamanho, impossibilitando sua entrada no poro zeolítico e, assim, sua maior eficiência de remoção (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Os valores de capacidade adsorptiva de zeólita no equilíbrio reportados na literatura foram de  $9,30 \text{ mg g}^{-1}$  para o azul de metileno utilizando zeólita A (SILVA, 2013),  $4,74 \text{ mg g}^{-1}$  para o corante reativo laranja 16 e  $1,24 \text{ mg g}^{-1}$  para o índigo carmim utilizando zeólita de cinzas

de carvão (CARVALHO, 2010). Em comparação aos valores obtidos no presente trabalho pode-se destacar as variações aplicadas nos estudos reportados na literatura, tais como variação de pH e modificação estrutural, adicionando-se um íon metálico na zeólita a fim de aumentar sua capacidade adsorviva. Vale ressaltar que no presente trabalho, os testes adsorvivos foram realizados em temperatura ambiente e pH neutro.

Foi feito o ajuste das curvas cinéticas aos modelos de PPO e PSO a fim de se verificar qual comportamento cinético os resultados obtidos seguem. Tal parâmetro é importante na compreensão dos parâmetros que afetam a adsorção. O ajuste ao modelo de PPO avalia se a cinética de adsorção dos corantes é, prioritariamente, controlada por difusão externa e independe da concentração do adsorvato. Já o ajuste ao modelo de PSO indica que o processo de adsorção depende da quantidade de corante em contato com o material adsorvente (SILVA, 2018). Tais ajustes foram feitos pela linearização das Equações 5 (pág. 13) e 10 abaixo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 10}$$

Em que:

$t$  = tempo de agitação (min);

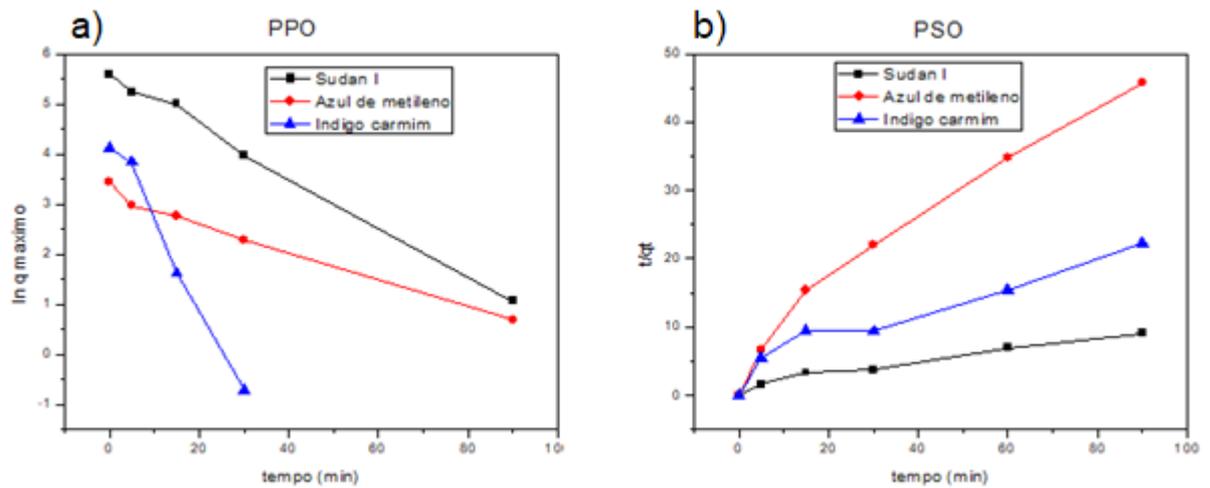
$q_t$  = capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_2$  = coeficiente de PSO ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O gráfico de  $\ln(q_t)$  *versus*  $t$  proporciona a obtenção de uma reta cujo coeficiente angular corresponde ao valor de  $K_1$  e o logaritmo do coeficiente linear corresponde ao  $q$  máximo, fornecendo os parâmetros de PPO. Já o gráfico de  $t/q_t$  *versus*  $t$  fornece uma reta, cujo coeficiente angular corresponde a  $1/q_e$  e o coeficiente linear corresponde a  $1/K_2 q_e^2$ , propiciando a obtenção dos parâmetros de PSO. Os gráficos de ajuste do processo de adsorção aos modelos de PPO e PSO encontram-se na Figura 16 (pág. 28) e, os parâmetros obtidos, evidenciados na Tabela 2 (pág. 28).

Figura 16 – Ajuste matemático das curvas cinéticas aos modelos de PPO (a) e PSO (b)



Fonte: Próprio autor

Tabela 2 – Parâmetros obtidos pela linearização das curvas cinéticas nos modelos de PPO e PSO

Corante	Modelo					
	PPO			PSO		
	$q_e$	$K_1$	$R^2$	$q_e$	$K_2$	$R^2$
Sudan I	264,19	0,05	0,996	10,69	0,008	0,962
Azul de metileno	29,59	0,04	0,979	2,07	0,049	0,967
Índigo carmim	64,03	0,08	0,998	4,69	0,014	0,929

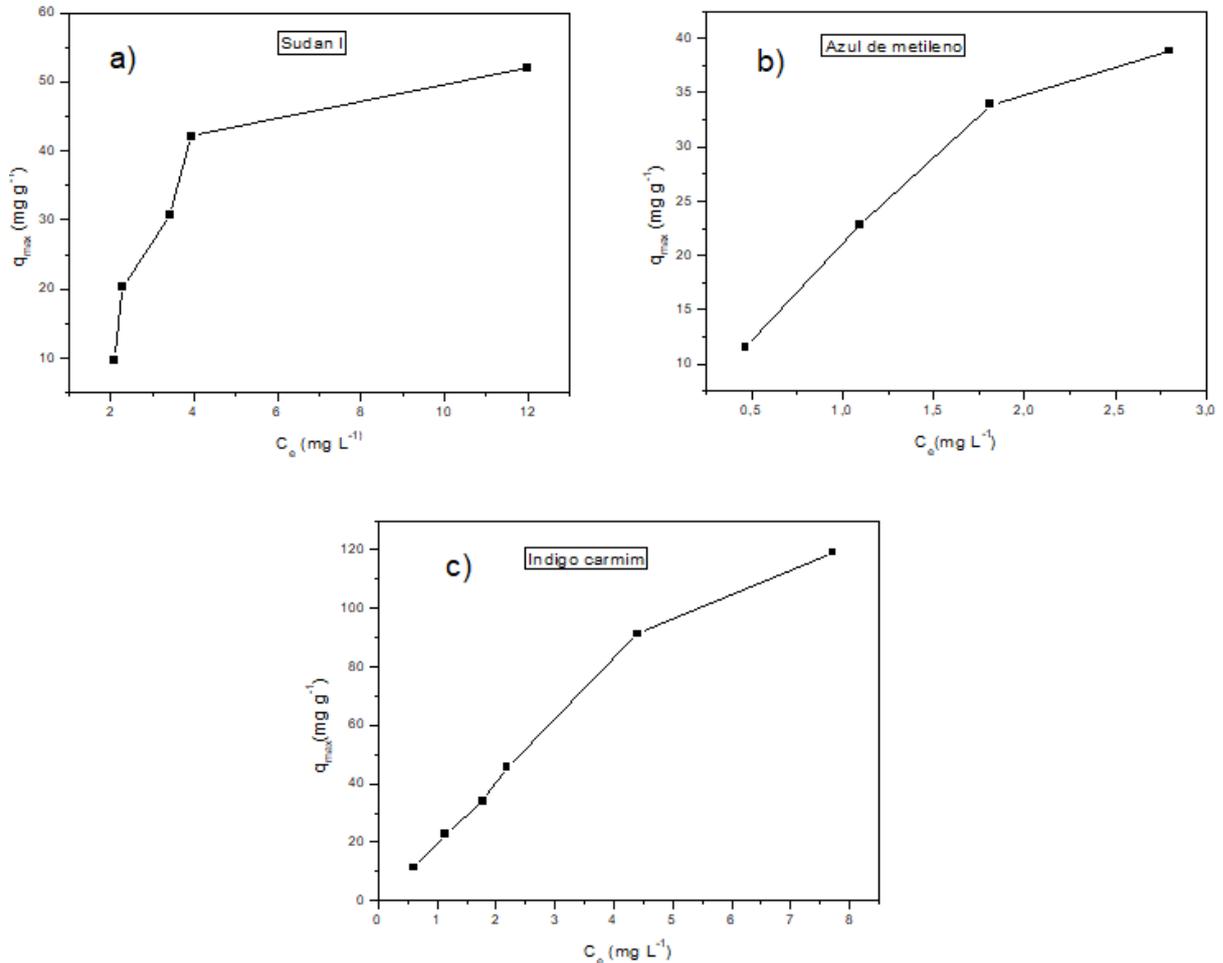
Fonte: Próprio autor

A partir da análise dos gráficos e dos parâmetros da Tabela 2 é possível evidenciar que as curvas cinéticas seguem o modelo de PPO devido ao melhor ajuste das retas ( $R^2$  mais próximo de 1).

#### 4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas obtidas para os corantes encontram-se na Figura 17 (pág. 29), sendo a mesma, para o corante Sudan I, resultante da absorbância média relativa às concentrações na triplicata. Durante o procedimento mediu-se a absorbância, a qual foi convertida em concentração no equilíbrio pela curva de calibração. De mesmo modo, pode-se obter os valores de  $q$  máximo pela Equação 2 (pág. 11).

Figura 16 – Isotermas de adsorção obtidas para os corantes Sudan I (a), azul de metileno (b) e índigo carmim (c) em temperatura ambiente e pH neutro



Fonte: Próprio autor

Com base na análise dos gráficos, pode-se verificar que a capacidade adsorptiva máxima da zeólita A foi de 52,0 mg g<sup>-1</sup> para o Sudan I, de 38,8 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno e de 119,1 mg g<sup>-1</sup> para o índigo carmim. Com isso, pode-se inferir que o material adsorvente estudado apresentou maior atividade na adsorção do corante índigo carmim. No entanto, tal processo não é o mais favorecido cineticamente, visto que a adsorção inicial mais rápida ocorre com o corante Sudan I.

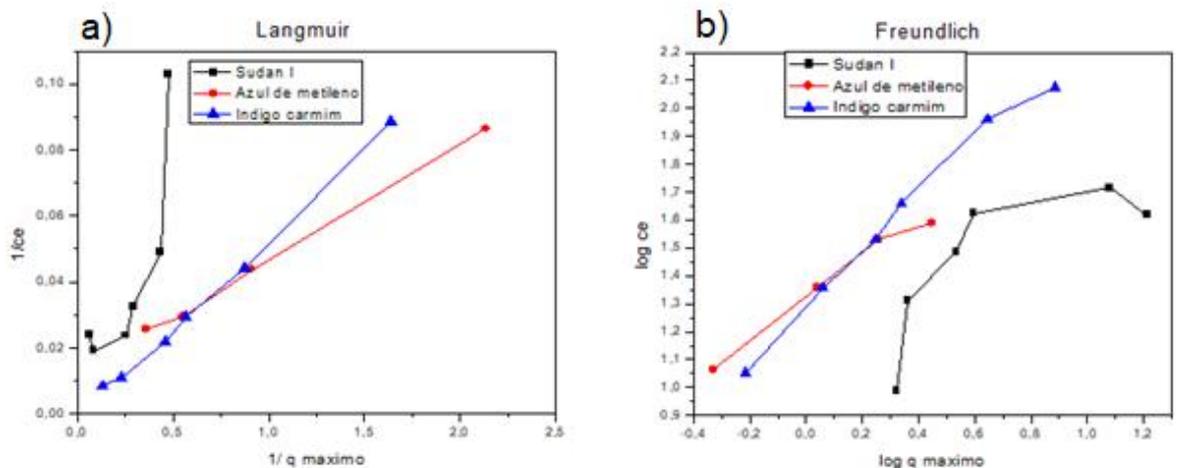
Em relação às citações na literatura sobre a aplicação de zeólitas na adsorção de corantes têxteis, pode-se destacar a importância do presente trabalho em abordar corantes de diferentes naturezas. De acordo com Silva (2013) a capacidade adsorptiva zeólita A para o azul de metileno máxima encontrada foi de 40,26 mg g<sup>-1</sup> em condição de pH 10. Conforme Carvalho (2010), a aplicação de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão propiciou capacidade adsorptiva de 1,14 mg g<sup>-1</sup> em condição de pH 10 para o corante reativo laranja 16 e 1,48 mg g<sup>-1</sup> em pH 5 para

o corante índigo carmim. As divergências podem ocorrer devido às condições do meio reativo e ao tipo de zeólita utilizado. Além disso, vale-se destacar que no presente trabalho não houve alteração de pH, realizando-se o processo de adsorção no pH da solução alcoólica, para o Sudan I, e da água destilada, para o azul de metileno e índigo carmim. Tendo em vista que o pH da água destilada pode ser considerado entre 6 e 7, as condições deste trabalho se aproximam mais das utilizadas para o índigo carmim reportado na literatura (pH = 5).

O ajuste matemático dos dados quanto à isoterma de Langmuir se dá pela construção do gráfico  $1/q_e$  versus  $1/C_e$ , que fornece uma reta cujo intercepto corresponde a  $1/q_{\text{máx}}$  e a inclinação à  $1/K_L q_{\text{máx}}$ . A constante de determinação  $R^2$ , por sua vez, corresponde a correlação linear dos dados (CARVALHO et al., 2010). Já o ajuste quanto ao modelo de Freundlich se dá pela regressão linear do gráfico  $q_e$  versus  $\log C_e$ , no qual  $\log K_F$  corresponde ao intercepto e  $1/n$  à inclinação.

A verificação do modelo no qual um sistema de adsorção melhor se adequa é feita pelo ajuste linear da curva, referente ao valor de  $R^2$ . Logo, o modelo que melhor descreve o sistema avaliado corresponde à curva cujo coeficiente de determinação mais se aproxima de 1 (DONNAN, 1934). Fazendo-se a linearização das curvas seguindo os modelos de Langmuir e Freundlich pode-se obter os gráficos evidenciados na Figura 18 e os parâmetros destacados na Tabela 3 (pág. 31).

Figura 18 – Ajuste matemático das isotermas aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b)



Fonte: Próprio autor

Tabela 3 – Parâmetros correspondentes às adequações das isotermas aos modelos de Langmuir e Freundlich

Corante	Modelo					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$	$K_L$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
Sudan	6,82	0,02	0,63	0,55	1,08	0,584
Azul de metileno	28,73	0,34	0,998	0,70	1,31	0,980
Índigo carmim	18,55	0,02	0,996	0,95	1,29	0,986

Fonte: Próprio autor

Pode-se inferir pelos resultados mostrados na Tabela 3 que os corantes azul de metileno e índigo carmim seguem o modelo de Langmuir, devido ao melhor ajuste a este modelo (coeficiente de correlação  $R^2$  mais próximo de 1). Com isso, pode-se concluir que o processo de adsorção da zeólita com tais corantes ocorre em monocamada (CARVALHO et al., 2010). Vale ressaltar que um ajuste matemático, mesmo que capaz de aproximar valores matemáticos a modelos, possui erro associado, por isso, o corante Sudan I não apresentou adequação favorável aos modelos estudados. Pode-se indicar como perspectiva futura o estudo do ajuste da curva de adsorção isotérmica do Sudan I aos modelos de Sips, Toth e Unilan, os quais consideram os parâmetros homogeneidade da superfície e existência de múltiplos centros ativos simultaneamente (LITO et al., 2011).

Os corantes cuja zeólita foi capaz de adsorver com maior eficácia, em ordem crescente foram: azul de metileno, Sudan I e índigo carmim, evidenciados pelos valores de  $q_{\text{máx}}$ . Apesar de o estudo cinético ter indicado maior rapidez na remoção do Sudan I em relação ao índigo carmim, pode-se perceber que a zeólita A apresentou maior eficiência de remoção para o índigo carmim, mesmo que este processo seja mais lento. Conclui-se, então, que o material adsorvente apresenta maior eficiência de remoção em corantes carregados negativamente (ALVES-FUNGARO; BRUNO, 2009).

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs a utilização da zeólita A sintetizada durante as aulas práticas do curso de Química Tecnológica do CEFET MG na adsorção dos corantes têxteis Sudan I, azul de metileno e índigo carmim. A formação da zeólita A foi comprovada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho pela presença das bandas características em 3360, 1440, 958 e 460  $\text{cm}^{-1}$ .

O estudo cinético do material adsorativo em condições de temperatura ambiente, pH neutro e sob agitação magnética por 90 minutos forneceu as porcentagens máximas de remoção de 33,1% para o Sudan I, 6,5% para o azul de metileno e 13,4% para o índigo carmim. Tais valores foram correspondentes às capacidades máximas de adsorção da zeólita de 10,1  $\text{mg g}^{-1}$ , 4,03  $\text{mg g}^{-1}$  e 1,96  $\text{mg g}^{-1}$  para o Sudan I, índigo carmim e azul de metileno, respectivamente. Com isso, pode-se inferir que a adsorção do corante Sudan I pela zeólita A é a mais rápida. Fez-se, também, o estudo isotérmico em temperatura ambiente, pH neutro e agitação constante em shaker por 3 horas, por meio do qual foi possível inferir que a capacidade adsorativa máxima da zeólita A foi de 52,0  $\text{mg g}^{-1}$  para o Sudan I, 38,8  $\text{mg g}^{-1}$  para o azul de metileno e 119,1  $\text{mg g}^{-1}$  para o índigo carmim. Isto indicou que, apesar de o processo de adsorção ser mais rápido para o Sudan I, este foi mais eficiente na remoção de índigo carmim.

Pode-se ressaltar como perspectiva futura do presente trabalho o estudo da zeólita A na adsorção de corantes variando-se sua estrutura molecular, o pH e a temperatura dos testes de adsorção. Como a adsorção ocorreu preferencialmente pelo corante aniônico, pode-se adicionar cátions metálicos na estrutura da zeólita A à fim de potencializar o processo adsorativo.

Também é importante ressaltar a importância educacional do trabalho, uma vez que o material adsorvente e o contaminante Sudan I são sintetizados na própria instituição e acumulados como resíduo. A realização deste trabalho no âmbito acadêmico contribuiu tanto para a pesquisa sobre o impacto ambiental da presença de corantes em efluentes aquosos quanto para conscientização ambiental dos alunos acerca dos resíduos acumulados no CEFET-MG. É importante salientar a variação dos parâmetros pH, temperatura e testes com contaminantes de diferentes tamanhos moleculares a fim de se otimizar a capacidade adsorativa da zeólita A como perspectiva futura. Por fim, conclui-se que o material adsorativo estudado apresenta potencial utilização na remoção de corantes têxteis aniônicos de tamanhos moleculares pequenos.

## 6 REFERÊNCIAS

- AFONSO et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004.
- ALMEIDA et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- AMÉRICO-PINHEIRO, J. H., MIRANTE, M. H., BENINI, S. M. **Gestão e qualidade dos recursos hídricos: conceitos e experiências em bacias hidrográficas**. 1 ed, Tupã: ANAP, 2016, p. 50-51.
- AYSAN, Hamza *et al.* Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. **Microporus and Mesoporus Materials**, Turkey, v. 235, p. 78-86, 15 nov. 2016.
- BORGES, W. M. S. et al. Carvão ativado de resíduo de madeira de candeia: Produção, caracterização e avaliação do potencial adsorptivo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015.
- CAOVILA et al. Estudo e caracterização da zeólita off tipo t empregando diferentes fontes de silício. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1818-1821, 2009
- CARVALHO, T. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Pós-graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- CARVALHO et al. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 33, n. 2, p. 358-364, 2010.
- COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, 1 ed, Flórida: CRC Press, 1999.
- DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DAVIS, M. E. The quest for extra-large pore, crystalline molecular sieves. **Chemistry European Journal**, v. 3, n. 11, p. 1745, 1997.
- DE SÁ, F. P., NUNES, L. M., BORGES, E. C. L. Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidrocalumita como adsorvente. **Revista Tecnia**, v. 1, n. 1, p. 02-117, 2016.
- DJERIBI, R., HAMDAOUI, O. Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. **Desalination**, v. 225, p. 95-112, 2008.
- DOMINGUINI et al. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, p. 218-222, 2014.

DONNAN, F. G. Professor Herbert Freundlich, 1880-1941. **Journal of Chemical Education**, v. 11, n. 5, p. 28-50, 1934.

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

DUAN, T. C. et al.,  $\mu$ SR study on ferromagnetic properties of Rb clusters incorporated into zeolite A. **Physica B**, v. 404, p. 634-637, 2009.

ERIS, S., AZIZIAN, S. Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, 523-527, 2017.

FARHAN et al. Kinetics study of nickel (II) ions sorption by thermally treated rice husk. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 16, n. 3, p. 889-892, 2017.

FARIAS, R. F., AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 88-93, 2000.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed, Rio de Janeiro: LTC, 1982. p. 1-7.

FRANCO, D.; DRUCK, G. Padrões de industrialização, riscos e meio ambiente. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 27, n. 2, p. 63, 1998.

FUNGARO, D. A., BORRELY, S. I., CARVALHO, T. E. M. Surfactant modified zeolite from cyclone Ash as adsorbent for removal of reactive orange 16 from aqueous solution. **American Journal of Environmental Protection**, v. 1, n. 1, p. 1-3, 2013.

FUNGARO, Denise Alves; BRUNO, Mariza. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

GALEMBECK, F. et al. Indústria química: Evolução recente, problemas e oportunidades. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1413-1419, 2007.

GALVÃO, D. F., GOMES, E. R. S. Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios: revisão bibliográfica. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 70, n. 6, p. 349-360, 2015.

GAO, J. et al. An adsorption kinetic model for sulfur dioxide adsorption by ZL50 activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 2, p. 223-230, 2010.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias na Engenharia Química**, São Paulo: Edição do autor, 1980. p. 1-12.

GRECCO, S. T. F., RANGEL, M. C., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

- GUARATINI, C. C., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 1999.
- HE et al. Determination of Sudan dye residues in eggs by liquid chromatography and gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 594, p. 139-146, 2007.
- HO, Y., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.
- HONORATO et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.7, p.705-710, 2015.
- KAPOR et al. Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina. **Eclética Química**, v. 26, p. 53 – 68, 2001.
- KHAMBHATY et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 489-495, 2009.
- KUNZ, Airton *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LITO et al. New expressions for single and binary permeation through zeolite membranes for different isotherm models. **Journal of Membrane Science**, v. 367, p. 21–32, 2011.
- LOIOLA et al. Caracterização termogravimétrica e espectroscópica das propriedades ácidas da zeólita ZSM-22. **Cerâmica**, v. 56, p. 250-254, 2010.
- LUAN, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995, 45 p.
- MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015.
- MARTUCCI et al. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, p. 174–183, 2012.
- MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**, 1 ed, Illinois: John Wiley & Sons, 1996. p. 108-142.

MELO et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MOHALLEN et al., O incrível mundo dos materiais porosos: Características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2016.

MOREIRA, S. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOTA, C. J. A.; ROSENBACH, N. Carbocations on zeolites. *Quo vadis?* **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 1197–1205, 2011.

MOTTA et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009, 43 p.

NASCIMENTO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza: UFC, 2014. p. 23-48.

**Notícias G1 (2012)**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/sao-paulo/vc-no-g1-sp/noticia/2012/11/poluicao-deixa-corrego-com-agua-colorida-na-zona-leste-de-sao-paulo.html>>. Acesso em 28 out 2019.

OLIVEIRA, D. P. Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilas. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, n. 2, p. 41-48, 2008.

PAVANELLI, Sérgio Pinton. **Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS)**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belo Horizonte, 2010.

PEREIRA et al. Synthesis of Zeolite A from Metakaolin and Its Application in the Adsorption of Cationic Dyes. **Applied Science**, v. 8, p. 2-11, 2018.

**PubChem**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em 28 nov. 2019.

RHEINBOLDT, H. **A química no Brasil**. In: de Azevedo, F. (Org). As ciências no Brasil. v. 2, p. 9-89, UFRJ. 1994.

SILVA, et al. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1–15, 2018.

SILVA, W. L. **Otimização do processo de adsorção de azul de metileno em zeólita A sintetizada a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás – GO**. 2013. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Cuiabá, 2013.

SING, W. S. K. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, n.11, p. 2201–2218, 1982.

SUZUKI et al. Caracterização estrutural por difração de raio X por alta resolução de SiAlONs sinterizados com diferentes aditivos. **Cerâmica**, v. 51, p. 313-317, 2005.

TAGLIAFERRO et al., Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TOLEDO et al., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

TOLEDO et al., Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 419-425, 2013.

TSENG, R. L., WU, F. C., JUANG, R. S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 661-669, 2010.

VELOSA, A. C. Avanços tecnológicos no tratamento de águas mananciais. **Revista Brasileira de Promoção da Saúde**, v. 20, n. 4, p. 267-275, 2007.

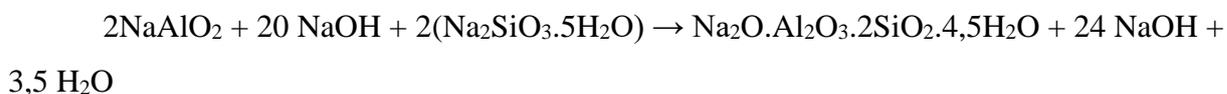
YASSUMOTO, Lízia *et al.* Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 30, n. 2, p. 117-124, 2009.

ZANONI, Thalita Boldrin. **Investigação das rotas de biotransformação do grupo cromóforo e avaliação toxicológica parcial dos corantes dispersos Sudan III e disperso amarelo 9**. Orientador: Danielle Palma de Oliveira. 2010. 104 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

## Anexo A– Procedimento de obtenção da zeólita A

a) Preparar 7 g de aluminato de sódio a partir de alumínio metálico e NaOH em 150 mL de água, seguido pela adição de mais 12 g de hidróxido de sódio. (filtrar)

b) Manter a solução sob agitação magnética e aquecimento até entrar em ebulição. Adicionar esta solução ainda quente a uma solução aquecida de silicato de sódio (7,1 g em 100 mL de água) sob vigorosa agitação. Manter a reação sob agitação e aquecimento (90 °C) até observar a rápida sedimentação do sólido quando a agitação é desligada (2-5 h). A reação é filtrada a quente e lavada repetidamente com água destilada (4 x 100 mL). O sólido é seco na estufa por 1 h a 150 °C.



## Anexo B– Procedimento de obtenção do Sudan I

A síntese do corante Sudan I é realizada em 3 etapas:

Etapa 1: preparo do sal de diazônio

Pegue um recipiente de plástico ou de metal, adicione meia bandeja de gelo e um volume de água de torneira suficiente para cobrir os cubos de gelo. Em seguida, pegue um erlenmeyer de 125 ou 250 mL (recipiente A), adicione-o no banho (cuidado para não cair e entrar água) e leve o conjunto para a capela.

Com o auxílio de uma proveta adicione 6,5 mL de água destilada gelada no erlenmeyer. Depois, utilizando uma pipeta de Pasteur graduada, adicione 1,0 mL de anilina (benzenamina ou fenilamina) e, gotejando cuidadosamente com uma pipeta de Pasteur graduada, adicione 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado. Misture o sistema no banho de gelo por 3 min sem sair da capela. OBS: não inverta a ordem de inserção das substâncias no erlenmeyer.

Pegue um béquer de 125 ou 250 mL (recipiente B), uma espátula de metal e o frasco de nitrito de sódio e leve-os para a balança analítica. Adicione diretamente no béquer 0,30 g de nitrito de sódio.

Em seguida, em sua bancada, adicione 6,5 mL de água destilada gelada com o auxílio de uma proveta. Solubilize o sal na água destilada gelada e, na capela, transfira a solução para o erlenmeyer (**recipiente A**). Depois de agitar a mistura por 3 min mantenha o conjunto no banho de gelo.

### Etapa 2: preparo do fenolato

Pegue um béquer de 125 ou 250 mL (**recipiente C**), uma espátula de metal e o frasco do 2-naftol e leve-os para a balança semi-analítica. Insira 0,90 g de 2-naftol diretamente no béquer. Em seguida, leve o béquer para a sua bancada e adicione, com o auxílio de uma proveta, 6,5 mL de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup>. Adicione o béquer no banho de gelo e agite, com o auxílio de um bastão de vidro, por 5 min. OBS: garanta que a mistura inicialmente heterogênea formou uma solução.

### Etapa 3: obtenção do Sudan I

Transfira a solução do béquer (**recipiente C**) para o erlenmeyer (**recipiente A**). A mistura deve ser agitada constantemente no banho de gelo por 10 min. OBS: pouca agitação forma grumos do produto contaminados com os reagentes.

Finalizado o período de agitação, pegue um papel de filtro e uma saia de borracha com seu(sua) professor(a), um kitassato de 250 ou 500 mL e um funil de Büchner de porcelana, vá até uma das bombas de vácuo do laboratório e faça a montagem. Filtre e lave o produto com água destilada gelada. Em seguida, com uma espátula de metal faça sua transferência para um frasco previamente identificado e entregue a(à) seu(sua) professor(a).