



PPGEQ UFAL
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ERICA PORTO FERNANDES

SÍNTESE DE ALUMINA A PARTIR DE RESÍDUO DE ALUMÍNIO E AVALIAÇÃO DO
SEU USO COMO ADSORVENTE DE CORANTES

Maceió –AL

2021

ERICA PORTO FERNANDES

SINTESE DE ALUMINA A PARTIR DE RESÍDUO DE ALUMÍNIO E AVALIAÇÃO DO
SEU USO COMO ADSORVENTE DE CORANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Maceió –AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

F363s Fernandes, Erica Porto.

Síntese de alumina a partir de resíduos de alumínio e avaliação do seu uso como adsorvente de corantes / Erica Porto Fernandes. – 2021.

103 f. : il. color.

Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.

Co-orientador: Lucas Meili.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 83-103.

1. Corantes - Adsorção. 2. Hidróxido de alumínio. 3. Purificação de água. I. Título.

CDU: 661.183.8

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida e por estar sempre presente me concedendo forças para seguir adiante.

Á Universidade Federal de Alagoas (UFAL), por conceder a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Á minha orientadora Simoni Plentz e ao meu coorientador Lucas Mleili pela orientação e pelas contribuições para realização deste trabalho.

Aos meus pais por todo apoio dado ao decorrer de minha trajetória acadêmica. Ao meu companheiro Daykson Possidonio pela ajuda, paciência e amor. Ao meu filho de quatro patas, Minho, que foi o meu alento nos momentos estressantes.

Á todos os membros do laboratório de Processos (LAPRO) em especial aos colegas Tarsila Santos que realizou comigo grande parte dos experimentos, Anamália Silva e Daniely Carlos pela disponibilidade em responder minhas dúvidas.

Aos membros do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAP), especialmente ao Leandro Duarte por toda ajuda prestada em todas as etapas deste trabalho, a Cenira Monteiro pela disponibilidade em ajudar nos ensaios de toxicidade, aos colegas Ivis Agra, Ícaro Gomes e Danilo Henrique por todo auxílio prestado no laboratório, a professora Carmen Zanta pelas correções e contribuições realizadas na escrita.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) em especial a Thatiane Verissimo e Geovania Cordeiro pela disponibilidade na realização de análises.

Ao grupo Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) em especial a Ana Rubia pelas análises realizadas.

Aos membros do Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO) em especial a Valcialiane Abreu pela análises realizadas.

Aos membros do Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) em especial ao professor João Inácio, ao técnico de laboratório Kleber Santos e Larissa Arruda.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Por fim, a todos que torceram e que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

As indústrias de fundição e de fabricação de peças de alumínio produzem grandes quantidades de resíduos. Os descartes inadequados destes materiais causam problemas ambientais. Entretanto, tais resíduos podem ser utilizados como matéria-prima para obtenção de outros materiais com valor agregado e de interesse industrial como é o caso da alumina, alúmen, hidróxido de alumínio, entre outros. Este trabalho aborda a utilização de resíduo de alumínio metálico como fonte para obtenção de alumina e sua aplicação como adsorvente na remoção dos corantes azul de metileno, fucsina básica e violeta cristal. A síntese da alumina foi realizada por meio de lixiviação básica com NaOH, empregando o HCl como agente de precipitação. A morfologia e estrutura da alumina foram investigadas por FT-IR, DRX, MEV, TGA e EDX. A área superficial determinada pelo método de BET foi de 304,31 m².g⁻¹. A alumina apresentou potencial como adsorvente dos corantes em solução aquosa, e a capacidade máxima de adsorção determinada experimentalmente foi de 57,8 mg.g⁻¹ para o azul de metileno, 32,9 mg.g⁻¹ para a fucsina básica e 31, 82 mg.g⁻¹ para o violeta cristal, com concentração inicial de 400 mg.L⁻¹ para todos os corantes, a capacidade adsorptiva da alumina sintetizada a partir do resíduo foi comparada com a comercial e mostrou-se superior em área superficial e capacidade de adsorção, sendo 40 a 60% superior para os corantes analisados, o método de regeneração térmica do adsorvente apresentou eficiência por três ciclos completos de adsorção / dessorção. Foram realizados testes de toxicidade com a espécie *Artemia salina* e por meio de germinação de sementes de *Lactuca sativa*, empregando as soluções dos corantes antes e depois do tratamento por adsorção. A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que a alumina produzida a partir do resíduo de alumínio apresenta potencial para remoção dos corantes e pode contribuir para diminuição dos possíveis efeitos tóxicos destes ao meio ambiente.

Palavras-Chaves: Adsorção, Alumina, Tratamento de Água.

ABSTRACT

The aluminum foundry and aluminum parts industries produce large amounts of wastes. The inadequate disposal of these materials creates environmental problems. However, such waste can be used as raw material to obtain other materials with aggregate value and industrial interest as it is the case of alumina, alum, aluminum hydroxide, among others. This work discusses the use of aluminum metal waste as a source to obtain alumina and its application as an adsorbent in the removal of the dyes methylene blue, basic fuchsin and crystal violet. The synthesis of alumina was carried out by means of basic leaching with NaOH, employing HCl as precipitation agent. The morphology and structure of the alumina were investigated by FT-IR, XRD, SEM, TGA and EDX. The surface area determined by the BET method was 304.31 m².g⁻¹. Alumina showed potential as an adsorbent of the dyes in aqueous solution, and the maximum adsorption capacity experimentally determined was 57.8 mg.g⁻¹ for methylene blue, 32.9 mg.g⁻¹ for basic fuchsin and 31, 82 mg.g⁻¹ for crystal violet at an initial concentration of 400 mg.L⁻¹ for all dyes, the adsorptive capacity of the alumina synthesized from the residue was compared to the commercial one and it was superior in surface area and adsorption capacity, being 40 to 60% higher for the analyzed dyes, the thermal regeneration method of the adsorbent showed efficiency by three complete adsorption / desorption cycles. Toxicity tests were performed with the species *Artemia salina* and by means of germination of *Lactuca sativa* seeds, using the solutions of the dyes before and after treatment by adsorption. From the results obtained it was possible to verify that the alumina produced from aluminum waste has the potential to remove the dyes and can contribute to the reduction of possible toxic effects of these to the environment.

Keywords: Adsorption, Alumina, Water Treatment.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fator de separação e tipo de isotermas.....	20
Tabela 2. Constituintes metálicos da alumina, determinada por EDX.	41
Tabela 3. Propriedades texturais da alumina sintetizada.	43
Tabela 4. Parâmetros cinéticos da adsorção dos corantes na alumina.	52
Tabela 5. Parâmetros do modelo cinético de difusão intraparticula.	55
Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de isotermas de adsorção de AM.	60
Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de isotermas de adsorção de violeta cristal.	62
Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de isotermas de adsorção de fucsina básica.	64
Tabela 9. Comparativo da capacidade adsortiva dos corantes por diferentes materiais.	66
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de VC, AM e VC por alumina.	67
Tabela 11. Condutividade e pH das diferentes fontes de água.	68
Tabela 12. Área superficial das amostras de alumina regeneradas.	71
Tabela 13. Constituintes metálicos determinados por EDX, das amostras da regeneração da alumina.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Retalhos de alumínio (A), latas de alumínio (B).....	10
Figura 2. Influência da temperatura na formação de diferentes fases de alumina.	11
Figura 3. Esquema representativo das possíveis cargas superficiais da alumina em meio básico e ácido.	12
Figura.4 Estrutura planar do corante azul de metileno.....	13
Figura 5. Estrutura química do violeta cristal.....	14
Figura 6. Estrutura da fucsina básica.....	15
Figura 7. Tipos de isotermas de adsorção.	19
Figura 8. Tipos de isotermas de fisiossorção.	22
Figura 9. Diferentes estágios da Artemia salina, desde a fase de cisto até a fase adulta. (A) cisto hidratado, (B) cisto em ruptura, (C) estágio guarda-chuva, (D, E, F) fase naupliar, (G) fase juvenil, (H) fase adulta.	24
Figura 10. Etapas da síntese da alumina.....	31
Figura 11. Etapas do teste de toxicidade por meio germinação de sementes de Lactuca sativa.	39
Figura 12. Resumo do teste de toxicidade com Artemia salina.....	40
Figura 13. Precipitação do hidróxido de alumínio (A), hidróxido de alumínio seco a 100 °C por 24 h (B) e alumina calcinada a 650 °C (C).....	41
Figura 14. DRX do hidróxido de alumínio (A) e da alumina (B).....	42
Figura 15. Curva termogravimétrica do hidróxido de alumínio (A) e da alumina (B).....	43
Figura 16. Espectros de EDX indicando a presença de Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Sn na alumina.....	45
Figura 17. Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 k.....	46
Figura 18. Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 k.....	48
Figura 19. Imagens da superfície da alumina por MEV (ampliação de 200 e 700X).....	48
Figura 20. Ponto de carga zero (pHPCZ) da alumina.....	49

Figura 21. Percentual de remoção do AM, FB e VC em função da massa....	51
Figura 22. Influência do pH na remoção dos corantes (0,2 g de alumina).....	52
Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção de (a) azul de metileno, (b) fucsina básica e (c) violeta cristal	53
Figura 24. Ajuste dos dados obtidos no estudo cinético de adsorção de (a) azul de metileno, (b) fucsina básica e (c) violeta cristal ao modelo de difusão intraparticula.....	59
Figura 25. Isotermas de adsorção do corante azul de metileno na alumina obtidas sob temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, e aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.....	61
Figura 26. Isotermas de adsorção do corante violeta cristal na alumina obtidas sob temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, e aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson.	63
Figura 27. Isotermas de adsorção do corante fucsina básica na alumina obtidas sob temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, e aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	67
Figura 28. Remoção dos corantes em matrizes aquosas reais.	70
Figura 29. Remoção dos corantes VC, AM, FB por alumina comercial e alumina oriunda do resíduo.....	71
Figura 30. Percentual de remoção após ciclos de adsorção/regeneração da alumina.....	72
Figura 31. DRX das amostras regeneradas.	74
Figura 32. Espectro de FT-IR das amostras regeneradas.	74
Figura 33. Percentual de mortalidade de larvas de Artemia salina expostas ao corante violeta cristal por 24 h antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo; CP: controle positivo CuSO ₄	76
Figura 34. Curva de dose resposta para Artemia salina exposta por 24 h ao corante violeta cristal antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L.....	77

Figura 35. Percentual de mortalidade para Artemia salina exposta por 24 h ao corante fucsina básica antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo; CP: controle positivo CuSO ₄	78
Figura 36. Percentual de mortalidade para Artemia salina exposta por 24 h ao corante azul de metileno antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo; CP: controle positivo CuSO ₄	79
Figura 37. Índice de germinação de sementes de alface expostas por 5 dias ao corante violeta cristal antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo; CP: controle positivo NaCl.....	80
Figura 38. Índice de germinação de sementes de alface expostas por 5 dias ao corante Fucsina Básica antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo; CP: controle positivo NaCl.	81
Figura 39. Índice de germinação de sementes de alface expostas por 5 dias ao corante azul de metileno antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo; CP: controle positivo NaCl.	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AM	Azul de metileno
TGA	Análise termogravimétrica
pHPCZ	Ánálise do ponto de carga zero
aR	Constante da isoterma de Redlich-Peterson
C	Constante que fornece informações sobre a espessura da camada limite.
Ce	Concentração do adsorbato no equilíbrio
k1	Constante de velocidade da equação pseudo-primeira ordem
k2	Constante de velocidade para o modelo de pseudosegunda ordem
ki	Constante da velocidade de difusão intrapartícula
Ce	Concentração do adsorbato no equilíbrio
KL	Constante da isoterma de Langmuir
KF	Constante da isoterma de Freundlich
KR	Constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson
R	Constante universal de gás
DRX	Difração de raios-X
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
β	Expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson
ARE	Erro relativo médio
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔS°	Entropia
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FB	Fucsina básica
g	Gramas
NaOH	Hidróxido de sódio
K	Kelvin
L	Litros
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores
LASSOP	Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos
TECNANO	Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de substância
SEM	Microscopia eletrônica de varredura

m	Massa
RL	Parâmetro de equilíbrio
qe	Quantidade adsorvida no equilíbrio
L.mg-1	Unidade da constante da isoterma de Langmuir
(L.g-1) ^{1/n}	Unidade da constante da isoterma de Freundlich
kJ.mol	Unidade da variação de Gibbs
EPA	United States Environmental Protection Agency
VC	Violeta Cristal

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	6
2 OBJETIVOS.....	8
2.1 Objetivo Geral.....	8
2.1.1 Objetivos específicos.....	8
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	9
3.1 Resíduos de alumínio metálico	9
3.2 Alumina	10
3.3 Azul de metileno (AM).....	12
3.4 Violeta Cristal (CV)	13
3.5 Fucsina Básica (FB)	14
3.6 Adsorção.....	14
3.6.1 Cinética de Adsorção.....	16
3.6.2 Isotermas de adsorção.....	19
3.7 Avaliações Estatísticas	23
3.8 Análises ecotoxicológicas.....	23
4.1 Alumina como material adsorvente de corantes	26
4.2 Síntese de alumina a partir de resíduos metálicos	27
5 MATERIAIS E METODOS.....	29
5.1 Adsorvente.....	29
5.2 Adsorvatos	30
5.3 Caracterizações	31
5.3.1 Difração de raios X.....	31
5.3.2 Análise termogravimétrica.....	31
5.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS).....	31
5.3.4 Análises Texturais	31
5.3.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR).....	32
5.3.6 Determinação do ponto de carga zero	32
5.3.7 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)	33
5.4 Ensaio de Adsorção	33
5.4.1 Cinética de adsorção.....	34
5.4.2 Isotermas de adsorção.....	34

5.4.3 Parâmetros termodinâmicos	35
5.4.4 Ensaios de adsorção com diferentes matrizes aquosas	35
5.4.5 Ensaios de adsorção utilizando alumina comercial	36
5.4.6 Regeneração do Adsorvente	36
5.5 Ensaios toxicológicos	36
5.5.1 Ensaios toxicológicos com sementes de <i>Lactuca Sativa</i>	36
5.5.2 Ensaios toxicológicos utilizando <i>Artemia Salina</i>	38
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1 Caracterizações	40
6.3 Ensaios de Adsorção	48
6.3.3 Comparação com alumina comercial	69
6.4 Estudo toxicológico	74
7 CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais, causados pelo descarte inadequado de resíduos industriais, hospitalares e domiciliares, estão se tornando preocupação de toda a sociedade, isso porque a contaminação do meio ambiente tem causado grandes problemas, principalmente relacionados à contaminação da água. No Brasil tem-se diversos problemas ambientais devido ao não tratamento adequado de resíduos.

Um dos setores que mais polui os recursos hídricos é o setor têxtil, por conta da composição tóxica dos efluentes gerados, como por exemplos os corantes que são poluentes orgânicos oriundos das etapas de tingimento e lavagem (SOARES, 2018). Pesquisadores em todo o mundo tem estudado alternativas de reutilizar ou tratar resíduos para atenuar o potencial de contaminação, e principais métodos já desenvolvidos para o tratamento dos efluentes, são a adsorção (SILVA et al., 2017), biodegradação (CASTRONOVO et al., 2018), coagulação (SILLANPAA et al., 2018), processos oxidativos (DUARTE et al., 2018) entre outros.

O uso da técnica de adsorção para o tratamento de água utilizando resíduos como material adsorvente se mostra interessante, principalmente, se o processo for de baixo custo (MEILI et al., 2018). Alguns estudos relatam a utilização de resíduos contendo alumínio como material para tratamento de água como por exemplo, a escória de alumínio, que é gerada no processo de extração de alumínio do mineral bauxita (TOCIU et al., 2017; YING et al., 2012). Contudo, existem poucas pesquisas sobre a reutilização de alumínio metálico para produzir materiais que possam ser aplicados para tratamento de efluentes. Sendo o Brasil um dos maiores produtores mundial de alumínio, são importantes estudos voltados para utilização de resíduos desse metal.

A indústria do alumínio é uma das indústrias mais importantes e estratégicas, e o alumínio é o terceiro elemento mais abundante da terra e o segundo metal mais utilizado depois do ferro (ABDULKADIR et al., 2015). O Brasil já chegou a ser o quinto maior produtor de alumínio a partir da mineral bauxita, chegando ao recorde de 1,7 milhões de toneladas de alumínio em 2008. Após esse período, a produção vem diminuindo anualmente devido aos gastos energéticos para a produção, encontrar alternativas de reutilizar resíduos de alumínio é ambientalmente e economicamente interessante.

Se tratando de resíduos que contem alumínio metálico, o modo mais comum de reutilização é o processo de fundição para obter novas peças de alumínio. Contudo, quando estes resíduos estão misturados a outros constituintes, tais como plásticos e tintas, sua recuperação se torna mais complexa. Nesse contexto, desenvolver métodos para produzir materiais úteis, a partir destes resíduos, torna-se importante visto que muitos desses resíduos sólidos são descartados em locais inadequados, causando danos ao meio ambiente.

O trabalho proposto embasou-se no uso de resíduo de alumínio metálico para obtenção de alumina e aplicação dessa como material adsorvente para o tratamento de água. Existem poucos estudos sobre o uso de alumina como adsorvente oriunda de resíduos metálicos, assim espera-se que este estudo contribua para incentivar o reuso de resíduos de alumínio para síntese de materiais adsorventes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar resíduos de alumínio metálico oriundo do processo industrial de fabricação de esquadrias de alumínio para obter alumina e aplicá-la como material adsorvente na remoção de corantes em solução aquosa.

2.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar a alumina por meio do processo de lixiviação com hidróxido de sódio, precipitação do hidróxido de alumínio e calcinação.
- Caracterizar o material obtido por meio das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), área superficial pelo método de Brunauer, Emmett, Teller (BET), TGA e MEV;
- Avaliar o potencial de adsorção do material obtido para os corantes utilizando curvas cinéticas e de equilíbrio.
- Avaliar capacidade adsortiva do material após ciclos de regeneração térmica, e realizar a caracterização da alumina a cada ciclo de adsorção-dessorção.
- Realizar ensaios de toxicidade das soluções dos corantes antes e após o tratamento por meio de adsorção utilizando a alumina.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Resíduos de alumínio metálico

Essa categoria engloba peças de alumínio usadas e resíduos gerados nos processos de fabricação de peças de alumínio, segundo a Associação Brasileira do Alumínio-ABAL, são 20 tipos de sucata de alumínio identificados no mercado nacional, tais como latas de alumínio, esquadrias de janelas, retalhos de produção industrial, cavacos de alumínio de qualquer tipo de liga, radiadores de veículos automotores desmontados, painéis e demais utensílios domésticos, retalhos de cabos de alumínio, estruturas de boxes, entre outros.

Majoritariamente estes resíduos são reciclados por processos de fundição para gerar novas peças de alumínio. Segundo a ABAL (Associação Brasileira do Alumínio) em 2019 o Brasil reciclou cerca de 375, 5 mil toneladas de latas de alumínio. Contudo existe também uma alternativa para usar esses resíduos de alumínio, por meio de sua transformação direta em alumina, um composto que possui diversas aplicações. Os resíduos de alumínio metálico possuem uma composição química variável, pois existem diversos tipos de ligas de alumínio que contêm quantidades variáveis de outros metais, em função da propriedade mecânica desejada, e no geral os metais mais comuns que são adicionados são Cu, Mg, Mn, Si, Fe, Cr, Zn e Ti (ABAL 2019).

Segundo dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Esquadrias de Alumínio (AFEAL), no Brasil o setor é composto por cerca de 12 mil empresas de médio e pequeno porte, e ainda não é divulgado a quantidade os resíduos de alumínio gerados nessas empresas, porém sabe-se que no processo de modular as peças de alumínio são gerados finos pedaços de alumínio chamados de cavacos ou retalhos de alumínio que são pequenos pedaços de alumínio que ao se misturar com outros resíduos de mesmo tamanho, podem não ser reciclados por conta da dificuldade de separação, pois o processo de separação normalmente é manual (AFEAL, 2019), a Figura 1 apresenta exemplos de dois tipos de resíduos de alumínio metálico, retalhos de alumínio que são mais difíceis de serem reciclados quando estão misturados a outros resíduos como PVC, e latas de alumínio que são o tipo de resíduo de alumínio mais reciclado no país .

Figura 1: Retalhos de alumínio (A), latas de alumínio (B)



Disponível em: <<https://steinertglobal.com/br>>. Acesso em 28 de janeiro de 2021

3.2 Alumina

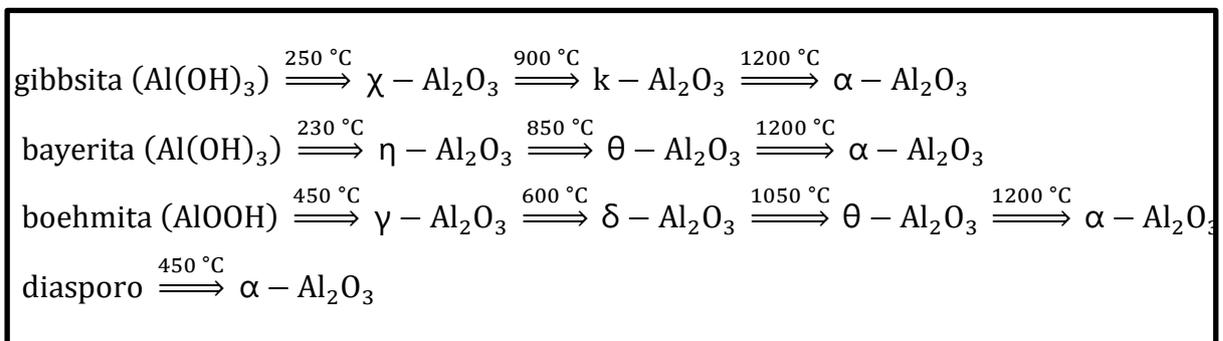
A alumina é um óxido de alumínio (Al_2O_3), obtida principalmente da mineral bauxita por meio do processo Bayer, nesse processo as etapas principais são a digestão da bauxita com hidróxido de sódio para obter uma solução de aluminato de sódio, precipitação do hidróxido de alumínio, lavagem e calcinação. A alumina pode ser obtida também por outros precursores como sais de alumínio, por meio de processos como sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica entre outros (SILVA et al., 2016).

A alumina é um material que apresenta diversas aplicações, as principais são sua conversão em alumínio metálico, e seu uso na indústria cerâmica. Contudo, devido as suas propriedades químicas e físicas como estabilidade térmica, resistência mecânica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica, resistência química e área superficial elevada a alumina também é aplicada na área de catalise como suporte catalítico (CHOTISUWAN et al., 2012), como catalisador (CAI et al., 2019), também apresenta potencial uso como adsorvente de diferentes tipos substâncias como ácido acrílico (KHAN et al., 2020), tolueno (ARAÚJO et al., 2016), flúor (YANG et al., 2020; SOUZA et al., 2020), CO_2 (MOHAMAD et al., 2019), alaranjado de metila (YAHYAEI et al., 2014) entre outros.

A depender da temperatura de calcinação e do tipo material precursor a alumina pode apresentar diferentes fases cristalinas, são as chamadas aluminas de transição. Os materiais precursores de alumina mais comuns são os hidróxidos de alumínio, que são classificados de acordo com suas estruturas cristalinas, sendo os mais comuns a bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), gibbsita

(γ -Al(OH)₃) e boehmita (γ -AlOOH) naturais ou sintéticos. As fases de alumina mais conhecidas são: Chi (χ), Delta (δ), Eta (η), Gama (γ), Kappa (κ), Rho (ρ), Teta (θ) e a fase mais estável é denominada alfa alumina (α -Al₂O₃) que pode ser obtida através de todos os tipos de hidróxidos de alumínio após tratamento térmico de 1000 ° C. A Figura 2 ilustra diferentes fases de alumina obtidas a partir de diferentes precursores, em função da temperatura de calcinação. A temperatura de calcinação também influencia na área superficial das aluminas, as obtidas sob alta temperatura (acima de 700 ° C) apresentam menores áreas superficiais que as obtidas em menores temperaturas (BUSCA, 2014).

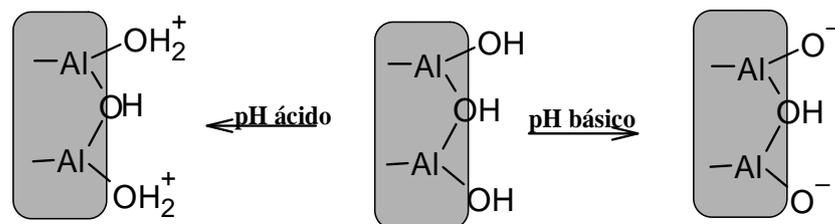
Figura 2. Influência da temperatura na formação de diferentes fases de alumina.



Fonte: Autor, 2021

As propriedades da superfície da alumina em meio aquoso dependem fortemente do pH, a presença de grupos hidroxila na superfície, que são formados durante a calcinação, tem um caráter anfotérico (reage tanto com base quanto com ácidos) a Figura 3 exemplifica as possíveis alterações que podem ocorrer nos grupos OH presentes na superfície da alumina em meio ácido e básico.

Figura 3. Esquema representativo das possíveis cargas superficiais da alumina em meio básico e ácido.



Fonte: Autor, 2021

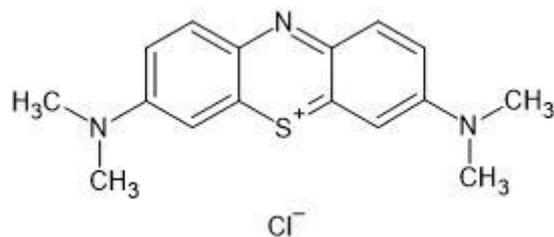
O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da alumina pode variar de 7 a 10 dependendo do tipo de alumina, em meio ácido abaixo de pH_{PCZ} , a superfície da alumina é carregada positivamente, em meio básico acima do pH_{PCZ} a superfície da alumina é negativa, este entendimento é importante para determinar condições ideais para aplicação da alumina como adsorvente.

3.3 Azul de metileno (AM)

O azul de metileno é um corante orgânico que pertence ao grupo das fenotiazinas, foi sintetizado pela primeira vez em 1876 por Heinrich Caro, é um composto heterocíclico, com fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ e massa molar de 319,85 g/mol, apresenta solubilidade em água e álcool, trata-se de um corante básico, o azul de metileno é considerado um corante modelo nos estudos de adsorção (KRISHNA et al., 2016), sua estrutura molecular está representada na Figura 4.

O azul de metileno é muito utilizado em indústrias de algodão, papel, têxteis, couro, lã e seda, também é utilizado na área de biologia para detectar ácidos nucleicos em tecidos, na área da medicina humana apresenta aplicações como no tratamento de metemoglobinemia, no tratamento em casos de envenenamento por cianeto, antisséptico, no tratamento de malária entre outras aplicações, na medicina veterinária é usado em soluções para combater infecção fúngica em peixes (SHAKOOR et al., 2017).

Figura.4 Estrutura molecular do corante azul de metileno



Fonte: Autor, 2021

A toxicidade deste corante não é relatada nas fichas de informações de segurança de produtos químicos, contudo estudos de ecotoxicidade com soluções deste corante revelam que os efeitos tóxicos são dependentes da concentração do mesmo (OLUFAYO, et al., 2016;

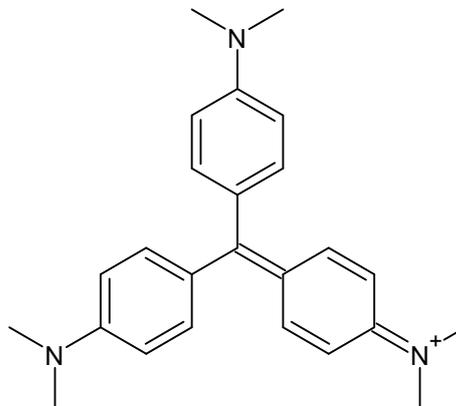
MOORTHY et al, 2021), sendo assim o descarte inadequado deste corante no meio ambiente pode causar efeitos nocivos, afetando a qualidade da água podendo causar efeitos tóxicos em organismos aquáticos.

3.4 Violeta Cristal (VC)

O corante violeta cristal também conhecido como violeta básico, violeta genciana e violeta de metila 10 B, pertence ao grupo dos trifenilmetanos, possui peso molecular de 407,979 g/mol, sua fórmula molecular é $C_{25}H_{30}N_3Cl$, ilustrada na Figura 5. O violeta cristal além de ser utilizado na indústria têxtil para tingir seda e algodão, possui também outras aplicações como corante histológico principalmente na coloração Gram, na fabricação de tintas e tintas de impressão, na coloração de cabelos (ALI et al., 2016).

Este corante pode causar irritação moderada nos olhos, pode ser absorvido em quantidades nocivas através da pele, podendo causar irritação. Devido ao tratamento deficiente principalmente por parte das indústrias têxteis, este corante é frequentemente detectado em águas superficiais, (AZARKOHAN et al., 2013). Estudos apontam efeitos tóxicos agudos e crônicos deste corante a organismos aquáticos (ZHANG et al., 2013; FAN et al., 2009) e em plantas (SHABBIR et al., 2018; MATARANGOLO et al., 2018) sendo, portanto, importante os estudos voltados para o tratamento deste corante.

Figura 5. Estrutura química do violeta cristal



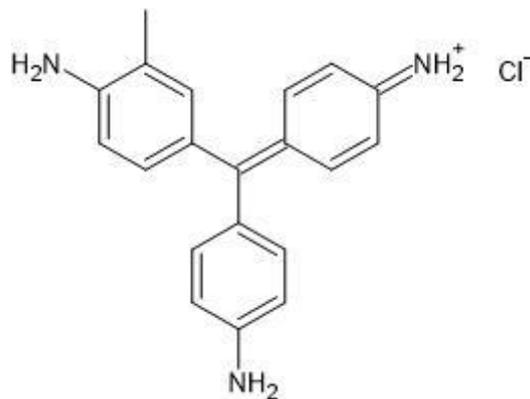
Fonte: Autor, 2021

3.5 Fucsina Básica (FB)

Também conhecido como violeta básica a fucsina básica é um corante catiônico pertencente ao grupo trifenilmetano, com massa molar de 337,86 g/mol, sua fórmula molecular é $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$, ilustrada na Figura 6, possui diversas aplicações como na indústria têxtil, como corante histológico, como corante em estudos de anatomia vegetal, também apresenta propriedades bactericidas e fungicidas (IBRAHIM et al., 2020).

A fucsina básica pode causar irritações na pele, também pode causar danos ao sistema nervoso (PU et al., 2020), também apresenta efeitos carcinogênicos segundo dados da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC). A fucsina básica apresenta baixa biodegradação, estudos de ecotoxicidade com este corante evidenciam efeitos tóxicos em organismos aquáticos (SHEN et al., 2014) e em plantas (OGUGBUE et al., 2012), portanto os estudos voltados para remoção deste corante são muito importantes.

Figura 6. Estrutura da fucsina básica



Fonte: Autor, 2021

3.6 Adsorção

Uma das técnicas mais utilizadas no tratamento de purificação de água contaminada por resíduos tóxicos, oriundos de poluentes orgânicos e inorgânicos, é a adsorção. Trata-se de um processo de transferência de massa, na qual se estuda a habilidade de certos sólidos em

concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando, assim, sua separação dos componentes desse fluido (NASCIMENTO et. al, 2014). Um exemplo de tais poluentes, comumente detectados em análises de água, são os metais tóxicos (SANTANA et. Al., 2014).

De acordo com Curbelo (2002), o termo adsorção foi introduzido por Kayser, no ano de 1881, no intuito de denominar o fenômeno de condensação de gases em superfícies e salientar sua diferença com o fenômeno de absorção, sendo que esse trata-se de moléculas de gases que penetram no interior de sólidos. Além de sua aplicação no tratamento e purificação da água, o método de adsorção também é utilizado em outras vertentes, como por exemplo na purificação do ar (SOUZA et. al., 2018) e na separação de produtos de alto valor agregado como no caso dos óleos (MARTINS, 2007).

Segundo Nascimento (2014), o processo de adsorção pode ocorrer de duas formas, por quimissorção ou por fisissorção. Quimissorção, também conhecido por adsorção química, se dá por meio da troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma interação química.

No caso da fisissorção, ou adsorção física, a ligação do adsorvato com a superfície do adsorvente envolve interações relativamente fracas que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas de forças de Van der Waals, que torna as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alterações dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Na fisissorção o equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que a etapa limitante do processo seja a difusão através da estrutura porosa (MONTALVO, 2009).

Dentre os fatores que influenciam os fenômenos de adsorção, que por sua vez, são oriundos das combinações entre os tipos de forças envolvidas na adsorção química e física destacam-se a área da superfície, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio (NASCIMENTO, 2014).

As propriedades do adsorvente dependem de sua natureza físico-química, visto que isso é um fator determinante devido ao fato de que a capacidade e a taxa de adsorção dependem da

área superficial específica, da porosidade, do volume específico dos poros, da distribuição do tamanho dos poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

As propriedades químicas do adsorvato, tais como o tamanho da molécula ou íon é importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intrapartícula em adsorventes microporosos, pois moléculas grandes em relação aos poros do adsorvente poderiam ocasionar o fenômeno de impedimento estérico, tendo em vista que o transporte intrapartícula se dá através da difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros, e pela difusão das moléculas ao longo da superfície do poro.

Segundo Nascimento et al., (2014) outra característica do adsorvato que pode influenciar na adsorção é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente. A temperatura do sistema afeta principalmente na constante de velocidade de adsorção, e seu aumento pode ocasionar um aumento da energia cinética e, assim, a mobilidade das espécies do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. O pH do meio por sua vez afeta no processo de adsorção pois influencia no grau de distribuição das espécies químicas.

3.6.1 Cinética de Adsorção

O estudo cinético é uma etapa muito importante quando se trata de tratamento de efluentes por meio adsorção, pois, por meio deste, pode-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre o processo de adsorção. Segundo (SILVA, et al., 2017), a velocidade de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvato, sendo essas, sua natureza, seu peso molecular e solubilidade. Em relação ao adsorvente deve ser levada em consideração a sua natureza e a estrutura de seus poros. E por fim, deve-se considerar as características da solução como seu pH, sua temperatura e concentração. Dessa forma, se faz necessário a utilização de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado.

3.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético desenvolvido por Lagergren (1898) conhecido como cinética de pseudo-primeira ordem, é baseado na suposição de que a taxa de mudança de adsorção do adsorvato é proporcional à diferença da concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e a quantidade adsorvida no sólido com o tempo. A expressão que define o modelo pseudo-primeira ordem é representada pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t). \quad (1)$$

A Equação 1, também, pode ser representada em sua forma linear (Equação 2) ou em sua forma não-linear (Equação 3).

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

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]. \quad (3)$$

Nas Equações 1, 2 e 3, q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t , q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e k_1 representa a taxa no modelo pseudo-primeira ordem.

3.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. Esse modelo propõe que a etapa de limitação da taxa pode ser a adsorção química envolvendo o compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (HO e MCKAY, 1998). Este modelo é representado pela Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2. \quad (4)$$

Integrando a Equação 4, obtém-se a Equação 5

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t. \quad (5)$$

A equação 5 pode ser expressa sob a forma não linear, Equação 6,

$$qt = \frac{k_2 q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 q_e \cdot t} \quad (6)$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico de q_t versus t .

3.6.1.3 Modelo de Weber e Morris

Também conhecido como modelo de difusão intrapartícula este modelo cinético foi desenvolvido por meio do estudo de adsorção em batelada de alquilbenzenosulfatos por carvão ativado, este modelo fornece informações sobre o mecanismo de adsorção que pode ser controlado por difusão externa ou por difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS; 1963), portanto é utilizado para avaliar se as etapas de difusão são limitantes da taxa. O modelo de difusão intrapartícula é representado pela Equação 7.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (7)$$

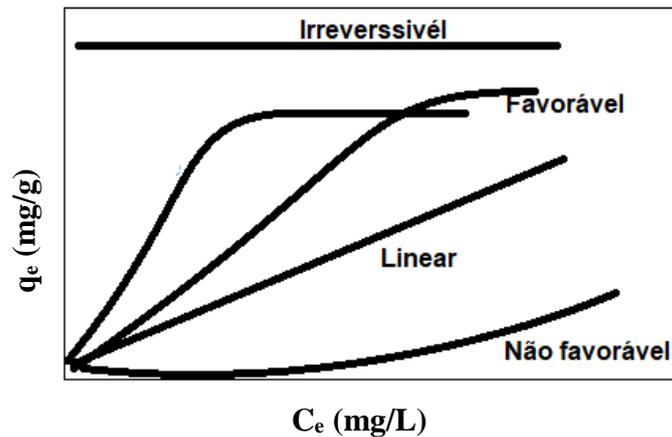
onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), k_i é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$); t é o tempo (min) e C (mg/g) é uma constante relacionada a resistência à difusão. O valor de C pode ser obtido pela intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$ e o k_i pode ser obtido pela inclinação da reta. O gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ pode gerar mais de um segmento de reta correspondente aos estágios de adsorção (difusão intrafilme, difusão intraporo), o modelo sugere que se o primeiro estágio de reta possui coeficiente linear (C) igual a zero, ou seja, a reta passar pela origem então a adsorção é controlada pela difusão intraporo, caso o coeficiente seja diferente de zero sugere que a adsorção pode ser controlada pela difusão intrafilme (WEBER e MORRIS;1963).

3.6.2 Isotermas de adsorção

Um sistema adsorvente-adsorvato é dito em equilíbrio quando não há variações na concentração do adsorvato na fase fluida. Este equilíbrio pode ser representado por meio de isotermas, que por sua vez relacionam os dados entre a concentração do adsorvato no equilíbrio e a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (CURBELO, 2002).

A Figura 7 apresenta as formas mais comuns das isotermas, em que a concentração de equilíbrio em solução (C_e) é fornecida em mg/L, e a quantidade de soluto retido no adsorvente (q_e) é apresentada em mg/g.

Figura 7. Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Autor, 2021

A isoterma linear, que sai da origem, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas representam um processo de adsorção favorável pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (BRUNO, 2008).

3.6.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir prediz uma representação simples para o processo de adsorção e fornece uma expressão matemática relativamente simples para seu estudo. Esse modelo foi originalmente derivado da adsorção de gás em carvão ativado (MONTALVO, 2009).

Por sua vez, esse modelo apresenta os pressupostos de que a superfície tem um número fixo de sítios de adsorção, todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, a adsorção é limitada à monocamada, a energia de adsorção de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios (LANGMUIR, 1918).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 8, em que q_e a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de cobertura em monocamadas, K_L é a constante da isoterma Langmuir e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (8)$$

Esse modelo tem como característica uma constante adimensional R_L , que é conhecida como parâmetro de equilíbrio ou parâmetro de separação, que é fornecido pela Equação 9,

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (9)$$

Na Tabela 1 estão representadas a forma da isoterma de acordo com o parâmetro de separação R_L .

Tabela 1. Fator de separação e tipo de isotermas

Valor de R_L	Tipos de isotermas
$R_L = 0$	Irreversível
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável
$0 < R_L < 1$	Favorável

3.6.2.2 Isoterma de Freundlich

Esse modelo é baseado na adsorção em multicamadas e com distribuição não uniforme de calor (FREUNDLICH, 1906). Os cálculos para a isoterma de Freundlich são realizados por meio da Equação 10, em que a quantidade de soluto adsorvido é dada por q_e , a concentração de equilíbrio em solução é representada por C_e , o termo $1/n$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície e o K_F é a constante de capacidade de adsorção da isoterma de adsorção de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}. \quad (10)$$

A Equação 10 também, pode ser linearizada (Equação 11, pela aplicação do logaritmo em ambos os lados da mesma.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e. \quad (11)$$

Pela Equação 10 determina-se os parâmetros K_F e $1/n$, e por meio de um gráfico de q versus $\log C_e$ se determina a inclinação $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (NASCIMENTO et al., 2014, FEBRIANTO et al., 2009).

3.6.2.3 Isotherma de Redlich-Peterson (RP)

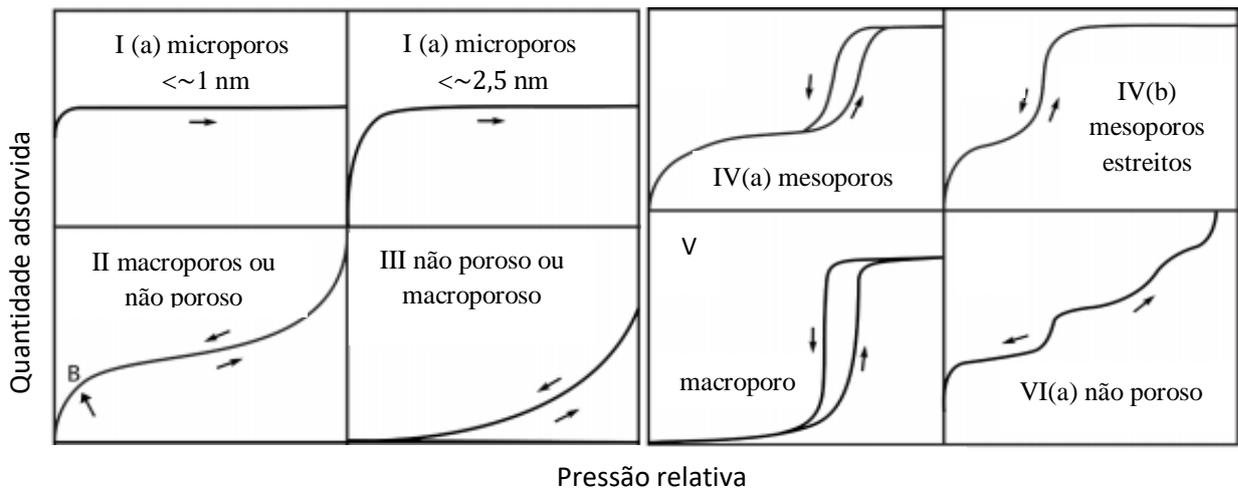
A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações, e essa versatilidade pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação da isoterma de Redlich-Peterson possui três parâmetros, diferente dos dois primeiros modelos apresentados. Na Equação 12 as variáveis K_{RP} , a_{RP} e β são parâmetros dessa isoterma. Assim como nas outras isotermas, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido e C_e representa a concentração de equilíbrio em solução.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}. \quad (12)$$

O modelo de Redlich-Peterson trata-se de uma combinação de elementos das equações de Langmuir e Freundlich. O mecanismo de adsorção é híbrido, seguindo assim uma adsorção em monocamada não ideal (REDLICH e PETERSON, 1959).

Os tipos de isothermas de fisiossorção e *loops* de histerese associados foram atualizados pela IUPAC em 2015, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. Classificação das isothermas de fisiossorção



Fonte: Adaptado de Thommes et al., (2015).

Por meio desses diferentes tipos de classes de isothermas é possível destacar características importantes para cada uma delas. Segundo o relatório técnico da IUPAC de 2015 as isothermas reversíveis do tipo I são fornecidas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carbonos ativados, zeólitas de peneira molecular e certos óxidos porosos). Uma isoterma do tipo I é côncava ao eixo p/p_0 (pressão relativa) e a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite.

Para a adsorção de nitrogênio e argônio a 77 K e 87 K, as isothermas do tipo I (a) são fornecidas por materiais microporosos com microporos principalmente estreitos (de largura $< \sim 1 \text{ nm}$). Isothermas do tipo I (b) são encontradas com materiais com distribuições de tamanho de poro em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais amplos e, possivelmente, mesoporos estreitos ($< \sim 2,5 \text{ nm}$) (THOMMES, et al., 2015).

As isothermas reversíveis do Tipo II são dadas pela fisiossorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. No caso de uma isoterma do Tipo III, não há

formação de monocamada identificável, e as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso (THOMMES, et al., 2015).

As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos (por exemplo, muitos géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. No caso de uma isoterma do Tipo IV (a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura. As do tipo IV(b) são características de materiais com mesoporos menores. A isoterma do Tipo V é muito semelhante à do Tipo III e isso pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. A isoterma reversível do tipo VI é representativa da adsorção camada por camada em uma alta superfície não porosa uniforme (THOMMES, et al., 2015).

3.7 Avaliações Estatísticas

Para verificar qual modelo se ajusta mais adequadamente aos dados experimentais pode ser utilizada ferramentas estatísticas como o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ARE) representados nas equações 13 e 14 respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{exp,av}})^2} \quad (13)$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}}}{y_{i,\text{mod}}} \right| \quad (14)$$

3.8 Análises ecotoxicológicas

A ecotoxicologia refere-se ao estudo de efeitos tóxicos de poluentes naturais ou sintéticos sobre quaisquer constituintes dos ecossistemas animais, vegetais ou microorganismos. Os ensaios ecotoxicológicos sobre organismos vivos é uma ferramenta muito

importante para avaliar os efeitos que podem ocasionar ao meio ambiente, por meio destes testes pode se avaliar a toxicidade aguda (exposição a curto prazo) ou crônica (exposição a longo prazo).

Nacionalmente, a nível federal, resoluções como CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente n. 357/05, complementada pela 430/11 (BRASIL, 2005) e CONAMA n. 344/04 (BRASIL, 2004) instituem testes ecotoxicológicos como parâmetro de qualidade das águas e efluentes. Os organismos normalmente utilizados em testes de toxicidade incluem grupos representativos dos ecossistemas marinho, terrestre ou fluviais, como microorganismos, plantas, invertebrados e peixes.

Ensaio de toxicidade com a espécie *Artemia salina* são muito utilizados em estudos para avaliar toxicidade devido a disponibilidade desta espécie, baixo custo e facilidade de cultura (DANABAS et al., 2020), a *Artemia salina* é um microcrustáceo marinho encontrado em uma variedade de sistema de água do mar, é muito utilizado para alimentação de peixes marinhos e de aquário, é uma espécie que filtra grande quantidade de água por hora, tendo uma interação significativa com seu ambiente aquático, fazendo com que este enfrente maior risco de exposição a poluentes do que outras espécies aquáticas (ATES et al., 2015). Os testes com *Artemia salina* são realizados em estágio larval, o efeito toxico é baseado na mortalidade ou perda de mobilidade dos organismos testes após 24 ou 48 h de exposição nas amostras a serem analisadas, os estágios da artemia salina estão apresentados na Figura 9.

Figura 9. Diferentes estágios da *Artemia salina*, desde a fase de cisto até a fase adulta. (A) cisto hidratado, (B) cisto em ruptura, (C) estágio guarda-chuva, (D, E, F) fase naupliar, (G) fase juvenil, (H) fase adulta.



Fonte: Mohammad et al., (2020).

Testes de germinação com sementes de *Lactuca Sativa* (alface) também vem sendo utilizados para avaliação de toxicidade, possui vantagens como fácil aquisição das sementes,

não requerer muitos equipamentos, método reprodutível, além de germinação rápida e homogênea (CAMPAGNA et al., 2016). O teste de toxicidade utilizando sementes de alface é um teste estático de toxicidade aguda (120 h de exposição) onde pode se avaliar efeitos de compostos puros ou complexos como efluentes, no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento de mudas.

Durante o período de germinação e nos primeiros dias de desenvolvimento das mudas ocorrem diversos processos fisiológicos, sendo uma fase de grande sensibilidade, a presença de uma substância tóxica pode interferir, alterando a sobrevivência e o desenvolvimento normal da planta, o desenvolvimento da radícula (raiz) e do hipocótilo (caule da muda) constituem indicadores representativos para determinar o estabelecimento e a capacidade de desenvolvimento da planta. Por ser um teste que não necessita de filtração prévia das amostras se torna muito adequado para amostras coloridas e de alta turbidez como corantes têxteis como azul reativo 19 (LEME et al., 2015), corante DR 343 (FERNANDES et al., 2018).

4 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Nesta seção estão apresentados alguns estudos, realizados entre os anos de 2012 e 2020, sobre adsorção com o uso de aluminas modificadas ou de diferentes fases. Também são apresentados os estudos mais recentes sobre a obtenção de alumina a partir de resíduos.

4.1 Alumina como material adsorvente de corantes

Diferentes estudos já foram realizados com alumina obtida a partir de reagentes comerciais como material adsorvente de corantes. Alumina mesoporosa com fase gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) pouco cristalina e área superficial de $166,45 \text{ m}^2/\text{g}$ foi obtida do mineral caulinita por lixiviação básica. Sua aplicação como adsorvente na remoção de azul de metileno em soluções aquosas foi avaliada e a capacidade de adsorção encontrada foi de $150,58 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (SHU et al., 2014)

Ebadollahzadeh et al., (2020) estudaram gama alumina comercial modificada com HCl e funcionalizada com EDTA na adsorção de azul de metileno, com área superficial de $625 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno foi $196,08 \text{ mg/g}$. Nanopartículas de γ -alumina foi produzida por um método que incorporou o uso formamida como agente precipitante e cloreto de alumínio solubilizado em água e surfactante não iônico Tween-80, a alumina apresentou uma área específica de $112 \text{ m}^2/\text{g}$ e capacidade adsortiva de azul de metileno de 490 mg/g (ALI et al., 2018).

Fang et al. (2015) sintetizaram microesferas de γ -alumina utilizando citrato trissódico e sulfato de alumínio e amônio hidratado, a alumina produzida foi aplicada na adsorção de azul de metileno, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de $8,38 \text{ mg/g}$. Gama-alumina biomimética foi preparada usando como precursor nitrato de alumínio e folha de lírio-pe como molde, a alumina obtida foi aplicada como adsorvente para remoção de fucsina ácida, apresentando capacidade adsortiva de $19,4 \text{ mg/g}$ (Wang et al., 2015).

Yahyaei et al. (2014) estudaram a aplicação de alumina mesoporosa sintetizada com isopropóxido de alumínio na remoção de corantes laranja de metila e azul de bromotimol que

resultou numa capacidade adsortiva de 93 e 33 mg/g respectivamente. Não foram encontrados artigos sobre a aplicação de alumina oriunda de resíduos de alumínio como adsorvente de corantes, isso reforça a necessidade e importância do presente estudo.

4.2 Síntese de alumina a partir de resíduos metálicos

Para realizar síntese de alumina a partir de resíduos metálicos a primeira etapa é o processo de lixiviação do alumínio. Compostos como NaOH e KOH são os mais comumente empregados na lixiviação por via alcalina do alumínio, HCl é o mais usado para lixiviação com ácido. A temperatura de calcinação é considerada também como um fator importante, que afeta a estrutura da alumina. A remoção gradual de água e de grupos OH leva a formação de estruturas de aluminas de transição diferentes, consequentemente com propriedades diferentes (AMIRSALARI et al., 2015).

Abdelkader et al., (2018) realizaram um estudo com gama alumina (γ -Al₂O₃), obtida a partir de latas de alumínio, uma solução de HCl 3 M foi usada para lixiviação, após o processo de filtração, o filtrado foi separado em duas partes, em uma parte foi adicionado NaOH 3 M e na outra parte foi adicionado NH₄OH 3M, os hidróxidos de alumínio obtidos em ambos processos foram secos a 120 °C e calcinados a 550 °C. A área superficial da alumina sintetizada utilizando NaOH como agente precipitante foi de 98,49 m².g⁻¹ já alumina obtida com NH₄OH foi 53,86 m².g⁻¹.

Adans et al., (2016) realizou a síntese de γ -Alumina, tendo como matéria-prima pós de alumínio obtidos pela moagem de alta energia de latas de alumínio, os pós de alumínio reagiram com HCl, dando origem a cloreto de alumínio, que foi posteriormente transformado em hidróxido de alumínio por reação com hidróxido de amônio ou hidróxido de sódio como agentes precipitantes e finalmente em γ -alumina por calcinação. Os resultados mostraram que os métodos de preparação utilizados proporcionaram uma estrutura de γ -alumina, confirmada por DRX, com valores de áreas superficiais de 174 m².g⁻¹ para a alumina produzida utilizando hidróxido de amônio como agente precipitante e 204 m² g⁻¹ utilizando o hidróxido de sódio.

Chotisuwan et al., (2011) utilizou latas de alumínio residuais para síntese de γ -alumina mesoporosa, onde foi utilizado hidróxido de potássio para lixiviar os pedaços das latas de

alumínio, o filtrado obtido foi ajustado ao pH 9, a mistura foi envelhecida durante 2 dias a 30 e 80 ° C, após a secagem do gel de hidróxido de alumínio, este foi calcinado a 500 °C por 2 h para forma a alumina, o hidróxido de alumínio obtido sob temperatura de envelhecimento de 30° C gerou alumina com área superficial de 421,5 m².g⁻¹ já o obtido a 80° C resultou em uma alumina com área superficial de 223,5 m².g⁻¹.

Asencios et al., (2012), utilizou sucatas de alumínio como precursor de γ -alumina, onde foi utilizado NaOH para dissolver o alumínio, e H₂SO₄ para precipitar o hidróxido de alumínio, alíquotas do precipitado foram submetidas a temperaturas de envelhecimento de 25 e 80 °C, após este processo as amostras foram lavadas e secas a 80° C, após a secagem foram realizadas calcinações a 500 °C por 3 h, obteve-se aluminas com área superficial de 273 m².g⁻¹ para a temperatura de envelhecimento de 80 ° C e 371 m².g⁻¹ para a temperatura de 25° C.

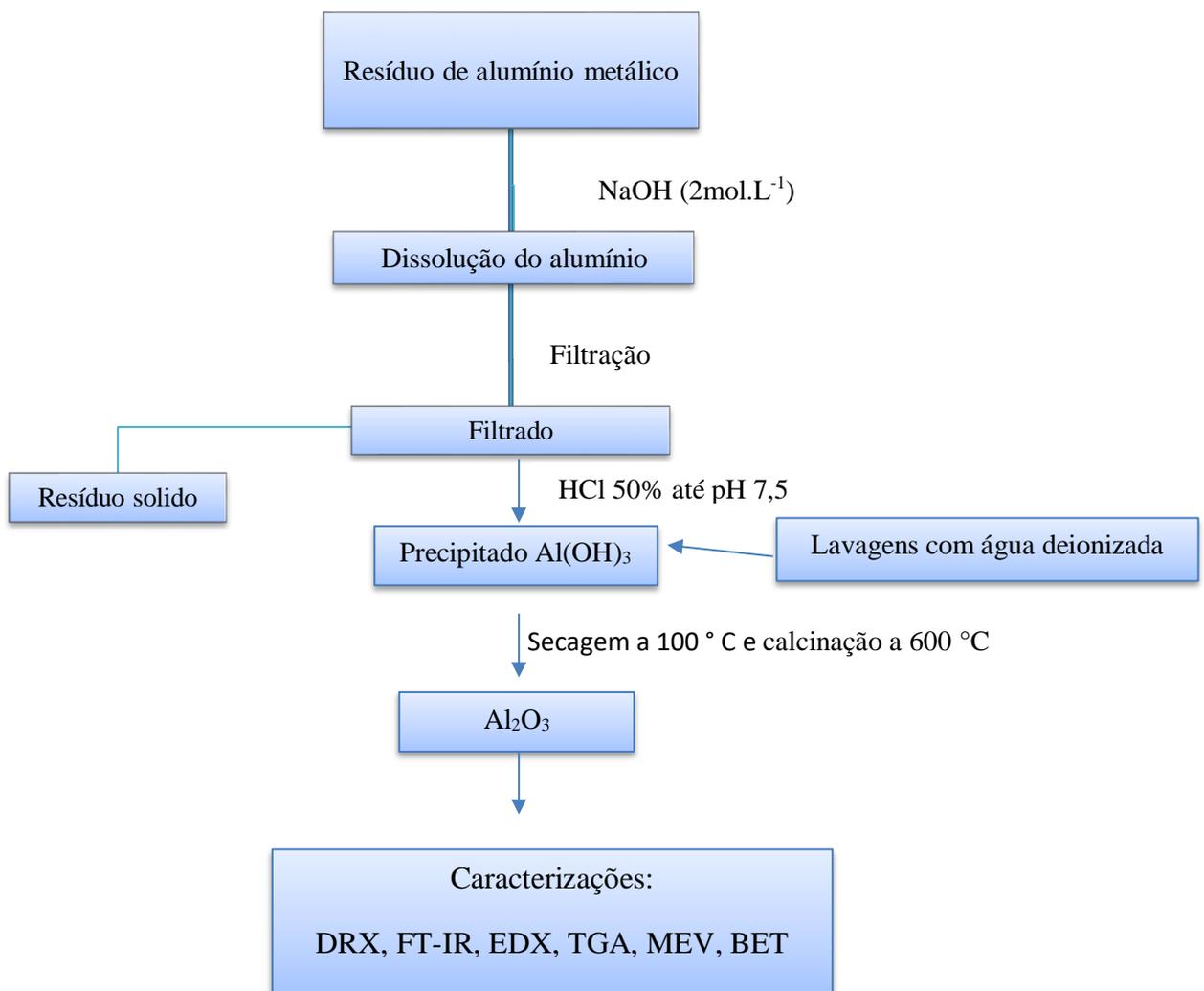
Ahmedzeki et al., (2017), avaliou a influência da calcinação na área superficial de γ -alumina obtida por meio de lixiviação básica com NaOH (40%) e empregando HCl para precipitar o hidróxido de alumínio, foram avaliadas três temperaturas de 550, 600 e 650 °C, onde foram obtidas aluminas com áreas superficiais de 279,11, 253,67 e 246,14 m².g⁻¹ respectivamente.

Lopes et al., (2018) sintetizaram alumina de fase alfa (α -Al₂O₃) a partir de latas de alumínio por duas rotas, a primeira utilizando HCl 6 M para lixiviar e NaOH 6 M para precipitar o hidróxido de alumínio, após a etapa de lavagem e secagem o hidróxido de alumínio foi calcinado em temperatura variando de 900 a 1200 °C, na segunda metodologia foi usado como agente lixiviante o ácido acético, as latas de alumínio foram deixadas em contato com ácido acético por vários dias até que ocorresse a precipitação de acetato de alumínio, a temperatura de calcinação variou de 900 a 1160 °C.

5 MATERIAIS E METODOS

5.1 Adsorvente

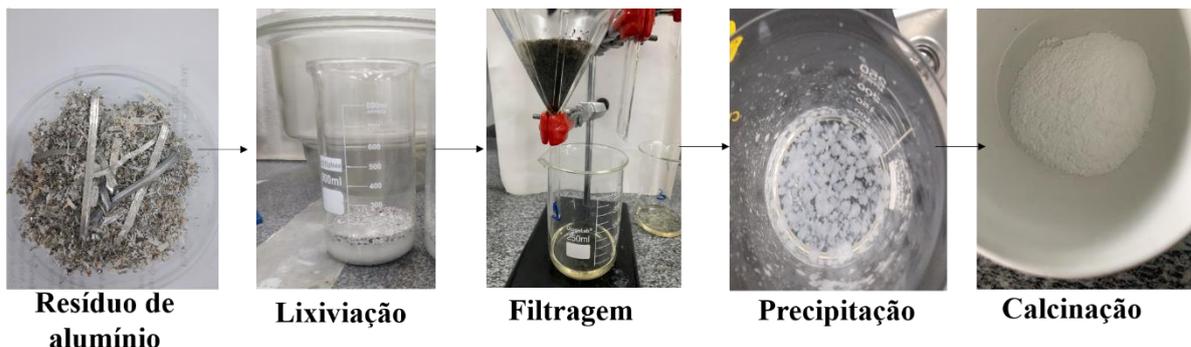
Para a síntese da alumina primeiramente foi obtido o hidróxido de alumínio a partir do resíduo de alumínio metálico oriundo da fábrica de esquadrias de alumínio, alumina & PVC Brasil, localizada no município de Maceió-AL. O fluxograma abaixo apresenta um resumo dos procedimentos realizados para obter a alumina.



Foram pesadas 10 g do resíduo de alumínio metálico em um béquer e adicionados 100 ml da solução de hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} (NEON, pureza $\geq 97,0\%$). A mistura foi agitada por 30 min com auxílio de um agitador mecânico dentro de uma capela de exaustão de acordo com a metodologia de Zawarah (2019) com modificações.

Após o processo de lixiviação, foi feita a filtração e obteve-se o aluminato de sódio (filtrado), ao qual foi adicionado gota a gota uma solução de ácido clorídrico a 50 % (QHEMIS, 37%) até pH 7,5, resultando na formação de um precipitado branco (hidróxido de alumínio). O hidróxido de alumínio foi lavado com água deionizada por 10 vezes utilizando 300 mL de água a cada lavagem, e após este procedimento o hidróxido de alumínio foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após a secagem o material foi calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por três horas para formar a alumina. Na Figura 10 estão ilustradas as etapas da síntese da alumina.

Figura 10. Etapas da síntese da alumina



Fonte: Autor, 2020

5.2 Adsorvatos

Foram utilizados como adsorvatos neste estudo o corante azul de metileno (NEON, pureza $\geq 97\%$) e os corantes violeta cristal e fucsina básica (Dinâmica, pureza $> 85\%$). Soluções aquosas dos corantes foram preparadas numa concentração de 1000 mg.L^{-1} , e a partir desta solução inicial foram realizadas diluições para obter as curvas de calibração. Foi utilizado o espectrofotômetro UV- visível (Shimadzu, modelo UV-1800) para realizar as leituras das absorvâncias a 665 nm, 590 e 555, para o azul de metileno, violeta cristal e fucsina básica respectivamente.

5.3 Caracterizações

5.3.1 Difração de raios X

As medições de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro (Shimadzu modelo XRD-6000), no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL). A amostra na forma de pó, foi colocada na porta amostras analisados a 40 kV, 30 mA CuK α ($\lambda=0,15406$ nm), em intervalos de $0,02^\circ$ (2θ) na faixa de 5 a 70° , com variação de 2° min^{-1} .

5.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da alumina e do hidróxido de alumínio foram obtidas no equipamento da marca, no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL). Os ensaios para obtenção das curvas termogravimétricas foram realizados em atmosfera de nitrogênio com vazão de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG-60H). A temperatura máxima empregada foi de 900°C .

5.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) determina de forma qualitativamente e quantitativamente os elementos que estão presentes no material. A análise foi conduzida no equipamento EDX 800 HS, Shimadzu, sendo o material colocado sobre o porta-amostras e analisado em atmosfera à vácuo e colimador de 10 mm. A análise foi realizada no laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de substâncias Ativas (TECNANO/UFAL).

5.3.4 Análises Texturais

As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química. Foi usado a técnica de adsorção-dessorção de N₂ usando um analisador de adsorção de gás (Micromeritics, modelo ASAP-2020). As propriedades texturais foram estimadas a partir das isotermas de adsorção de N₂ usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Para tanto, as amostras foram submetidas a 350 °C por 12 h para eliminar possíveis contaminantes fisicamente adsorvidos nos poros. Foi utilizado o N₂ a 77 K e massa de amostra de 0,0812 g.

5.3.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)

Para identificar os grupos funcionais na superfície do adsorvente foi realizada a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR). A análise foi conduzida em um espectrofotômetro de infravermelho (modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu) por Transformada de Fourier. As análises foram realizadas pelo método de ATR, com 65 ciclos e abrangendo uma na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

5.3.6 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PZC) é definido como o pH em que a superfície de um material possui carga neutra, e o objetivo de determiná-lo é verificar a partir de que pH a superfície do material será negativa ou positiva. Foi utilizado um pHmetro da marca HANNA modelo HI2221 para determinar o PZC da alumina, utilizou-se como referência a metodologia proposta por Haddad et al., (2013). Foram pesados 0,05g do adsorvente em 8 recipientes, em seguida foram adicionados 20 ml de uma solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹ (Dinâmica, pureza ≥ 99%), e ajustou-se o pH para diferentes faixas (2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 12) por meio do uso de soluções de HCl ou NaOH. As amostras foram submetidas à agitação de 140 rpm a 30 °C durante 48 h, e após este período foram medidos os pH de cada amostra. Com os dados foi gerado um gráfico que relaciona o pH inicial e final, o ponto x onde a curva intercepta o eixo y = 0 é o valor de pH do PCZ.

5.3.7 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra de alumina foi metalizada por 6 minutos com alvo de ouro em metalizador da marca Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701, após este procedimento a amostra foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura da Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. A análise foi realizada no Laboratório de Óptica e Nanoscopia no instituto de Física/UFAL.

5.4 Ensaio de Adsorção

Inicialmente foi avaliada a influência da massa de adsorvente (0,025, 0,05, 0,2, 0,3, 0,5 e 0,8 g) e pH (3, 9, 13) na remoção dos corantes. Para tanto, foram adicionados 25 mL da solução dos corantes (50mg.L^{-1}) em *erlemeyers* e deixados em contato com as massas definidas de adsorvente por 120 min a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob agitação em uma incubadora *shaker*, com controle de temperatura, conforme a metodologia de Silva (2017). Após esse período a concentração dos corantes no sobrenadante foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS (espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1800), todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Com os dados obtidos foram calculados o percentual de remoção e a capacidade de adsorção por meio das Equações 15 e 16, em que C_o é a concentração inicial do adsorvato, C_e é a concentração do adsorvato no estado de equilíbrio, C_f é a concentração final do adsorvato, V é o volume da solução, m é a massa do adsorvente em questão e % Remoção é o percentual de remoção do adsorvente. Após este procedimento, foi avaliado a influência do pH na remoção dos corantes utilizando-se as mesmas condições de temperatura, agitação e tempo, porém usando a massa de adsorvente que apresentou maior percentual de remoção.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, \quad (15)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_o - C_e)100}{C_o}, \quad (16)$$

5.4.1 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético e para obter as isotermas foi utilizado uma incubadora *shaker* com controle de temperatura. Foram adicionados separadamente 25 ml das soluções do adsorbato com concentrações de 20, 50 e 100 mg.L⁻¹ em *erlemeyers* contendo o adsorvente e em seguida foi exposto a agitação de 150 rpm e analisadas em tempos de 1 a 90 min, após cada tempo de agitação foram retiradas alíquotas do sobrenadante e quantificado a concentração de azul de metileno por espectrofotometria UV-VIS, os ensaios foram realizados em duplicata. Para avaliar o comportamento cinético os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO et al 1999) e ao modelo de Weber-Morris (WEBER, 1963) de acordo com as equações não lineares 3, 6 e 7 respectivamente.

5.4.2 Isotermas de adsorção

Para avaliar o efeito da temperatura e obter as isotermas foram realizados ensaios de adsorção nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, utilizando-se como referência a metodologia de Silva et al., (2017) com modificações, 0,2 g de adsorvente, agitação a 150 rpm, 25 mL de solução do adsorbato, 30 minutos de tempo de contato e concentrações de 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg.L⁻¹ de cada corante, a massa de adsorvente e tempo de contato foram definidas por meio de experimentos, as condições de temperatura, agitação, volume e concentrações do adsorbato foram descritas por Silva et al., (2017). Foram adicionados separadamente em *erlemeyers* alíquotas de 25 ml das soluções de adsorbato. Ao final do tempo de contato, a concentração dos foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir (LANGMUIR et al., 1918), Freundlich (FREUNDLICH et al., 1906) e Redlich-Peterson

(REDLICH e PETERSON, 1959) de acordo com as equações não lineares 8, 10 e 12 respectivamente.

5.4.3 Parâmetros termodinâmicos

A termodinâmica é uma ferramenta muito utilizada no estudo do comportamento da adsorção com o objetivo de ajudar a entender as influências da temperatura e mecanismos na adsorção, os parâmetros energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°), variação de entropia (ΔS°) foram estimados utilizando dados das isotermas de adsorção obtidas nas temperaturas de 303, 313, 323 e 333 K, e pelas equações 17, 18 e 19, foi construído um gráfico de Vant't Hoff que correlaciona $\ln(K_e)$ versus $1/T$, onde a variação ΔH foi determinada pela inclinação da reta (coeficiente angular) e o ΔS pelo coeficiente linear.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (18)$$

$$\ln(K_e) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (19)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T(K) é a temperatura, K_e é a constante de equilíbrio termodinâmico, que foi substituída pela constante de adsorção do modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais, de acordo com Milonjic (2007) para se utilizar está constante ela deve ser adimensional, quando K_e é expresso em L/g deve-se multiplicá-la pela densidade da água (aproximadamente 1000 g/L).

5.4.4 Ensaios de adsorção com diferentes matrizes aquosas

Com objetivo de avaliar a influência de diferentes fontes de água na remoção dos corantes, foram realizados ensaios de adsorção usando água do mar, da torneira e mineral para diluição dos corantes, foram feitas medidas de pH das águas, também foram realizadas medidas

da condutividade por meio de um condutivímetro (LUCADEMA, modelo Luca 150 MC), a concentração inicial dos corantes foi de 100 mg.L, massa de adsorvente de 0,2 g, temperatura de 30° C e tempo de contato determinado pelo estudo da cinética de adsorção de cada corante.

5.4.5 Ensaio de adsorção utilizando alumina comercial

Para fins comparativos foram realizados ensaios de adsorção dos corantes utilizando alumina comercial como adsorvente, foi utilizado o óxido de alumínio básico (VETEC, P.A). Os ensaios foram realizados em duplicata, com concentração inicial dos de corantes de 100 mg.L⁻¹, massa de adsorvente de 0,2 g, temperatura de 30 °C.

5.4.6 Regeneração do Adsorvente

Foi utilizado o método de regeneração térmica, foram realizados 5 ciclos de adsorção/dessorção de azul de metileno, em cinco erlenmeyers foram adicionados 0,2 g da alumina e 25 ml da solução de azul de metileno (100 mg.L⁻¹). Posteriormente foram colocados sob agitação a 150 rpm por 30 min, e após esse tempo foram retiradas alíquotas dos sobrenadantes para determinar a concentração restante do adsorbato. A cada ciclo o adsorvente usado foi seco a 100 °C e calcinado a 600 °C por 2 h, a cada ciclo foram retiradas amostras para caracterização por meio das técnicas de DRX, FT-IR, e BET.

5.5 Ensaio toxicológicos

5.5.1 Ensaio toxicológicos com sementes de *Lactuca Sativa*

Para estudar a toxicidade das soluções dos corantes antes e após o tratamento meio de adsorção, foram realizados testes de germinação de sementes de alface, foi utilizado uma metodologia baseada no protocolo padronizado da EPA, 1996. Foram utilizadas sementes de *Lactuca Sativa* (alface) da variedade quatro estações adquiridas da companhia ISLA sementes

LTDA, água destilada para diluição e como controle negativo, controle positivo usou-se soluções de NaCl (1, 2, 4, 8 e 16%).

As concentrações dos corantes testadas foram 100, 50, 25 e 12,5 mg/L, também foram testadas as respectivas concentrações após o tratamento por adsorção com a alumina, a metodologia consistiu na disposição de uma camada de papel filtro sobre placas de petri com 90 mm de diâmetro, onde adicionou-se 5 ml de amostra, e 15 sementes em cada placa com auxílio de uma pinça metálica, os testes foram realizados em triplicata, as placas foram tampadas e armazenadas em caixas de isopor com tampa, por um período de 120 h (5 dias), foram realizados os mesmos procedimentos com o controle positivo (NaCl) e controle negativo (água destilada).

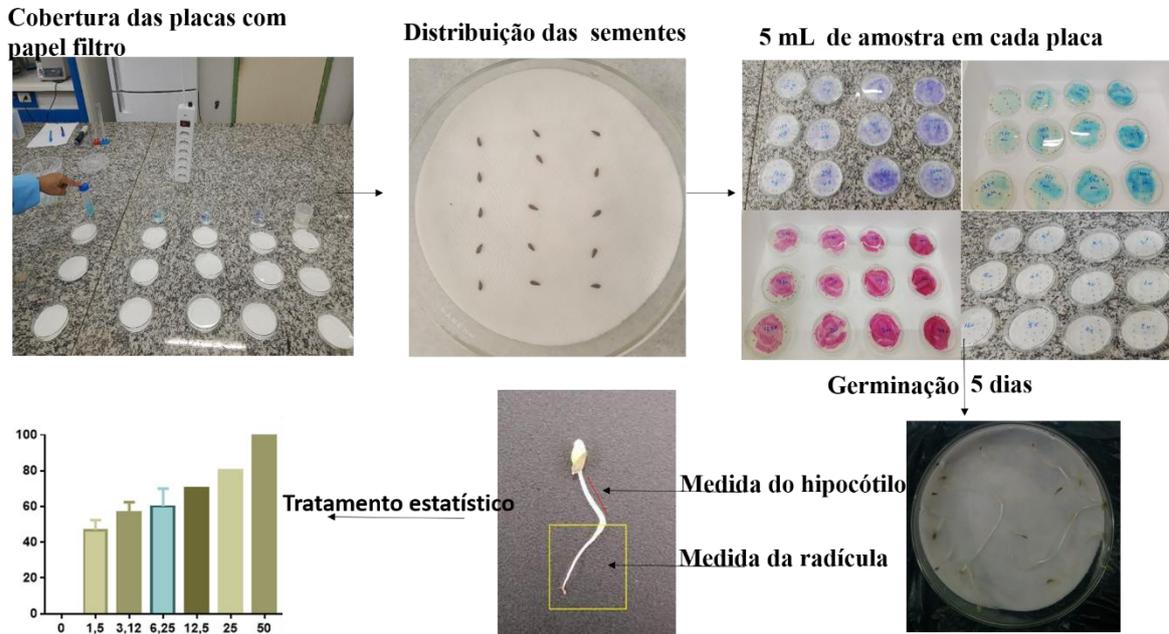
Ao término dos ensaios foram avaliados o total de sementes germinadas, comprimento da raiz e do hipocótilo, com os dados obtidos foram calculados os índices de crescimento (ICR) e o índice germinação (IG) de acordo com a metodologia de Young et al., (2012). Na figura 11 apresenta a sequência dos experimentos, as Equações 20 e 21 foram usadas para calcular os índices de crescimento e germinação respectivamente. As análises estatísticas foram feitas por meio da análise de variância (ANOVA) com o *software GraphPad Prism 6*, os valores médios para cada tratamento foram comparados pelo teste de Tukey.

$$\text{ICR} = \frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} \quad (20)$$

$$\% \text{IG} = \frac{\text{CRA} \times \text{SGA}}{\text{CRC} \times \text{SGC}} \times 100 \quad (21)$$

Onde CRA é o comprimento da radícula da amostra, CRC é o comprimento da radícula do controle negativo, SGA é o número de sementes germinadas da amostra e SGC é o número de sementes germinadas do controle negativo.

Figura 11. Etapas do teste de toxicidade por meio germinação de sementes de *Lactuca sativa*



Fonte: Autor, 2020

5.5.2 Ensaio toxicológico utilizando *Artemia Salina*

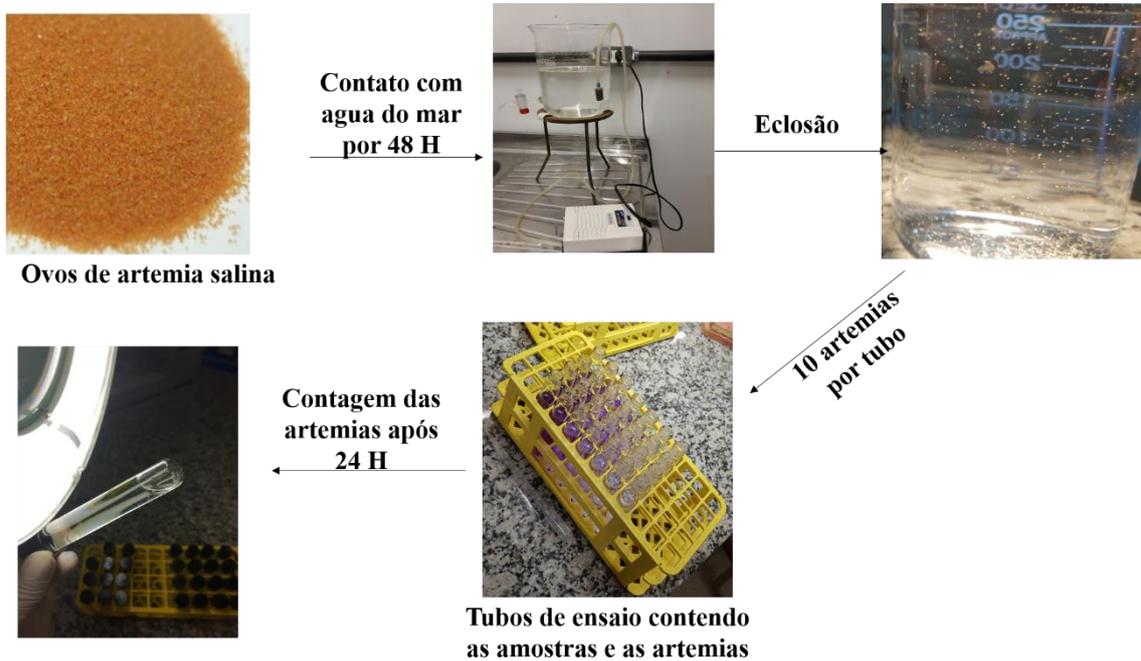
Foi utilizada a metodologia de acordo com a NBR 16530, elaborada pela Comissão de Estudo Especial de Análises Ecotoxicológicas (ABNT/CEE-106). Inicialmente foi determinado o pH, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido da água do mar.

Foram testadas as soluções (100, 50, 25 e 12,5 mg/L) dos corantes antes e após o tratamento por adsorção com a alumina, para a realização dos ensaios, a água do mar foi utilizada como controle negativo e para as diluições das amostras e controle positivo, a água do mar foi coletada no município de Maceio-AL, foram realizadas medidas de pH, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido da água coletada. Os cistos (ovos) de *Artemia salina* foram colocados para eclodir na água do mar, por 48 h, com aeração constante, após a eclosão 10 náuplios (artemia em estágio larval) foram transferidos com auxílio de um conta gotas para tubos de vidro contendo as amostras a serem testadas em diferentes concentrações, os testes

foram feitos em quadruplicata, os testes foram acompanhados de controle negativo (água do mar) e controle positivo com solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica, pureza $\geq 99\%$) a 7,25 mg/L.

Após 24 h de contato foram feitas as contagens dos microcrustáceos vivos e mortos, após a contagem calculou-se a média e o erro relativo, os resultados são expressos por percentual de mortalidade de *Artemia salina*, CL_{50} (concentração da amostra que causa a morte em 50% dos organismos-teste). Na Figura 12 estão apresentadas as etapas experimentais.

Figura 12. Resumo do teste de toxicidade com *Artemia salina*



Fonte: Autor, 2020

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. A metodologia realizada para obtenção da alumina a partir de resíduos de alumínio por meio de lixiviação básica com NaOH, seguida de precipitação do hidróxido de alumínio com HCl e calcinação a 650 °C, constitui uma estratégia eficiente para obtenção de alumina. A Figura 13 apresenta as imagens dos produtos das etapas de precipitação, secagem e calcinação. O rendimento de hidróxido de alumínio a partir de 10 g do resíduo foi em média de 58,64%, já o rendimento da alumina foi de 69% a partir do hidróxido de alumínio e 33,65% a partir do resíduo.

No estudo de López-Juárez o rendimento da alumina foi de 65% em peso a partir de hidróxido de alumínio obtido de latas de alumínio, o rendimento da alumina obtida utilizando-se reagentes puros para produzir hidróxido de alumínio e posteriormente a alumina estão entre 50 e 60% (NIERO, 2018, ALVES 2017), sendo assim o rendimento da alumina no presente estudo está de acordo com outros trabalhos da literatura.

Figura 13. Precipitação do hidróxido de alumínio (A), hidróxido de alumínio seco a 100 °C por 24 h (B) e alumina calcinada a 650 °C (C).



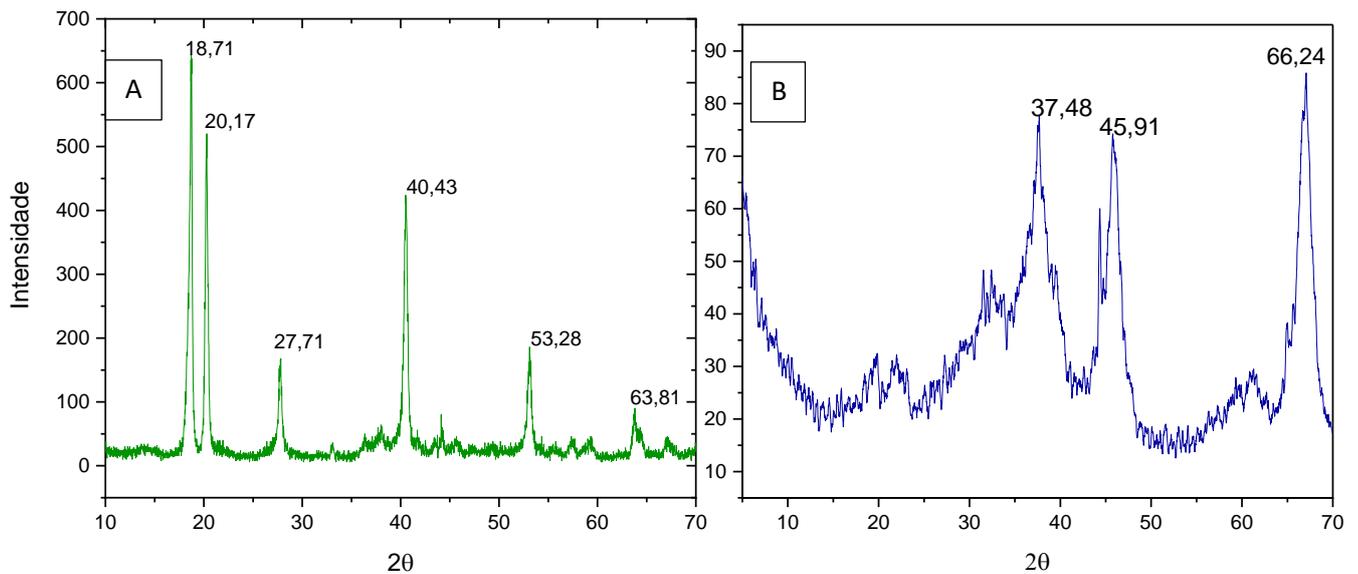
Fonte: Autor, 2021

6.1 Caracterizações

O hidróxido de alumínio e a alumina produzidos foram caracterizados pela técnica de DRX, para identificação das fases. Na Figura 14 estão apresentados os difratogramas de raio X

do hidróxido de alumínio e da alumina, as linhas de difração observadas para o hidróxido de alumínio estão centradas em valores de 2θ próximos a 18,71, 20,17, 27,71, 40,43, 53,28, 63,81°, e são características da fase bayerita (γ -Al(OH₃)), valores de acordo a ficha cristalográfica ICSD 200413 da bayerita (Al(OH₃)).

Figura 14. Difratoograma de raios X do hidróxido de alumínio (A) e da alumina (B) produzidos.



Fonte: autor, 2021

Os picos de DRX no gráfico B podem ser atribuídos à estrutura gama alumina (γ -Al₂O₃) caracterizada por 2θ em 37,48, 45,91 e 66,97° de acordo com a ficha cristalográfica ICSD 259818 de γ -alumina (Al₂O₃), resultados próximos foram encontrados nos estudos com γ -alumina obtida a partir de resíduos de alumínio (AHMEDZEKI et al., 2017; ASENCIOS et al., 2012; ABDELKDER et al., 2018).

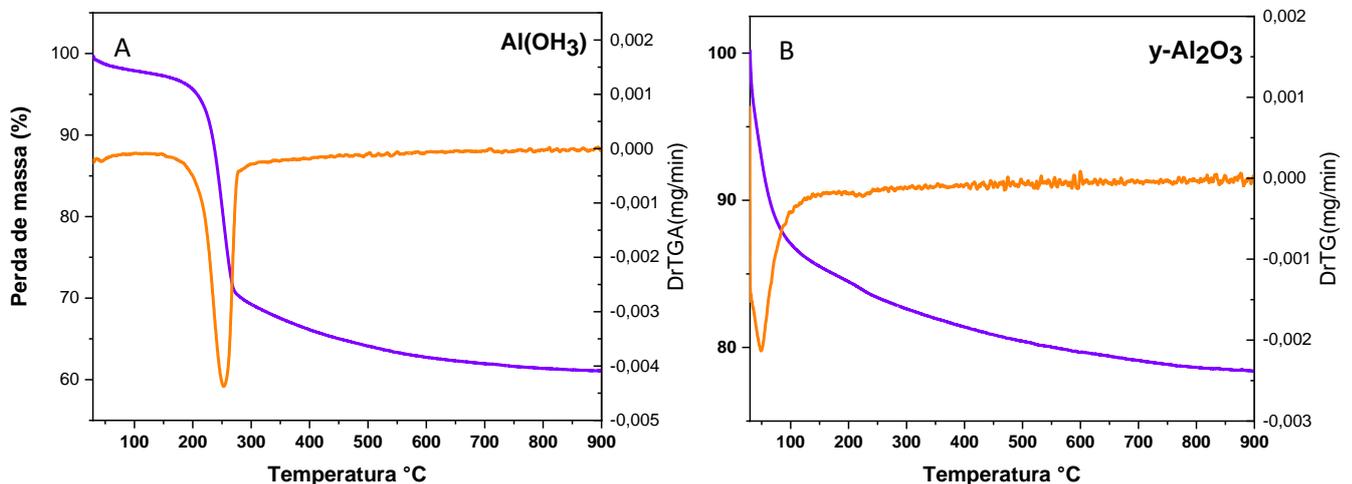
A temperatura de calcinação é considerada por muitos autores como sendo um dos fatores que mais afeta a estrutura da alumina, influenciando nas propriedades e na aplicação do material. A temperatura de calcinação para a produção da alumina nesse estudo foi de 600°C, e tal escolha se deu em função dos resultados na área superficial do material encontrados em

outros estudos (YANG et al., 2020; MOHAMAD ZULFIKA et al., 2017; AHMEDZEK et al., 2017).

A análise térmica teve como objetivo avaliar a variação de massa do hidróxido de alumínio e da alumina em função da temperatura, e esta análise contribuiu para determinar a temperatura de calcinação do hidróxido de alumínio para produzir a alumina e também para identificar a faixa de estabilidade térmica da alumina produzida.

A Figura 15 mostra as curvas termogravimétricas (TG) do hidróxido de alumínio e da alumina.

Figura 15. Curva termogravimétrica do hidróxido de alumínio (A) e da alumina (B)



Fonte: Autor, 2021

É notado uma perda de massa de cerca de 30% no hidróxido de alumínio (Figura 15A) resultante da eliminação da água durante o tratamento térmico. A maior perda de massa é observada entre 200 e 500 °C e pode estar relacionada à desidroxilação causada pela quebra das ligações Al-OH e a perda de água estrutural (desidratação). Tal perfil é semelhante aos encontrados em outros estudos com γ -alumina (ASENCIOS et al., 2012, HUANG et al., 2013).

Na Figura 15(B) está apresentada a curva termogravimétrica da alumina, e a mesma mostra uma perda de 21% entre 40 e 300°C que pode estar associada à água adsorvida na superfície da alumina, visto que este material é higroscópico, enquanto que na faixa de 300 a 550 °C, a perda de massa está associada a decomposição de água estrutural (ALVES, 2017), a

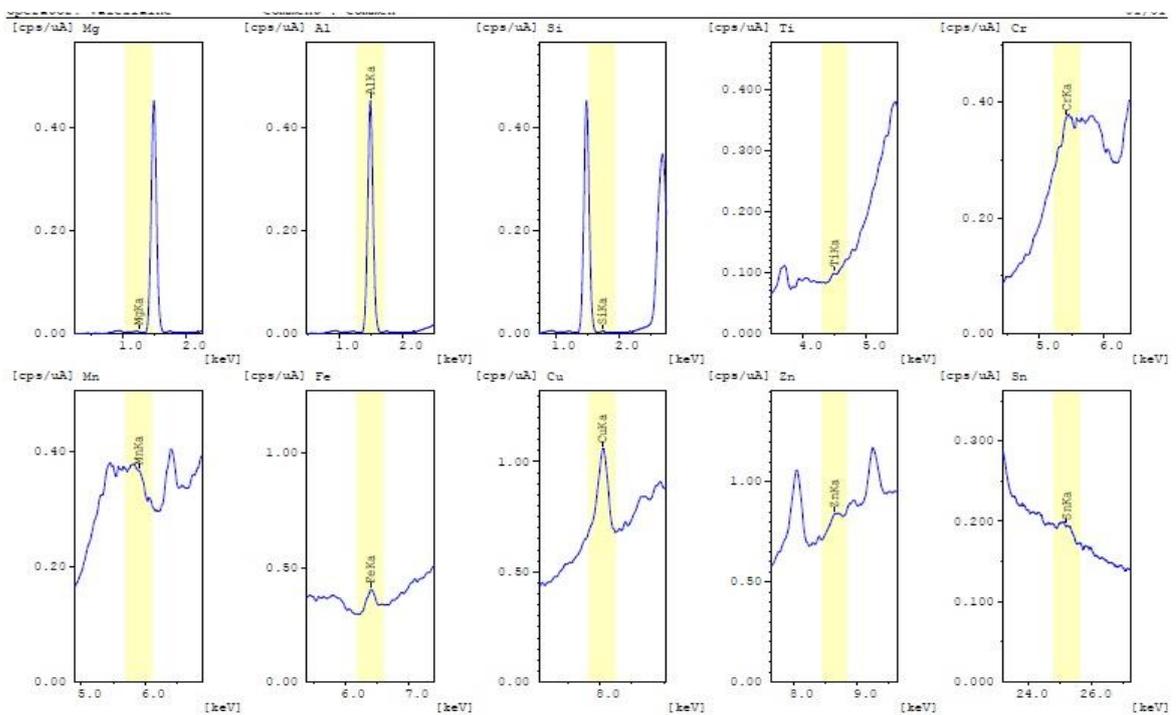
partir da temperatura de 550 °C ocorre uma estabilidade na perda de massa, isto possibilita futuras aplicações deste material como na catálise de reações que ocorrem em altas temperaturas.

Os constituintes metálicos presentes na alumina obtida de resíduo de alumínio metálico, oriundo da fabricação de esquadrias, foram determinados pela técnica de EDX, como mostrado Tabela 2 e pela Figura 16.

Tabela 2: Constituintes metálicos da alumina, determinada por EDX.

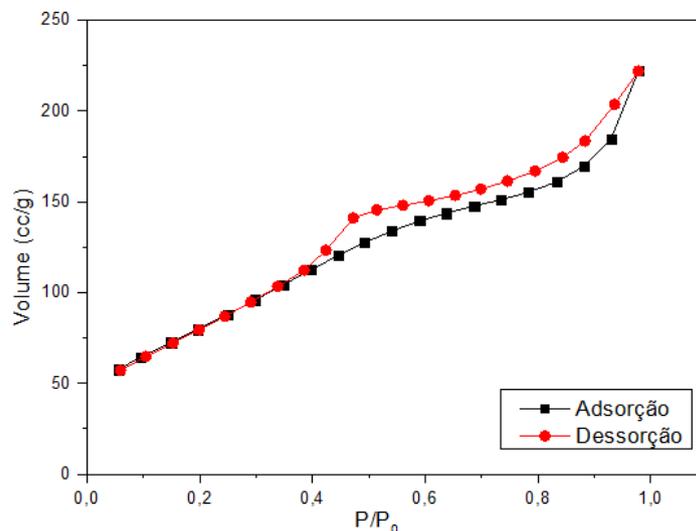
Composição	Porcentagem (%)
Al	93,96
Mg	5,45
Si	0,45
Ti	0,009
Mn	0,011
Cu	0,052
Cr	0,024
Fe	0,034
Sn	0,029
Zn	0,005

Figura 16. Espectros de EDX indicando a presença de Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Sn na alumina



O Al está presente em maior concentração no material (93,96%), e comparando esse resultado com o obtido no estudo de alumina oriunda de resíduo por Ahmedzeki, o percentual de alumínio determinado por EDX foi 79,46%. (AHMEDZEKI, et al., 2017). A presença dos outros metais determinados possivelmente pode ser relacionada à composição da liga de alumínio utilizada na fabricação das esquadrias de alumínio. A Figura 17 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ à 77 K, em que pode-se verificar que a mesma apresenta um perfil semelhante ao tipo IV (a), característica de sólidos mesoporosos segundo classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) de 2015 (THOMMES, et al., 2015).

Figura 17. Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 k.



É observada uma histerese indicando que houve condensação de nitrogênio em poros presentes no sólido, e tal condensação é o fenômeno pelo qual um gás condensa em uma fase semelhante a líquido em um poro a uma pressão P menor que a pressão de saturação P_0 . O diâmetro de poro encontrado foi 3,5 nm, típico de mesoporos segundo a classificação da IUPAC. O fenômeno da histerese de adsorção é explicado pela teoria da condensação capilar que está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos (WEBB, 1997).

De acordo com a classificação da IUPAC para os tipos de histerese, neste trabalho pode ser classificado como sendo do tipo H3, uma vez que não foi observada limitação de adsorção em valores elevados de P/P_0 . É observada histerese devido à condensação de nitrogênio em valores de P/P_0 intermediários (e não somente em valores elevados de P/P_0), indicando a existência de uma população de poros de menor diâmetro ao lado dos poros maiores. As

propriedades texturais da alumina estão apresentadas na Tabela 3. A área superficial da alumina foi 304,31 m²/g, e pode ser considerada alta, em comparação às áreas superficiais obtidas em outros estudos que usaram resíduo de alumínio como precursor, como é o caso da (i) alumina obtida de latas de alumínio (246,14 m².g⁻¹) na temperatura de calcinação de 500 °C e empregando KOH como agente de lixiviação (CHOTISUWAN et al., 2012) e (ii) da alumina obtida de sucata de alumínio (197 m².g⁻¹) empregando NaOH como agente de lixiviação e temperatura de calcinação de 500 °C (ASENCIOS et al., 2012).

Como já mencionado, além da temperatura de calcinação, o pH de síntese tem influência na área superficial da alumina, de acordo com o estudo de Ahmadzeki et al (2017), que relata áreas de 279,11, 311,14 e 275,23 m²/g para os pHs 3, 7 e 12, respectivamente. No presente trabalho, empregou-se pH de 7,5 na etapa de precipitação do Al na forma de hidróxido de alumínio, para posterior calcinação, a área superficial obtida foi de 304,31 m²/g.

Tabela 3: Propriedades texturais da alumina sintetizada.

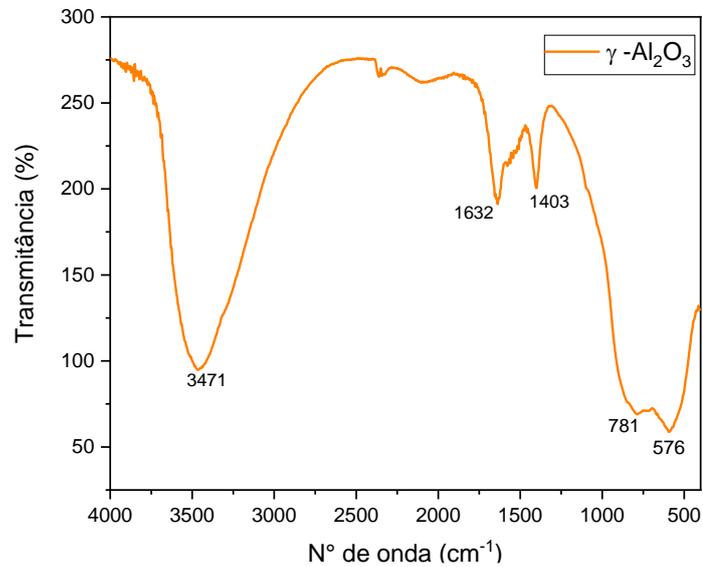
Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de Poros (nm)
Alumina	304,31	0,25	3,5

Fonte: Autor, 2021

No estudo realizado por Asencios et al., (2012) com alumina oriunda de sucata de alumínio, o volume de poro determinado foi de 0,275 cm³.g⁻¹, diâmetro médio de poro 2,96 nm. Ebadollahzadeh et al., (2020) estudou alumina comercial de fase gama (γ -Al₂O₃), onde o volume de poro determinado foi 0,394 cm³.g⁻¹ e diâmetro médio de poro 3,96 nm, nota-se, portanto, que os resultados de diâmetro de poros (3,5 nm) e volume de poros (0,25 cm³.g⁻¹) do presente trabalho estão próximos aos apresentados na literatura.

Complementarmente, foi realizado um estudo por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio na Figura 18 esta apresentado o espectro de FT-IR da alumina obtida do resíduo de alumínio no presente estudo. A banda intensa em torno de 3471 cm⁻¹ é atribuída à vibração de alongamento Al-OH, a banda em 1632 cm⁻¹ pode ser relacionada a vibração de flexão de moléculas de água adsorvidas, as bandas em 1403, 576 e 781 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração de alongamento Al-O.

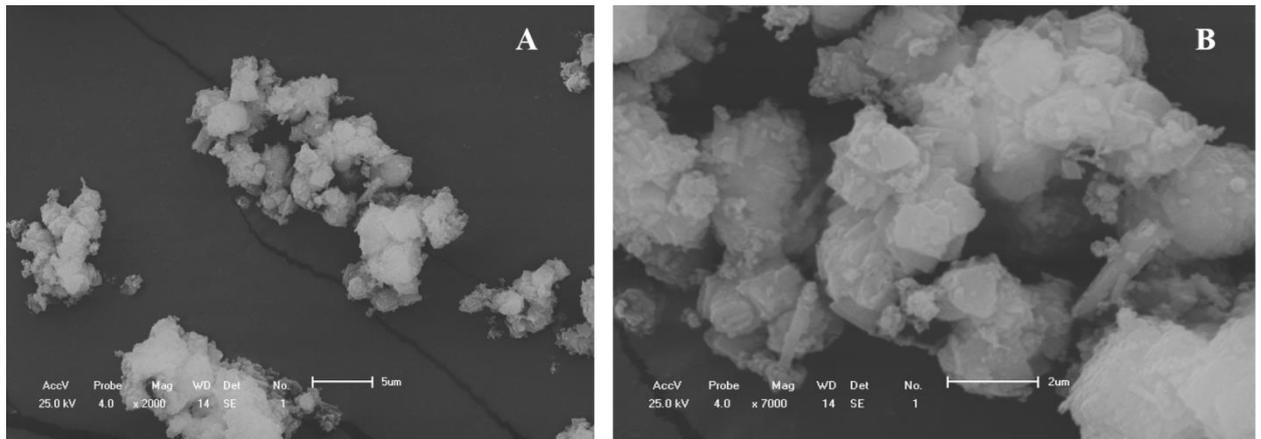
Figura 18. Espectro por infravermelho com transformada de Fourier da alumina sintetizada.



No estudo realizado por Kiani et al (2016), onde foi obtido nanopartículas de gama alumina, as bandas em 400-1000 cm^{-1} foram atribuídas a vibração Al-O e as bandas amplas em torno de 3100-3600 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de alongamento dos grupos OH. Ali et al. (2018) estudou nanopartículas de γ - Al_2O_3 e o autor afirma que a faixa de 400-1000 cm^{-1} confirma a formação de fase gama, e a banda em 3410 cm^{-1} está associada as vibrações de alongamento Al-OH.

As imagens da amostra obtida por MEV da alumina produzida a partir do resíduo de alumínio (Figura 19) mostram aglomerados de partículas, são observadas partículas com formatos de placas, em conformidade com loop de histerese do tipo H3 observado na isoterma de adsorção de nitrogênio que é característica de agregados ou aglomerados não rígidos de partículas tipo placas. Características morfológicas semelhantes de γ -alumina foram relatadas nos estudos de Mahinroosta et al., (2018) com γ -alumina obtida de resíduo de fundição de alumínio e por Khan et al., (2020).

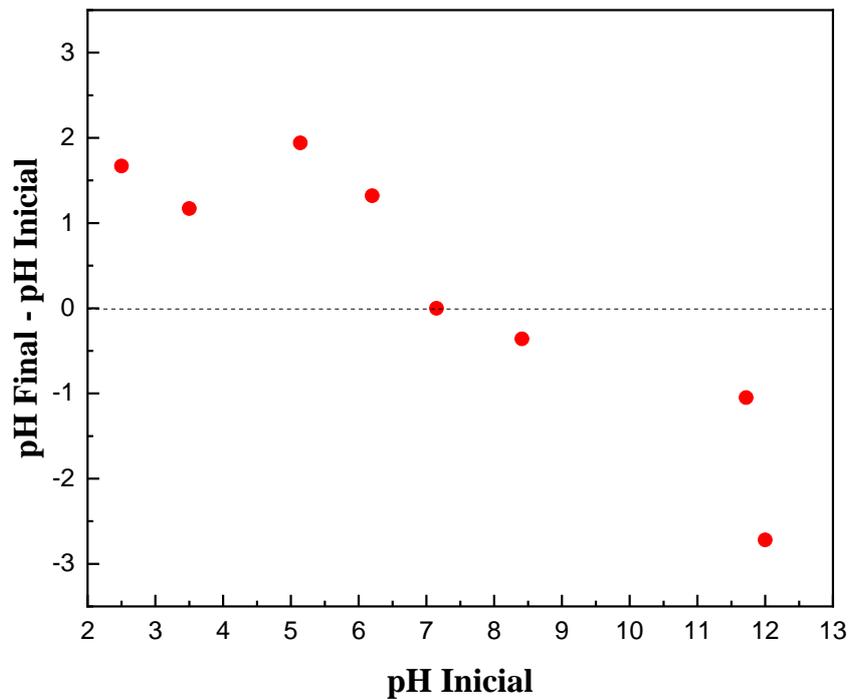
Figura 19. Imagens da superfície da alumina por MEV (ampliação de 200 e 7000X).



Fonte: Autor, 2021

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi obtido com a finalidade de conhecer a faixa de pH favorável para realização dos ensaios de adsorção, e o método consistiu em avaliar a variação do pH (Figura 20), sendo o pH_{PCZ} o ponto em que a variação de pH (pH final – pH inicial) é igual a zero. O ponto de carga zero determinado para a alumina foi de 7,15, e isto significa que a superfície da alumina estará carregada positivamente em pH inferior a 7,15 e carregada

Figura 20. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da alumina



Fonte: Autor, 2020.

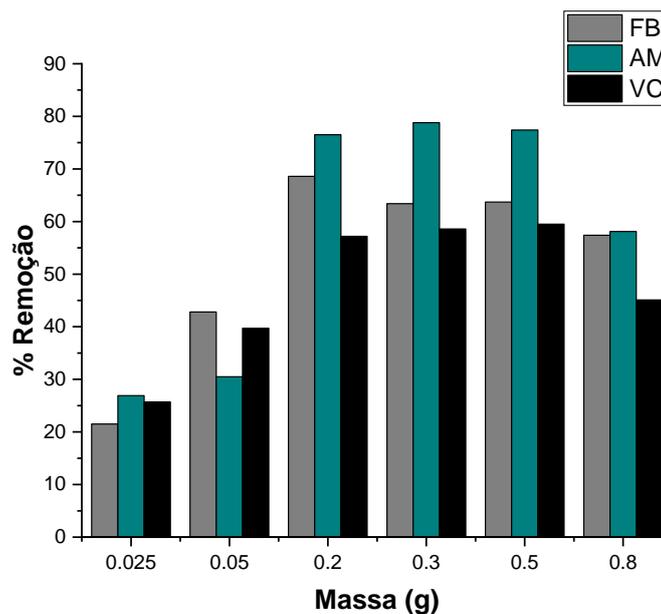
negativamente em valores de pH acima de 7,15. O valor encontrado está próximo ao valor de pH 7 obtido para γ -alumina comercial no estudo realizado por Ebadollahzadeh et al., (2020).

6.3 Ensaio de Adsorção

A alumina obtida do resíduo de alumínio metálico foi aplicada como adsorvente na remoção dos corantes azul de metileno, fucsina básica e violeta cristal, os percentuais de remoção foram determinados pela diminuição da absorção de suas soluções após o tempo de contato com o adsorvente, utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular para realizar as medidas, como já mencionado na metodologia.

Os resultados da avaliação da influência da massa de adsorvente na remoção dos corantes com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , estão apresentados na Figura 21. Observou-se que o percentual de remoção entre as massas de 0,2, 0,3 e 0,5 foram bem próximos, porém o aumento da massa para 0,8 g diminuiu o percentual de remoção, isso pode ser devido à redução na área de superfície causada pela agregação de partículas e sobreposição de sítios ativos.

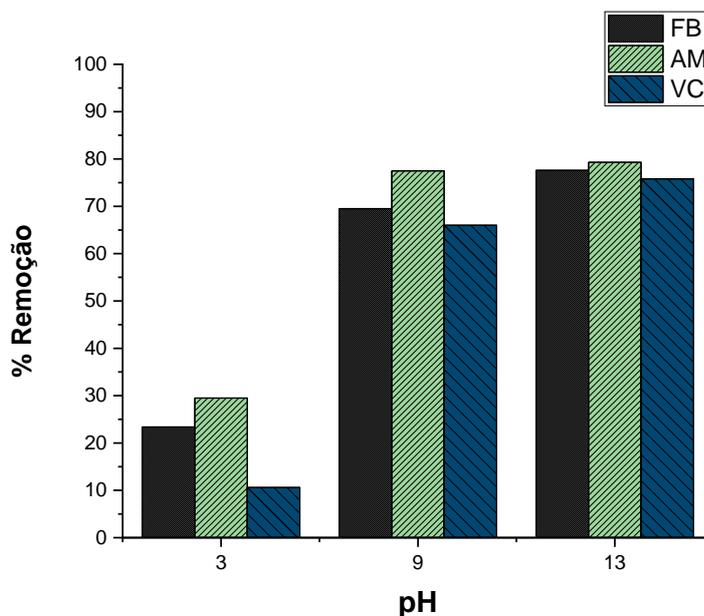
Figura 21. Percentual de remoção do azul de metileno (AM), fucsina básica (FB) e violeta cristal (VC) á 100 mg/L em função da massa de alumina.



Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al., (2017) sobre a adsorção de azul de metileno em resíduo de *Mytella Falcata*, por Movasaghi et al., (2019) que estudou a adsorção da ciprofloxacina em cascas de aveia pré-tratadas e por Shu et al., (2014) na remoção de azul de metileno por alumina obtida de caulinita. Desta forma os próximos experimentos foram conduzidos usando a massa de 0,2 g de alumina.

O estudo do efeito de pH na adsorção dos corantes (Figura 22) mostra que em pH básico o percentual de remoção é maior, em concordância com o ponto de carga zero determinado, em pH acima de 7,15 a carga predominante na superfície da alumina é negativa, atraindo as moléculas positivas dos corantes. Em estudos anteriores sobre adsorção de AM utilizando alumina também foram encontrados resultados semelhantes (ALI et al., 2018, SHU et al., 2014). O pH pode afetar a capacidade de adsorção ao alterar as cargas superficiais dos adsorventes (GAUTAM et al., 2020). As capacidades de adsorção dos três corantes aumentaram com o aumento do pH, isso pode ser explicado pelo fato de que em pH alcalino a carga superficial predominante na alumina é negativa e os três corantes possuem cargas positivas, resultando numa atração entre as moléculas dos corantes e a superfície da alumina.

Figura 22. Influência do pH na remoção do azul de metileno (AM), fucsina básica (FB) e violeta cristal (VC).



Fonte: Autor, 2020.

A superfície carregada negativamente do adsorvente em meio básico pode fornecer afinidade mais forte para corantes catiônicos devido à interação eletrostática (LI et al., 2020), já em meio ácido a rede de carga superficial é positiva por causa da protonação do Al-OH para formar grupos Al-OH₂⁺, levando a uma repulsão das moléculas catiônicas dos corantes.

Um estudo cinético foi realizado para avaliar a influência do tempo de contato na adsorção dos corantes azul de metileno, fucsina básica e violeta cristal os resultados foram apresentados por meio de gráficos que relacionam tempo de contato (t) com a quantidade de adsorbato adsorvido (q_t). Foram aplicados modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado para avaliar se as etapas de difusão externa ou intrapartícula influenciaram no processo global de adsorção. Os estudos cinéticos foram realizados para três concentrações iniciais de 20, 50 e 100 mg/L dos corantes, em temperatura de 30 °C.

O efeito do tempo de equilíbrio foi estudado na faixa de 0 a 90 min avaliando o comportamento da alumina na remoção de azul de metileno, fucsina básica e violeta cristal. Na Figura 23 estão apresentados os dados experimentais e os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A partir do observado, verifica-se que o equilíbrio foi atingido em 5 min para o azul de metileno, 30 minutos para fucsina básica e, rapidamente, em 1 minuto para o violeta cristal. Para todos os casos foram observadas curvas cinéticas clássicas exibindo aumento da capacidade de adsorção atingindo um patamar de equilíbrio. Foi visualizada uma adsorção rápida na etapa inicial, posteriormente a taxa de adsorção foi reduzindo até que o processo tendeu ao equilíbrio.

A etapa rápida inicial pode ser explicada devido à alta disponibilidade de área superficial e, conseqüentemente, sítios ativos para a realização da adsorção. Após esse fenômeno, a quantidade de adsorbato desorvendo da superfície do adsorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície. Outra observação é que em maiores concentrações dos corantes foram atingidas maiores capacidades de adsorção. Em concentrações mais altas existem mais moléculas do corante livres para ocupar os sítios de adsorção que estão disponíveis na superfície da alumina. É possível verificar também que não houve aumento dos tempos necessários para atingir o equilíbrio com o aumento da concentração inicial.

Os parâmetros dos modelos cinéticos, bem como os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e do erro relativo médio (ARE), são apresentados na Tabela 4. Os resultados da modelagem mostraram que a adsorção de azul de metileno em alumina seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem uma vez que os valores do R^2 são mais elevados, sugerindo que o processo de adsorção depende principalmente da concentração de equilíbrio do corante na solução (PALANSOORIYA et al., 2021, MANDAL A. 2016).

Além disso os valores de $q_{e\text{ calc}}$ (1,17, 4,59, 10,64 mg.g^{-1}) estão próximos ao $q_{e\text{ exp}}$ (1,17, 4,64 e 10,54 mg.g^{-1}), a cinética de pseudo-primeira ordem sugere que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio é a força motriz para exceder a resistência à transferência de massa (HO e MACKEY, 1998, YANG et al., 2005). Geralmente este modelo se aplica melhor a processos de adsorção rápida como neste caso onde o equilíbrio foi atingido em 30 min (DOTTO et al., 2017).

No caso da fucsina básica e violeta cristal os maiores valores de R^2 e o bom ajuste entre o q_e e o $q_{e\text{ exp}}$ (Tabelas 10 e 11) indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais de cinética de adsorção. De acordo com as hipóteses sobre o qual o modelo de pseudo-segunda ordem foi formulado, pode se inferir que o mecanismo limitante do processo global de adsorção da fucsina básica em solução pela alumina é adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO & MCKAY, 1999)

A adsorção dos corantes pode ser atribuída ao volume de poros a alta área superficial da alumina bem como a presença de grupos OH^- na superfície da alumina, confirmada pela análise de FT-IR, as presenças destes grupos podem resultar em ligações químicas ou interações eletrostáticas entre os corantes e superfície da alumina.

Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção de (a) azul de metileno, (b) fucsina básica e (c) violeta cristal

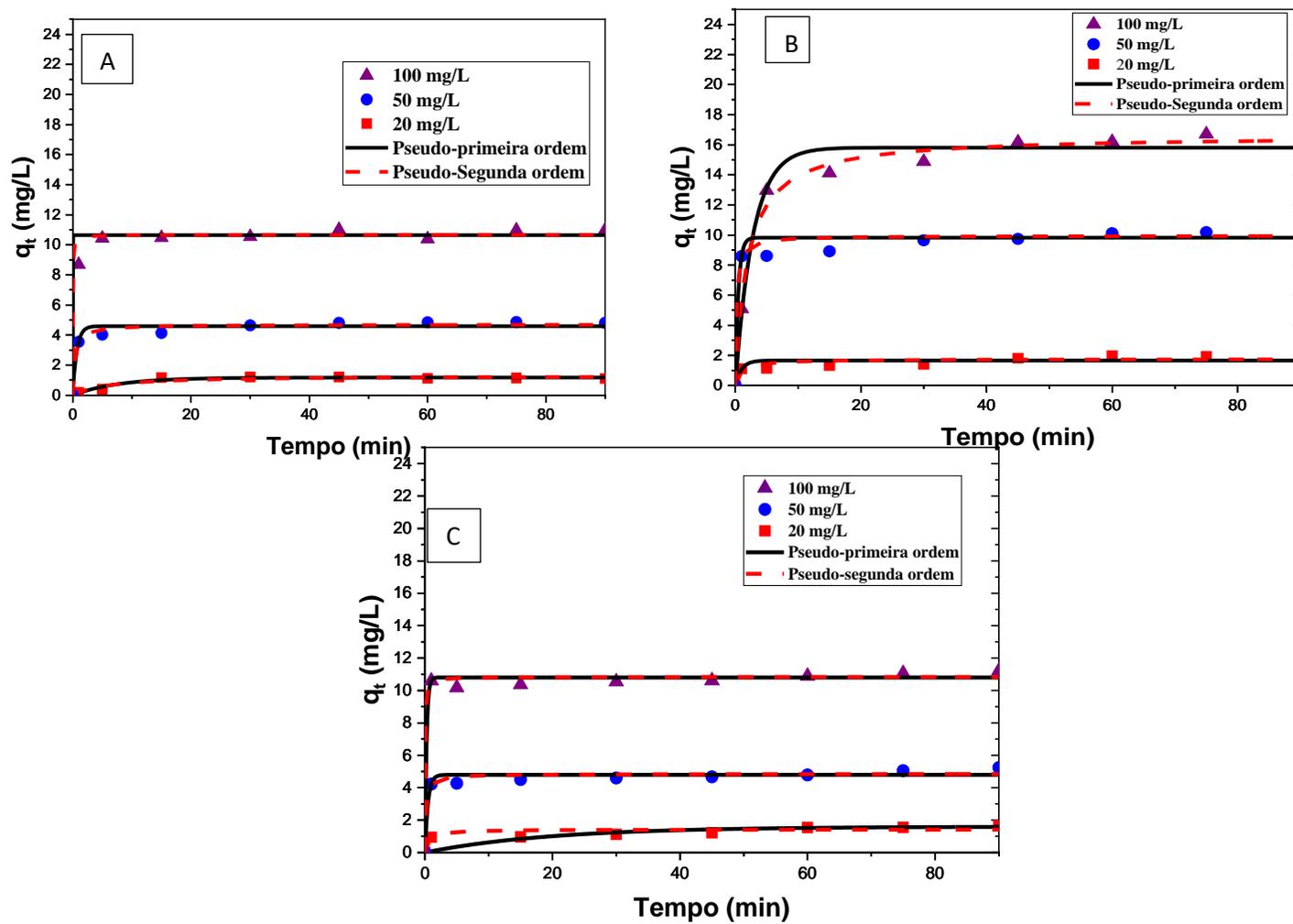


Tabela 4. Parâmetros cinéticos da adsorção dos corantes na alumina.

Conc. (ppm)	$q_e \text{ exp.}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
		$q_e \text{ calc}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	ARE	R^2	$q_e \text{ calc}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	K_2 (min^{-1})	ARE	R^2
Azul de Metileno									
20	1,21	1,17	0,129	11,28	0,96	1,29	0,136	6,02	0,94
50	4,64	4,59	1,473	8,33	0,97	4,695	0,567	8,37	0,96
100	10,54	10,64	4,168	1,55	0,99	10,65	4,07	1,45	0,99
Fucsina Básica									
20	1,98	1,65	1,0332	7,19	0,78	1,75	0,5403	14,56	0,95
50	10,19	9,82	2,071	2,17	0,95	9,95	0,4885	2,13	0,96
100	16,71	15,81	0,355	1,86	0,98	16,63	0,0308	2,01	0,99
Violeta Cristal									
20	1,69	1,59	0,0497	16,10	0,62	1,41	1,0928	7,71	0,80
50	5,05	4,73	2,2240	2,19	0,96	4,78	1,2643	2,23	0,97
100	11,21	10,80	3,9767	1,00	0,98	10,84	2,4129	1,24	0,98

Fonte: Autor, 2021

Para fazer uma avaliação da possível limitação de taxa pela etapa de difusão os dados da cinética também foram ajustados ao modelo de Weber e Morris (modelo de difusão intrapartícula) para a aplicação deste modelo primeiro foi necessário traçar um gráfico de qt em função de $t^{1/2}$, segundo o modelo de Weber-Morris se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de adsorção o gráfico será linear e se esta etapa for a limitante então o gráfico passará pela origem (WEBER, 1963). Porém se houver dois estágios para o modelo de Weber-Morris o primeiro representa a difusão externa, enquanto que o segundo corresponde a difusão intrapartícula (YANG, 2013).

Na Figura 24 são observados dois segmentos de reta nas três concentrações avaliadas para os corantes azul de metileno e fucsina básica, que representam dois estágios do processo de adsorção, o primeiro referente à difusão externa e o segundo representa a difusão nos poros do material, indicando que tanto a difusão externa e intrapartícula podem estar envolvidas no processo de adsorção.

Os parâmetros cinéticos do modelo de difusão intrapartícula estão apresentados na tabela 5, onde k_i é a constante de velocidade de difusão e o C é uma constante que fornece informações sobre a espessura da camada limite quanto maior o valor de C maior será o efeito da camada limite. Para todas as concentrações do corante azul de metileno avaliadas os valores de k_i para o primeiro estágio foram maiores do que no segundo estágio, sugerindo que durante o período inicial as moléculas do corante ocuparam rapidamente os locais ativos disponíveis, com o passar do tempo as moléculas começam a migrar para os poros do adsorvente, ocorreu um aumento dos valores de C com aumento da concentração dos corantes.

Os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula aplicado aos dados cinéticos obtidos para o corante fucsina básica, mostram que para as três concentrações ocorrem dois estágios, indicando que tanto a difusão na camada externa quanto intrapartícula podem influenciar no processo global de adsorção. Para o corante violeta cristal a concentração inicial de 50 mg/L não apresenta dois estágios como nas outras duas concentrações iniciais, indicando que nesta concentração a etapa de difusão externa teve maior influência no processo de adsorção.

Figura 24. Ajuste dos dados obtidos no estudo cinético de adsorção de (a) azul de metileno, (b) fucsina básica e (c) violeta cristal ao modelo de difusão intrapartícula

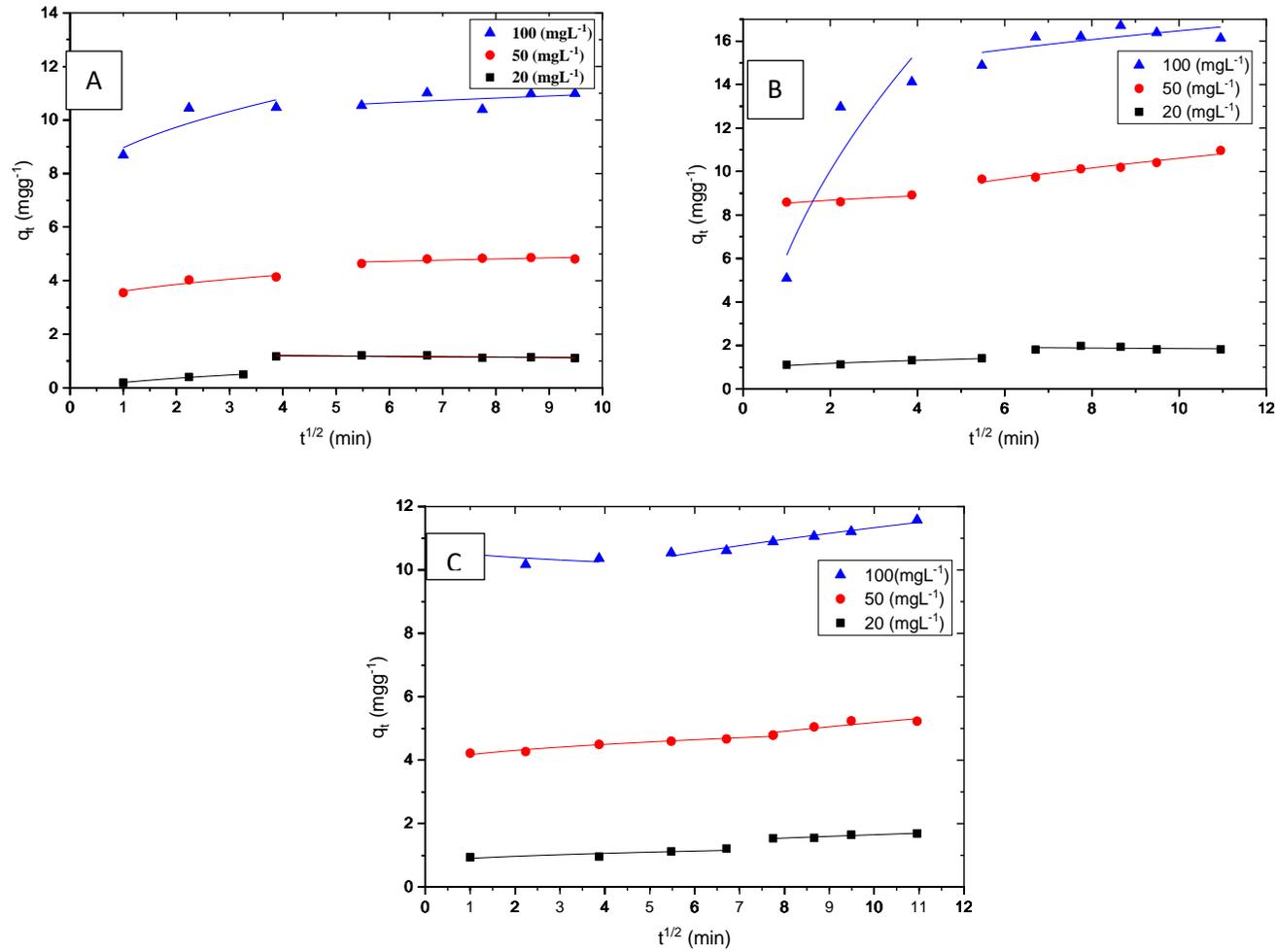


Tabela 5. Parâmetros do modelo cinético de difusão intrapartícula.

	Parâmetros				
	Concentrações (mg/L)	1° Estágio		2° Estágio	
		C (mg.g ⁻¹)	ki (mg.g l.min ^{-0,5})	C (mg.g ⁻¹)	ki (mg.g l.min ^{-0,5})
Azul de metileno	20	0,1903	0,3867	1,3392	0,0642
	50	2,9955	0,6123	4,1464	0,2349
	100	7,1106	1,8524	9,5196	0,4594
Fucsina Básica	20	0,8334	0,2405	2,0830	0,071
	50	8,2030	0,3385	6,3923	9,3812
	100	3,2305	9,3812	12,651	1,2079
Violeta Cristal	20	0,7444	0,1585	0,6563	0,314
	50	3,8491	0,3247	-	-
	100	10,7529	0,2529	7,8655	1,096

Fonte: Autor, 2021

A alumina produzida foi submetida a ensaios de adsorção com soluções dos corantes com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura no comportamento da sua capacidade de adsorção. As isotermas obtidas correlacionam a quantidade de adsorbato adsorvida e a concentração no equilíbrio.

As isotermas de adsorção dos três corantes (Figura 25, 26 e 27) mostram que com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição na quantidade de corante adsorvida, indicando que o processo de adsorção dos três corantes avaliados em alumina é exotérmico, esse fenômeno pode estar associado às baixas interações adsorvente-adsorbato devido ao aumento da mobilidade das moléculas (BONEFANT, et al., 2008). Outros estudos com adsorção de violeta cristal e azul de metileno apresentaram comportamentos semelhantes (LI et al., 2020, GAUTAN et al., 2020).

A partir da classificação das isotermas de adsorção sólido-líquido é possível inferir sobre o mecanismo de adsorção em função da forma da isoterma (GILES et al., 1960, BONILLA et al., 2016). As isotermas para adsorção de azul de metileno (Figura 25) e violeta cristal (Figura 26), em todas as temperaturas, sobre alumina apresentam um comportamento linear de equilíbrio, o que sugere que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvente. Pode-se inferir também que a afinidade do adsorbato com o adsorvente é maior do que do adsorbato com o solvente. Já para a adsorção de fucsina básica (Figura 27), em todas as temperaturas, a partir da forma inicial da curva pode-se dizer que à medida que a concentração de adsorbato aumenta na solução, aumenta a capacidade de adsorção até que começam a ficar limitados os números de sítios de adsorção.

Para obter informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície e a afinidade adsorvente-adsorbato foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais.

Os parâmetros dos modelos estão apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8, para o modelo de Langmuir o K_L é a constante de equilíbrio do modelo que está relacionada a energia de adsorção e a afinidade do adsorvente com o adsorbato, os valores de K_L decresceram com o aumento da temperatura isso significa que há uma menor interação dos corantes e a alumina a medida que a temperatura aumenta, corroborando com o comportamento exotérmico da adsorção, os valores de $q_{cal(max)}$, são as capacidades máxima teórica de adsorção numa monocamada, os valores foram superiores as capacidades máximas calculadas experimentalmente que foi de

57,8 mg.g⁻¹ para o azul de metileno, 32,92 mg.g⁻¹ para a fucsina básica e 31,82 mg.g⁻¹ para o violeta cristal, com concentração inicial de 400 mg.L⁻¹.

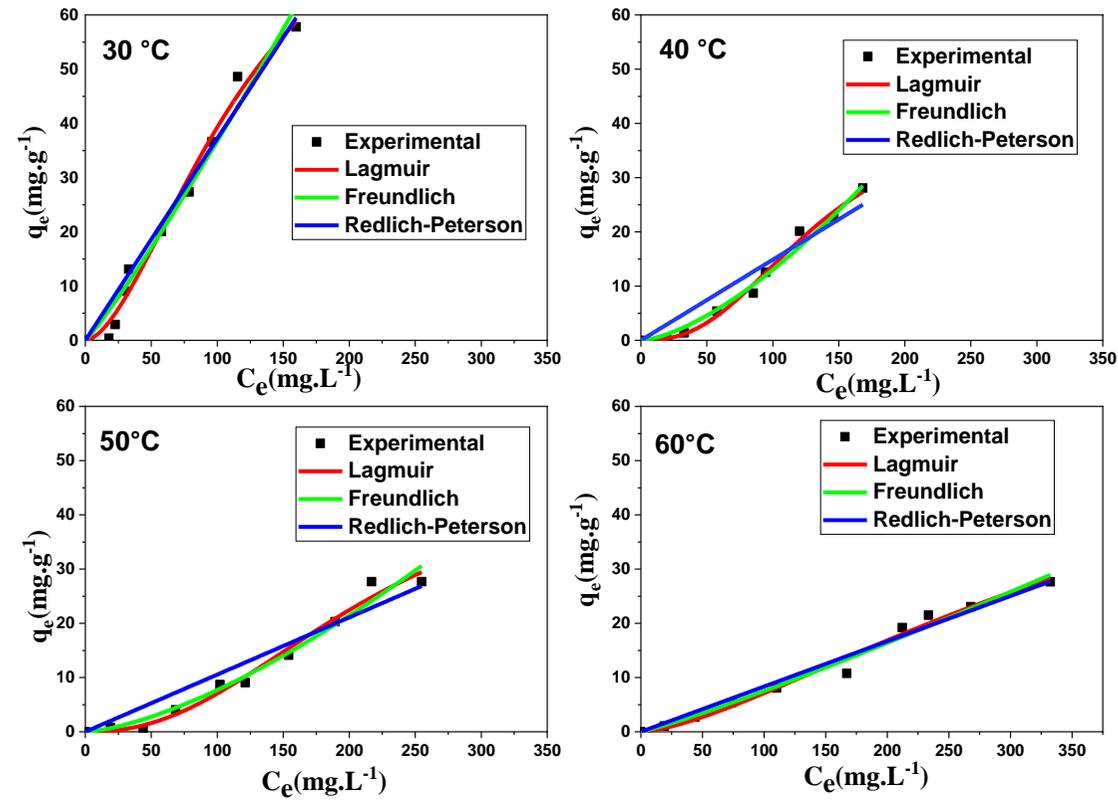
O modelo de Langmuir se baseia em quatro considerações: a) a adsorção ocorre em monocamada; b) cada sítio ativo suporta somente uma molécula de adsorvato; c) todos os sítios são energeticamente equivalentes e a superfície é uniforme; e d) quando moléculas ocupam sítios próximos a outras moléculas adsorvidas não há interação entre elas (LANGMUIR, 1918, BARKA et al., 2013).

O modelo de isoterma de Freundlich se baseia na adsorção em multicamada, em superfície heterogênea com diferentes energias de adsorção e sítios ativos não idênticos, os parâmetros deste modelo são o K_F que é a constante do modelo de Freundlich, que indica a medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente e o n que está relacionado a intensidade de adsorção (FEBRIANTO et al, 2009), observa-se que os maiores valores obtido de K_F e n foram sob a temperatura de 30 °C, corroborando com os dados experimentais que mostram que o processo de adsorção é favorecido em menores temperaturas.

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson assume que a adsorção ocorre em monocamada não ideal, este modelo apresenta 3 parâmetros K_R , a_R e o β , os dois primeiros são constantes do modelo cuja relação K_R/a_R indica a capacidade de adsorção, o β é o expoente do modelo, cujo valores mais próximo de 1 indicam que o modelo se aproxima ao modelo de Langmuir, caso o β seja maior que 1 o modelo se aproxima ao de Freundlich (BELHACHEMI et al., 2011), os valores de β obtidos para ambos os corantes não são maiores e nem próximos de 1, sendo assim o modelo não se aproxima ao modelo de Freundlich nem ao modelo de Langmuir, os baixos coeficientes de correlação sugere que a adsorção dos corantes não ocorre em monocamada não ideal como propõe o modelo de Redlich-Peterson.

De acordo com os coeficientes de correlação dos três modelos aplicados o melhor ajuste ocorreu para o modelo de isoterma de Langmuir para os três corantes, e a aplicabilidade deste modelo sugere que a adsorção ocorra em monocamada. Resultados semelhantes foram obtidos por Zolgharnein et al., (2015) onde foi estudado a remoção de violeta cristal por nano γ -alumina modificada com surfactante SDS e por Fang et al., (2014), onde γ -alumina nano-estruturada foi aplicada na remoção de azul de metileno. A ordem de adequação do melhor ajuste dos modelos as isotermas obtidas neste estudo foi Langmuir > Freundlich > Redlich-Peterson.

Figura 25. Isotermas de adsorção do corante azul de metileno na alumina obtidas sob temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, e aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson.



Fonte. Autor, 2021

Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de isoterma de adsorção de azul de metileno.

MODELO	PARÂMETROS	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{exp(max)}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	57,81	28,08	27,66	26,63
	$q_{\text{calc(máx)}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	68,98	35,03	31,25	28,52
	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,0042	0,0041	0,0026	0,0019
	R^2	0,9856	0,9912	0,9841	0,9854
	ARE	27,40	35,42	34,28	25,93
Freundlich	n	0,9064	0,6644	0,6792	0,8908
	$K_F \text{ [(mg.L}^{-1}\text{)(L.g}^{-1}\text{)}^{1/n}\text{]}$	0,2283	0,0127	0,0877	0,0427
	R^2	0,9738	0,9835	0,9764	0,9827
	ARE	35,15	18,49	30,51	33,53
Redlich-Peterson	$K_R \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,3723	0,1487	0,1054	0,0834
	$a_R \text{ (L/mg)}^\beta$	0,0315	0,0121	0,0123	0,0421
	B	0,0081	0,0021	0,0049	0,0011
	R^2	0,9857	0,9299	0,9276	0,9783
	ARE	36,12	35,23	37,15	34,15

Fonte: Autor, 2021

Figura 26. Isotermas de adsorção do corante violeta cristal na alumina obtidas sob temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, e aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson.

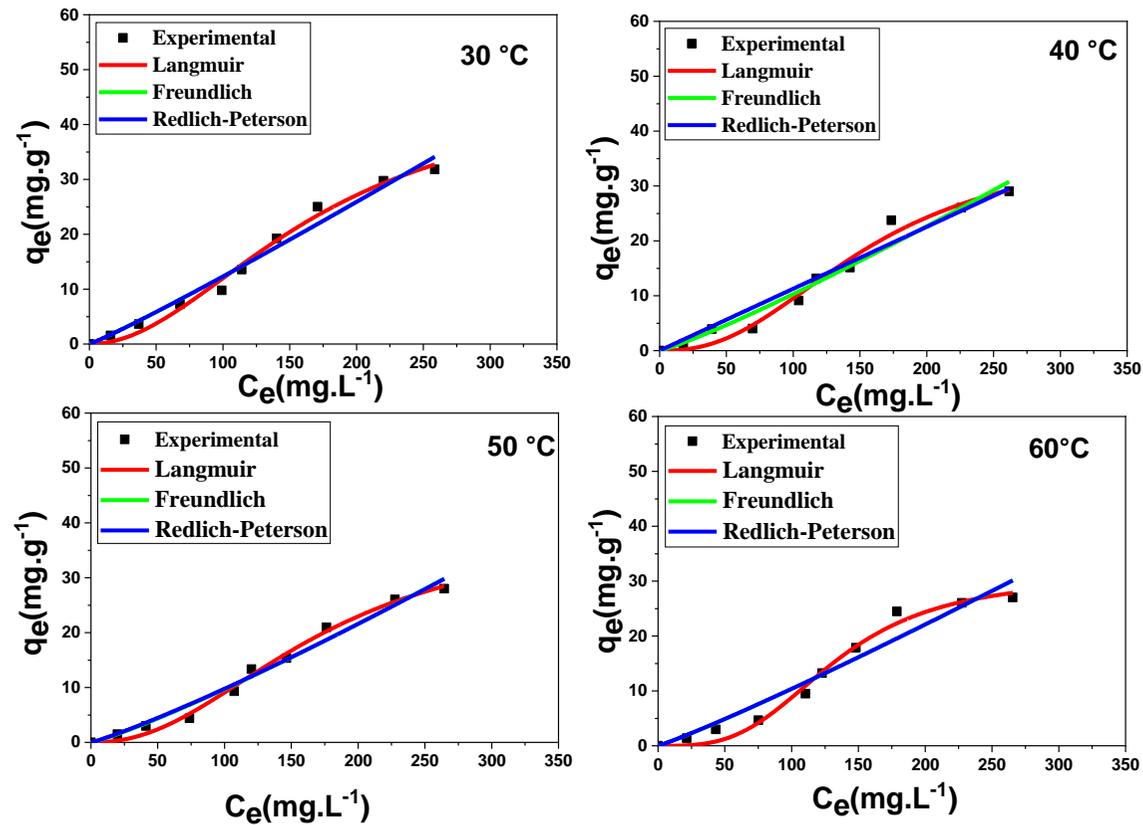


Figura 26. Autor, 2021

Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de isotermas de adsorção de violeta cristal.

MODELO	PARÂMETROS	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{exp(max)}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	31,82	29,21	28,12	27,01
	$q_{\text{calc(máx)}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	47,42	37,75	39,51	30,79
	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,0036	0,0049	0,0011	0,0013
	R^2	0,9895	29,21	28,12	27,01
	ARE	18,41	23,25	19,30	23,13
Freundlich	n	0,9324	0,8781	0,8653	0,9167
	$K_F \text{ [(mg.L}^{-1}\text{)(L.g}^{-1}\text{)}^{1/n}\text{]}$	0,0882	0,0543	0,0473	0,0683
	R^2	0,9790	0,9661	0,9800	0,9477
	ARE	12,16	19,19	14,84	25,14
Redlich-Peterson	$K_R \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,5896	0,1127	0,4113	0,1225
	$a \text{ (L/mg)}^\beta$	1,789	1,0413	0,9274	0,8377
	\mathcal{B}	0,0921	0,7061	0,0632	0,0117
	R^2	0,5896	0,1127	0,4113	0,1225
	ARE	25,13	29,49	16,50	24,12

Fonte: Autor, 2021.

Figura 27. Isotermas de adsorção do corante fucsina básica na alumina obtidas sob temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, e aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

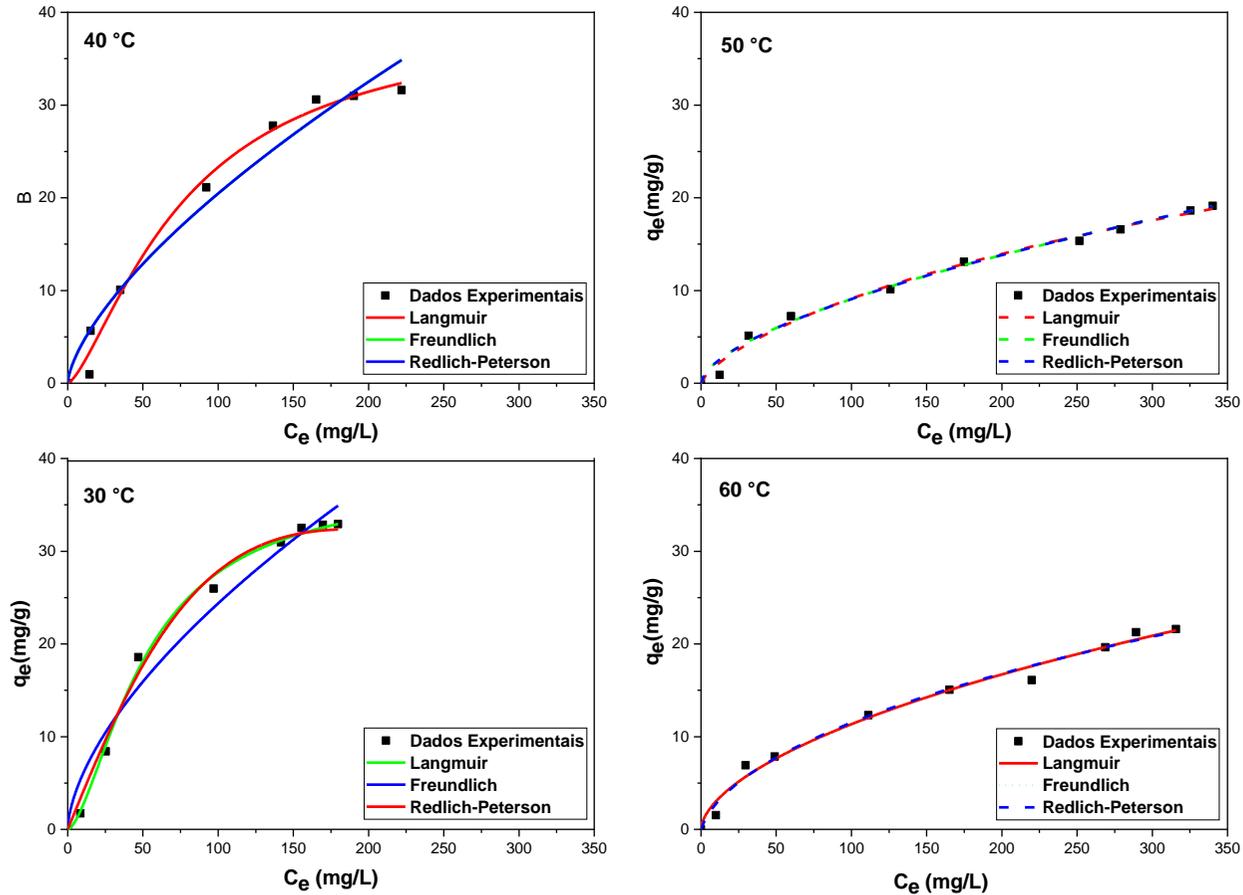


Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de isotermas de adsorção de fucsina básica

MODELO	PARÂMETROS	30C°	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{exp (max)}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	32,92	31,61	21,61	19,02
	$q_{\text{calc (máx)}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	37,92	39,68	32,63	30,12
	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,0018	0,0020	0,0050	0,0025
	R^2	0,9968	0,9808	0,9916	0,9877
	ARE	8,86	34,03	21,38	15,10
Freundlich	n	1,6303	1,4457	1,6476	1,7823
	$K_F \text{ [(mg.L}^{-1}\text{)(L.g}^{-1}\text{)}^{1/n}\text{]}$	1,4462	0,9412	0,5546	0,8525
	R^2	0,9749	0,9679	0,9991	0,9877
	ARE	35,40	47,74	26,35	15,55
Redlich-Peterson	$K_R \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,3982	0,6594	0,5885	0,6564
	$a \text{ (L/mg)}^\beta$	0,0125	0,6949	0,1056	0,3981
	B	0,0070	0,3325	0,3936	0,5360
	R^2	0,9572	0,9472	0,9791	0,9884
	ARE	25,16	32,15	25,16	13,16

Fonte: Autor, 2021

A Tabela 9 apresenta um comparativo da capacidade adsorptiva dos corantes azul de metileno, violeta cristal e fucsina básica por diferentes materiais e pela alumina obtida neste estudo.

A comparação de capacidade adsorptiva de materiais diferentes é importante para definir a viabilidade de aplicação do adsorvente em maiores escalas, contudo esse comparativo é complexo uma vez que a capacidade adsorptiva depende de diversas variáveis como a massa de adsorvente, da concentração inicial, volume do adsorvato. Tais variáveis são diferentes para cada estudo, mesmo no caso de materiais adsorventes similares, então além da capacidade adsorptiva outros requisitos deveriam ser usados para avaliar o potencial de um adsorvente como, por exemplo, o custo da produção do material.

Em relação a adsorção do azul de metileno, observa-se que de uma maneira geral, o desempenho da alumina é excelente em relação a alguns dos materiais citados na Tabela 9. A alumina obtida neste estudo, em comparação com alumina magnética obtida no estudo de Ebadollazadeh et al., (2020) apresenta uma capacidade adsorptiva inferior, porém levando em consideração o custo-benefício da alumina produzida a partir de resíduos, a maior vantagem pode estar no custo de produção, pois a alumina magnética emprega uma síntese com muitos reagentes e várias etapas experimentais.

A capacidade adsorptiva de fucsina básica pela alumina obtida no presente estudo é superior a alguns adsorventes citados na Tabela 9, não foram encontrados artigos sobre o uso de alumina como adsorvente deste corante, contudo levando em consideração o custo-benefício a alumina produzida pode ser aplicável na remoção da fucsina básica. Em relação ao desempenho na remoção do corante violeta cristal, foi o que apresentou menor remoção, porém em comparação com outros materiais adsorventes mencionados na tabela, a alumina se mostra viável como adsorvente deste corante.

Tabela 9. Comparativo da capacidade adsortiva dos corantes por diferentes materiais.

Corantes	Adsorventes	Concentração inicial de AM (mg/L)	Capacidade adsortiva de AM (mg/g)	Referências
Azul de Metileno	Oxido de grafeno magnético/ quitina	1279,4	332	GAUTAM et al. 2020
	Algodão modificado	250	49,6	DING et al. 2014
	Lignina modificada com ácido 5-sulfossalicílico	200	83,2	JIN et al.2019
	Alumina por caulinita	550	160,58	SHU et al. 2014
	Alumina nano magnética	100	196,08	EBADOLLAZADEH et al. 2020
	γ -Alumina nano-estruturada	6	8,38	FANG et al., (2015)
	Alumina a partir de resíduo de Al	400	57,81	Este estudo
Fucsina Básica	Si-Al mesoporosa	90	54,44	GUAN et al.2018
	Microesferas de ganga	100	24	YAN et al.2018
	Hidrogel por acrilamida	250	6	IBRAHIM et al.2020
	carboximetil β -ciclodextrina	15	13	PU et al .2020
	Fe- ZSM-5 Zeolita	10	251	MOHAMMED et al.2020
	Conchas de mexilhão calcinado	200	141,65	EL HADDAD. 2016
	Fe- ZSM-5 Zeolita	10	251	MOHAMMED et al.2020
Conchas de mexilhão calcinado	200	141,65	EL HADDAD. 2016	
Alumina a partir de resíduos de Al	400	37,92	Este estudo	
Violeta Cristal	Nano γ -alumina modificada com	170	83,20	ZOLGHARNEIN et al. (2015)
	Nano compósito de prata-solo	100	1,9	SATAPATHY et al.2014
	Oxido de grafeno magnético/quitina	400	150	GAUTAN et al.2020
	Holarrhena antidysenterica modificada	40	128	BASHARAT et al.2020
	Resíduo de soja sem óleo	300	5	MITTAL et al.2010
	Nanocompósito magnético C-Fe	400	81	SINGH et al.2011
Alumina a partir de resíduos de Al	400	31	Este estudo	

6.3.1 Parâmetros termodinâmicos

O estudo da termodinâmica de adsorção pode auxiliar no entendimento dos fenômenos físico-químicos envolvidos na adsorção dos corantes. Os comportamentos termodinâmicos foram parecidos para ambos os corantes, o ΔH° negativo indica que o processo de adsorção dos corantes é de natureza exotérmica o que explica a adsorção ser desfavorável com o aumento da temperatura.

Os valores negativos de ΔG° indicam que o processo de adsorção é espontâneo, com aumento da temperatura o ΔG° também aumentou o que indica que temperaturas mais baixas são mais favoráveis a adsorção dos corantes. Valores positivos de ΔS° e negativos de ΔH° indica que o processo de adsorção é espontâneo em todas as temperaturas.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de VC, AM e VC por alumina.

Corantes	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° ((J/mol k)	
AM	-22,14	135,76	
VC	-46,06	209,07	
FB	-27,36	151,03	

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol) AM	ΔG° (kJ/mol) VC	ΔG° (kJ/mol) FB
303	-23,10	-22,52	-23,64
313	-22,34	-21,99	-21,01
323	-20,46	-18,66	-19,91
333	-19,02	-17,64	-18,88

Fonte: Autor, 2021

Os valores de ΔS° positivos sugerem um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido, possivelmente devido a liberação de moléculas de água da superfície do adsorvente conforme a água é deslocada pelas moléculas do adsorvente.

6.3.2 Influência da matriz aquosa

Matrizes aquosas reais apresentam características específicas que podem influenciar negativamente no processo de adsorção como o pH e condutividade. O estudo com diferentes

fontes de água é importante para avaliar a eficiência do adsorvente em remover os corantes solubilizados em águas que apresentam diferentes características.

Na Figura 28 estão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção utilizando diferentes fontes de água para diluição dos corantes, na Tabela 11 contém informações sobre o pH e condutividade das águas.

Figura 28. Remoção dos corantes azul de metileno (AM), fucsina básica (FB) e violeta cristal (VC) em matrizes aquosas reais.

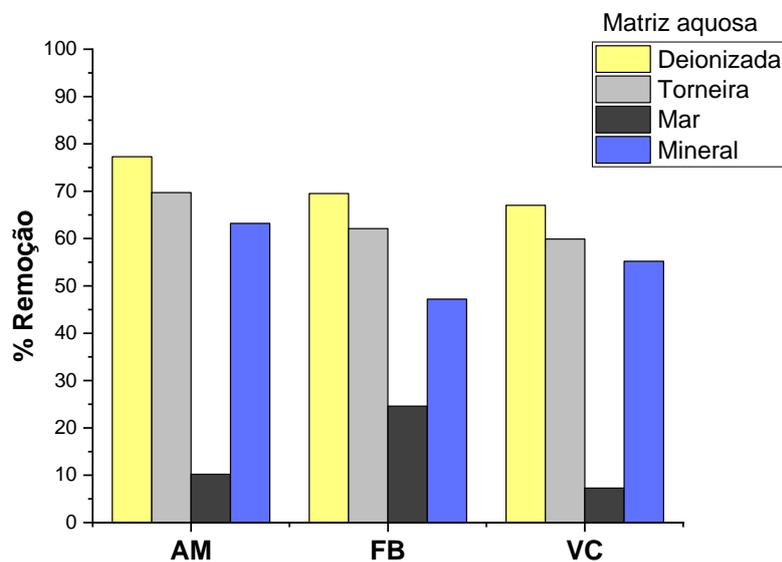


Tabela 11. Condutividade e pH das diferentes fontes de água.

Fonte de água	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	PH
Deionizada	1,93	7,01
Torneira	161,6	7,20
Mar	121300	8,1
Mineral	77,87	5,02

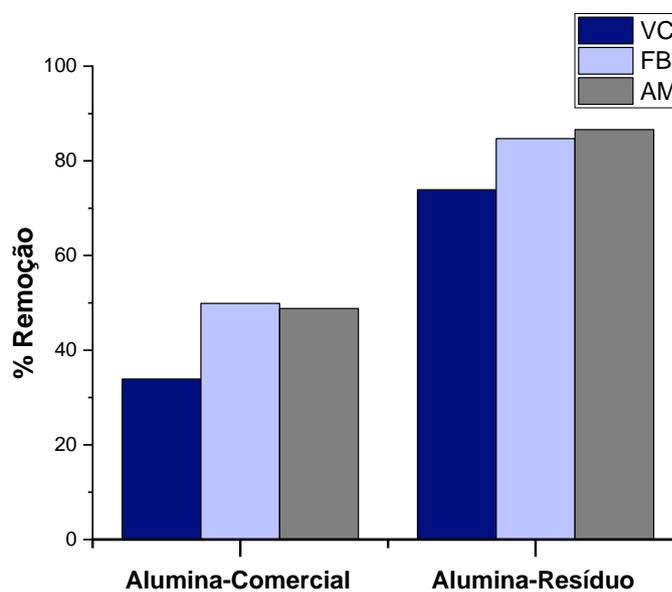
As diferenças entre os percentuais de remoção entre água deionizada foram pequenas, contudo os percentuais mais altos de remoção são obtidos para água deionizada, já a água do mar apresentou baixos percentuais de remoção dos corantes apesar do pH da água do mar ser maior que o pH_{PCZ} (7,15), ela apresenta uma alta condutividade que pode estar relacionada a presença de íons dissolvidos, a presença destes pode desfavorecer a adsorção dos corantes por ocasionar possíveis mudanças na superfície da alumina ou obstrução dos poros por íons

catiônicos, comparando os resultados para água de torneira e mineral foi observado que ocorreu uma pequena variação nos percentuais de remoção dos corantes, o pH da água mineral em torno de 5,02 (Tabela 11) menor que o pH_{PCZ} da alumina (7,15) pode ser um dos fatores que influenciaram na menor remoção dos corantes em comparação com a água de torneira que apresentou um pH de 7,20.

6.3.3 Comparação com alumina comercial

Com o objetivo de comparar a capacidade de adsorção dos corantes pela alumina obtida do resíduo e por alumina comercial, foram realizados ensaios de adsorção com os três corantes utilizando alumina comercial o resultado deste estudo está apresentado na Figura 29.

Figura 29. Remoção dos corantes violeta cristal (VC), azul de metileno (AM), fucsina básica (FB) por alumina comercial e alumina oriunda do resíduo.



Fonte: Autor, 2021

Os ensaios de adsorção mostraram que possivelmente a área superficial é o um dos fatores que mais influência na capacidade adsorptiva, a alumina comercial apresentou área superficial de 159,04 m^2/g , já a alumina sintetizada a partir do resíduo é de 304,31, como pode

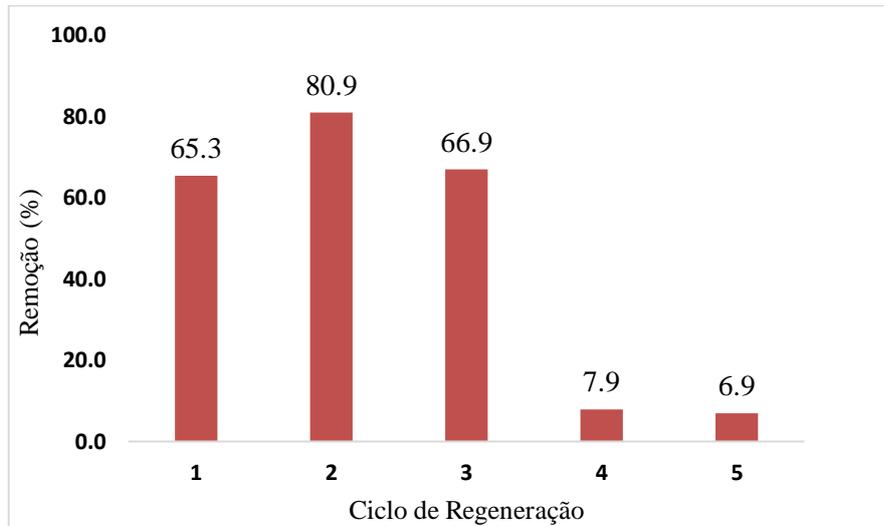
ser observado na Figura 29 os percentuais de remoção de os três corantes foram abaixo de 50% utilizando a alumina comercial.

6.3.4 Estudo de Regeneração

A etapa de regeneração do adsorvente é importante para avaliar a possibilidade de sua reutilização. Diferentes estudos de regeneração térmica de adsorventes foram realizados em outros estudos, o que demonstra a importância desta etapa (AGUEDAL et al., 2019, DUTTA et al., 2019, XIAO et al., 2018). Neste estudo um processo térmico a 600 °C por 2 horas foi realizado para remover o azul de metileno da superfície do adsorvente, para que este pudesse ser reutilizado.

O material apresentou uma leve melhoria na capacidade de adsorção no segundo e terceiro ciclo de adsorção/regeneração em relação ao primeiro (Figura 30), fato que pode ser atribuído à formação de novos sítios ativos a cada processo de regeneração, pois os íons de alumínio podem perder íons oxigênio pela remoção da hidroxila no processo de calcinação, expondo em sua superfície os íons Al^{3+} , O^{2-} , que podem se combinar de maneiras específicas, formando diferentes sítios.

No entanto, a partir do 3º ciclo houve uma redução na capacidade de adsorção, provavelmente resultado do bloqueio dos sítios ativos pelo adsorbato. Foram realizadas caracterizações das amostras regeneradas, e os resultados mostraram que as principais mudanças que ocorreram ao decorrer das regenerações foram a diminuição da área superficial do material.

Figura 30. Percentual de remoção após ciclos de adsorção/regeneração da alumina sintetizada.

Fonte: Autor, 2021

Na Tabela 12 estão apresentadas as áreas superficiais das amostras de alumina regeneradas. A mudança mais significativa ao longo dos ciclos de regeneração foi a diminuição da área superficial, o que pode ser decorrente da obstrução dos poros do material ao longo dos ciclos, pois parte dos compostos de degradação podem ter ficado retidos nos poros do material.

Tabela 12. Área superficial das amostras de alumina regeneradas.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
γ -Alumina	304,31
1° Regeneração	279,40
2° Regeneração	237,67
3° Regeneração	182,02
4° Regeneração	171,41

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados da análise de EDX das amostras regeneradas.

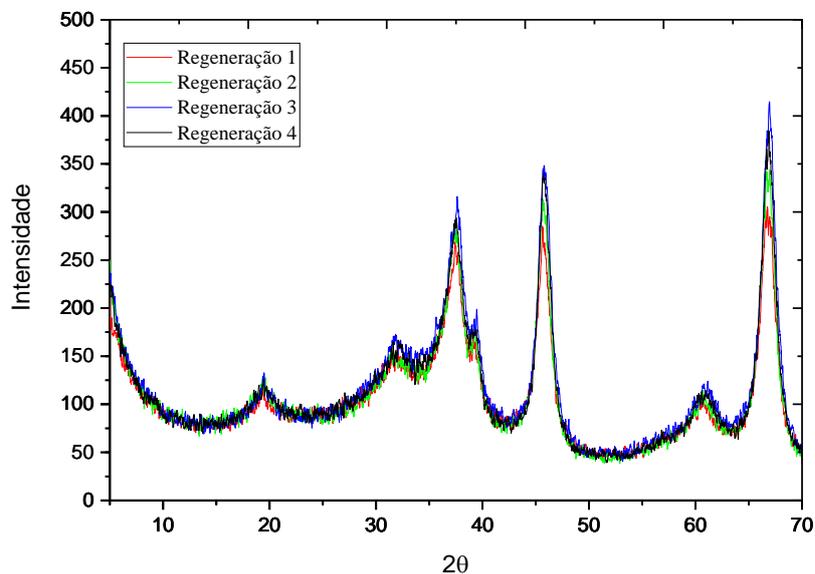
Tabela 13. Constituintes metálicos determinados por EDX, das amostras da regeneração da alumina.

Composição (%)	Regeneração 1	Regeneração 2	Regeneração 3	Regeneração 4
Al	92,748	91,857	94,713	94,333
Mg	6,156	7,306	4,157	4,499
Si	0,944	0,624	0,883	0,801
Ti	0,005	0,002	0,003	0,011
Mn	0,017	0,013	0,020	0,019
Cu	0,026	0,023	0,030	0,029
Cr	0,039	0,041	0,044	0,045
Fe	0,020	0,015	0,018	0,017
Sn	0,001	0,004	0,005	0,002
Zn	0,045	0,095	0,128	0,144

Fonte: Autor, 2021

Não há variações significativas no percentual de alumínio ao decorrer dos ciclos de regeneração, e o segundo maior percentual é de magnésio, que muito provavelmente é oriundo da liga de alumínio usada na fabricação de esquadrias de alumínio de onde provem o resíduo usado para a síntese da alumina. Contudo não foi encontrado na literatura estudos que evidenciem que a presença de Mg possa influenciar no processo de adsorção.

Figura 31. Difração de raios X das amostras regeneradas da alumina sintetizada.

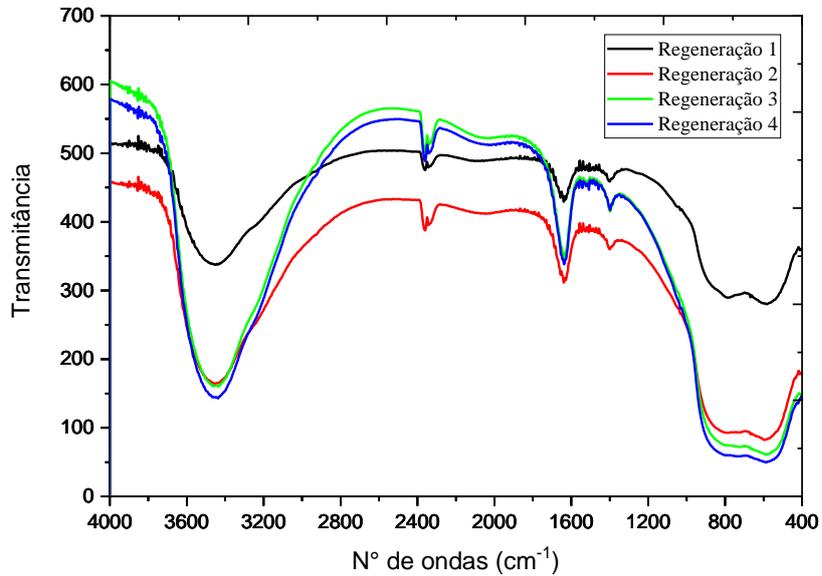


Fonte: Autor, 2020.

Observa-se nos espectros de DRX das amostras regeneradas (Figura 31) um pequeno aumento de intensidade dos picos de acordo como as amostras foram sendo regeneradas, mas

não é observado alterações da estrutura cristalina da alumina. As fases características em 2θ $37,48^\circ$, $45,91^\circ$ e $66,97^\circ$ permanecem ao longo das regenerações, isso mostra que a alumina produzida apresenta resistência térmica, podendo ser aplicada também como suporte catalítico.

Figura 32. Espectro de infravermelho das amostras regeneradas



Fonte: Autor, 2020.

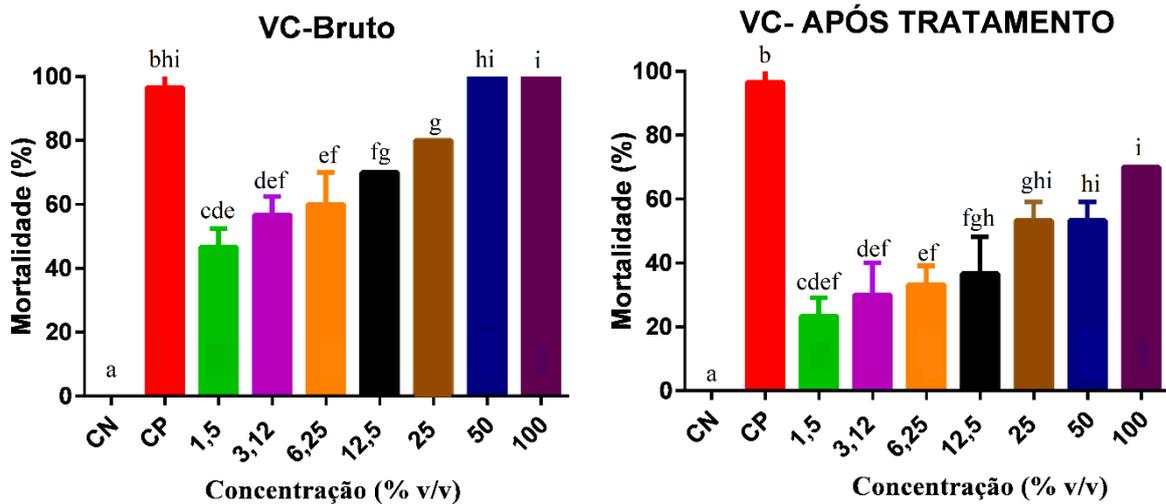
Observa-se por meio dos espectros de infravermelho das amostras ao longo dos ciclos de regeneração da alumina (Figura 32), que ocorre um aumento da intensidade das bandas ao longo dos ciclos, não há mudanças em relação a posição do número de ondas das bandas observadas na amostra de alumina antes das regenerações (Figura 18).

6.4 Estudo ecotoxicológico

A avaliação da toxicidade de poluentes sobre determinado organismo é uma ferramenta importante para os estudos de adsorção, para avaliar se ocorre uma diminuição ou aumento dos efeitos tóxicos após o tratamento. Bioensaios com a espécie *Artemia salina* e por meio de germinação com sementes de *Lactuca sativa* foram realizados com as soluções dos corantes antes e após o tratamento, para os três corantes foram avaliadas as concentrações iniciais de 100 mg/L e as diluições a partir desta, como já mencionado na metodologia. Os resultados dos

testes de toxicidade com a espécie *Artemia salina* estão apresentados nas Figuras 33, 34, 35 e 36.

Figura 33. Percentual de mortalidade de larvas de *Artemia salina* expostas ao corante violeta cristal por 24 h antes e após o tratamento, concentração inicial: 100 mg/L, CN: Controle negativo (água do mar); CP: controle positivo (CuSO_4).

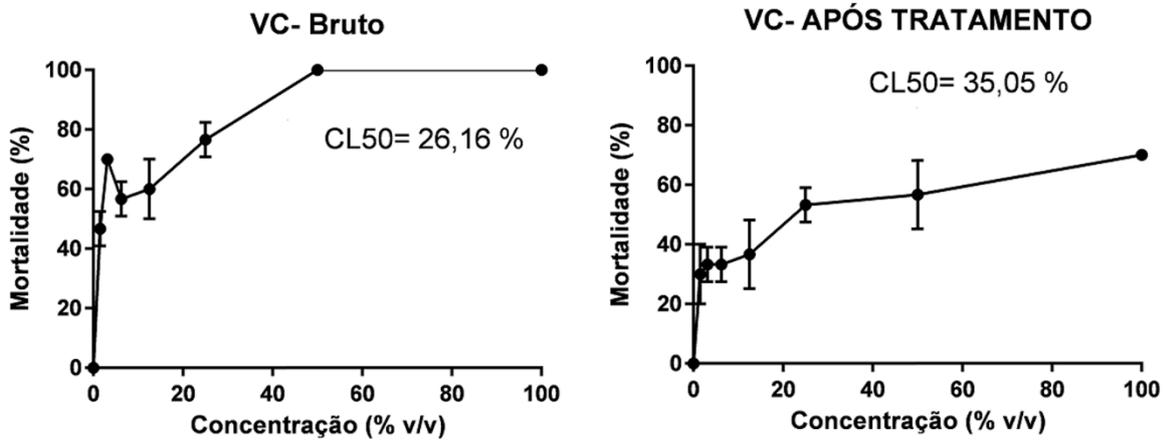


* Médias de mortalidade com letras em comum não diferem entre si estatisticamente, de acordo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

É observado que a partir da concentração de 3,12% a mortalidade dos microcrustáceos é acima de 50% chegando a 100% nas concentrações mais altas indicando que o violeta cristal pode ocasionar danos aos ambientes aquáticos. O tratamento por adsorção diminuiu a mortalidade em relação ao efluente sem tratamento em todas as concentrações.

O corante violeta cristal antes e após tratamento apresentaram CL_{50} (concentração letal média), os resultados estão apresentados por meio de gráficos que relacionam o percentual de mortalidade dos microcrustáceos e a concentração (Figura 34). Estudos de toxicidade do violeta cristal frente a espécie *daphnia magna* (microcrustáceo de água doce) também evidenciaram alta toxicidade deste corante, a concentração inicial testada foi de 200 mg/L causando a imobilização de 100% dos organismos (ZHANG et al., 2013), estudos in vitro com este corante revelaram o surgimento de tumores em algumas espécies de peixes (FAN et al., 2009).

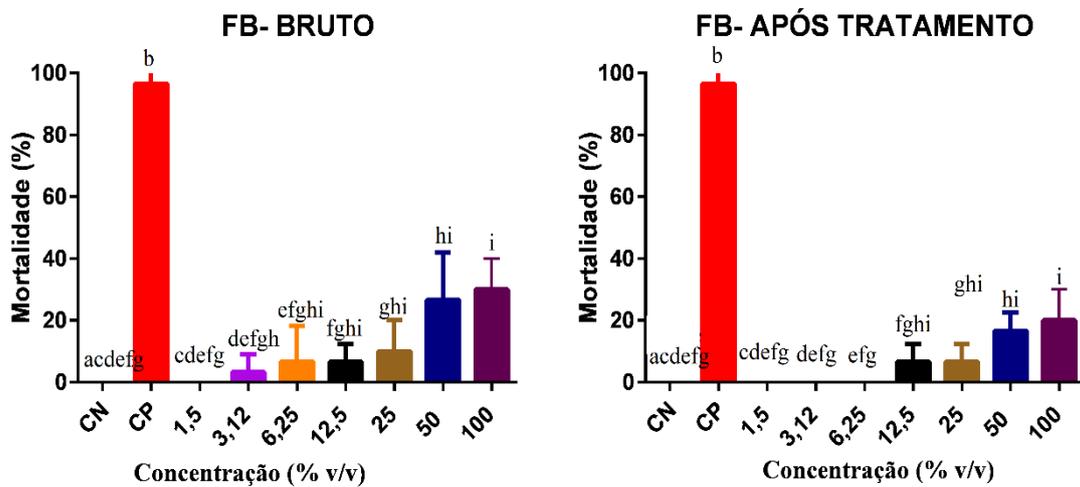
Figura 34. Curva de dose resposta para *Artemia salina* exposta por 24 h ao corante violeta cristal antes e após o tratamento, VC: violeta cristal.



Fonte: Autor, 2021

Observa-se que a concentração letal média (CL_{50}) aumentou após o tratamento, indicando que a toxicidade diminuiu em relação ao corante sem tratamento evidenciando que a alumina é eficiente na remoção do corante diminuindo o efeito tóxico. Os resultados dos ensaios com a espécie *Artemia salina* com as soluções do corante fucsina básica antes e após o tratamento está apresentado na Figura 35.

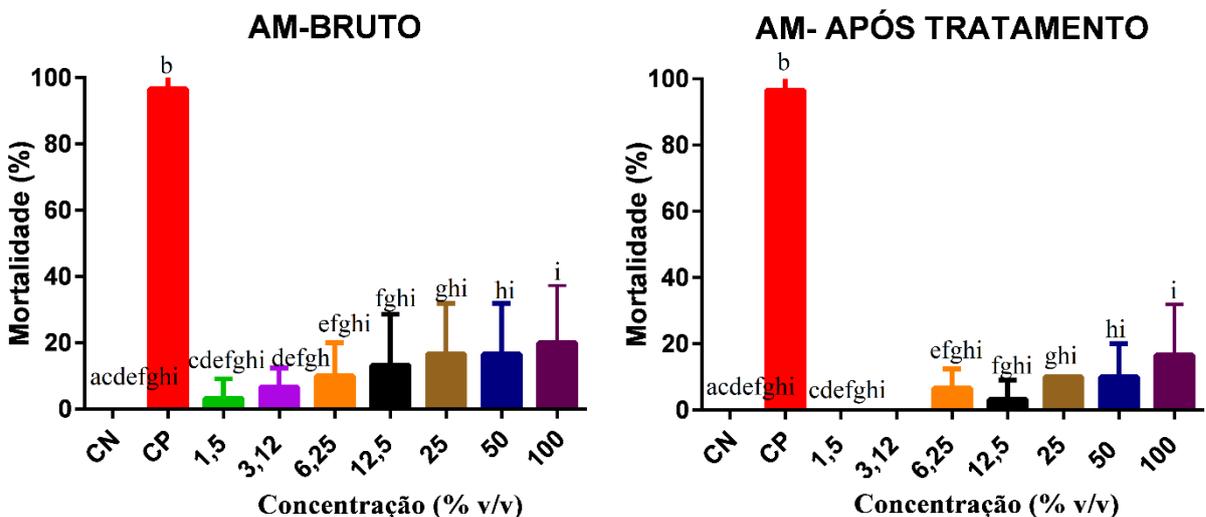
Figura 35. Percentual de mortalidade para *Artemia salina* exposta por 24 h ao corante fucsina básica antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo (água do mar); CP: controle positivo ($CuSO_4$).



As soluções do corante fucsina básica após o tratamento por adsorção também diminuíram o percentual de mortalidade das artemias, o corante fucsina básica não apresentou percentual de mortalidade acima de 50% nas concentrações testadas antes e após o tratamento, isso não significa necessariamente que a fucsina básica não seja prejudicial à ambientes aquáticos, no estudo realizado por Shen et al., (2014), com o corante fucsina básica na concentração de 100 mg/L, apresentou LC₅₀ de 0,06 mg/L frente a espécie peixe zebra no estágio larval, este estudo reforça a necessidade do tratamento deste corante antes de seu descarte no meio ambiente e evidencia que espécies diferentes possuem sensibilidade diferente a uma mesma substância.

Os resultados obtidos para o corante azul de metileno apresentados na Figura 36, mostram que as concentrações avaliadas não apresentaram mortalidade acima de 50%, resultados próximos foram no estudo realizado por Benetoli et al., (2012), onde foi avaliada a toxicidade do azul de metileno (130 mg/L) frente a *Artemia salina*, foi verificado que o corante também não apresentou mortalidade acima de 50% na concentração testada. Contudo estudos com outras espécies aquáticas mostraram efeitos tóxicos deste corante, como nos estudos realizados com peixes *Oreochromis niloticus* (OLUFAYO et al., 2016) e microalgas *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis* (MOORTHY et al., 2021).

Figura 36. Percentual de mortalidade para *Artemia salina* exposta por 24 h ao corante azul de metileno antes e após o tratamento, concentração inicial: 100 mg/L, CN: Controle negativo (água do mar); CP: controle positivo (CuSO₄).



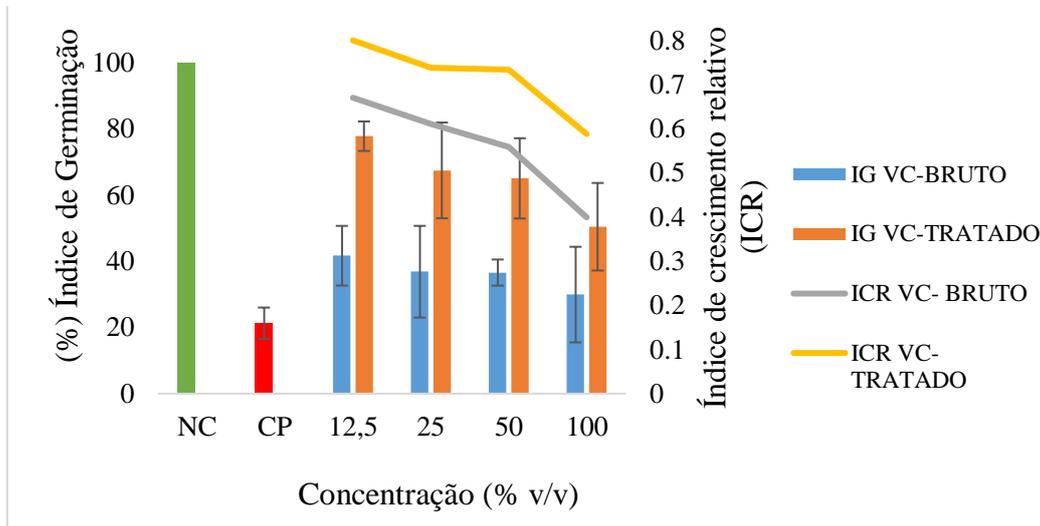
Foram realizados ensaios de germinação de sementes de *Lactuca sativa* para determinar fitotoxicidade dos corantes azul de metileno, fucsina básica e violeta cristal antes e após o tratamento por adsorção, o índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) foram calculados por meio das equações 20 e 21 respectivamente, para valores de ICR menores que 0,8 ocorre inibição do alongamento da raiz, valores entre 0,8 e 1,2 não apresentam efeitos significativos, já valores de ICR acima de 1,2 indicam estimulação do alongamento da raiz. Os resultados estão apresentados nas Figuras 37, 38 e 39 .

Os efeitos quantificados na raiz ou no alongamento do caule são efeitos subletais, já a inibição da germinação pode ser considerada um efeito letal, analisando os resultados obtidos no ensaio de fitotoxicidade dos corantes antes após o tratamento por adsorção utilizando alumina, é possível perceber que houve um aumento nos índices de germinação das sementes expostas aos corantes após o tratamento, quando comparado aos corantes antes do tratamento, os resultados mostram que a adsorção dos corantes pela alumina resultou na diminuição da toxicidade do efluente contendo os corantes, isso pode ser justificado pelo bom desempenho da alumina em adsorver as moléculas do corante em sua superfície diminuindo a concentração destes no meio aquoso.

As amostras que apresentaram menores índices de germinação foram as amostras contendo violeta cristal antes do tratamento (Figura 37), pode ser observado nos resultados que o aumento das concentrações resultou na diminuição dos índices de germinação, por outro lado após o tratamento por meio de adsorção com a alumina, ocorreu um aumento nos índices de germinação em todas as concentrações em relação ao efluente contendo o corante antes do tratamento.

No estudo de fitotoxicidade realizado por Shabbir et al., 2018 com efluente contendo violeta cristal (500 mg/L) diminuiu para 20% a germinação das sementes *vigna radiata* (feijão mungu) enquanto que após o tratamento com biofilmes perifíticos, aumentou o percentual de germinação para 90%, outro estudo onde foram testadas soluções com concentração de 10 mg/L do violeta cristal mostra que não correu diferença na germinação das sementes de *Lepidium sativum* (Agrião de jardim) entre os efluentes com o corante antes e após o tratamento por oxidação fotocatalítica, as duas amostras resultaram num percentual de germinação de 80% (MATARANGOLO et al., 2018) evidenciando que a concentração é um dos fatores que influencia no potencial fitotóxico de determinada substância.

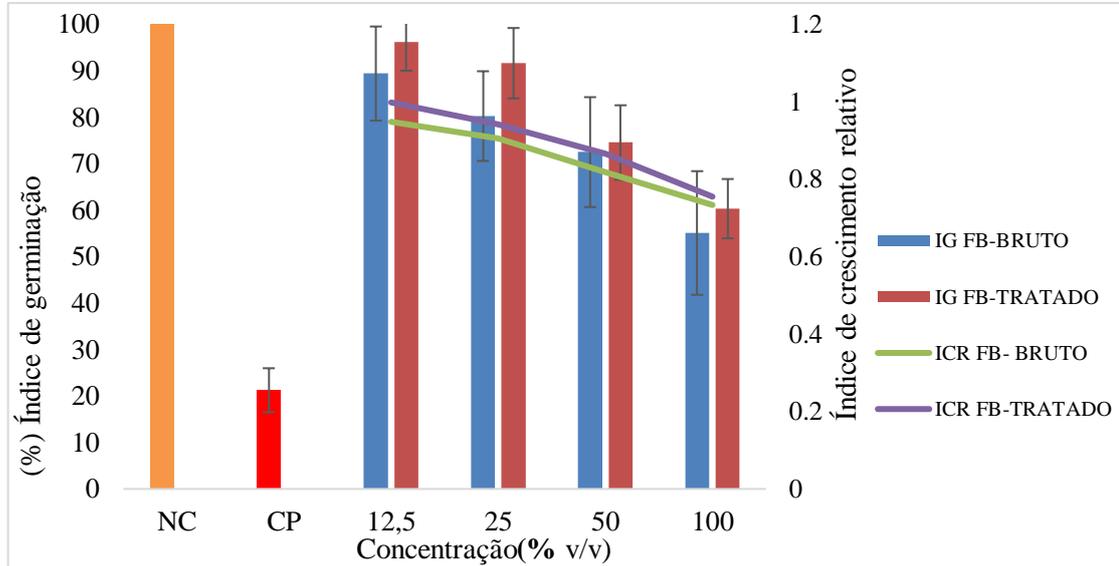
Figura 37. Índice de germinação de sementes *L.sativa* expostas por 5 dias ao corante violeta cristal antes e após o tratamento. Concentração inicial: 100 mg/L, CN: Controle negativo (água destilada); CP: controle positivo (NaCl), VC: violeta cristal; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo.



As soluções de fucsina básica antes e após tratamento foram as que apresentaram maiores índices de germinação entre os corantes, portanto menores efeitos tóxicos, as amostras após tratamento também apresentaram maiores índices de germinação comparadas aos resultados do efluente sem tratamento, o fato da fucsina básica apresentar menor efeito tóxico à espécie *Lactuca sativa* nos testes realizados não indica necessariamente que este corante não seja nocivo. No estudo realizado por Ogugbue et al., (2012) a solução de fucsina básica na concentração de 50 mg/L diminuiu em 50% a germinação de sementes da espécie *Phaseolus vulgaris* (feijão).

O percentual do índice de germinação das sementes de *Lactuca sativa* foram: $55,41 \pm 6,38$ após a exposição com 100 mg/L da amostra sem tratamento, enquanto a porcentagem obtida após o tratamento por adsorção foi $63,91 \pm 6,38$.

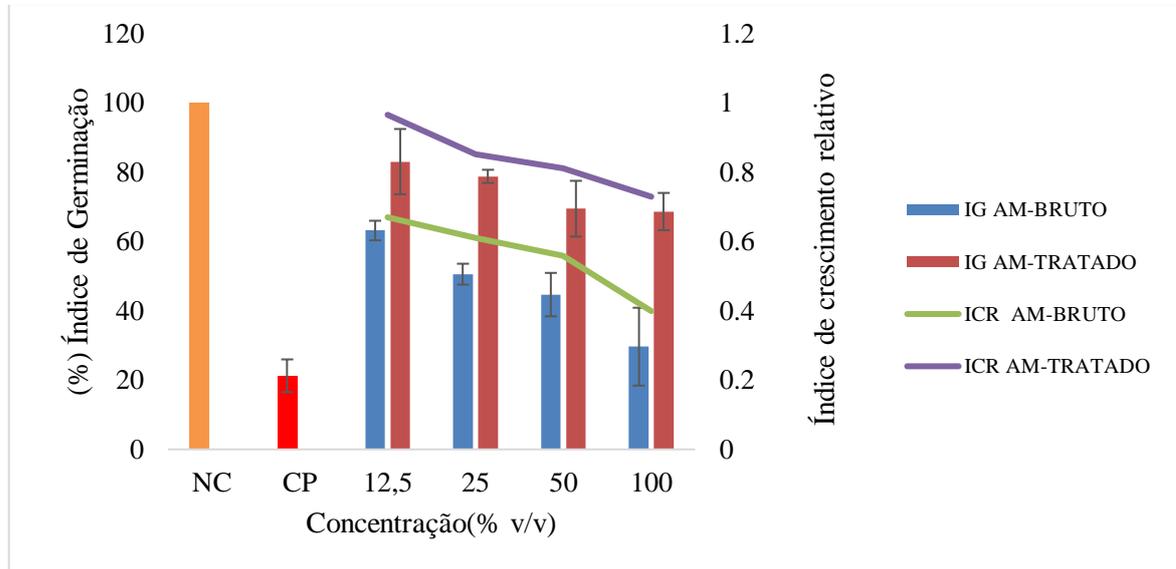
Figura 38. Índice de germinação de sementes de alface expostas por 5 dias ao corante Fucsina Básica antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo (água destilada); CP: controle positivo (NaCl), FB: fucsina básica; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo.



Fonte: Autor, 2021

Os resultados dos ensaios com as amostras contendo azul de metileno antes e após tratamento estão apresentados na Figura 39. O índice de germinação foi de $29,12 \pm 9,01$ após a exposição com 100 mg/L do corante sem tratamento, enquanto que após adsorção foi $69,55 \pm 5,37$, esta foi a maior diferença apresentada entre o antes e pós tratamento, em comparação aos outros corantes, que pode ser justificado pelo fato da alumina ter apresentado maior desempenho na remoção do azul de metileno como mostras os resultados dos testes de adsorção.

Figura 39. Índice de germinação de sementes de alface expostas por 5 dias ao corante azul de metileno antes e após o tratamento, concentração inicial: 100mg/L, CN: Controle negativo (água destilada); CP: controle positivo (NaCl), AM: azul de metileno; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo.; CP: controle positivo NaCl.



Fonte: Autor, 2021

A avaliação da fitotoxicidade de um efluente contendo azul de metileno (10 mg/L) realizada por Gaikwad et al., (2012), frente a germinação de sementes de trigo também mostrou que o corante diminuiu o crescimento da raiz, no estudo realizado por Yu et al., (2015) onde foi avaliado o efeito tóxico do azul de metileno no crescimento de mudas de arroz foi evidenciado uma inibição do crescimento das mudas, onde a concentração de 10,13 mg/L inibiu em 50 % a taxa de crescimento das raízes da planta.

7 CONCLUSÕES

O presente estudo apresentou uma metodologia eficiente para obtenção de alumina, a partir de resíduos de alumínio, a alumina foi caracterizada como sendo alumina de transição de fase gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) de acordo com a análise de DRX. O material apresentou uma alta área superficial de $304,31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. As isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio foram caracterizadas como sendo isotermas do tipo IV e histerese do tipo H3, estes resultados classificam o material como um material mesoporoso.

O material apresentou uma capacidade de adsorção máxima de $57,05 \text{ mg/g}$ para o azul de metileno, $31,82 \text{ mg/g}$ para o violeta cristal e $32,52 \text{ mg/g}$ para a fucsina básica, esses resultados indicam que o material possui potencial para sua aplicação como adsorvente de corantes têxteis.

Os estudos cinéticos com os corantes violeta cristal e fucsina básica mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, já os dados do estudo com o azul de metileno foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo-primeira ordem, as isotermas de adsorção obtidas para ambos os corantes mostraram que a adsorção é favorecida em menores temperaturas. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados dos três corantes avaliados, os valores de ΔG° e ΔH° negativos evidenciam que o processo de adsorção dos três corantes é espontâneo e exotérmico.

O método de regeneração térmica do adsorvente apresentou eficácia para reutilização do material nos dois primeiros ciclos de regeneração removendo respectivamente $80,9\%$ e $66,9\%$ em relação ao primeiro ciclo de adsorção do azul de metileno. Os estudos de toxicidade com sementes de *Lactuca Sativa* revelaram que as soluções dos corantes após o tratamento por meio de adsorção apresentaram menores efeitos tóxicos que as soluções dos corantes sem tratamento, evidenciando a eficiência da alumina em remover estes corantes.

Os ensaios de toxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina* mostraram que as amostras contendo os corantes azul de metileno e fucsina básica não apresentaram concentração letal nas concentrações testadas, já o violeta cristal apresentou LC_{50} de $26,16\%$, para o efluente contendo o corante não tratado e $35,05\%$ após o tratamento. As soluções dos corantes após o tratamento por adsorção mostram que os efeitos tóxicos foram diminuídos. Os estudos de

toxicidade complementaram os estudos de adsorção utilizando a alumina oriunda de resíduo como adsorvente, visto que a alumina produzida além ter apresentado eficiência para remoção dos corantes mostrou-se ser um material seguro pois não contribuiu para o aumento da toxicidade, ao contrário ocasionou a diminuição da mesma.

Apesar dos corantes estarem sujeitos a diversos processos bióticos e abióticos no ambiente aquático que não são reproduzidos no laboratório, os testes realizados são muito importantes para predizer possíveis efeitos tóxicos dos corantes no ambiente. Em resumo, os estudos realizados mostram a viabilidade de aplicação do material produzido neste trabalho como material adsorvente no tratamento de água contaminada com corantes.

REFERÊNCIAS

ABDELKADER, A. *et al.* Preparation and characterization of mesoporous γ -Al₂O₃ recovered from aluminum cans waste and its use in the dehydration of methanol to dimethyl ether. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 3, p. 1428-1436, 2018.doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0702-0>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10163-018-0702-0>.

ABDULKADIR, A.; AJAYI, A.; HASSAN, M. I. Evaluating the chemical composition and the molar heat capacities of a white aluminum dross. **Energy Proced**, v.75, n.6, p.2099–2105, 2015.doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.326>. Disponível em : <https://link.springer.com/article/10.1007/s10163-018-0702-0>.

ADANS, Y.F *et al.* A simple way to produce γ -alumina from aluminum cans by precipitation reactions. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 977-982, 2016.doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0310>.Disponível em : <https://www.scielo.br/j/mr/a/LLZQCw9v5q37fGcvVdKJ3mr/?format=html&lang=en>.

ALVES, A.C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina α -nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional**. 2017. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) –Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

AGUEDAL, H. *et al.* Effect of thermal regeneration of diatomite adsorbent on its efficacy for removal of dye from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 113-124, 2019. Doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-018-1647-5> Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-018-1647-5>.

AHMEDZEKI, N.S.; HUSSEIN, S. Recycling Waste Cans to Nano Gamma Alumina: Effect of the Calcination Temperature and pH. **International Journal of Current Engineering and Technology**, vol.7, n.1, 2017.Disponível em: <http://inpressco.com/category/ijcet>.

ALI, H. *et al.* Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*. **Int J Environ Sci Technol**. v.13, p.2917-2926, 2016. Doi: 10.1007/s13762-016-1117-x. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-016-1117-x>.

ALI, S. *et al.* Synthesis of γ -alumina (Al_2O_3) nanoparticles and their potential for use as an adsorbent in the removal of methylene blue dye from industrial wastewater. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 1, p. 213-218, 2019.

AMIRSALARI, A.; SHAYESTEH, S.F. Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 82, p. 507-524, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.01.044>. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0749603615001226>.

ANTUNES, M. L. P.; SANTOS, H.S.; SANTOS, P.S. Characterization of the aluminum hydroxide microcrystals formed in some alcohol–water solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 76, n. 3, p. 243-249, 2002. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00535-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00535-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058401005351>.

ARAÚJO, C.N. **Estudo da eficiência dos adsorventes Al_2O_3 e $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para remoção de BTX presente em água contaminada**. Dissertação de mestrado, Universidade federal do Rio Grande do Norte, 2016.

ASENCIOS, Y. J; SUN-KOU, M.R. Synthesis of high-surface-area γ - Al_2O_3 from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb (II), Cd (II) and Zn (II). **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 10002-10011, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.063>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 16530, Ecotoxicologia aquática Toxicidade aguda-Método de ensaio com *Artemia* sp (Crustacea, Brachiopoda). Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO- ABAL. Sustentabilidade: reciclagem. Disponível em: <https://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/classificando-a-sucata/>. Acesso em: 15 mai. 2020.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FABRICANTES DE ESQUADRIAS DE ALUMÍNIO – AFEAL. Institucional: esquadrias de alumínio. Disponível em: <http://afeal.com.br/rev/>. Acesso em: 15 mai. 2020.

ATES, M. *et al.* Evaluation of alpha and gamma aluminum oxide nanoparticle accumulation, toxicity, and depuration in *Artemia salina* larvae. **Environmental toxicology**, v. 30, n. 1, p. 109-118, 2015.

AZARKOHAN, A; SHEMIRANI, F; ALVAND, M. Fast analysis of water samples for trace amount of crystal violet dye based on solid phase extraction using nanoporous SBA-3 prior to determination by fiber optic-linear array detection spectrophotometry. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1155/2013/530843>. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/530843/>.

BANERJEE, S. *et al.* Rapid scavenging of methylene blue dye from a liquid phase by adsorption on alumina nanoparticles. **RSC advances**, v. 5, n. 19, p. 14425-14440, 2015. Doi: 10.1039 / c4ra12235f. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c4ra12235f>.

BARKA, N. *et al.* Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 52-60, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107012001307>.

BASHARAT, S. *et al.* Tartaric Acid-Modified *Holarrhena antidysenterica* and *Citrullus colocynthis* Biowaste for Efficient Eradication of Crystal Violet Dye from Water. **Journal of**

Chemistry, v. 2020, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1155/2020/8862167>. Disponível em : <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2020/8862167/>.

BELHACHEMI, M; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. **Applied water science**, v. 1, n. 3, p. 111-117, 2011. Doi: 10.1007/s13201-011-0014-1. Disponível em : <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-011-0014-1>.

BENETOLI, L.O. *et al.* Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 237, p. 55-62, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.067>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438941200845X>.

BONENFANT, D. *et al.* Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. **Science and technology of advanced materials**, v. 9, n. 1, p. 013007, 2008.

BONILLA, P.A; MENDOZA CASTILLO, D.I; REYNEL, H. (Ed.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham (Switzerland): Springer, 2017. Doi: 10.1007/978-3-319-58136-1. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-319-58136-1>.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para Análise de Sementes (RAS)**. Brasília: MAPA/Secretaria de Defesa Agropecuária, 2009. 399 p. Disponível: https://www.abrates.org.br/files/regras_analise_de_sementes.pdf.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução CONAMA n. 344 de 2004**. Dispõe sobre diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências, 2004. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2004_344.pdf.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução CONAMA n. 357 de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

BUARQUE, H.L.B. **Adsorção multicomponente de xilenos em zeólita y no equilíbrio**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

BUSCA, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. **Catalysis Today**, v. 226, p. 2-13, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586113003696>.

CAI, W. *et al.* Preparation of alumina-carbon composites with phloroglucinol-formaldehyde resin and their application in asymmetric hydrogenation. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 5, p. 1322-1326, 2020. doi: 10.1016 / j.ccllet.2019.09.029. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001841719305650>.

CAMPAGNA-FERNANDES, A.F. *et al.* Application of root growth endpoint in toxicity tests with lettuce (*Lactuca sativa*). **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 11, n. 1, p. 27-32, 2016.

CASTRONOVO, S. *et al.* Biodegradation of the artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment and sandfilters. **Water research**, v. 110, p. 342-353, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.041>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416308867>.

CAVALCANTE, J.C. *et al.* Sorption and diffusion of p-xylene and o-xylene in alumino phosphate molecular sieve $AlPO_4-11$. **Adsorption**, Holanda: v. 6, p. 53-59, 2000.

CESCHIN, S.; BELLINI, A.; SCALICI, M. Aquatic plants and ecotoxicological assessment in freshwater ecosystems: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-14, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11496-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11496-3>.

CHAVES, C.A *et al.* Benefícios da reciclagem de materiais-o caso do alumínio. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v. 3, n. 3, p. 111-134, 2018.

CHOTISUWAN, S. *et al.* Mesoporous alumina prepared from waste aluminum cans and used as catalytic support for toluene oxidation. **Materials Letters**, v. 70, p. 125-127, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.077>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X11013796>.

CURBELO, F.D. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande Norte, Natal, 2002.

DANABAS, D. *et al.* Effects of Zn and ZnO Nanoparticles on *Artemia salina* and *Daphnia magna* organisms: Toxicity, accumulation and elimination. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134869, 2020

DOTTO, G. L. *et al.* Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.30, n.1, p.13 – 21, 2013.

DUARTE, J.L.S. *et al.* Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of water process engineering**, v. 22, p. 250-257, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714417306529>.

DING, Z. *et al.* Sorption and cosorption of lead (II) and methylene blue on chemically modified biomass. **Bioresource technology**, v. 167, p. 569-573, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.043>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852414008876>.

DUTTA, T. *et al.* Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 514-529, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.049>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894719300579>.

EBADOLLAHZADEH, H.; ZABIHI, M. Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the nano-magnetic activated carbon and alumina. **Materials Chemistry and Physics**, p. 122893, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122893>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058420302728>.

EL HADDAD, M. *et al.* Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 533-540, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107013001107>.

Environmental Protection Agency – EPA/OCSP 850.4200 Ecological Effects Testing Guidelines: Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test., 1996. Disponível em: <https://nepis.epa.gov>.

FAN, H.J. *et al.* Crystal violet degradation pathways by Fenton and Fenton-like systems: optimization of conditions and intermediate separation and identification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, pág. 1032-1044, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.117>. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389409010395>.

FANG, J. *et al.* Study of the preparation of γ -Al₂O₃ nano-structured hierarchical hollow microspheres with a simple hydrothermal synthesis using methylene blue as structure directing agent and their adsorption enhancement for the dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 309-319, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589471500217X>.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in heavy metal adsorption using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, pág. 616-645, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438940800928X>.

FELLENZ, N. *et al.* Chromium (VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 138-146, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116304723>.

FERNANDES, N.C. *et al.* Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemicobiological interactions**, v. 291, p. 47-54, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.06.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009279718302035>.

FREUNDLICH, H.M.F. *et al.* Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GAIKWAD, S.S; BORHADE, A.V.; GAIKWAD, V.B. A green chemistry approach for synthesis of CaTiO₃ photocatalyst: Its effects on degradation of methylene blue, phytotoxicity and microbial study. **Der Pharma Chemica**, v. 4, n. 1, p. 184-193, 2012.

GAUTAM, S. *et al.* Nanocompósitos magnéticos de óxido de grafeno / quitina para adsorção eficiente de azul de metileno e violeta de cristal de soluções aquosas. **Journal of Chemical & Engineering**, (2020).

GILES, C.H. *et al.* Estudos em adsorção: Parte XI. Um sistema de classificação de isotermas de adsorção de solução, e seu uso no diagnóstico de mecanismos de adsorção e na medição de áreas superficiais específicas de sólidos. **J. chem. Soc** , v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GUAN, Y. *et al.* Preparation of mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite and its adsorption performance for hazardous aniline dye-basic fuchsin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 265, p. 266-274, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116301196>.

HADDAD, M. Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 5, p. 664-674, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.08.007>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.jtusci.2015.08.007>

HAN, L.V. *et al.* A thermodynamic and kinetic study of catalyzed hydrolysis of aluminum nitride in secondary aluminum dross. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 9735-9745, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.051>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420314502>.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34(5), 451–465, 1999. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>.

HUANG, B; BARTHOLOMEW, C.H.; WOODFIELD, B.F. Easy Controlled Structure Synthesis of Mesoporous γ -alumina: Effects of Alcohols on Precursor Formation and Calcination. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol. 177, p. 37-46, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.04.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181113002096>.

IBRAHIM, A.G. *et al.* Synthesis of a hydrogel by grafting of acrylamide-co-sodium methacrylate onto chitosan for effective adsorption of Fuchsin basic dye. **International journal of biological macromolecules**, v. 159, p. 422-432, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813020331846>.

JAFARI, N.H.; STARK, T.D.; ROPER, R. Classification and reactivity of secondary aluminum production waste. **J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste**, v. 18, n. 4, p. 04014018, 2014.

JIN, Y. *et al.* Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin. **International journal of biological macromolecules**, v. 123, p. 50-58, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.213>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813018337139>.

KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances in colloid and interface science**, v. 110, n. 1-2, p. 19-48, 2004. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868604000259>.

KIANI, S. *et al.* Newly prepared Nano gamma alumina and its application in enhanced oil recovery: an approach to low-salinity waterflooding. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3791-3797, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b03008>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b03008>.

KHAN, H. *et al.* Adsorptive removal of acrylic acid from the aqueous environment using raw and chemically modified alumina: Batch adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103927, 2020.

KRISHNA, R. *et al.* Facile synthesis of Co/RGO nanocomposite for methylene blue dye removal. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 8, p. 2814-2821, 2016. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103927>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372030275X>.

LAGERGREN, S.K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918. Doi: 10.1021/ja02242a004.

LEME, D. M. *et al.* Eco- and genotoxicological assessments of two reactive textile dyes. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 78, n. 5, p. 287-300, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1080/15287394.2014.971208>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287394.2014.971208>.

LI, Y. *et al.* Gradient Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet onto Compound Microporous Silica from Aqueous Medium. **ACS omega**, v. 5, n. 43, p. 28382-28392, 2020.

LIU, C.; OMER, A. M.; OUYANG, X. Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies. **International journal of biological macromolecules**, v. 106, p. 823-833, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.084>. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181301731560X>.

LÓPEZ-JUÁREZ, R. *et al.* Synthesis of α -Al₂O₃ from aluminum cans by wet-chemical methods. **Results in Physics**, v. 11, p. 1075-1079, 2018. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.037>. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718320874>.

LUCHEVA, B.; PETKOV, R. Tz. Tzonev, Method for aluminum dross utilization. **Proc. 3rd BMC, Ohrid, R. Macedonia**, p. 259-264, 2003.

MAHINROOSTA, M.; ALLAHVERDI, A. Production of nanostructured γ -alumina from aluminum foundry tailing for catalytic applications. **International Nano Letters**, v. 8, n. 4, p.

255-261, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0247-1>. Disponível em : <https://link.springer.com/article/10.1007/s40089-018-0247-1>.

MANDAL, A.; SINGH, N. Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of *Eucalyptus tereticornis* L. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 3, p. 192-203, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1108817>. Disponível em : <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601234.2015.1108817>.

MARTINS, M. A. G. Regeneração de óleos isolantes usados. Solução ou problema? **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 19, n. 3-4, p. 88-94, 2007.

MATARANGOLO, M. *et al.* Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor. **Science of the total environment**, v. 644, p. 430-438, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.388>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969718324641>.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. Ed. McGraw Hill, 5^a ed., 1993.

MEILI, L. *et al.* Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in biophysics and molecular biology**, v. 141, p. 60-71, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011>. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079610718301226>.

MILONJIC, S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbain Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007. Doi: 10.2298 / JSC0712363M. Disponível em: <https://vinar.vin.bg.ac.rs/handle/123456789/3345>.

MITTAL, A. *et al.* Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of colloid and interface science**, v. 343, n. 2, p. 463-473, 2010. Doi:

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.060>.

Disponível:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979709015240>.

MOHAMMAD, N.K.; GHAEMI, A.; TAHVILDARI, K. Hydroxide modified activated alumina as an adsorbent for CO₂ adsorption: experimental and modeling. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 88, p. 24-37, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.029>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1750583618309526>.

MOHAMMAD, S.N. **Avaliação da proteção à toxicidade do cloreto de chumbo por isoterápico em modelo de *Artemia salina***. 2020. Dissertação (Mestrado Patologia Ambiental e Experimental) - Universidade Paulista, São Paulo, 2020.

MOORTHY, A.K. *et al.* Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, p. 103552, 2021. doi: 10.1016 / j.etap.2020.103552, disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1382668920302295>.

MONTALVO, J. P. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos)- Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MOVASAGHI, Z., YAN, B., NIU, C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v.127, 237–250, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.051>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669018309245>.

NAKAJIMA, K. *et al.* Material flow analysis of aluminum dross and environmental assessment for its recycling process. **Materials Trans.** v.48, 2219–2224, 2007. Doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007070>. Disponível em:

https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/advpub/0/advpub_MRA2007070/_article/-char/ja/.

NASCIMENTO, R.F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em:<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 21 jun.2021.

NIERO, D.F. **síntese e caracterização de nano alumina por rota inorgânica**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

OGUGBUE, C.J. *et al.* Bioremoval of chemically different synthetic dyes by *Aeromonas hydrophila* in simulated wastewater containing dyeing auxiliaries. **Annals of microbiology**, v. 62, n. 3, p. 1141-1153, 2012. Doi: 10.1007/s13213-011-0354-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13213-011-0354-y>.

OLUFAYO, M. O.; YUSUF, H. O. Toxicity of methylene blue On Nile tilapia (*Oreochromis Niloticus*) juveniles. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)**, v. 10, n. 4, p. 9-16, 2016.

PALANSOORIYA, K.N. *et al.* Fe (III) loaded chitosan-biochar composite fibers for the removal of phosphate from water. **Journal of hazardous materials**, v. 415, p. 125464, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125464>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389421004271>.

PETRONI, S. L. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

PINHEIRO, D.R. **Adsorção de Cu^{2+} em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

PU, H. *et al.* Preparation of a carboxymethyl β -cyclodextrin polymer and its rapid adsorption performance for basic fuchsin. **RSC Advances**, v. 10, n. 35, p. 20905-20914, 2020. Doi: 10.1039/C9RA10797E. Disponível em : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ra/c9ra10797e>.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal Phys. Chem.**, v. 63, p. 1024, 1959.

ROCHA, O.R. *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16514–16525, 2006. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp061779n>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp061779n>.

SANTANA, N.A *et al.* Interaction between arbuscular mycorrhizal fungi and vermicompost on copper phytoremediation in a sandy soil. **Applied Soil Ecology**, v. 96, p. 172-182, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2015.08.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0929139315300548>.

SANTOS, L. T. S. O.; JESUS, T. B. Caracterização de metais pesados das águas superficiais da bacia do Rio Subaé (Bahia). **Geochimica Brasiliensis**, v. 28 n. 2, 2014. Doi: <http://dx.doi.org/10.21715/gb.v28i2.396>. Disponível em: <http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/geobras/article/view/10070>.

SANTOS, L. C. *et al.* Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07364-4>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-019-07364-4>.

SARKER, M. S. R *et al.* Extraction and characterization of alumina nanopowders from aluminum dross by acid dissolution process. **Int. J. Miner. Metall. Mater.** v. 22, p. 429–436, 2015. Doi: [10.1007/s12613-015-1090-2](https://doi.org/10.1007/s12613-015-1090-2). Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12613-015-1090-2.pdf>.

SHAKOOR, S.; NASAR, A. Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 5, p. 152-159, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352801X16300674>.

SATAPATHY, M.K; DAS, P. Optimization of crystal violet dye removal using novel soil-silver nanocomposite as nanoadsorbent using response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 708-714, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343713002273>.

SHABBIR, S.; FAHEEM, M.; WU, Y. Decolorization of high concentration crystal violet by periphyton bioreactors and potential of effluent reuse for agricultural purposes. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 425-436, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.085>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617320759>.

SHEN, B. *et al.* Toxicity induced by basic violet 14, direct red 28 and acid red 26 in zebrafish larvae. **Journal of Applied Toxicology**, v. 35, n. 12, p. 1473-1480, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1002/jat.3134>. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jat.3134>.

SHU, Z. *et al.* Template-free preparation of mesoporous silica and alumina from natural kaolinite and their application in methylene blue adsorption. **Applied clay science**, v. 102, p. 33-40, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131714004013>.

SILLANPÄÄ, M. *et al.* Removal of natural organic matter in the treatment of drinking water by coagulation: a comprehensive review. **Chemosphere**, v. 190, p. 54-71, 2018.

SILVA, T. S. *et al.* Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19927-19937, 2017. Doi: 10.1007/s11356-017-9645-6. Disponível em : <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-9645-6>.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E.G.; RODRIGUES, M.G.F. Influência da Calcinação nas Transformações de fase Gibsita-Boemita-Gama/Alumina. *In*: **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. 2016. p. 69-79.

SINGH, K.P. *et al.* Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1462-1473, 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.032>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389410016122>.

SOARES, C.S. **Desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton Heterogêneo para degradação de azo corantes**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2018.

SOUZA, I.A. *et al.* Abordagens e discussão de métodos empregando carvão e alumina ativada para remoção de fluoreto em águas e efluentes. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 8, n. 3, 2020.

SOUZA, F.J. *et al.* ZEÓLITA 4A PARA PURIFICAÇÃO DO GÁS DE ATERRO SANITÁRIO. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 100-104, 2018. Doi: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170133>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/YfVHq8C6DzMpy8TvcpvfBft/?lang=pt&format=html>.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>.

TOCIU, C. *et al.* Possibilities for efficient use of valuable materials from aluminium slag to remove specific pollutants in wastewater. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, v. 18, n. 3, p. 842-852, 2017.

TSAKIRIDIS, P.E.; OUSTADAKIS, P.; AGATZINI, S. Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment. **J. Environ. Chem. Eng**, v.1, p. 23–32, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343713000079>.

VASQUES, A.R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e coluna de leito fixo**. 2008. Dissertação (Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

WANG, Y.; WEI, Q.; HUANG, Y. Preparation and adsorption properties of the biomimetic gamma-alumina. **Materials Letters**, v. 157, p. 67-69, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.119>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15300215>.

WEBER, W.J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Saint. Eng. Div. ASCE**, v. 89, p. 31, 1963.

WEBBER, P.A.; ORR, C. **Analytical Methods in fine Particle Tecchnology**. Micrometrics Instruments Corporation, Norcross, p. 24,1997.

YAHYAEI, B.; AZIZIAN, S. Adsorção rápida de poluentes corantes binários na alumina mesoporosa nanoestruturada. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, p. 88-95, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.08.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016773221400381X>.

YAN, S. *et al.* Synthesis of low-cost porous ceramic microspheres from waste gangue for dye adsorption. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 7, n. 1, p. 30-40, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40145-017-0253-1>. Disponível em : <https://link.springer.com/article/10.1007/s40145-017-0253-1>.

YANG, W. *et al.* Influence of synthesis variables of a sol-gel process on the properties of mesoporous alumina and their fluoride adsorption. **Materials Chemistry and Physics**. Vol. 242, p. 122499, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122499>. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058419313112>.

YANG, Y. *et al.* Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 11(4), 1093–1100, 2013. Doi: 10.1007/s13762-013-0306-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13762-013-0306-0>.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979705001037>.

YING, F. *et al.* Resource preparation of poly-Al–Zn–Fe (PAZF) coagulant from galvanized aluminum slag: characteristics, simultaneous removal efficiency and mechanism of nitrogen and organic matters. **Chemical engineering journal**, v. 203, p. 301-308, 2012. Doi:

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.045>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894712009369>.

YOUNG, B.J. *et al.* Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182-186, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651311003125>.

YU, X.Z.; FENG, Y.X.; YUE, D.M. Phytotoxicity of methylene blue to rice seedlings. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 1, n. 3, p. 199-204, 2015.

XIAO, R. *et al.* An in-situ thermally regenerated air purifier for indoor formaldehyde removal. **Indoor air**, v. 28, n. 2, p. 266-275, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1111/ina.12441>.
Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ina.12441>

ZAKARIA, M.Z.H. *et al.* Evaluation of aluminium dross as adsorbent for removal of carcinogenic congo red dye in wastewater. *In*: IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012003.

ZAWRAH, M. F. *et al.* Synthesis, characterization and sinterability of pure and Ni-doped nano layered double hydroxides from aluminum dross. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17598-17610, 2019.

ZHANG, H. *et al.* Decolorization of Crystal Violet by ultrasound/heterogeneous Fenton process. **Water science and technology**, v. 68, n. 11, p. 2515-2520, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.325>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219314506>.

ZOLGHARNEIN, J.; BAGTASH, M.; SHARIATMANESH, T. Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*

Spectroscopy, v. 137, p. 1016-1028, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.115>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142514013067>.