

**Adsorção do corante verde malaquita utilizando fração oriunda de
resíduo proveniente da fabricação do silício metálico**

**Adsorption of malachite green dye using fraction originating from
residue of the manufacture of silicon metal**

DOI:10.34117/bjdv8n9-278

Recebimento dos originais: 30/08/2022

Aceitação para publicação: 28/09/2022

Andreza de Souza Castillo

Graduada em Engenharia Sanitária e Ambiental

Instituição: Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de
Tucuruí - Laboratório de Química Multidisciplinar

Endereço: Rodovia BR-422, Km 13, Canteiro de obras da UHE, Vila Permanente,
Tucuruí – PA, CEP: 68464-000

E-mail: andrezzacastillo@gmail.com

Maria Eduarda Adelaide Melo Souza

Graduanda em Engenharia Civil

Instituição: Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de
Tucuruí, Faculdade de Engenharia Civil

Endereço: Rodovia BR-422, Km 13, Canteiro de obras da UHE, Vila Permanente,
Tucuruí – PA, CEP: 68464-000

E-mail: maria.souza@tucuri.ufpa.br

Chrystian da Silva Valente

Graduando em Engenharia Civil

Instituição: Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de
Tucuruí – Faculdade de Engenharia Civil

Endereço: Rodovia BR-422, Km 13, Canteiro de obras da UHE, Vila Permanente,
Tucuruí – PA, CEP: 68464-000

E-mail: joao.alcebiarde@gmail.com

João Alcebíades Cardoso e Silva

Graduando em Engenharia Civil

Instituição: Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de
Tucuruí - Faculdade de Engenharia Civil

Endereço: Rodovia BR-422, Km 13, Canteiro de obras da UHE, Vila Permanente,
Tucuruí – PA, CEP: 68464-000

E-mail: joao.alcebiarde@gmail.com

Fábio José Bonfim Cardoso

Doutor em Físico-Química

Instituição: Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de

Tucuruí - Laboratório de Química Multidisciplinar

Endereço: Rodovia BR-422, Km 13, Canteiro de obras da UHE, Vila Permanente,

Tucuruí – PA, CEP: 68464-000

E-mail: fabiojbcardoso@gmail.com

Karyme do Socorro de Souza Vilhena

Doutora em Química Orgânica

Instituição: Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de

Tucuruí - Laboratório de Química Multidisciplinar

Endereço: Rodovia BR-422, Km 13, Canteiro de obras da UHE, Vila Permanente,

Tucuruí – PA, CEP: 68464-000

E-mail: karyme@ufpa.br

RESUMO

A importância das questões ambientais tem chamado a atenção para os resíduos provenientes de indústrias e devido à falta de aplicação para o aproveitamento desse material, torna-se necessário um direcionamento de aplicabilidade desse material como adsorventes, o que pode auxiliar no tratamento de efluentes industriais contendo substâncias químicas que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. Diante do exposto, a presente pesquisa buscou avaliar a utilização do resíduo oriundo do processo de fabricação do silício metálico frente a remoção do corante verde malaquita em meio aquoso. Os parâmetros analisados foram granulometria, curva de calibração, ponto de carga de zero, cinética e equilíbrio de adsorção. As análises foram realizadas em duplicata e batelada, variando concentração do adsorvato e tempo de contato. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos teóricos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Weber Morris e Elovich. O estudo de cinética de adsorção demonstrou que o melhor ajuste e linearidade foi obtido para o modelo de pseudosegunda ordem, pois contém 97,7% de explicação da variabilidade total. Para as análises de equilíbrio observou-se que o processo de adsorção foi favorável e o melhor ajuste dos dados foi observado para a isoterma de Temkin, devido apresentar melhor capacidade de reproduzir os valores experimentais de adsorção, quando comparados com os dados experimentais, resultando em 94,4% de explicação. As análises e resultados obtidos neste estudo indicam que o resíduo utilizado apresenta característica potencial para ser utilizado como adsorvente do corante verde malaquita.

Palavras-chave: verde malaquita, capacidade adsortiva, corante catiônico, isotermas.

ABSTRACT

The importance of environmental issues has drawn attention to the waste from industries and due to the lack of application for the use of this material, it becomes necessary a direction of applicability of this material as adsorbents, which can assist in the treatment of industrial effluents containing chemicals that may be harmful to the environment. In view of the above, the present research aimed to evaluate the use of the residue from the silicon metal manufacturing process in the removal of malachite green dye in aqueous media. The parameters analyzed were granulometry, calibration curve, zero loading point, kinetics and adsorption equilibrium. The analyses were performed in duplicate and batch, varying adsorbate concentration and contact time. The kinetic data were fitted to pseudo-

first-order, pseudo-second-order, Weber Morris and Elovich theoretical models. The adsorption kinetics study showed that the best fit and linearity was obtained for the pseudo-second order model, as it contains 97.7% explanation of the total variability. For the equilibrium analyses it was observed that the adsorption process was favorable and the best fit of the data was observed for the Temkin isotherm, due to its better ability to reproduce the experimental values of adsorption, when compared to the experimental data, resulting in 94.4% explanation. The analyses and results obtained in this study indicate that the residue used presents a potential characteristic to be used as an adsorbent of malachite green dye.

Keywords: malachite green, adsorptive capacity, cationic dye, isotherms.

1 INTRODUÇÃO

Combater a poluição dos corpos hídricos é um grande desafio para a sociedade atual. Alternativas de tratamento têm sido cada vez mais exploradas, com intuito de evitar danos graves aos recursos hídricos e atender as legislações ambientais existentes. No Brasil, há uma quantidade significativa de parques industriais, produzindo produtos básicos até tecnologia de ponta (CNI 2017). Tais indústrias como a têxtil, farmacêutica, de cosméticos, couros, de plásticos, alimentícia e automobilística fazem uso de diversos tipos de corantes que, durante o processo de fabricação, são descartados no meio ambiente causando poluição hídrica (ZANONI; YAMANAKA 2016).

Os lançamentos de efluentes contendo corantes sintéticos geram impactos desastrosos aos corpos de água (ABIT, 2012), acarretam alteração da atividade fotossintética nos níveis tróficos devido à falta de luz solar, diminuição da solubilidade de oxigênio, alteram o ecossistema e causam poluição visual (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Muitos deles são tóxicos e suscetíveis a bioacumulação em organismos aquáticos e se ingeridos ou inalados podem ocasionar em seres humanos efeitos carcinogênicos, náuseas e vômito (ARAVIND *et al.*, 2016; VIEIRA, *et al.*, 2022).

São aplicados diversos processos para limpeza de águas residuais, destacam-se dentre esses processos as técnicas de degradação fotocatalítica, biológica, coagulação e processos oxidativos (ARAUJO *et al.*, 2016). No entanto, essas técnicas são consideradas de difícil implantação e gerenciamento, já que a ocorrência de entupimentos e incrustações são frequentes, o que torna a manutenção de alto custo (AHMAD *et al.*, 2019).

A técnica de adsorção surge como uma alternativa promissora na remoção dos corantes sintéticos de efluentes industriais, devido ao baixo custo e pela possibilidade de

utilização de resíduos dos mais diferentes tipos (SÁ, 2016). “O processo de adsorção se baseia na transferência do composto (corante) de uma fase líquida para uma fase sólida e a tecnologia é associada às altas taxas de remoção (poluente/corante) e baixo custo operacional” (MARQUES *et al*, 2018).

Entre os resíduos viáveis, encontra-se aquele obtido do pré-separador resultante do processo de fabricação do silício metálico. Estudos como o de Ramos *et al.* (2016), indicaram a viabilidade de uso desse material como adsorvente. Esse material é um composto siderúrgico, sem finalidade de uso definida e produzido em altas quantidades diariamente (CUNHA, 2017), por isso torna-se uma opção para o tratamento de efluentes que contém corantes sintéticos na sua composição.

Neste estudo, para avaliar o potencial de adsorção do resíduo proveniente do processo de produção do silício metálico frente a remoção do corante básico verde malaquita em meio aquoso, foram realizadas análises da granulometria de resíduo, curva de calibração, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), cinética e equilíbrio de adsorção. Os resultados encontrados podem proporcionar uma oportunidade de aplicabilidade de um potencial material adsorvente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ADSORVATO

O reagente químico utilizado como adsorvato para os ensaios de adsorção foi o corante verde malaquita (VM) da marca Synth com fórmula molecular $C_{23}H_{25}ClN_2$.

2.2 ADSORVENTE

O resíduo utilizado neste trabalho é oriundo da fabricação do silício metálico e fica retido no filtro chamado pré-separador, o qual retém as partículas mais grossas. Suas características físicas e químicas foram especificadas por Ramos *et al.*, (2017), através de ensaio granulométrico e *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES).

Para o ensaio de caracterização granulométrica do resíduo foram utilizadas duas amostras, sendo que inicialmente elas foram submetidas a secagem em estufa por 24 horas a $110^{\circ}C$, até que a massa permanecesse constante, posteriormente foram esfriadas à temperatura ambiente. Após a secagem e esfriamento, o material foi levado ao agitador mecânico, passando por processo de peneiramento. As peneiras usadas foram de abertura: 4,75; 2,36; 1,18; 0,6; 0,3; 0,15; 0,075 e menor que 0,075 mm. Por fim, realizou-se a

pesagem do material retido em cada peneira, sendo que a granulometria utilizada nos ensaios foi de 0,075 mm.

2.3 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

O ensaio foi realizado em duplicata e batelada. O adsorvente foi colocado em meio aquoso sob condições variantes de pH, de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 10 e 11. O procedimento foi realizado de acordo com a técnica descrita por Robles *et al.*, (2004) e Alfredo, (2015). Foi pesado 0,02 g do adsorvente (com granulometria 0,075 mm) em Erlenmeyers de 50 mL e adicionados 20 mL de solução aquosa de NaCl de concentração de 0,10 mg.L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado de 3 a 11 com soluções aquosas de HCl e NaOH 0,10 mg.L⁻¹. Prosseguiu-se com o processo de homogeneização em mesa agitadora Solab SL-180 com rotação de 125 rpm e temperatura de 25°C por uma hora. Após a homogeneização as amostras foram filtradas em funil de vidro utilizando-se papel de filtro qualitativo Whatman (n° 41) e o pH final das soluções foi aferido.

2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O ensaio de cinética de adsorção foi realizado em duplicata e em batelada. Pesou-se 0,2 g do resíduo de granulometria 0,075mm em Erlenmeyers de 50 mL. Posteriormente foram adicionados 35 mL da solução do corante verde malaquita de concentração 20 mg.L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação durante 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 120 e 180 minutos e rotação de 120 rpm em mesa agitadora, em condições de pH básico e temperatura ambiente (25°C). Após cada intervalo de tempo, as amostras foram filtradas utilizando-se funil de vidro e papel de filtro qualitativo e retirou-se uma alíquota de 2,5 mL de cada amostra e foram realizadas leituras em espectrofotômetro UV- VIS no comprimento de onda de 610 nm.

A determinação da massa adsorvida pelo resíduo (adsorvato) foi determinada utilizando a Equação 1:

$$q = \frac{Co - Ce}{m} \times V \quad (1)$$

Onde:

q (mg.g⁻¹) é a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente, Co e Ce (mg.g⁻¹) correspondem à concentração inicial do corante na solução e no equilíbrio,

respectivamente, m (g) é a massa do adsorvente, V (L) é o volume da solução utilizada no ensaio de adsorção.

Os dados cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos teóricos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula proposto por Weber Morris. Posteriormente, os dados foram tratados no programa *Excel*[®], para construção dos gráficos e equações linearizadas.

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o ensaio de equilíbrio de adsorção foi analisada a concentração de cada amostra, sendo o procedimento realizado em duplicata, totalizando 12 amostras. Inicialmente foi feita a pesagem do material adsorvente em Erlenmeyers de 50 mL contendo cerca de 0,2 g do resíduo de silício, com granulometria de 0,075 mm, posteriormente foram adicionados 35 mL da solução do corante VM nas concentrações 5,10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹.

Os ensaios foram iniciados primeiramente com a pesagem do resíduo em erlenmeyers de 50 mL contendo aproximadamente de 0,2 g do resíduo de silício (adsorvente) com granulometria foi de 0,075 mm, depois adicionaram-se 35 mL da solução do corante VM nas concentrações de 5,10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹.

O tempo do ensaio foi de 60 minutos, esse tempo foi determinado com base no ensaio de cinética, pois a partir desse tempo o sistema atingia o equilíbrio químico de adsorção. O pH do ensaio foi o do próprio meio 6,15 (básico), sendo que o sistema foi mantido sob agitação de 120 rpm em mesa agitadora e temperatura ambiente de 25°C.

Após o tempo de contato de 60 minutos, as amostras foram filtradas e realizada a leitura da absorbância em comprimento de onda máximo de 610 nm, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro de UV-VIS modelo Femto 800XI. A partir dos dados obtidos foram determinadas as concentrações finais e as massas adsorvidas de corante por adsorvente.

A partir dos resultados experimentais foram determinados os parâmetros dos modelos de Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich; os gráficos foram elaborados aplicando-se o método de regressão linear simples obtida através do método dos mínimos quadrados parciais utilizando-se o *software Excel*[®].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A partir dos resultados da análise granulométrica observou-se que a maior parte do resíduo (adsorvente) foi retido em peneiras de abertura 0,6, 0,3 e 0,15 mm, isso equivale a 41,0, 144,5, 47,9 g (em massa retida) e 14,63, 51,55 e 17,09 % (em percentual retido), respectivamente. O resultado da análise granulométrica do adsorvente é mostrado na Tabela 1.

A escolha da fração utilizada na pesquisa, se deu através da caracterização granulométrica. A fração de 0,075 mm foi escolhida para os ensaios foi devido a taxa de adsorção ser dependente da área superficial específica, pois quanto menor o tamanho da partícula do sólido maior será sua área externa disponível para o processo de adsorção aumentando dessa forma a capacidade de adsorção do corante pelo adsorvente (FOO; HAMEEDE, 2010).

Tabela 1 - Dados da caracterização granulométrica do resíduo.

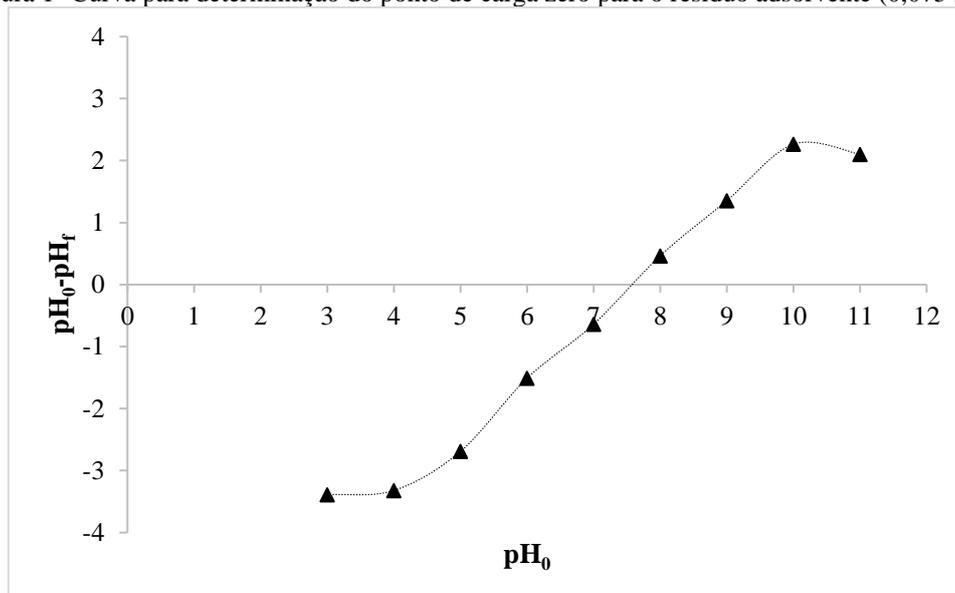
Peneiras em (mm)	Massa retida em (g)	Percentual retido (%)	Percentual passante (%)
4,75	5,6	1,99	98,01
2,36	8,7	3,10	94,91
1,18	15,3	5,46	89,45
0,6	41,0	14,63	74,82
0,3	144,5	51,55	23,27
0,15	47,9	17,09	6,18
0,075	16,4	5,85	0,33
< 0,075	0,2	0,06	0,26
TOTAL	279,6	99,75	-

Fonte: Autor próprio, 2022.

3.2 PONTO DE CARGA ZERO

A curva resultante do ensaio de determinação do ponto de carga zero utilizada para o adsorvente é ilustrada na Figura 1. Verificou-se que o valor do pH da solução onde a carga na superfície do material é eletricamente nula (pH_{PCZ}) foi de 7,72, o que resulta em uma igualdade na quantidade de ânions (carga negativa) e cátions (carga positiva) (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Como o valor do pH da solução durante o ensaio de adsorção é igual a 6,15, sendo dessa forma menor que o pH_{PCZ} com valor de 7,72, é possível prever que a carga na superfície do resíduo seja positiva e tende adsorver ânions (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2016).

Figura 1- Curva para determinação do ponto de carga zero para o resíduo adsorvente (0,075 mm).

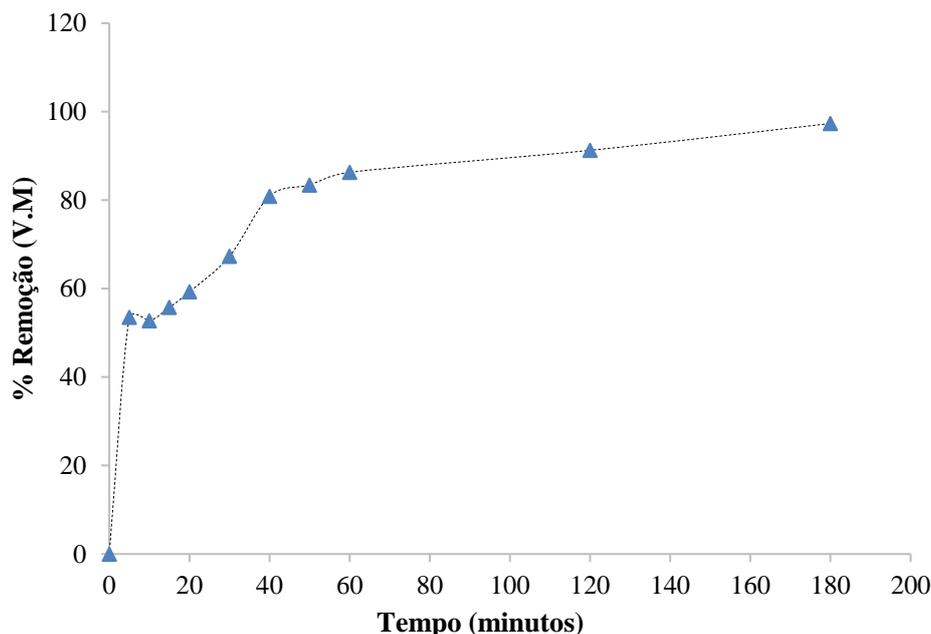


Fonte: Autor próprio, 2022.

3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O mecanismo experimental de cinética de adsorção do corante VM e sua evolução para fase sólida é representado na Figura 2. A adsorção do VM (adsorvato) pelo resíduo (adsorvente) é considerada rápida no início do contato, entre 0 e 10 minutos, onde a quantidade adsorvida foi de 53,5%, e a partir do tempo de 60 minutos, nota-se que foi atingido o equilíbrio químico entre o adsorvente e o adsorvato, pois a partir desse momento a curva apresenta-se em forma de um platô, sendo possível identificar a influência do tempo de contato na velocidade de remoção do corante pelo adsorvente (OLIVEIRA, 2018). Foi observado ainda nos estudos de cinética de adsorção que o potencial de adsorção do resíduo em relação ao corante VM chegou ao máximo de aproximadamente $3,4 \text{ mg.g}^{-1}$ no tempo de 180 minutos.

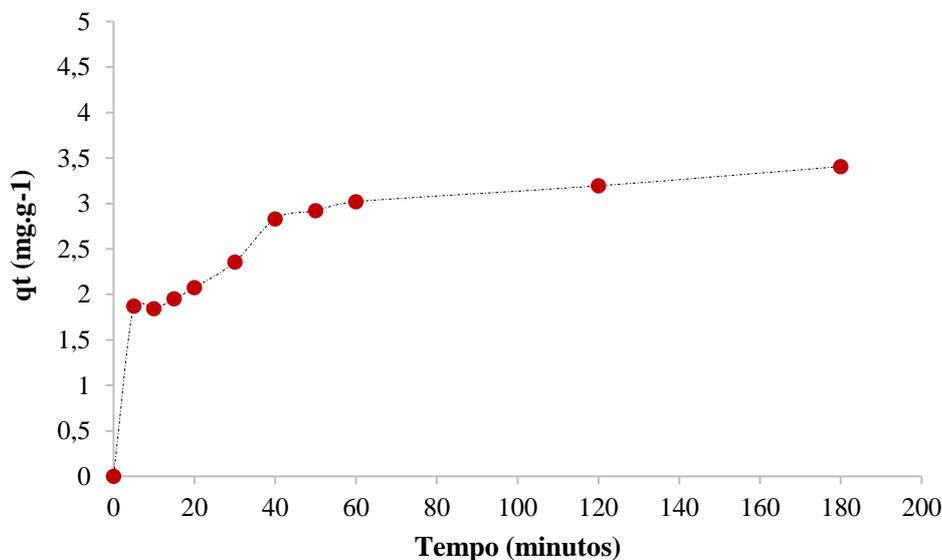
Figura 2 - Gráfico de cinética de adsorção do corante verde malaquita utilizando o resíduo como adsorvente.



Fonte: Autor próprio, 2022.

O gráfico representado na Figura 3 ilustra o percentual de remoção do corante VM em função do tempo. Observa-se que a partir do tempo de 60 minutos o potencial de remoção do corante VM pelo resíduo chega a aproximadamente 86,3%. Para Dantas *et al.*, (2020) em condições parecidas com este estudo, o tempo de 60 minutos também gerou um percentual entre 80% e 90%.

Figura 3 - Gráfico do percentual de remoção do corante pelo resíduo.



Fonte: Autor próprio, 2022.

Existem muitos modelos cinéticos os quais são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção. Com maior frequência são utilizados os de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de quimissorção de Elovich (SIMONIN, 2016). Nas Figuras (4-7) são mostradas as isotermas de adsorção teóricas e experimentais para adsorção do VM pelo adsorvente selecionado. As curvas foram ajustadas segundo os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Weber-Morris e Elovich. De maneira geral, observou-se que em todos os processos a adsorção é favorável já que a forma observada para as curvas é convexa (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Ao analisar as curvas das isotermas que comparam os dados experimentais com aqueles ajustados (teóricos) é possível observar que há semelhança entre os dados obtidos experimentalmente e aqueles obtidos a partir dos modelos de pseudoprimeira ordem (Figura 4), pseudosegunda ordem (Figura 5), Elovich (Figura 6) e Weber-Morris (Figura 7). Em todos os casos, foi possível observar que as curvas apresentaram um bom ajuste entre os dados teóricos e experimentais. Essa observação é corroborada pelos parâmetros listados na Tabela 2.

Figura 4 - Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo ajustado ao modelo de pseudoprimeira ordem ($V = 35 \text{ mL}$, 120 rpm , $C_o = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,15$, $m = 0,2 \text{ g}$, granulometria de $0,075 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

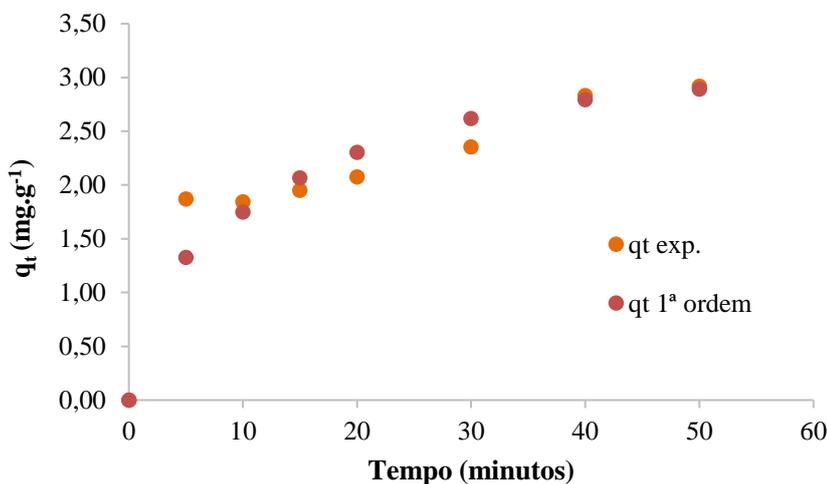
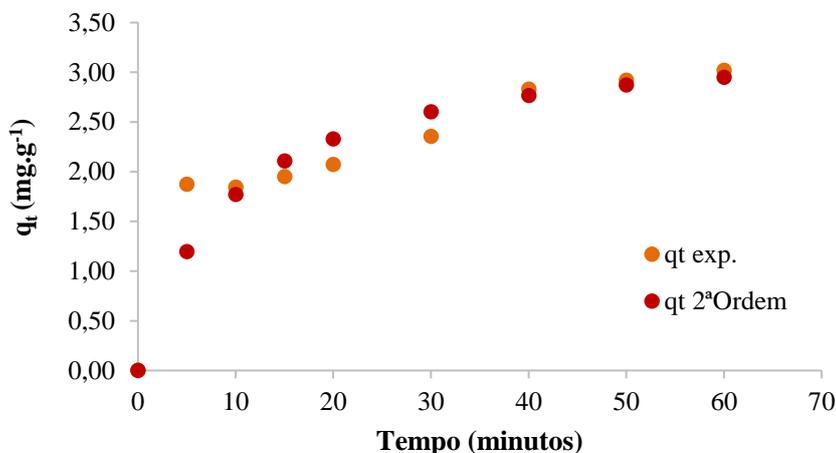


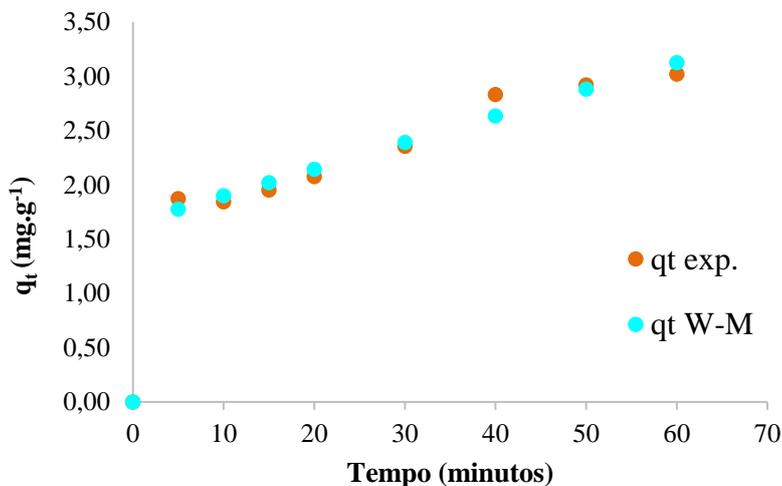
Figura 5 - Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo ajustado ao modelo de pseudosegunda ordem ($V = 35 \text{ mL}$, 120 rpm , $C_o = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,15$, $m = 0,2 \text{ g}$, granulometria de $0,075 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).



Fonte: Autor próprio, 2022.

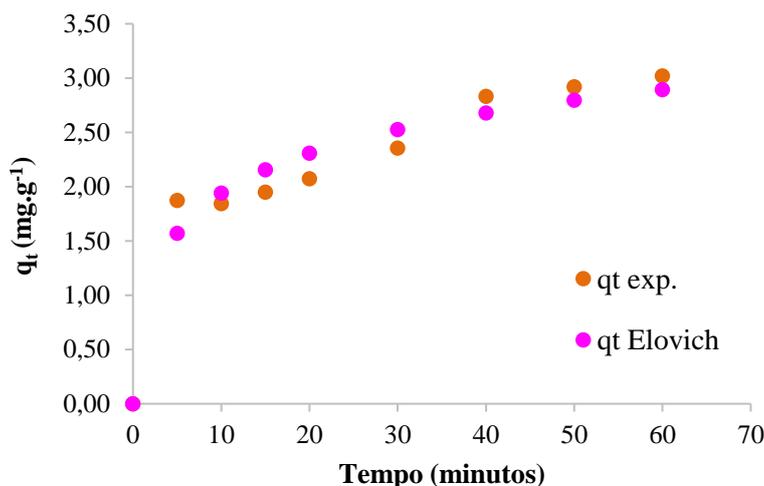
Observa-se que o modelo de pseudosegunda ordem (Figura 5) é o que melhor descreve o processo de adsorção para o resíduo utilizado, devido ao bom ajuste da reta experimental ao modelo (Tabela 2). Isso indica que ocorre um mecanismo quimissorção, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato como forças covalentes (BULUT; OZACAR; SENGIL, 2008). Além disso, considerando o valor de $k_2 = 4,2717 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, denota-se que o processo de adsorção atinge o equilíbrio de forma rápida, pois quanto maior for o valor dessa constante, mais rápido será atingido o equilíbrio (MARCO, 2015).

Figura 6 - Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo ajustado ao modelo Weber Morris ($V = 35 \text{ mL}$, 120 rpm , $C_o = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,15$, $m = 0,2 \text{ g}$, granulometria de $0,075 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).



Fonte: Autor próprio, 2022.

Figura 7 – Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo ajustado ao modelo Elovich (V = 35 mL, 120 rpm, $C_0 = 20,0$ mg/L, pH = 6,15, m = 0,2 g, granulometria de 0,075 mm, T = 25°C).



Fonte: Autor próprio, 2022

Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros obtidos para os modelos de cinética aplicados. Nota-se que o modelo de pseudosegunda ordem apresenta uma constante de velocidade k_2 igual a 4,2717 e o coeficiente de correlação R^2 igual a 0,9767, isso denota 97,7% de explicação total dos valores observado o que resulta em uma boa aplicabilidade do modelo para o ensaio de adsorção realizado.

valor de R^2 igual a 0,9767, o que representa 97,7% de explicação total dos valores observado e constante de velocidade k_2 de 4,2717, o que indica uma boa aplicabilidade do modelo para o ensaio de adsorção testado.

Observou-se que o processo experimental, aplicado ao modelo teórico de Weber Morris (Figura 6) apresentou boa linearidade e ajuste entre si, porém não superior ao pseudosegunda ordem. Isto é identificado pelo valor do R^2 (Tabela 4). Uma das explicações, de acordo com Nascimento *et al.*, (2020), é que o modelo não considera parâmetros importantes como, porosidade, raio da partícula e o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t = 0$.

O modelo que apresentou menor capacidade de ajuste aos dados cinéticos de adsorção foi o de Elovich (quimissorção), mostrado na Figura 7, pois o valor de R^2 observado foi o menor (0,8375).

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de cinética ajustados para remoção do verde malaquita pelo resíduo industrial.

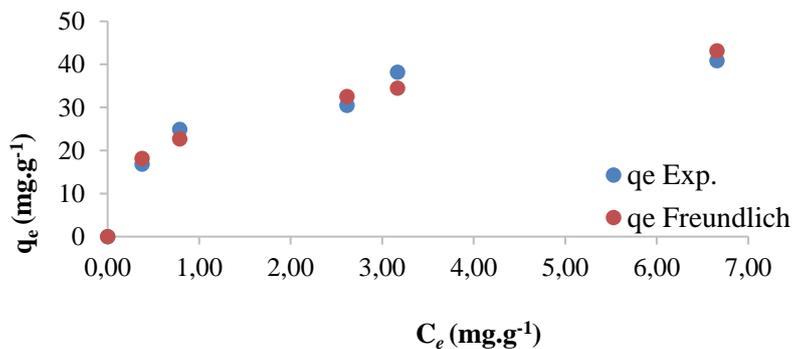
Modelo	Parâmetro	Valor	Gráfico Linear
pseudoprimeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,0574	ln(q _e -q _t) versus t
	q _e (mg/g)	2,2548	
	R ²	0,9004	
pseudosegunda ordem	k_2 (g.mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	4,2717	t/q _t versus t
	q _e (mg/g)	3,4036	
	R ²	0,9767	
Elovich (quimissorção)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2,0421	q _t versus ln t
	β (g/mg)	1,8800	
	R ²	0,8375	
Weber-Morris(difusão intrapartícula)	k_d (mg/g. min ^{-1/2})	0,0491	q _t versus t ^{1/2}
	C (mg/g)	1,6527	
	R ²	0,9568	

Fonte: Autor próprio (2022).

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

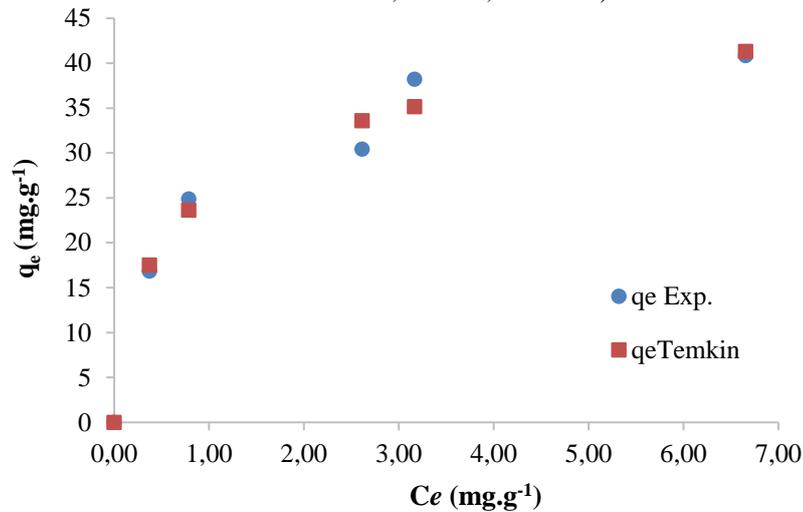
As isotermas de equilíbrio de adsorção do verde malaquita pelo resíduo são mostradas nas Figuras 8-10. De acordo com as formas das isotermas é possível classificar o processo de adsorção do corante pelo resíduo como um processo favorável, pois a quantidade de corante retida por unidade de massa do resíduo é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do VM em meio aquoso (NASCIMENTO *et al.*,2020). A forma da isoterma experimental, indicada por q_e , demonstra que inicialmente os valores de q_e (mg.g⁻¹) aumentam moderadamente até que, para valores mais elevados de C_e (mg/L) tendem a atingir a capacidade uma saturação constante, isso se deve à saturação dos sítios de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 8 – Gráfico de isoterma de adsorção de Freundlich comparada com a isoterma experimental (q_e), (V = 35 mL, 120 rpm, t = 60 minutos, C_o = 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹, pH = 6,15, m = 0,2 g, granulometria de 0,075 mm, T = 25°C).



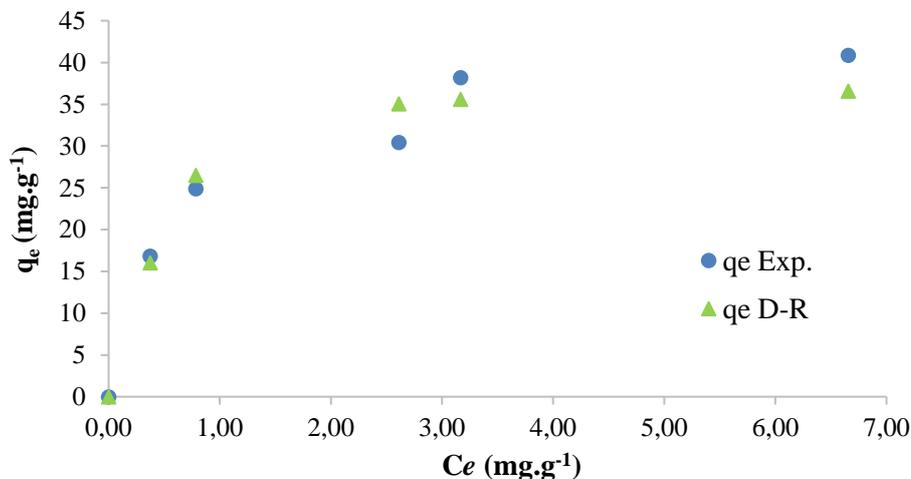
Fonte: Autor próprio (2022).

Figura 9 – Gráfico de isoterma de adsorção de Temkin comparada com a isoterma experimental (q_e), ($V = 35$ mL, 120 rpm, $t = 60$ minutos, $C_0 = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,15$, $m = 0,2$ g, granulometria de $0,075$ mm, $T = 25^\circ\text{C}$).



Fonte: Autor próprio (2022).

Figura 10 – Gráfico de isoterma de adsorção de Dubinin-Radushkevich comparada com a isoterma experimental (q_e), ($V = 35$ mL, 120 rpm, $t = 60$ minutos, $C_0 = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30 mg/L , $\text{pH} = 6,15$, $m = 0,2$ g, granulometria de $0,075$ mm, $T = 25^\circ\text{C}$).



Fonte: Autor próprio (2022).

Ao analisar as curvas que comparam a isoterma obtida para os dados experimentais (q_e) com o de Freundlich (q_e Freundlich, Figura 8), Temkin (q_e Temkin, Figura 9) e Dubinin-Radushkevich (q_e D-R, Figura 10), podemos observar maior semelhança entre a isoterma experimental e a curva de Temkin. Essa semelhança é estatisticamente confirmada pelos dados observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados para remoção do verde malaquita pelo resíduo industrial

Modelo	Parâmetro	Valor	Gráfico Linear
Freundlich	K_f ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1})\text{L}^{1/n}$)	24,38	$\log q_e$ versus $\log C_e$
	1/n	0,3008	
	R^2	0,9379	
Temkin	K_T (L/mg)	22,38	q_e versus $\ln C_e$
	RT/b _T	8,2534	
	R^2	0,9445	
Dubinin-Radushkevich	K (mol/g)	8×10^{-8}	$\ln q_e$ versus ϵ^2
	q_m (mol/g)	36,92	
	R^2	0,9152	

Fonte: Autor próprio (2022).

Nota-se que os valores referentes à R^2 foram superiores à 0,9 para todos os modelos testados. No entanto, destaca-se que a isoterma de Temkin é capaz de explicar 94,5% da variabilidade total dos valores observados em torno da sua média

Para Silva, (2021) o processo de adsorção do corante verde malaquita foi também melhor representado pelo modelo de Temkin, devido o valor dos erros associados serem menores e formarem um bom ajuste da curva. Observou-se ainda que os menores valores de R^2 foram encontrados no modelo de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, sendo 0,9379 e 0,9152, respectivamente. Isso implica que os modelos obtiveram menor representatividade, pois a energia de adsorção decresce exponencialmente a medida que os centros de sorção são preenchidos (DOTTO, *et al.*, 2011; ETIM, *et al.*, 2012).

4 CONCLUSÃO

A caracterização granulométrica do material utilizado como adsorvente possui faixa granulométrica principal de 0,3 mm. Os resultados das análises indicaram que o pH_{PCZ} , ponto onde a carga superficial no resíduo é nula, ocorre em pH de 7,72.

Através dos experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção, notou-se que todos os modelos matemáticos apresentaram comportamento favorável para a adsorção e que o processo alcançou equilíbrio no tempo 60 minutos, sendo o percentual de remoção em torno de 86,3%, o equivalente a 3,02 em mg.g^{-1} .

O estudo de cinética de adsorção segue um mecanismo característico de uma reação de pseudosegunda ordem e o modelo de isoterma de equilíbrio de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos é o de Temkin, o que indica que o

processo de adsorção do corante verde malaquita diminui à medida que a cobertura do adsorvente aumenta, independentemente da concentração no meio.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que a fração obtida do resíduo proveniente do processo de produção do silício metálico apresenta potencial de aplicabilidade como adsorvente do corante verde malaquita, o que pode proporcionar um melhor direcionamento desse material sem finalidade de uso definida e produzido em grandes quantidades. Desta forma, constata-se a partir dos resultados obtidos que o resíduo utilizado nesta pesquisa apresenta potencial para ser aplicado como adsorvente do corante verde malaquita.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. et al. Porous Eleocharis@MnPE Layered Hybrid for Synergistic Adsorption and Catalytic Biodegradation of Toxic Azo Dyes from Industrial Wastewater, **Environmental Science e Technology**, vol. 53, no. 4, p. 2161–2170, Feb. 2019. Disponível: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.8b05866>. Acesso: 02 de jan. 2022

ALFREDO, A.P.C. et al. Adsorção de Azul de Metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015. Disponível: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/15889>. Acesso: 02 de jan. 2022

ARAÚJO, K.S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, 2016. Disponível: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/XjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r/abstract/?lang=pt>. Acesso: 02 de jan. 2022

ARAVIND, P. et al. Na integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. **Journal of Hazardous Material**, v.318, p.203-215, 2016. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389416306495>. Acesso: 02 de jan. 2022

BULUT, E; ÖZACAR, M; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and mesoporous materials**, v. 115, n. 3, p. 234 – 246, 2008. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181108000504>. Acesso: 02 de jan. 2022

CNI. **Indústria em número**, 2017. Brasília: Disponível em: < <http://www.portaldaindustria.com.br/publicacoes/2017/7/a-industria-em--numeros/#a-industria>. Acesso em: 02 de jan. 2022.

CUNHA, R. **Emprego do resíduo silício metálico na produção de cimento Portland Composto**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPA, 2017. Disponível em: <https://ppgec.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/2017/rodrigorodrigues.pdf.pdf>. Acesso em: 02 de jan. de 2022.

DANTAS, S. C. et al. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho como adsorvente. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 5, n. 2, p. 124-139, 2020. Disponível: <https://seer.uftm.edu.br/revistaeletronica/index.php/rbcti/article/view/3839>. Acesso: 02 de jan. 2022

DOTTO, G. L; PINTO, L. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 164–170, 2011. Disponível:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389411000380>. Acesso: 02 de jan. 2022

ETIM, U. J.; UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 67-76, Oct., 2012. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610312001470>. Acesso: 02 de jan. 2022

FOO, Y. K; HAMEED, H. B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, mar./set. 2010. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709006147>. Acesso: 04 de jan. 2022

GAUDIO, A. C.; ZANDONADE, E. Proposição, validação e Análise dos Modelos que Correlacionam Estrutura Química e Atividade Biológica. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 658-671, 2001. Disponível: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bmMxk68vrMfHVzLqsbBbjdF/?lang=pt>. Acesso em: 04 de jan. 2022

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016. Disponível: <https://www.scielo.br/j/bjm/a/QWZKmc5gPCZy3pWjJPc6J5j/abstract/?lang=en>. Acesso: 04 de jan. 2022

MARCO, C. **Preparação, caracterização e aplicação de um composto ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado. 2015. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/965>. Acesso: 04 de jan.2022

MARQUES, B. S. et al. Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28584 – 28592, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-3587-5>. Acesso: 04 de jan. 2022

NASCIMENTO, R.F; LIMA, A.C.A; VIDAL, C. **Aspectos teóricos e aplicações ambientais, 2ª. Ed., Imprensa Universitária**: Fortaleza – Ceará, 2020. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 04 de jan. 2022

OLIVEIRA, M. F; COELHO, M. L; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. Disponível: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/sr77vD85GPLKfByS5vhFFjk/abstract/?lang=pt>. Acesso: 04 de jan. 2022

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Utilization of banana peel for the removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions and its potential reuse. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 27, p. 12717-12729, 2016.

Disponível: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2015.1051589>.
Acesso em: 04 de jan. 2022

RAMOS, J. P. et al. Potencial de Adsorção do Resíduo Proveniente do Processo de obtenção do silício metálico. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 751-763, 2017. Disponível: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v9n2a21.pdf>. Acesso: 04 de jan. 2022

ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst preparation: for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM). REU Summer Program, Catalysis Laboratory, University of Illinois at Chicago, **Progress report**, 2004. Disponível em: https://www.chemspeed.com/isynth-catscreen-96/?utm_campaign. Acesso em: 20 de jan. 2022

SÁ, F. P; NUNES, L. M.; BORGES, E. C. L. Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidrocalumita como adsorvente. **Revista Técnica**, v. 1, n. 1, p. 101-117, 2016. Disponível: <https://revistas.ifg.edu.br/tecnia/article/view/67>. Acesso em: 20 de jan. 2022

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894716305290>. Acesso em: 20 de jan. 2022

VIEIRA, B. R. Del Rio et al. Síntese de carvão ativado de sementes de maracujá e sua aplicação na adsorção de corante azul de metileno. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 5, p. 42419-42430, 2022. Disponível em: <https://brazilianjournals.com/ojs/index.php/BRJD/article/view/48788/pdf>. Acesso em 13 de set. de 2022.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. **Ed. Cultura Acadêmica**, 2016. Disponível em: <https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>. Acesso em: 20 de jan. 2022