



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO MARAJÓ – BREVES
FACULDADE DE CIÊNCIAS NATURAIS

HELIANNA MARIA BRITO DO NASCIMENTO CARVALHO

DOLOMITA NATURAL PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

BREVES – PA
2019

HELIANNA MARIA BRITO DO NASCIMENTO CARVALHO

DOLOMITA NATURAL PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Ciências Naturais.

Orientador: Dr. Leandro Marques Correia.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B862d Brito do Nascimento Carvalho, Helianna Maria
Dolomita natural para adsorção de azul de metileno / Helianna
Maria Brito do Nascimento Carvalho. — 2019.
46 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Leandro Marques Correia
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de
Ciências Naturais, Campus Universitário de Breves, Universidade
Federal do Pará, Breves, 2019.

1. Dolomita natural. 2. Batelada. 3. Azul de metileno. I.
Titulo.

CDD 541.335

HELIANNA MARIA BRITO DO NASCIMENTO CARVALHO

DOLOMITA NATURAL PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Ciências Naturais, aprovado com o conceito EXCELENTE.

Data de aprovação: 02 de dezembro de 2019.

Banca Examinadora:

Leandro Marques Correia

Professor Dr. Leandro Marques Correia (Orientador)
FACIN-CUMB, UFPA.

Leandro Oliveira do Nascimento

Professor Dr. Leandro Oliveira do Nascimento (Avaliador)
FACIN-CUMB, UFPA.

Flávio Alípio Rodrigues Solano

Professor MSc. Flavio Alípio Rodrigues Solano (Avaliador)
IFPA, CAMPUS BREVES.

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha filha, ao meu marido e aos demais familiares pelo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por ter me dado sabedoria e capacidade de chegar até aqui.

A minha mãe Heliana Brito do Nascimento, que apesar das dificuldades me criou e me educou com muito amor e carinho.

Ao meu pai Sidney Marcelo Braz Carvalho.

A minha avó Antônia Alda Brito do Nascimento e meu avô Sebastião Contente do Nascimento (*In memorian*) que me criaram como filha.

Ao meu padrasto Walter Silva que todos os dias me trazia e buscava na faculdade.

Ao meu tio Messias Brito do Nascimento que sempre me cedeu o espaço do seu escritório para que eu pudesse fazer e imprimir meus trabalhos acadêmicos.

À minha tia Wania Glayce Brito do Nascimento pelo apoio moral e incentivo nos momentos difíceis que pensei em desistir.

Ao meu marido George Erik Azevedo Braga por sempre me apoiar nos meus projetos e estar sempre na torcida pelo meu sucesso nessa caminhada.

A todos os amigos que no decorrer do curso pude ter o prazer de conhecer, Nilcilene Costa, Gisele Carvalho, Gleiciane Maciel, Lucinéia Reis e um agradecimento especial ao meu amigo Ronald Garcia.

Ao professor orientador Leandro Marques Correia, pela dedicação e paciência nas correções, por ter sido mais que um orientador, por ter sido também um amigo.

A todos os professores que tive ao longo da vida, por seus ensinamentos muito além do currículo e que também serviram de inspiração para que eu escolhesse cursar uma licenciatura.

E por fim, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente ajudaram na conclusão desse curso.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

As indústrias têxteis liberam grande quantidade de volume de água não tratada em seus processos, causando danos ao meio ambiente, tendo em vista a contaminação dos sistemas aquáticos com corantes e produtos químicos. O presente trabalho teve como objetivo estudar a utilização da dolomita natural para adsorção de azul de metileno, um composto aromático heterocíclico, inodoro, com fórmula molecular igual a $C_{16}H_{18}ClN_3S$, massa molar 319,85g/mol, sólido, verde escuro, solúvel em água e em etanol, utilizado como corante no tingimento de tecidos. A otimização da adsorção de azul de metileno utilizando dolomita natural foi realizada pela utilização de um planejamento fatorial 2^3 e 3 repetições no ponto central utilizando processo batelada, que consiste em 10 mL da solução aquosa do azul de metileno, temperatura (30°C) e agitação de 100 rpm. As variáveis de entrada correspondem à concentração dos corantes (5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L), massa de adsorvente (50 mg, 150 mg e 150 mg) e tempo de contato da solução do corante de azul de metileno com a dolomita natural (2 min, 4 min e 6 min). Os resultados obtidos para a caracterização do material foram: (i) DRX, dolomita natural foram identificados os picos de difração característicos de dolomita $CaMg(CO_3)_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ e SiO_2 , (ii) TG-DTG, a decomposição térmica da dolomita ocorre em dois eventos, sendo atribuído a formação MgO e CaO . Após a otimização, foi verificado que a capacidade de adsorção mais elevada foi de 1103 mg de azul de metileno em 1 g dolomita natural nas seguintes condições de adsorção: 15 mg/L de azul de metileno, 50 mg do adsorvente, tempo (6 min), pH 6, temperatura de 30 °C e agitação de 100 rpm. Dessa forma, a dolomita natural mostrou-se promissora como material adsorvente para descontaminação dos ambientes aquáticos poluídos com o corante azul de metileno.

Palavras-chave: Dolomita natural, batelada, azul de metileno.

ABSTRACT

The textile industries release large amounts of water in their processes, causing damage to the environment, due to contamination of aquatic systems with dyes and chemicals. The present work aimed to use natural dolomite for methylene blue adsorption, being an odorless heterocyclic aromatic compound with molecular formula equal to $C_{16}H_{18}ClN_3S$, molar mass 319.85g/mol, solid, dark green, soluble in water and ethanol, thus producing a blue colored solution. The optimization of methylene blue adsorption using natural dolomite was performed using a factorial design 2^3 and 3 repetitions at the central point using a batch process consisting of 10 mL of aqueous methylene blue solution, temperature (30 °C) and stirring. 100 rpm. Input variables correspond to dye concentration (5 mg/L, 10 mg/L and 15 mg/L), adsorbent mass (50 mg, 150 mg and 150 mg) and contact time of the dye blue solution methylene with natural dolomite (2 min, 4 min and 6 min). The results obtained for the characterization of the material were: (i) XRD, natural dolomite, the characteristic diffraction peaks of dolomite $CaMg(CO_3)_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ and SiO_2 were identified, (ii) TG-DTG, the thermal decomposition of dolomite occurs in two events, being attributed to the formation of MgO and CaO. After optimization, the highest adsorption capacity was found to be 1103 mg methylene blue in 1 g natural dolomite under the following adsorption conditions: 15 mg/L methylene blue, 50 mg adsorbent, time (6 min), pH 6, temperature 30 °C and stirring 100 rpm. Thus, natural dolomite has shown promise as an adsorbent material for decontamination of aquatic environments polluted with methylene blue dye.

Keywords: Natural dolomite, batch, methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura do azul de metileno.....	16
Figura 2 -	Estrutura da dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: carbono (C) - cinza, magnésio (Mg^{2+}) - azul, cálcio (Ca^{2+}) - verde, oxigênio (O^{2-}) – vermelho.....	17
Figura 3 -	Azul de metileno.....	22
Figura 4 -	Dolomita natural em pó.....	23
Figura 5 -	Soluções de azul de metileno da curva de calibração.....	23
Figura 6 -	Espectrofotômetro UV-Visível, modelo 22ED da Marca Bel Engenharia.	24
Figura 7 -	Curva de calibração do azul de metileno.....	24
Figura 8 -	Fluxograma do processo batelada para adsorção de AM.....	28
Figura 9 -	Difratogramas de raios-X da dolomita natural.....	29
Figura 10 -	FRX da dolomita natural.....	30
Figura 11 -	TG- DTG da dolomita natural.....	31
Figura 12 -	Correlação entre os valores predito pelo modelo e valores experimentais.	33
Figura 13 -	Diagrama de Pareto para o modelo da adsorção do azul de metileno em dolomita natural.....	34
Figura 14 -	Superfície de resposta para o modelo da adsorção do azul de metileno em dolomita natural, (a) q Vs Massa Vs Concentração, (b) (a) q Vs Tempo Vs Concentração e (c) (a) q Vs Tempo Vs Massa.....	35
Figura 15 -	(A) solução de 15 mg/L de azul de metileno, (b) dolomita natural, (c) Solução depois do processo de adsorção, e (D) dolomita natural com o corante adsorvido.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial para adsorção do azul de metileno utilizando a dolomita natural.....	27
Tabela 2 - Matriz experimental para o planejamento fatorial 2^3 + ponto central em triplicata para adsorção do azul de metileno em dolomita natural.....	32
Tabela 3 - ANOVA para o modelo empírico da adsorção do azul de metileno em dolomita natural.....	32
Tabela 4 - Materiais adsorventes encontrados na literatura.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS OU SÍMBOLOS

AHGS: Paligorsquita de Anhui.

AM: Azul de metileno.

BET: Brunauer – Emmett – Teller.

C: Carbono.

CaCO₃: Carbonato de cálcio.

CaMg(CO₃)₂: Dolomita ou carbonato duplo de cálcio e magnésio.

CaO: Óxido de cálcio.

Cd: Cádmiio.

CO₂: Dióxido de carbono.

Cu: Cobre.

Cr: Cromo.

CV: Cristal violeta.

C₁₆H₁₈ClN₃S: Azul de metileno.

°C: Graus Celsius.

DO: Dolomita.

DRX: Difração de raios-X.

F: Flúor.

FRX: Fluorescência de raios-X.

GSHN: Paligorsquita de Gansu. g: Grama.

HSM: Hidratos de silicato e magnésio.

g/mol: Gramas por mol.

IVTF: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

JSHS: Paligorsquita de Jiangu.

K: Kelvin.

MET: Microscopia eletrônica de transmissão.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

Mg: Magnésio.

MgCO₃: Carbonato de magnésio.

MgO: Óxido de magnésio.

mg/L: Miligramas por litros.

mg: Miligramas.

nm: Nanômetros.

N₂: Nitrogênio.

O²⁻: Ânion oxigênio.

Pb: Chumbo.

pH: Potencial hidrogeniônico.

pHZPC: Ponto zero de carga.

RC: Resíduos de chá.

rpm: Rotações por minutos.

R₂: Coeficiente de correlação.

SiO₂: Dióxido de silício.

TG-DTG- Análise termogravimétrica.

V: Vanádio.

VC: Vermelho Congo.

%: Porcentagem.

%p/p: Porcentagem peso por peso.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Corantes têxteis	14
1.2	Corante azul de metileno	16
1.3	Material dolomítico (Dolomita)	17
1.4	Materiais adsorventes para adsorção do azul de metileno	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Reagentes, vidrarias e equipamento	22
3.2	Adsorbato	22
3.3	Adsorvente	23
3.4	Curva de calibração do azul de metileno	23
3.5	Caracterização do material	25
3.5.1	Difração de raios-X (DRX).....	25
3.5.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	25
3.5.3	Análise Termogravimétrica (TG-DTG).....	26
3.5.4	Parâmetros texturais.....	26
3.6	Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção	27
3.7	Cálculo da capacidade de adsorção do adsorvente	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Caracterização do material	29
4.1.1	Difração de raios-X (DRX).....	29
4.1.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	29
4.1.3	Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	30
4.1.4	Parâmetros texturais.....	31
4.2	Planejamento fatorial – dolomita natural	31
4.3	Comprovação dos testes de adsorção de azul de metileno em dolomita natural	36
4.4	Comparação da capacidade de adsorção do azul de metileno com os materiais adsorventes encontrados na literatura	37
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha um papel fundamental na economia de muitos países em desenvolvimento. Contudo, causa severa poluição da água devido às descargas diretas de águas residuais às águas superficiais (NOREEN *et al.*, 2017).

Segundo Horvat *et al.* (2012), os corantes sintéticos se enquadram na categoria de poluentes emergentes, cuja definição, é qualquer substância química que não foi incluída em programas de monitoramento, nem em legislação pertinente a qualidade ambiental, porém frequentemente vêm sendo inseridas no ambiente devido às atividades antrópicas.

De acordo com Lalnunhlimi & Krishnaswamy (2016) a presença de corantes nas águas, provoca reflexão solar na superfície de rios e lagos, modificando a capacidade de fotossíntese, resultando em danos na qualidade dessas águas, reduzindo a solubilidade de oxigênio, e conseqüentemente intoxicando a fauna e flora aquática.

Para os pesquisadores Brillas & Martínez-Huittle (2015) e Mehrjouei *et al.* (2015) o tratamento convencional de águas residuais não é capaz de destruir totalmente os corantes sintéticos presentes nos efluentes têxteis, diante disso, surge a necessidade de novas tecnologias ecologicamente corretas, capaz de mineralizar completamente esses compostos.

Conforme Crini (2005), o descarte de resíduos de corante em água, dentre eles o azul de metileno (AM), é um problema ambiental, visto que esse corante apresenta uma resistência ao tratamento químico e biológico, sendo capaz, na sua decomposição química, produzir substâncias mais tóxicas que o corante em si.

Um dos métodos de remoção de corantes têxteis, chama-se adsorção, que é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuais, sendo empregada nas indústrias, a fim de reduzir a quantidade de efluentes a níveis menos agressivos ao meio ambiente.

De acordo com Souza (1999), adsorção é um processo onde as moléculas que se encontram em um fluido, ou seja, líquido ou gás que podem espontaneamente se acumular sobre uma superfície sólida. Este fenômeno acontece, por ação de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e conseqüentemente, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

Segundo Curbelo (2002), para ocorrer o processo de adsorção tem que existir a presença da interação das espécies: adsorvato e o adsorvente. Em outras palavras, os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície.

1.1 Corantes têxteis

De acordo com Guaratini & Zanoni (2000), os principais grupos de corantes considerando o modo de fixação à fibra, são os seguintes:

Os corantes reativos são corantes contendo um grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

Os corantes diretos deste grupo caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

Os corantes azoicos são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

Os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não- protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

Os corantes à cuba apresentam grande classe dos corantes baseados em índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.

Os corantes de enxofre pertencentes a classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

Os corantes dispersivos são corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

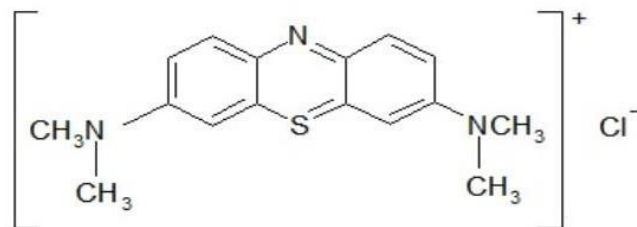
Os corantes pré-metalizados são úteis principalmente para tintura de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo:corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito. As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido reduzida na indústria ou na lavanderia pela oxidação

da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra- violeta.

1.2 Corante azul de metileno

O corante AM conforme observado na Figura 1, apresenta as seguintes características: orgânico, básico, aromático heterocíclico, cuja fórmula molecular é $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Figura 1 - Estrutura do azul de metileno.



Fonte: ALLAM *et al.*, (2018).

As aplicações do AM são: tingimento de lã ou algodão, coloração de papel, coloração temporária para cabelo e revestimento para papel, isso ocorre devido a sua alta capacidade de adsorção em sólidos, o AM frequentemente é utilizado como um composto modelo para avaliar a capacidade de adsorventes para remover contaminantes de soluções aquosas (WU *et al.*, 2009).

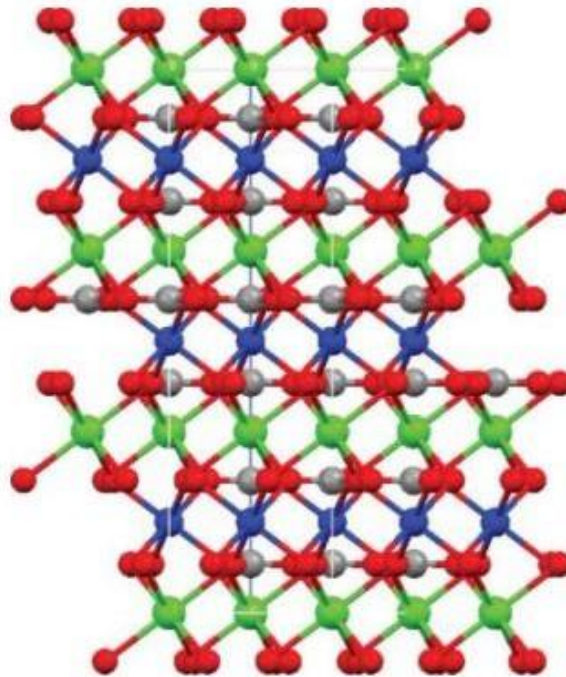
O AM apresenta uma toxicidade baixa, porém pode prejudicar a saúde dos seres humanos e animais causando queimadura nos olhos, náuseas, vômitos, diarreia se ingeridos, dispneia, taquicardia, cianose e convulsão se inalado (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005).

1.3 Material dolomítico (Dolomita)

A dolomita (DO) natural é um material adsorvente a base de carbono de cálcio e magnésio, e sua organização detém de muitos poros, os quais favorecem a capacidade de adsorção em corantes têxteis, especificamente, o AM.

A origem do nome dolomita se deve a honra de um químico francês Dolomieu (1750-1801). A fórmula química da dolomita é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, formada pelos carbonatos de cálcio e magnésio (DANA, 1976), logo após calcinação resultam em seus óxidos (CaO e MgO) conforme visualizado na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura da dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: carbono (C) - cinza, magnésio (Mg^{2+}) - azul, cálcio (Ca^{2+}) - verde, oxigênio (O^{2-}) - vermelho.



Fonte: WILSON *et al.*, (2008).

A DO é um mineral pertencente à classe dos carbonatos, os quais se dividem entre grupos: calcita, aragonita, malaquita e azurita. A DO está incluída no grupo da calcita, juntamente com a magnesita, siderita, rodocrosita e smithsonita (DANA, 1976).

A DO é um carbonato duplo de cálcio e magnésio, que se decompõe durante o aquecimento, para dar origem aos óxidos de cálcio e magnésio. A primeira etapa de decomposição da DO (350-545°C) ocorre a formação de calcita e óxido de magnésio, a segunda etapa (a 825°C) é a decomposição da calcita em óxido de cálcio (CORREIA, 2012).

A reação geral de decomposição da dolomita está mostrada na Equação 1:



Considerada um tipo de calcário, embora a DO não seja um tipo de argila, pois as argilas pertencem à família dos minerais filossilicáticos hidratados. A dolomita tem sido utilizada em larga escala nas indústrias farmacêuticas, principalmente, com o uso do cálcio e magnésio como suplemento alimentar. Na indústria de cimento serve de material para fabricação do mesmo. No controle de poluição ambiental ocasionado por metais tóxicos como o cromo (Cr), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) como adsorventes (ILGEN, 2011).

Uma característica muito importante dos adsorventes é a sua capacidade de adsorção, que está relacionada com a área de superfície, quanto mais poroso for o material, maior será a sua capacidade de adsorção na superfície do material ou internamente no material.

1.4 Materiais adsorventes para adsorção do azul de metileno

Lixia *et al.*, 2013 estudaram o material (bentonita modificada) para adsorção de AM, e de acordo com os resultados apresentados, foi verificado que os dados experimentais de adsorção mostram que a adsorção foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio foram melhor representados pelo método de Freundlich (modelo isotérmico).

Albadarin *et al.*, 2014 publicaram uma pesquisa sobre adsorção de AM e cobre em resíduos de chá (RC) e DO, os quais foram estudos focados no desenvolvimento de adsorventes naturais de baixo custo para adsorção. Foram testados sistemas multi-adsorventes contendo RC e DO pelos testes na remoção de Cu e AM de soluções aquosas. Os efeitos tempo de contato, pH da solução e isotermas de adsorção no comportamento da adsorção foram investigados. As isotermas de Langmuir e Freundlich descreveram adequadamente a adsorção de íons de Cu e AM por ambos os materiais em diferentes sistemas. As maiores capacidades de adsorção para Cu e para AM foram calculadas como 237,7 mg/g em pH 4,5 e 150,4 mg/g em pH 7 para DO e RC: DO, respectivamente. Os RC e DO foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica e análise de raios-X dispersivos de energia. A remoção de Cu e AM pôr DO foi principalmente através da complexação da superfície, enquanto a adsorção física foi responsável pela maior parte do Cu e AM adsorção em resíduos de chá.

Zhang *et al.*, 2015 publicaram um estudo da argila natural (paligorskita) para adsorção de AM. A argila foi tratada por diferentes métodos como tratamento ácido, tratamento térmico e modificação de superfície, os quais foram utilizados para melhorar as propriedades de adsorção da argila natural. No entanto, o estudo comparativo sobre o efeito da fonte da argila nas propriedades de adsorção permanece um espaço a ser preenchido, sendo que estudaram a estrutura e composição química das três amostras de paligorskita de Jiangsu, Anhui e Províncias de Gansu da China usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IVTF), difração de raios X (DRX), Brunauer – Emmett – Teller (BET) e espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Posteriormente, as propriedades de adsorção da argila para o AM foram avaliadas e comparadas. A paligorskita de Jiangsu (JSHS) é pobre em magnésio (Mg) e tem uma estrutura trioctaédrica. A paligorskita de Anhui (AHGS) é rica em Mg e tem uma estrutura intermediária de dioctaedro e trioctaedro. O palygorskite de Gansu (GSHN) também possui uma estrutura intermediária de dioctaedro e trioctaedro, mas está associada a moscovita, clinocloro, DO e feldspato. A capacidade máxima de adsorção dos palygorskites de JSHS, GSHN, AHGS para AM a 303 K é 158,03 mg/g, 98,34 mg/g e 77,92 mg/g, respectivamente. Verificou-se que um menor teor de Mg e a estrutura dioctahédica da paligorskita são favoráveis à sua adsorção por AM. Um valor mais negativo da energia livre de Gibbs (ΔG°) para o JSHS ilustra ainda mais que o JSHS tem maior eficiência na remoção das moléculas AM do que as outras.

Bentahar *et al.*, 2017 comprovaram através de testes de adsorção com os corantes AM, violeta de cristal (CV) e vermelho do Congo (VC) ficaram adsorvidos na argila natural. Todos os parâmetros que influenciam a adsorção dos três corantes foram estudados, como o efeito da percentagem, tempo de contato (20–120 min) e concentração inicial do corante (100 - 600 mg/L), temperatura (22–50 °C) e pH da solução de corante (2-12). Os resultados obtidos mostraram que a adsorção de AM, CV e CR é altamente dependente da concentração inicial do corante, da temperatura e do pH da solução. O estudo cinético foi realizado aplicando dois modelos cinéticos, a modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. De acordo com os resultados obtidos, o modelo de pseudo-segunda ordem é melhor descrita para a adsorção de corantes na argila natural. As isotermas de adsorção foram estudadas como Langmuir, Freundlich. Os resultados obtidos indicam que a adsorção seguiu o modelo de Langmuir com coeficientes de correlação que estão muito próximas de 1. As capacidades máximas de adsorção para três corantes são 202,13 mg/g para AM (AM + CV), 289,59 mg/g para AM (AM + CR), 281,31 mg/g para AM (AM + CV + CR), 179,28

mg/g para CV (CV + AM), 289 mg/g para CV (CV + CR), 280,61 mg/g para CV (CV + AM + CR), 253,53 mg/g para CR (CR + AM), 240,06 mg/g para RC (RC + CV) e 264,54 mg/g para RC (RC + AM + CV). O estudo termodinâmico mostrou que a adsorção de corantes no sistema binário e ternário é espontânea, física e endotérmica.

Shu *et al.*, 2019 investigaram a utilização das microesferas dolomíticas porosas, às quais podem ser facilmente preparados por secagem por pulverização e subsequente calcinação. As amostras tratadas a 400°C mantiveram principalmente cálcio fase carbonato, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. As microesferas mostraram característica esférica com alguns poros pequenos na superfície, com a área superficial específica BET de 7,56 m²/g após ser calcinado a 400°C. Sendo que as microesferas calcinadas a 400°C mostram boa eficiência de remoção para AM. A capacidade de adsorção das microesferas era de 4,78 mg/g a 400°C e diminuiu para 3,57 mg/g a 600°C. Quando a dosagem de microesferas foi de 20 g/L sob a concentração inicial 100 mg/L, a eficiência de remoção alcançou 95,6%. A adsorção de AM nas esferas seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os experimentos dados de adsorção foram melhor descritos pelo Modelo Langmuir. As microesferas também têm boas propriedades de regeneração e têm possíveis aplicações no tratamento de filtração e adsorção de águas residuais.

Huang *et al.*, 2018 aplicaram o silicato de magnésio como material de adsorção de alto desempenho tem atraído cada vez mais atenção para a remoção da poluição orgânica por corantes. Os pesquisadores preparam uma série de hidratos de silicato e magnésio (HSM) em uma via hidrotérmica e investigou cuidadosamente o comportamento de adsorção em relação ao AM, bem como o efeito da carga superficial capacidade de adsorção. Os resultados mostram que a carga superficial desempenha um papel fundamental na adsorção desempenho do HSM para AM, uma densidade de carga superficial negativa segue o aumento de Si/Mg taxa de alimentação de 1,00 a 1,75 e, além disso, a maior carga negativa favorece a melhoria da capacidade de adsorção. Entre quatro amostras investigadas (HSM = 1,00, 1,25, 1,50 e 1,75). O HSM-1.75 possui a maior carga negativa na superfície e mostra a maior capacidade de adsorção para AM. Por exemplo, a quantidade de adsorção de equilíbrio é de 307 mg/g para HSM-1,75, que é 35% maior que o de 227 mg/g para HSM-1,00. Além disso, quantidade de adsorção 36% maior em comparação com a amostra no ponto zero de carga (pHZPC). Além disso, o material de hidrato de silicato de magnésio com alimentação de Si/Mg razão = 1,75 demonstra a promissora eficiência de remoção além de 98% para o AM em 10 min, e a capacidade máxima de adsorção de 374 mg/g, foi calculada a partir da equação modelo de Langmuir.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a utilização da dolomita natural para a adsorção de azul de metileno pelo processo batelada.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar a dolomita natural pelas análises de Difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), Termogravimetria (TG-DTG) e Parâmetros texturais.
- ✓ Otimizar os resultados de adsorção do azul de metileno com a utilização de um planejamento fatorial (2^3 e o ponto central em triplicata) pela utilização do programa Statistica v7.0 (Statsoft, Tulsa, OK), sendo as análises dos ensaios de adsorção em um nível de confiança de 95%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes, vidrarias e equipamentos

- ✓ Azul de metileno, $C_{16}H_{18}ClN_3S$;
- ✓ Material Dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, empresa ITAMIL LTDA;
- ✓ Espectrofotômetro UV-Vísível, modelo 22 ED;
- ✓ Nitrogênio (N_2) a 77K;
- ✓ Peneira, granulometria 320 mesh;
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Béquer, capacidade 100 mL;
- ✓ Pipeta volumétrica, capacidade 10 mL;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Estufa;
- ✓ Balão volumétrico, capacidade 100 mL;
- ✓ Balão volumétrico, capacidade 1000 mL;
- ✓ Cubeta de polipropileno, capacidade 4 mL com 10 mm.

3.2 Adsorbato

O adsorbato utilizado foi o AM da marca Vetec com pureza 99%, que é um corante (Figura 3) presente nas indústrias têxteis. Vale salientar que o AM é conhecido como cloreto de metiltionínio, trata-se de um composto químico orgânico e aromático, solúvel em água, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, massa molar 319,85 g/mol (VARGAS *et al.*, 2011), e detecção no Visível em 650nm.

Figura 3 - Azul de metileno.



Fonte: autora (2019).

3.3 Adsorvente

A dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ foi obtida da Indústria ITAMIL- Mineração Ltda, localizada na Cidade de Fortaleza-Ceará. A DO foi fornecida na forma de pó (Figura 4), logo seca-se em estufa a 120°C por 2 horas, e encontra-se pronta para utilização na adsorção do AM.

Figura 4 - Dolomita natural em pó.



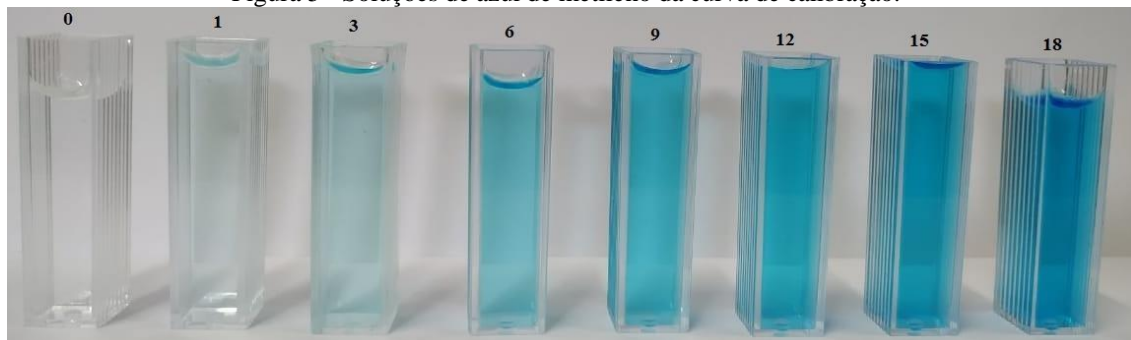
Fonte: autora (2019).

3.4 Curva de calibração do azul de metileno

A solução estoque de 1000 mg/L de AM foi preparada pesa-se 1 g de AM em pó e dilui-se em 1 litro de água destilada.

A curva de calibração do AM (Figura 5) foi preparada com as seguintes concentrações padrões: 1 mg/L , 3 mg/L , 6 mg/L , 9 mg/L , 12 mg/L , 15 mg/L e 18 mg/L , às quais foram preparadas a partir da solução estoque de 1000 mg/L de AM.

Figura 5 - Soluções de azul de metileno da curva de calibração.



Fonte: autora (2019).

Cada concentração padrão separadamente foi realizada a leitura para medida da absorvância no equipamento Espectrofotômetro UV-Visível, modelo 22ED da Marca Bel Engenharia (Figura 6) disponível no Laboratório de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, Campus Marajó-Breves.

O comprimento de onda utilizado para a leitura das soluções padrões de AM foi de 650 nm na região do visível e das amostras após o processo de adsorção.

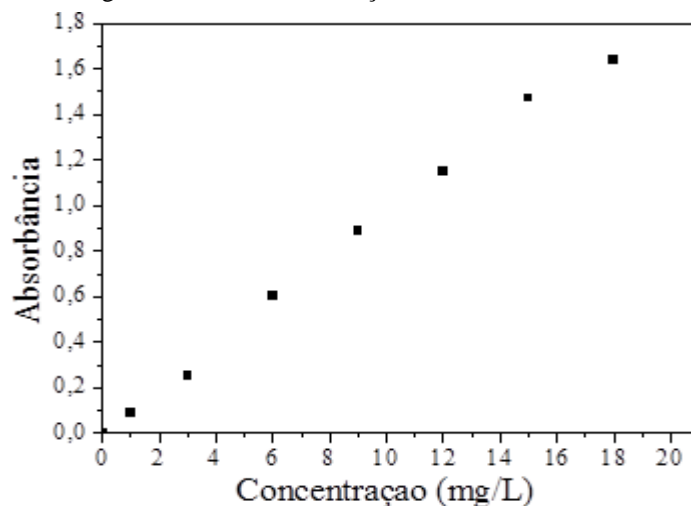
Figura 6 - Espectrofotômetro UV-Visível, modelo 22ED da Marca Bel Engenharia.



Fonte: autora (2019).

A Figura 7 apresenta a curva de calibração para o AM, também pode ser observado a Equação da reta ($Y = 0,095X + 0,0054$) e um bom coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9963$), sendo que o eixo Y representa a concentração (mg/L) e o eixo X representa a absorvância.

Figura 7 - Curva de calibração do azul de metileno.



Fonte: autora (2019).

3.5 Caracterização do material

A caracterização do material teve como objetivo verificar as propriedades físicas e químicas da dolomita natural. Os métodos em conjunto oferecem informações importantes: DRX (identificação dos minerais e a cristalografia), FRX (composição química elementar), TG-DTG (perda de massa e estabilidade térmica), Parâmetros texturais (volume médio dos poros, diâmetro médio dos poros e área superficial específica através dos dados obtidos de adsorção de N_2 a 77K).

As caracterizações do material (dolomita natural) foram retiradas de Correia *et al.*, 2015, pois se trata de um artigo internacional publicado a partir de sua dissertação de mestrado, conforme descrito por (CORREIA, 2012).

3.5.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através de um difratômetro de amostras sólidas, modelo Rigaku (DMAXB) com radiação $Co-K\alpha$, variando 20 de 10 a

100. O material foi peneirado numa peneira com granulometria de 320 mesh. A análise de DRX foi determinada no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, no Laboratório de Difração de Raios- X.

3.5.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química elementar dos catalisadores heterogêneos foi determinada por Fluorescência de Raios-X. Essa técnica consiste inicialmente em pegar um pedaço retangular de Mylar (filme) recortado, o qual, é posto sobre a parte interna do porta amostra. Em seguida, a amostra em pó dos catalisadores heterogêneos é depositada sobre o Mylar e é coberta por outro pedaço retangular de Mylar. Depois, coloca-se a parte externa do porta amostra, encaixando-a com o auxílio de uma peça metálica. Em seguida, o porta amostra é posto no espectrômetro de FRX, marca ZSX Mini II – Rigaku para quantificação dos elementos de Flúor (F) ao Urânio (U) da tabela periódica. As análises de FRX foram determinadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, no Laboratório de Difração de Raios-X.

3.5.3 Análise Termogravimétrica (TG-DTG)

O comportamento térmico da dolomita natural foi analisado em um equipamento da marca Shimadzu (modelo TGA-50). Coloca-se 5 mg da amostra em um cadinho de platina, aquecida numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C em atmosfera de ar sintético, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

3.5.4 Parâmetros texturais

As características texturais do material foi avaliada a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas através do equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA).

O princípio de funcionamento baseia-se no método volumétrico, pelo qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção.

A área superficial específica dos materiais foi calculada através da Equação de BET, proposta por (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938). O diâmetro médio de poros dos materiais sintetizados foi obtido pela isoterma de dessorção do N₂ através do volume dessorvido do gás em função da pressão relativa (p/p₀) propostos por BJH (BRUNAUER, 1945).

A determinação do volume total de poros foi realizada a partir do volume adsorvido na maior pressão relativa atingida no experimento com N₂ (p/p₀ ≈ 1). Utilizando o número de mols adsorvidos nesta pressão relativa (n) e aplicando a Equação 2.

Sendo que: M é a massa molar do nitrogênio (28,09 g/mol) e ρ é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g/cm³).

$$Vp = n \frac{M}{\rho n_2} \quad (\text{Equação 2})$$

3.6 Planejamento fatorial para os ensaios de adsorção

O processo de adsorção em batelada para o AM com a dolomita natural foi realizado com a utilização de um planejamento fatorial (2^3 e 3 repetições no ponto central, Tabela 1), resultando em 11 experimentos.

As variáveis de entrada correspondem à concentração do AM (5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L), massa de adsorvente (50 mg, 100 mg e 150 mg) e tempo de contato da solução do AM com a dolomita natural (2 min, 4 min e 6 min).

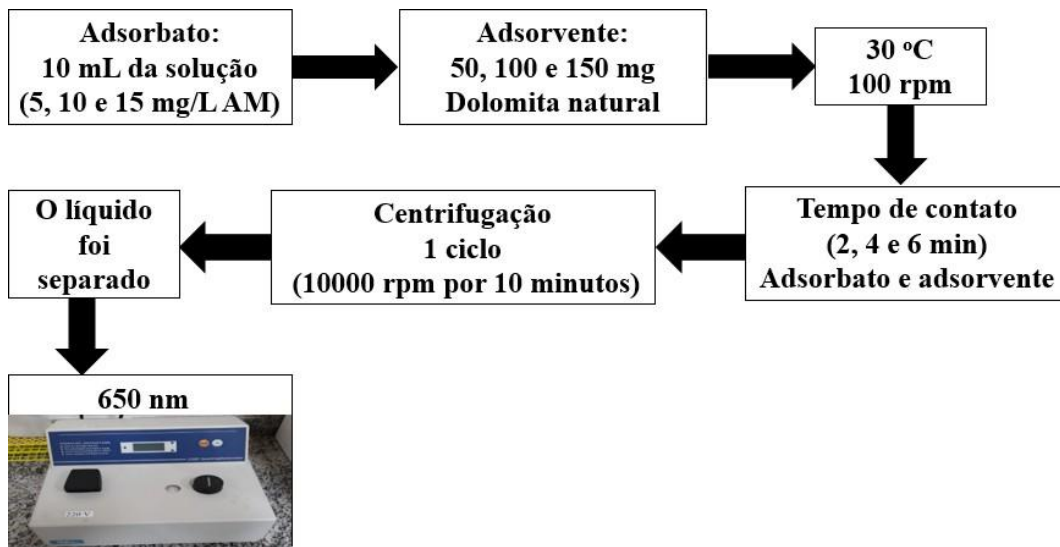
Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial para adsorção do azul de metileno utilizando a dolomita natural.

Variáveis reais	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração (mg/L)	5	10	15
Massa (mg)	50	100	150
Tempo (min)	2	4	6

Fonte: autora (2019).

Os experimentos de adsorção do AM em batelada estão mostrados na Figura 8 em que 50 mg, 100mg e 150 mg da dolomita natural foi colocado em contato com 10 mL de adsorvato (AM em solução aquosa) em concentrações diferentes de AM variando-se de 5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L na temperatura de 30 °C. O sistema de adsorção foi deixado em contato por 2 min, 4 min e 6 min, sob agitação de 100 rpm. Logo após alcançado o equilíbrio de adsorção, a fase líquida foi separada da fase sólida por centrifugação (1 ciclo de 10000 rpm durante 10 min). O material líquido foi analisado na região do visível a 650 nm.

Figura 8 – Fluxograma do processo batelada para adsorção de AM.



Fonte: autora (2019).

3.7 Cálculo da capacidade de adsorção do adsorvente

A capacidade de adsorção foi calculada pela Equação 3, com: q é a capacidade de adsorção em mg/g de adsorvente, C_0 é a concentração inicial do AM em mg/L na fase líquida e C_f é a concentração final mg/L na fase líquida, m é massa do adsorvente em g e V é o volume de AM em L.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (\text{Equação 3})$$

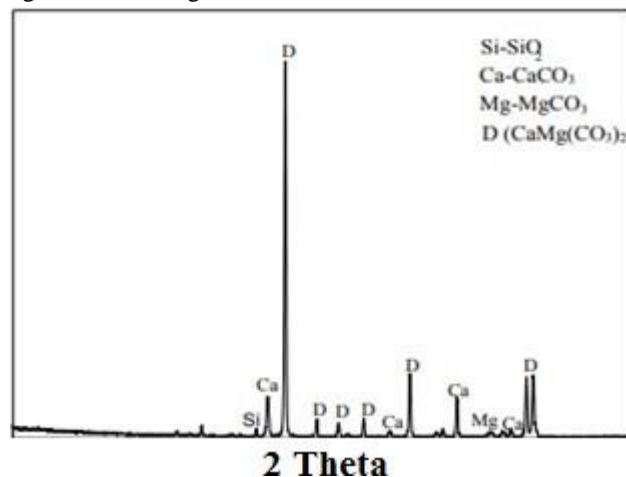
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 9 apresenta o difratograma de raios-X para dolomita natural, e os picos de difração identificados foram: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) e de quartzo (SiO_2), respectivamente. Os picos de difração da dolomita natural encontrados em um ângulo de 2 Theta (36,10; 39,27; 41,33; 43,95; 48,42; 52, 59,45; 60,20); calcita (34,77; 46,37; 52,90; 57,38); magnesita (56,09) e quartzo (33,48).

Figura 9 - Difratogramas de raios-X da dolomita natural.



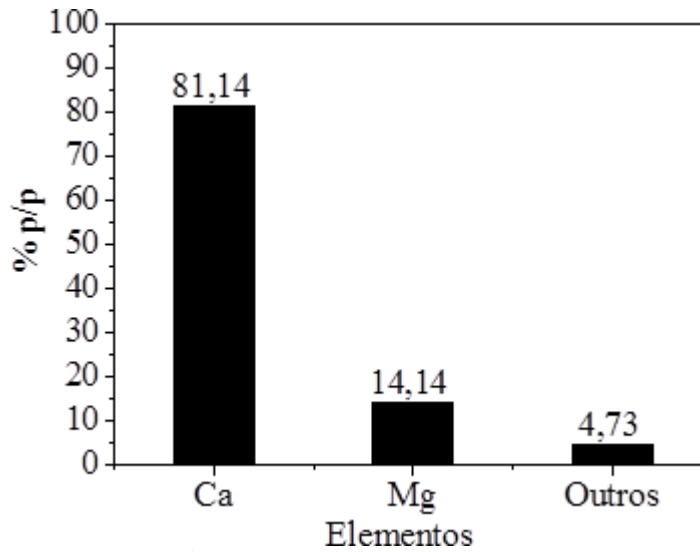
Fonte: Correia (2012), Correia *et al.*, 2015.

4.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

Para a dolomita natural, observa-se pelo gráfico da Figura 10 que os elementos mais abundantes foram o Ca (81,13 % p/p), Mg (14,14 % p/p) e outros elementos, os quais somam 4,73 % silício (Si), ferro (Fe), alumínio (Al) e fósforo (P), sendo que são considerados como impurezas do material (dolomita natural).

A elevada quantidade destes elementos foi associada à presença de óxidos mistos $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sob a forma de carbonatos, característicos do material dolomítico.

Figura 10 - FRX da dolomita natural.

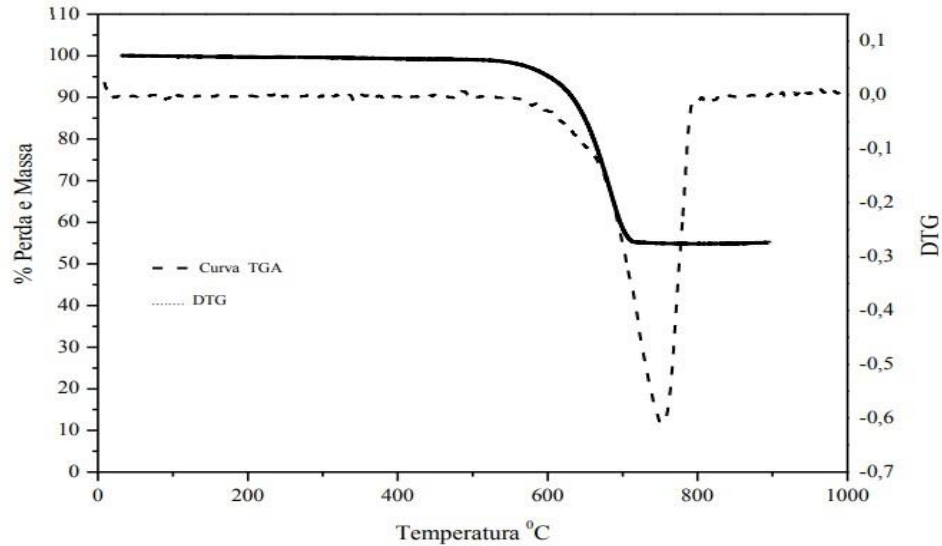


Fonte: Correia (2012), Correia *et al.*, 2015.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A Figura 11 apresenta o TG-DTG da dolomita natural. Pode-se observar que a amostra começa a se decompor próximo a 590°C, concluindo seu processo de decomposição próximo a 800°C. Através da curva de DTG pode-se observar uma perda de massa do material, em torno de 44%, devido principalmente à liberação de CO₂ a partir da decomposição de carbonatos. Acima da temperatura de 800°C não se observa mais picos de degradação do material, sendo o resultado do resíduo igual a 55%. De acordo com (MAITRA *et al.*, 2005) a decomposição térmica da DO ocorre em dois eventos. No primeiro, a temperatura de decomposição é atribuída à formação de óxido de magnésio (MgO) e no segundo, a temperatura de decomposição é atribuída a formação de óxido de cálcio (CaO), como mostrado na decomposição do material nas Equações 4 e 5. A análise de TGA para a DO estudada não foi observado os dois eventos (MgO e CaO), apenas o único evento de CaO, deve-se principalmente as condições em que a análise de TGA foi realizada, ou seja, em baixas pressões parciais de N₂.

Figura 11 - TG- DTG da dolomita natural.
 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$ (Equação 4)
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Equação 5)



Fonte: autora (2019).

4.1.4 Parâmetros texturais

De acordo com CORREIA *et al.*, 2015, a dolomita natural apresenta uma área superficial de $4 \text{ m}^2/\text{g}$, volume médio dos poros ($0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$) e com elevado diâmetro médio dos poros (271 \AA), tornando-se o bom material para adsorção do corante de AM, isso se deve ao resultado obtido de diâmetro médio dos poros.

4.2 Planejamento fatorial – dolomita natural

O planejamento fatorial foi realizado com o intuito de verificar as variáveis estudadas influenciam ou não no processo de adsorção do AM na dolomita natural. Também o planejamento fatorial 2^3 + o ponto central em triplicata serviu para otimização das melhores condições de adsorção. Pode-se observar que a Tabela 2 apresenta o resumo das variáveis estudadas e seus respectivos resultados de capacidade de adsorção, que q (mg/g).

Tabela 2 - Matriz experimental para o planejamento fatorial 2^3 + ponto central em triplicata para adsorção do azul de metileno em dolomita natural.

Experimento	Variáveis codificadas			Variáveis reais			q (mg/g)
	Concentração (mg/L)	Massa (mg)	Tempo (min)	Concentração (mg/L)	Massa (mg)	Tempo (min)	
1	-1	-1	-1	5	50	2	635
2	1	-1	-1	15	50	6	1016
3	-1	1	-1	5	150	2	316
4	1	1	-1	15	150	6	666
5	-1	-1	1	5	50	2	721
6	1	-1	1	15	50	6	1113
7	-1	1	1	5	150	2	322
8	1	1	1	15	150	6	681
9	0	0	0	10	100	4	687
10	0	0	0	10	100	4	678
11	0	0	0	10	100	4	687

Fonte: autora (2019).

A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA), conforme apresentada na Tabela 3.

O valor de F calculado foi 3,66, portanto o modelo empírico proposto para adsorção do AM na dolomita natural é válido com um nível de confiança de 95% estudado.

A Equação 6 obtida é válida dentro do alcance experimental estudado.

$$q = 683,81 + 185,25 * \text{CONC} - 187,50 * \text{Massa} - 8 * \text{CONC} * \text{Massa} + 2,5 * \text{CONC} - 20,25 * \text{Massa} \quad (\text{Equação 6})$$

Tabela 3 - ANOVA para o modelo empírico da adsorção do azul de metileno em dolomita natural.

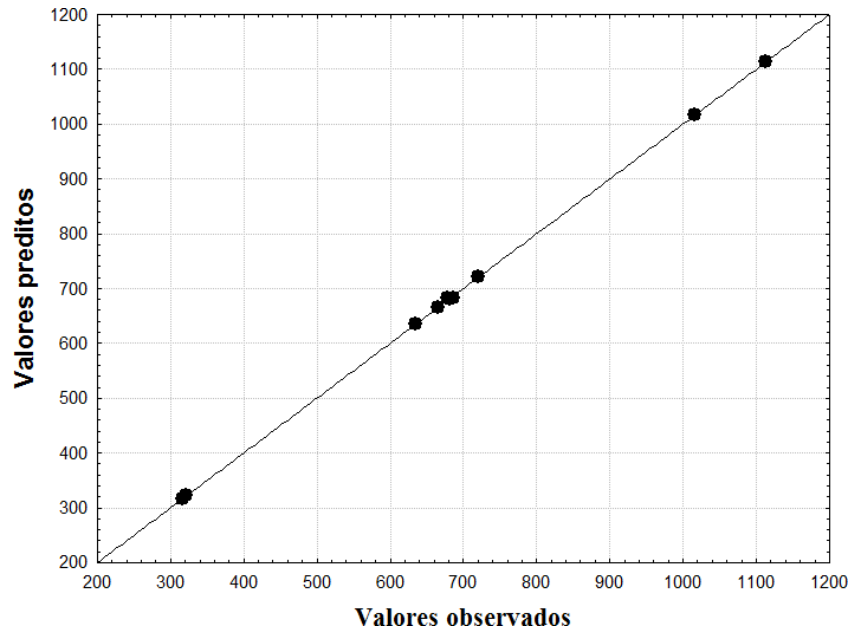
Fatores	SS	df	MS	F	p
(1) Concentração (mg/L)	274540,5	1	274540,5	20099,47	0,000000
(2) Massa (mg)	281250,0	1	281250,0	20590,68	0,000000
(3) Tempo (min)	5202,0	1	5202,0	380,85	0,000041
(1) e (2)	512,0	1	512,0	37,48	0,003605
(1) e (3)	50,0	1	50,0	3,66	0,128263
(2) e (3)	3280,5	1	3280,5	240,17	0,000101
Erro	54,6	4	13,7		
Total de SS	564889,6	10			

Fonte: autora (2019).

A Figura 12 apresenta o gráfico obtido para os valores experimentais observados e os valores preditos pelo modelo. Observa-se pelo gráfico um excelente modelo, justificável pela apreciável aglomeração dos pontos próximos da reta representativa e o coeficiente de determinação (R^2) obtido pela regressão de 0,9999. O coeficiente de determinação diz que

99,99% da capacidade de adsorção do AM em dolomita natural poderão ser explicados pelo modelo proposto em função das variáveis estudadas (concentração de AM, massa do adsorvente e tempo), e que este modelo pode ser utilizado para fins preditivos, de acordo com a Figura 12 dos pontos dispersos na reta.

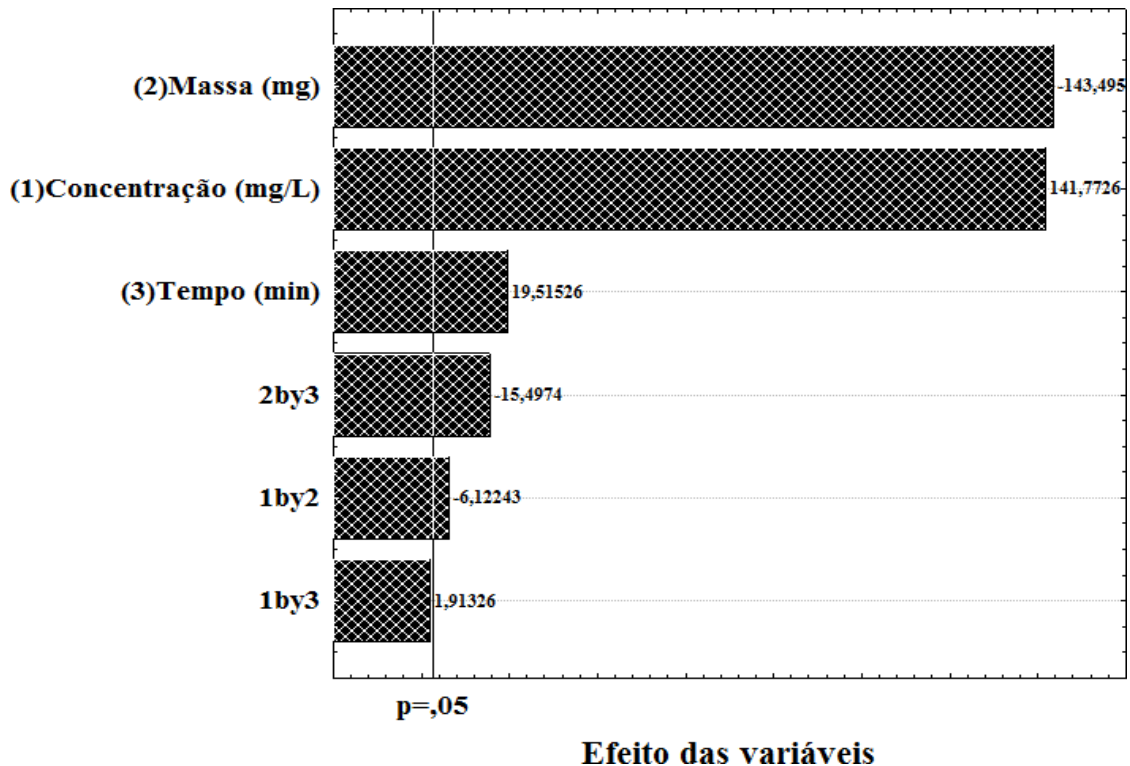
Figura 12 - Correlação entre os valores preditos pelo modelo e valores experimentais.



Fonte: autora (2019).

O diagrama de Pareto representado na Figura 13, observa as variáveis que foram significativas na adsorção do AM em dolomita natural. As três variáveis significativas sobre a resposta (capacidade de adsorção do AM) para um intervalo de 95% foram concentração do AM, massa do adsorvente e tempo.

Figura 13 - Diagrama de Pareto para o modelo da adsorção do azul de metileno em dolomita natural.



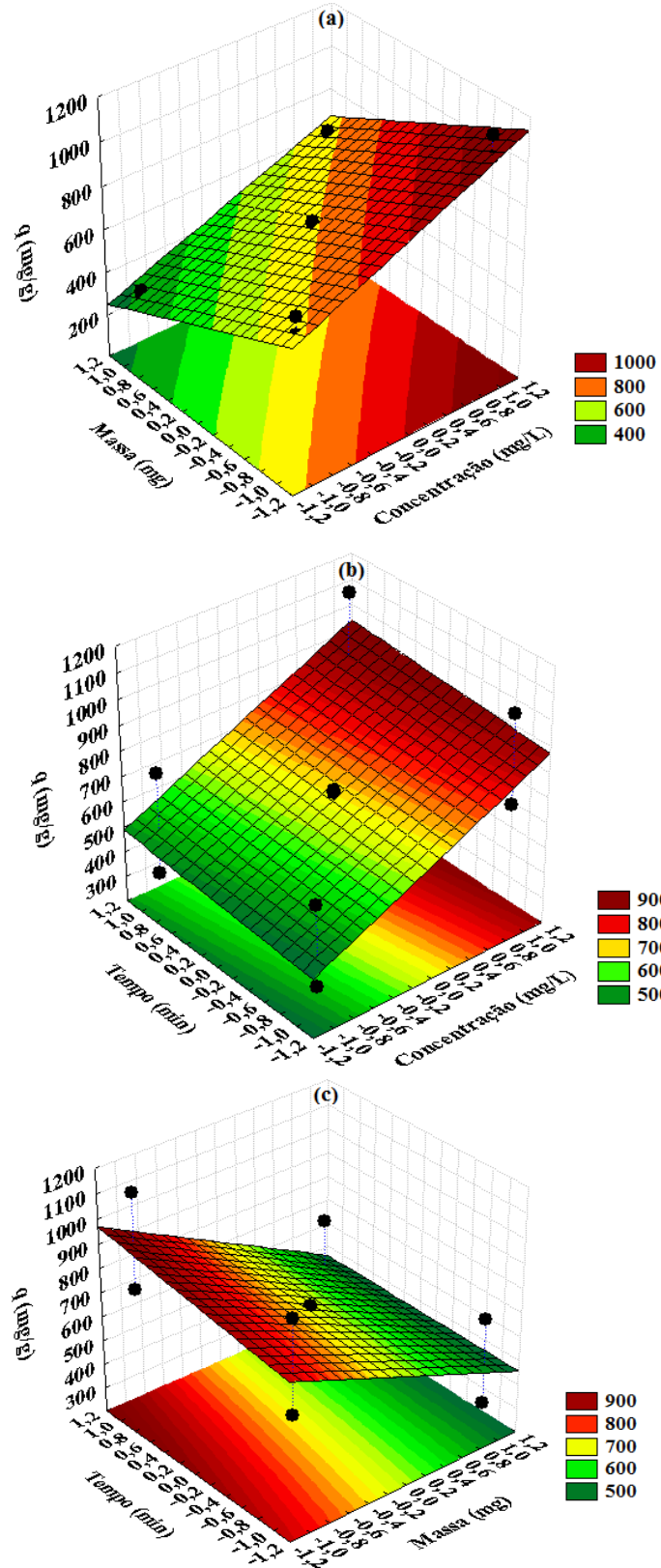
Fonte: autora (2019).

A Figura 14 (a), (b) e (c) apresenta os gráficos de superfície de resposta para o modelo proposto de adsorção do AM em dolomita natural. A partir das linhas de contorno foi observado que a faixa estudada de concentração do AM (5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L), massa do adsorvente (50 mg, 100 mg e 150 mg) e tempo de contato (2 min, 4 min e 6 min) entre o adsorvato e o adsorvente foi relacionado com a resposta de q (mg/g). A capacidade de adsorção mais elevada encontrada foi de 1113 mg/g, utilizando 15 mg/L de concentração de AM, 50 mg da dolomita natural e 6 min.

De acordo com Montgomery (2001), uma análise importante do planejamento fatorial realizado é a soma dos resíduos, pois é imprescindível para avaliar o ajuste de qualquer modelo (Linear ou Quadrático). Um modelo que deixe muitos resíduos é um modelo ruim, sendo que um modelo ideal não haveria resíduos. No entanto, os resultados obtidos seriam iguais aos previstos.

Para o modelo proposto da adsorção do AM em dolomita natural a soma do resíduo gerado foi de 13,65909, que pode ser considerado um valor baixo, o que se classifica próximo da idealidade.

Figura 14 - Superfície de resposta para o modelo da adsorção do azul de metileno em dolomita natural, (a) q Vs Massa Vs Concentração, (b) q Vs Tempo Vs Concentração e (c) q Vs Tempo Vs Massa.

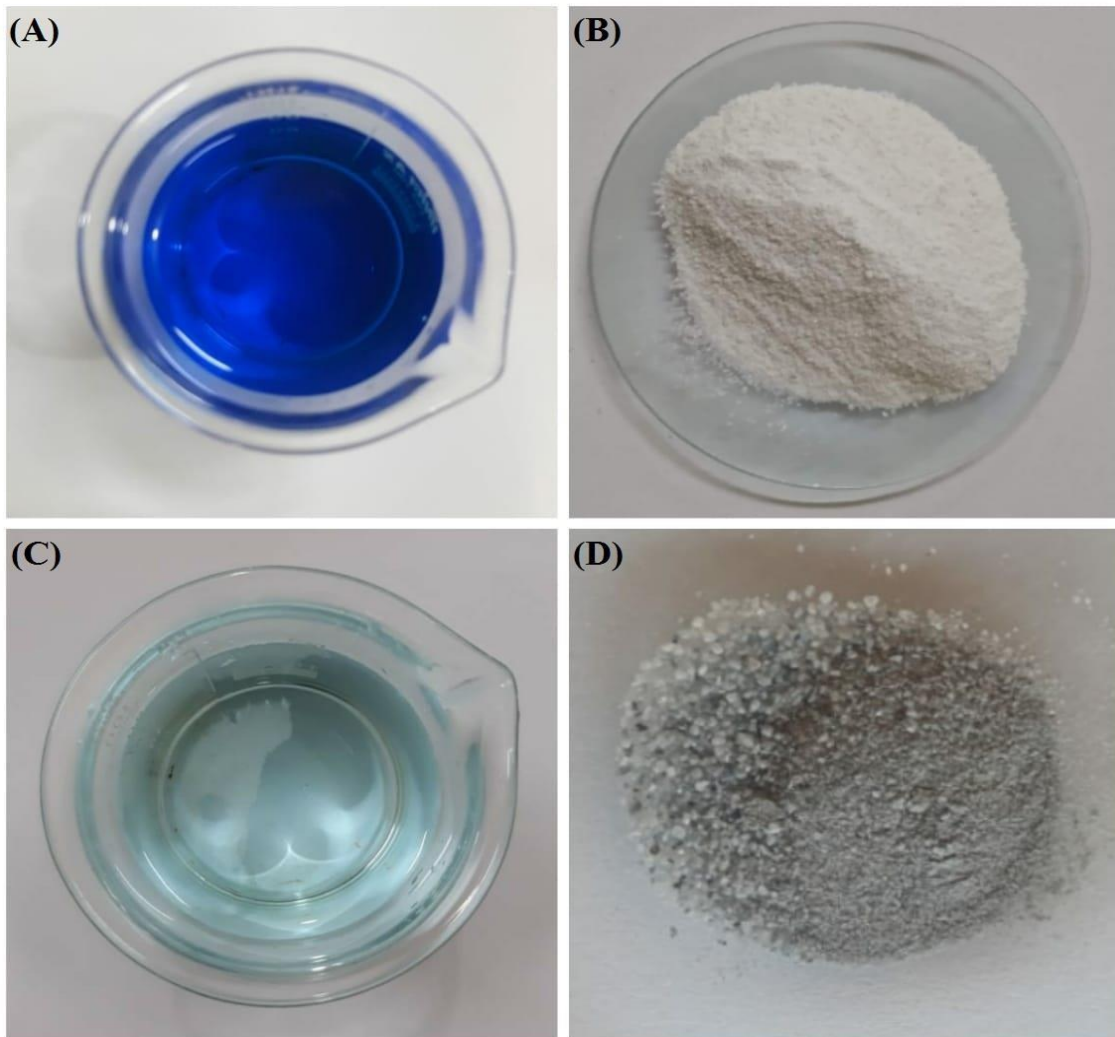


Fonte: autora (2019).

4.3 Comprovação dos testes de adsorção de azul de metileno em dolomita natural

A Figura 15 (A, B, C e D) apresentada comprovam de forma qualitativa, que a dolomita natural adsorveu o corante AM, segundo os testes de adsorção nas seguintes condições: 6 min, 15 mg/L, 100 rpm, 30°C e massa de 50 mg, obtendo-se 1113 mg de AM para 1 g de material DO como adsorvente.

Figura 15 - (A) solução de 15 mg/L de azul de metileno, (B) dolomita natural, (C) Solução depois do processo de adsorção, e (D) dolomita natural com o corante adsorvido.



Fonte: autora (2019).

4.4 Comparação da capacidade de adsorção do azul de metileno com os materiais adsorventes encontrados na literatura

Uma revisão na literatura foi realizada com materiais naturais para adsorção de AM conforme visualizado na Tabela 4.

Os materiais adsorventes encontrados são AHGS, microesferas dolomíticas porosas, silicato de magnésio, folha de abacaxi, casca de arroz, bagaço de laranja, casca do tamarindo, DO e casca de batata.

A capacidade de adsorção corresponde o valor de q (mg de adsorvente por g de material adsorvente), sendo que o material adsorvente (dolomita natural) em estudo, seu valor foi igual a 1113 mg/g, quando comparado com os materiais adsorventes pesquisados na literatura, mostra-se o valor q é 4,67 vezes superior, quando comparado com mesmo material estudado segundo ALBADARIN *et al.*, 2014, obtendo q de 238 mg/g.

Tabela 4 - Materiais adsorventes encontrados na literatura.

Material adsorvente	q (mg/g)	Referência
Paligorsquita (AHGS)	78	ZANG <i>et al.</i> , 2015
Microesferas dolomíticas porosas	5	SHU <i>et al.</i> , 2019
Silicato de magnésio	374	HUANG <i>et al.</i> , 2018
Folha de abacaxi	284	WENG <i>et al.</i> , 2009
Casca de arroz	28	RAFATULLAH <i>et al.</i> , 2010
Bagaço de laranja	19	RAFATULLAH <i>et al.</i> , 2010
Casca do Tamarindo	19	GONSALVES <i>et al.</i> , 2014
Dolomita	238	ALBADARIN <i>et al.</i> , 2014
Casca de batata	49	ALFREDO <i>et al.</i> , 2015
Dolomita natural	1113	AUTORA (2019)

Fonte: autora (2019).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dolomita natural foi utilizada como material adsorvente para remoção de AM em soluções aquosas sintéticas, mediante a utilização de um planejamento fatorial ($n = 11$ experimentos), sendo que foi possível a otimização das condições de adsorção em batelada, analisando os efeitos das variáveis (concentração de AM, massa do adsorvente e tempo).

Após a otimização das condições de adsorção em batelada, foi verificado que a capacidade de adsorção mais elevada foi de 1113 mg/g para as condições de adsorção: 15 mg/L de AM, 50 mg da dolomita natural e tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato de 6 min, temperatura de 30°C e agitação de 100 rpm.

Diante dos resultados obtidos de caracterização da dolomita natural foi verificado pela análise de FRX, que o material possui elevada concentração de cálcio e magnésio na forma de carbonatos, e pela análise de DRX esteve presente fases, às quais foram identificadas como SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, às quais podem ser responsáveis pela adsorção do AM, colaborando para os resultados obtidos de capacidade de adsorção do AM.

Da mesma forma, pode ser um indicativo da elevada capacidade de adsorção o elevado diâmetro médio dos poros (271 Å), tornando-se o bom material para adsorção do corante estudado.

REFERÊNCIAS

- ALBADARIN, A.; MO, J.; GLOCHEUX, Y.; ALLEN, S.; WALKER, G. & MANGWANDI, C. Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, 255: 525-534. 2014.
- ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S. & MONTANHER, S. F. Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. **Revista Virtual Química**, 7: 1909-1920. 2015.
- ALLAM, K.; GOURAI, K.; BOUARI, A, EL.; BELHORMA, B. & BIH, L. Adsorption of Methylene Blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, 9: 1750-1761. 2018.
- BENTAHAR, S.; DBIK, A.; MOHAMMED, E. K.; NOUREDDINE, E. M. & LACHERAI, A. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5: 5921 -5932. 2017.
- BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 166-167: 603-643. 2015.
- BRUNAUER, S. **The Adsorption of gases and vapors**. University Press: Oxford, 1945.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60 (2): 309-319. 1938.
- CORREIA, L. M.; CAMPELO, N.S.; NOVAES, D. S.; JUNIOR, C. L.C.; CECILIA, J.A; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. & VIEIRA, R.S. Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, 269: 35-43. 2015.
- CORREIA, L. M. **Caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes naturais à base de óxidos básicos para produção de biodiesel**. 2012.141 p. Dissertação de mestrado. Fortaleza. Universidade Federal do Ceará, 2012.
- CORREIA, L. M. **Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em sílicas mesoporosas modificadas com NH₄F e Ti para adsorção de benzotiofeno e reação de oxidação catalítica seletiva parcial de H₂S a S**. 2017. 231 p. Tese de Doutorado. Fortaleza. Universidade Federal do Ceará, 2017.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, 30: 38-70. 2005.
- CURBELO, F.D.S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 102 p. Dissertação de Mestrado. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

DANA-HURLBUT. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro. 3^a. ed. v. 2, Livros Técnicos, 1976.

GONSALVES, A. A.; LEITE FILHO, C. A.; MEDEIROS, F. S. & ARAÚJO, C. R. M. Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo (VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido. **Revista Química Nova**, 6 (5): 1466-1482. 2014.

GUARATINI, C. C. I. & ZANONI, M. V. B. Textile dyes. **Química Nova**, 23:71-78. 2000.

HORVAT, A. J. M.; PETROVIC, M.; BABIC, S.; PAVLOVIC, D. M.; ASPERGER, D.; PELKO, S.; MANCE, A. D. & KASTELAN-MACAN, M. Analysis, occurrence and fate anthelmintcs and their transformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, 31: 61-84. 2012.

HUANG, R.; HE, L.; ZHANG, T.; LI D.; TANG, P.; YINGYING, Z. & YONGJUN, F. Fabrication and adsorption behavior of magnesium silicate hydrate nanoparticles towards methylene blue. **Nanomaterials**, 8: 1-11. 2018.

ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. **Fuel Processing Technology**, 92 (3): 452-455. 2011.

LALNUNHLIMI, S. & KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, 47: 39-46. 2016.

LIXIA, L. & XINDONG, Z. Adsorption of Methylene Blue on Modified Bentonite. **Advanced Materials Research**, 726-731: 2380-2383. 2013.

MAITRA, S.; CHOUDHURY, A; DAS, H. S. & PRAMANK, J.M.S. Effect of compaction on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition. **Journal of materials science**, 40: 4749-4751. 2005.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S. & MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 263: 209-219. 2015.

MONTEGOMERY, D. C., **Design and Analyses of Experiments**, Wiley: New York, 2001.

NOREEN, M.; SHAHID, M.; IQBAL, M.; NISAR, J. & ABBAS, M. Measurement of cytotoxicity and heavy metal load in drains water receiving textile effluents and drinking water in the vicinity of drains. **Measurement**, 109: 88-99. 2017.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O. & HASHIM, R. Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 177: 70-80. 2010.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K. & SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of colloid and interface science**, 284: 78-82. 2005.

SHU, Y.; QINGGANG, W.; JINGJING, L. WENLONG, H.; JINLONG, Y. & YONG, H. Synthesis, characterization and adsorption properties of low-cost porous calcined dolomite microspheres for removed of dyes. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, 34: 507- 515. 2019.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

VARGAS, A. M.M; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M.H.; SILVA, T. L.; & ALMEIDA, V.C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, 168: 722-730. 2011.

WENG, C. H.; LIN, Y. T. & TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, 170: 417- 424. 2009.

WILSON, K.; HARDACRE, C.; LEE, A. F.; MONTEIRO, J. M. & SHELLARD, L. The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. **Green Chemistry**, 10: 654-659. 2008.

WU, Y.; ZHANG, L.; GAO, C.; MA, J.; MA, X. & HAN, R. Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 54: 3229-3234. 2009.

ZHANG, Y.; WANG, W.; ZHANG, J.; LIU, P. & WANG, A. A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, 262: 390-398. 2015.