

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Química

Victor Brendo Caldeira Fagundes

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CORANTES POR DIFERENTES
NANOALUMINAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO
VISÍVEL**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.594

D. 866

VICTOR BRENDON CALDEIRA FAGUNDES

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CORANTES POR NANOALUMINAS UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

F156e Fagundes, Victor Brendo Caldeira.
2024 Estudo de adsorção de corantes por diferentes nanoaluminas utilizando
D espectroscopia de absorção no visível [manuscrito] / Victor Brendo Caldeira Fagundes.
2024.

104 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Nelcy Della Santana Mohallem.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 96-1104.

1. Físico-química – Teses. 2. Nanociências – Teses. 3. Nanotecnologia – Teses. 4. Nanopartículas – Teses. 5. Alumina – Teses. 6. Adsorção – Teses. 7. Corantes – Teses. 8. Espectrofotometria – Teses. 9. Espectroscopia visível – Teses. 10. Microscopia eletrônica – Teses. 11. Raios X – Difração – Teses. 12. Água – Purificação – Adsorção – Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santana, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Estudo de Adsorção de Corantes por Diferentes Nanoaluminas Utilizando Espectroscopia de Absorção no Visível"**

Victor Brendo Caldeira Fagundes

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profs. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMGDra. Juliana Batista da Silva
CDTNProfs. Maria Helena de Araujo
UFMG

Belo Horizonte, 16 de fevereiro de 2024.

Documento assinado eletronicamente por Nelcy Della Santina Mohallem, Professora do Magistério Superior, em 19/02/2024, às 10:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por Juliana Batista da Silva, Usuária Externa, em 20/02/2024, às 16:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por Maria Helena de Araujo, Membro, em 06/03/2024, às 10:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_publico.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 3030697 e o código CRC E774D9C5.

RESUMO

Nesse trabalho foram utilizadas nanopartículas de alumina para estudos de adsorção de corantes em solução aquosa, utilizando espectrofotometria no visível, a fim de estudar a capacidade de remover contaminantes de água. O trabalho consistiu em utilizar dois tipos de alumina em fase gama, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma de origem comercial (*n*-NAC) e outra produzida pelo laboratório, (*n*-LMN) para estudar a capacidade adsortiva dos materiais em presença de corantes (Alaranjado G e Indigo Carmim), utilizando a metodologia de adsorção em lote (do inglês, *batch adsorption*). A nanoalumina produzida pelo laboratório foi caracterizada utilizando difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção gasosa, constatando a sua fase. Foi investigada a influência do pH para os processos de adsorção e o tempo de contato para ambos nanomateriais, verificando que para corantes aniônicos houve preferência em detrimento dos catiônicos. Por fim, as isotermas de adsorção foram analisadas e comparadas com modelos matemáticos. Para a nanoalumina *n*-LMN, observou-se uma capacidade adsortiva de $137,7 \text{ mg g}^{-1}$, pelo modelo de Langmuir, para Alaranjado G, resultado compatível com a literatura e com a nanoalumina comercial. A nanoalumina *n*-LMN mostrou boa capacidade adsortiva para testes piloto de Índigo Carmim. Ambos nanomateriais não se mostraram bons adsorventes frente a corantes catiônicos, como Azul de Metileno, Verde Malaquita e Rhodamina B, devido as diferenças superficiais de ambas nanoaluminas.

Palavras-chave: nanoalumina; adsorção em lote; alaranjado G; azul de metileno; indigo carmim.

ABSTRACT

In this work, alumina nanoparticles were used to study the adsorption of dyes in aqueous solution, using visible spectrophotometry, in order to study the ability to remove contaminants from water. The work consisted of using two types of alumina in the gamma phase, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, one of commercial origin (n-NAC) and the other produced by the laboratory, (n-LMN) to study the adsorptive capacity of the materials in the presence of dyes (Orange G and Indigo Carmim), using batch adsorption methodology. The nanoalumina produced by the laboratory was characterized using X-ray diffraction, transmission electron microscopy and gas adsorption, verifying its phase. The influence of pH on the adsorption processes and contact time for both nanomaterials was investigated, verifying that anionic dyes were preferred over cationic ones. Finally, the adsorption isotherms were analyzed and compared with mathematical models. For n-LMN nanoalumina, an adsorption capacity of 137.7 mg g⁻¹ was observed, using the Langmuir model, for Alaranjado G, a result compatible with the literature and with commercial nanoalumina. The n-LMN nanoalumina showed good adsorption capacity for Indigo Carmine pilot tests. Both nanomaterials did not prove to be good adsorbents against cationic dyes, such as Methylene Blue, Malachite Green and Rhodamine B, due to the surface differences of both nanoalumina.

Keywords: nanoalumina; batch adsorption; orange G; methylene blue; indigo carmine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotos dos minerais (a) coríndon, em sua forma rochosa, (b) rubi e (c) safira, após serem lapidadas como gemas. Adaptado das referências [11], [12] e [13].	14
Figura 2: Esquema simplificado do processo Bayer para obtenção de óxido de alumínio em processo industrial.	15
Figura 3: Evolução das fases de diversas fontes minerais de óxido de alumínio, em função do aumento da temperatura, tanto em escala Celsius quanto Kelvin. Adaptado da referência [20].	18
Figura 4: Células cristalográficas mostrando a diferença entre a fase α e γ da alumina. Adaptado da referência [25].	21
Figura 5: Simplificação do procedimento de adsorção em lote. Adaptado da referência [67].	42
Figura 6: Difratoogramas de raios X do LIOALU obtido (a) sem tratamento térmico e calcinados à (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 750°C, (e) 900°C e (f) 1200°C.	51
Figura 7: Adsorção gasosa da amostra <i>n</i> -LMN (500 °C).	53
Figura 8: Adsorção gasosa da amostra de <i>n</i> -NAC.	53
Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de <i>n</i> -LMN.	54
Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de <i>n</i> -NAC.	55
Figura 11: Difratoograma de raios X da nanoalumina <i>n</i> -LMN.	56
Figura 12: Difratoograma de raios X da nanoalumina <i>n</i> -NAC.	56
Figura 13: Difratoograma de raios X de γ -Al ₂ O ₃ , preparada por síntese hidrotérmica, submetida a temperatura de cristalização de 120°C e calcinada a 600 °C. Adaptado da referência [68].	57
Figura 14: Fórmula estrutural do Alaranjado G.	58
Figura 15: Espectro de absorvância do Alaranjado G em 40 mg L ⁻¹ .	59
Figura 16: Curva analítica do Alaranjado G, em triplicata, para concentração variando de 10 a 40 mg L ⁻¹ .	60
Figura 17: Variação da taxa de remoção do Alaranjado G em <i>n</i> -LMN, em função do pH.	61
Figura 18: Variação da taxa de remoção do Alaranjado G em <i>n</i> -NAC, em função do pH.	62
Figura 19: Porcentagem de remoção de Alaranjado G por <i>n</i> -LMN no intervalo de tempo de 0 a 60 minutos.	64
Figura 20: Relação entre q_t (mg g ⁻¹) em função do tempo (min) para adsorção de Alaranjado G utilizando <i>n</i> -LMN como adsorvente.	65

Figura 21: Porcentagem de remoção de Alaranjado G por <i>n</i> -NAC no intervalo de tempo de 0 a 60 minutos.	66
Figura 22: Relação entre q_t (mg g^{-1}) em função do tempo (min) para adsorção de Alaranjado G utilizando <i>n</i> -LMN como adsorvente.	66
Figura 23: Curvas cinéticas para os dados de adsorção, em função do tempo, do Alaranjado G em <i>n</i> -LMN.	68
Figura 24: Curvas cinéticas para os dados de adsorção, em função do tempo, do Alaranjado G em <i>n</i> -NAC.	69
Figura 25: Variação da capacidade adsortiva em equilíbrio em relação à concentração no equilíbrio de Alaranjado G em <i>n</i> -LMN.	71
Figura 26: Isotermas de adsorção para o modelo de Langmuir (a) não linear e linear (b) Langmuir I, (c) Langmuir II e (d) Langmuir III.	72
Figura 27: Isoterma de Freundlich (a) não linear e (b) linear.	74
Figura 28: Isoterma de Dubinin-Radushkevich (a) não linear e (b) linear.	75
Figura 29: Isotermas de Temkin (a) não linear e (b) linear.	76
Figura 30: Variação da capacidade adsortiva em equilíbrio em relação à concentração no equilíbrio de Alaranjado G em <i>n</i> -NAC.	78
Figura 31: Isotermas de Langmuir para <i>n</i> -NAC (a) não linear, (b) Langmuir I, (c) Langmuir II e (d) Langmuir III.	79
Figura 32: Isotermas de Freundlich para <i>n</i> -NAC (a) não linear e (b) linear.	80
Figura 33: Isotermas de Dubinin-Radushkevich para <i>n</i> -NAC (a) não linear e (b) linear.	81
Figura 34: Isotermas de Temkin para <i>n</i> -NAC (a) linear e (b) não linear.	82
Figura 35: Estrutura química do Índigo Carmim.	87
Figura 36: Espectro de absorvância visível do Índigo Carmim, em 40 mg L^{-1}	88
Figura 37: Curva analítica do Índigo Carmim, variando de 5 a 40 ppm.	88
Figura 38: Variação da taxa de remoção de Índigo Carmim por (a) <i>n</i> -LMN e (b) <i>n</i> -NAC.	89
Figura 39: Cinética de adsorção de Índigo Carmim por (a) <i>n</i> -LMN e (b) <i>n</i> -NAC.	90
Figura 40: Modelos lineares das isotermas de (a) Langmuir e (b) Freundlich para <i>n</i> -LMN.	92
Figura 41: Modelos lineares das isotermas de (a) Langmuir e (b) Freundlich para <i>n</i> -NAC.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas de alguns óxidos selecionados. Adaptado da referência [14].	17
Tabela 2: Valores de área superficial específica e constante C obtidos por adsorção gasosa para diferentes temperaturas de calcinação.	52
Tabela 3: Constantes numéricas relacionadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para amostras de <i>n</i> -LMN e <i>n</i> -NAC em solução de Alaranjado G.	69
Tabela 4: Parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir para <i>n</i> -LMN.	73
Tabela 5: Parâmetros obtidos pelo modelo de Freundlich para <i>n</i> -LMN.	74
Tabela 6: Parâmetros obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich para <i>n</i> -LMN.	75
Tabela 7: Parâmetros obtidos pelo modelo de Temkin para <i>n</i> -LMN.	76
Tabela 8: Parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir para <i>n</i> -NAC.	79
Tabela 9: Parâmetros obtidos pelo modelo de Freundlich para <i>n</i> -NAC.	80
Tabela 10: Parâmetros obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich para <i>n</i> -NAC.	81
Tabela 11: Parâmetros obtidos pelo modelo de Temkin para <i>n</i> -NAC.	82
Tabela 12: Todos os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para <i>n</i> -LMN e <i>n</i> -NAC.	83
Tabela 13: Valores dos parâmetros de Langmuir e Freundlich e para diferentes Dubinin-Radushkevich nas diferentes nanoaluminas.	85
Tabela 14 - Constantes numéricas relacionadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para amostras de <i>n</i> -LMN e <i>n</i> -NAC em solução de Índigo Carmim.	90
Tabela 15: Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para <i>n</i> -LMN e <i>n</i> -NAC.	92

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivo geral	12
1.2	Objetivos Específicos	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Óxido de alumínio	14
2.1.1	Aspectos gerais e produção.....	14
2.1.2	Estrutura, propriedades físico-químicas e morfologia	17
2.2	Nanotecnologia e nanomateriais	22
2.2.1	Contexto histórico	22
2.2.2	Definição e aspectos gerais	24
2.3	Metodologias de síntese de nanoalumina	27
2.3.1	Síntese por precipitação	28
2.3.2	Síntese por combustão	29
2.3.3	Síntese por sol-gel	31
2.3.4	Demais metodologias para síntese de nanoaluminas.....	32
2.4	Adsorção	33
2.4.1	Definição	34
2.4.2	Modelos de adsorção	36
2.4.2.1	Isoterma de Freundlich	37
2.4.2.2	Isoterma de Langmuir	38
2.4.2.3	Isoterma de Temkin	40
2.4.2.4	Isoterma de Dubinin–Radushkevich.....	40
2.4.3	Adsorção em lote	41
3	METODOLOGIA	44
3.1	Materiais e reagentes	44
3.2	Equipamentos	45
3.3	Preparo da solução estoque dos corantes	45
3.4	Construção da curva de analítica dos corantes	46
3.5	Experimentos de adsorção	46
3.6	Microscopia eletrônica de transmissão	47

3.7	Difração de raios X.....	48
3.8	Adsorção gasosa	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	Caracterização das nanopartículas de alumina	51
4.2	Experimento de adsorção: Alaranjado G	58
4.2.1	Curva analítica	59
4.2.2	Efeito do pH na adsorção.....	60
4.2.3	Efeito do tempo na adsorção	63
4.2.4	Cinética de adsorção	67
4.2.5	Isoterma de adsorção	71
4.3	Teste piloto de adsorção para diferentes corantes: Índigo Carmim.....	86
5	CONCLUSÕES.....	94
	REFERÊNCIAS.....	96

1 INTRODUÇÃO

O advento da industrialização pelas potências europeias no século XVII, somado com novas técnicas de prospecção de metal e carvão, foi definitivo para o desenvolvimento populacional que a sociedade se encontra hoje no século XXI. Contudo, sem os devidos conhecimentos do impacto dos rejeitos poluentes liberados em todos esses processos, consequências graves foram geradas para o meio ambiente, como contaminação de águas,¹ poluição do ar por rejeitos químicos,² variação climática em toda biosfera,³ entre outras.

Dentre diversos impactos ambientais que a industrialização causa ao meio ambiente, um que vale destacar é a contaminação da água, mais especificamente, água destinada para consumo humano. Como menos de 1% da água potável está disponível para ser consumida,⁴ a preocupação de uma crise hídrica por, principalmente, consequência da poluição, é algo que preocupa a comunidade científica e a sociedade como um todo.⁵

Há diversos tipos de contaminação de água que podem ser estudados e possivelmente remediados. Como, por exemplo, a contaminação pode ser de natureza física, como rejeitos humanos, materiais sólidos como garrafas e sacolas plásticas, resíduos que impedem o consumo.⁶ Há também a contaminação de natureza biológica, como vírus, bactérias e parasitas, que em curto ou médio prazo podem gerar problemas gravíssimos para a saúde, como cólera e disenteria.⁷ E, por fim, a contaminação pode ser de natureza química, como rejeitos orgânicos (corantes, solventes, pesticidas, etc.), metais pesados (chumbo, mercúrio, arsênio, etc.) e nutrientes (fósforo, nitrogênios, cloretos, etc.).⁸

Uma das grandes dificuldades de descontaminar e purificar a água deve-se, principalmente, a natureza complexa dos contaminantes envolvidos em diversos tipos de indústria. Não apenas isso, a implementação de formas de descontaminação é um elemento limitante para purificar grandes volumes de água. Em uma indústria têxtil, por exemplo, seus contaminantes podem ser corantes e cianetos, enquanto indústrias de tecnologia podem contaminar suas águas por metais pesados como cádmio, chumbo, níquel, entre outros.

Com o intuito de remediar a contaminação de água, principalmente por metais pesados de águas e consequente de rejeitos, diversas metodologias já foram estudadas. Algumas como precipitação química, ultrafiltração, osmose reversa, e floculação apresentam bons resultados, porém com ressalvas particulares principalmente se tratando do custo benefício de implementação de algumas dessas técnicas.⁹

Dessa forma, uma técnica que está se destacando pela sua eficiência e perspectiva no tratamento de água de rejeitos é a adsorção, que nada mais é do que um processo em que um material, seja líquido ou gás, se acumula na superfície de um sólido, interagindo de forma majoritariamente física a fim de ficar retido em sua matriz. Por ser uma técnica relativamente simples e barata, tem se mostrado um grande potencial para descontaminação de rejeitos industriais, onde alguns materiais como carvão ativado já são utilizados e novos materiais proeminentes tem sido destacados para estudo.¹⁰

1.1 Objetivo geral

Objetivou-se nesse trabalho estudar a adsorção de diferentes corantes orgânicos utilizando como adsorvente nanoalumina em pó, uma sintetizada pelo próprio laboratório e outra obtida por via comercial.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar dois tipos de nanoalumina, uma comercial, *n*-NAC e outra de fabricação própria do laboratório LMN, *n*-LMN, utilizando difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção gasosa.
- Estudar, por espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis) a adsorção de Índigo Carmin e Alaranjado G nas amostras de nanoalumina.

- Estudar a variação de pH e a concentração de contaminante nos processos adsorptivos, a fim de obter a maior porcentagem removida de corante da solução.
- Determinar a cinética da reação das adsorções em diferentes tipos de nano aluminas e verificar quais modelos se enquadram mais na avaliação das isothermas de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óxido de alumínio

2.1.1 Aspectos gerais e produção

O óxido de alumínio, fórmula molecular Al_2O_3 , é um pó cristalino, de cor branca, que ocorre de forma natural em diversos minerais na crosta terrestre. Normalmente conhecido como *alumina*, é encontrado de forma majoritária no mineral Coríndon,¹¹ sendo mais conhecido em suas duas variações principais quando dopado: rubi,¹² quando a dopagem ocorre com cromo, e safira,¹³ para dopagem com diferentes metais como ferro, titânio e/ou cobalto.

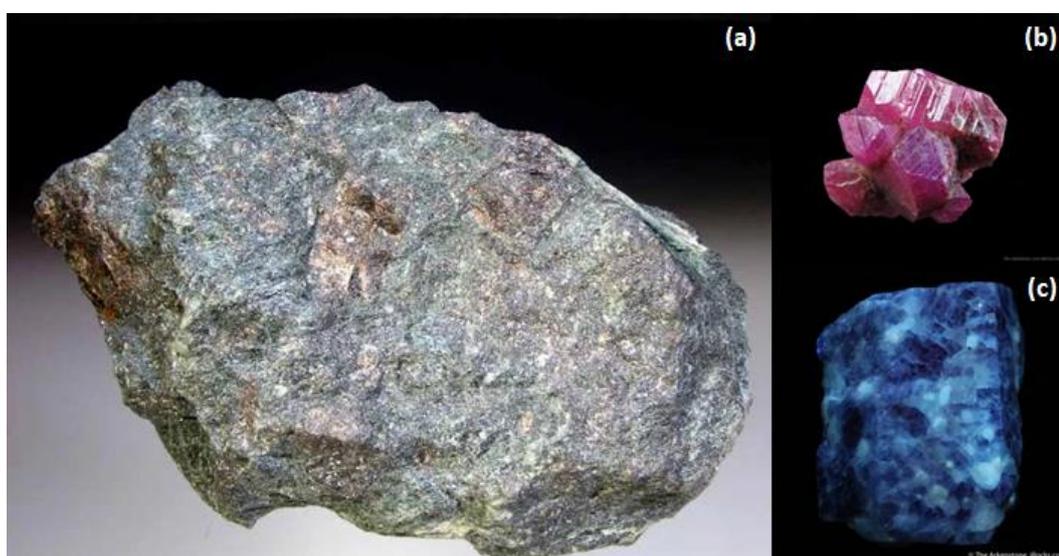


Figura 1: Fotos dos minerais (a) coríndon, em sua forma rochosa, (b) rubi e (c) safira, após serem lapidadas como gemas. Adaptado das referências [11], [12] e [13].

Muito antes de serem elucidadas as aplicações do óxido de alumínio nas diferentes áreas da ciência de materiais, o primeiro interesse nesse óxido surgiu quando se observou a possibilidade de obter alumínio metálico a partir do próprio óxido de alumínio, Al_2O_3 .

O alumínio é um metal de número atômico 23, de aspecto cinza-metálico, que possui alta abundância e propriedades particulares interessantes, tais como alta resistência à corrosão, leveza e condutividade elétrica. Embora atualmente o alumínio seja um dos metais mais produzidos e utilizados no mundo, não há ocorrência do mesmo em sua forma metálica. Dessa forma, mesmo sendo o metal mais comum da crosta terrestre, na natureza só se encontra o alumínio em suas formas de óxido e hidróxido, o que por décadas foi objeto de interesse científico e tecnológico, dada a alta complexidade para obtenção do mesmo em sua forma metálica.

No início do século XIX, dado os trabalhos no campo da eletrólise de Humphry Davy e, futuramente, de Hans Christian Oersted e Friedrich Woehler, foi possível isolar, pela primeira vez, o alumínio metálico de sua forma em óxido, Al_2O_3 . Embora esses processos se mostraram difíceis e onerosos, muito por conta da alta demanda de energia elétrica para a eletrólise, observou-se que era promissor obter o alumínio em sua forma mais pura. O sucesso, de fato, na obtenção do alumínio só foi alcançado algumas décadas depois, no ano de 1889, quando Karl Joseph Bayer inventou uma forma barata e simples de obter alumina através da bauxita, tornando esse mineral a principal fonte de obtenção do óxido de alumínio. Esse processo, processo Bayer, tornou-se a principal forma de obtenção e produção de alumínio metálico até os dias contemporâneos.

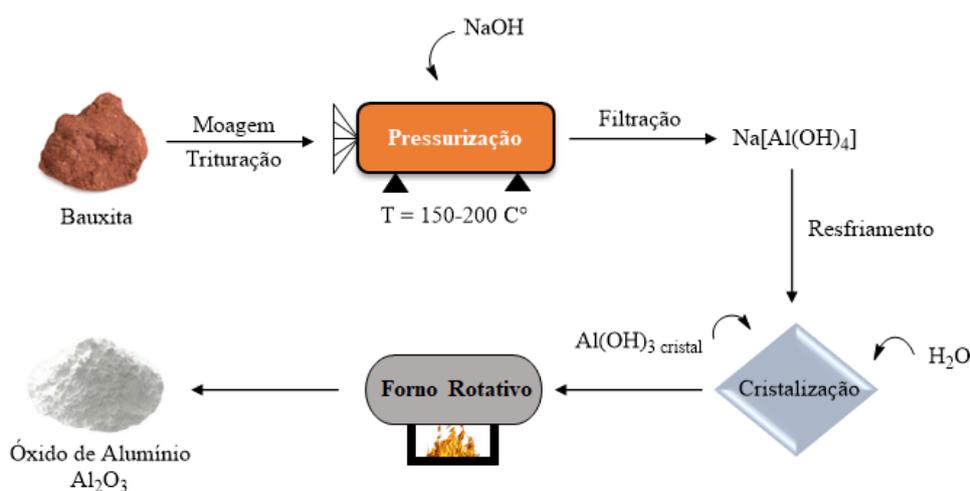


Figura 2: Esquema simplificado do processo Bayer para obtenção de óxido de alumínio em processo industrial.

A bauxita, principal mineral usado nesse procedimento, passa por processo de moagem para formar grãos pequenos (menores do que 30 nm), com o intuito de aumentar sua área superficial e favorecer o processo de digestão. A bauxita possui uma composição muito diversa - normalmente 45 a 60% de sua composição é de Al_2O_3 , 10 a 30% Fe_2O_3 e o restante da sua massa reside em SiO_2 , CaO , TiO_2 e H_2O . Após o processo de moagem e trituração, adiciona-se NaOH e Ca(OH)_2 a fim de formar uma mistura de aluminato de sódio, NaAlO_2 . Nesse processo, a alumina presente no mineral se solubiliza, enquanto outros compostos presentes precipitam. Em seguida, ocorre a filtração e decantação da mistura e dos resíduos, a fim de separar o aluminato de sódio, que será utilizado novamente no processo Bayer, cujos resíduos serão separados para outros processos. A alumina em solução é recuperada por precipitação dos cristais, em sua forma trihidratada, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nessa etapa, adiciona-se cristais de Al(OH)_3 para acelerar a nucleação, crescimento e aglomeração da alumina hidratada. E, por fim, ocorre a calcinação da alumina hidratada em um forno rotativo, em temperaturas aproximadas de 250 a 400 °C. Para temperaturas em torno de 1000-1250 °C que ocorre a transformação exotérmica para formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo o principal produto desse processo, tendo seu tamanho variado entre 0,5 até 10 μm . O esquema simplificado desse processo pode ser observado na figura 2.

Embora o escalonamento do processo Bayer para plantas industriais tenha viabilizado a produção de alumina em grande escala, o foco principal desse processo sempre foi direcionado para a obtenção de alumínio metálico puro, sendo até os dias atuais, 90% da aplicação do óxido de alumínio no setor industrial. A abundância de matéria prima (óxido de alumínio), principalmente por sua obtenção através da bauxita, conduziu novas formas de estudo para aplicação desse material em outras áreas da pesquisa e tecnologia. Ao longo do século XX, diversos estudos sobre as propriedades cerâmicas do óxido, assim como caracterizações precisas do material e suas propriedades foi largamente desenvolvido, consolidando a alumina com um dos principais materiais cerâmicos, tanto pela sua abundância quanto pelas suas propriedades.¹⁴⁻¹⁶

2.1.2 Estrutura, propriedades físico-químicas e morfologia

O óxido de alumínio é um sólido cristalino, com alto ponto de fusão, dureza e estabilidade química. Essas propriedades, normalmente esperadas para a maior parte dos óxidos metálicos, somado ao seu baixo custo de obtenção, tornou-o um dos materiais cerâmicos mais comuns, com grande aplicação em refratários, isolantes elétricos, entre outros.¹⁴ Ademais, estudos demonstram que a alumina possui boa biocompatibilidade, sendo usada na medicina para, por exemplo, elaboração de implantes e lentes de contato. A tabela 1 mostra, de forma comparativa, algumas propriedades do óxido de alumínio em comparação a outros materiais cerâmicos conhecidos.

Tabela 1: Propriedades físicas de alguns óxidos selecionados. Adaptado da referência [14].

Propriedade	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	ZrO_2	TiO_2	MgO
Densidade, g.cm^{-3}	3,99	2,20-2,65	5 - 6,15	4,24	3,58
Ponto de ebulição, °C	2054	1710	2710	185	2852
Elasticidade, GPa	365-393	73	200	248 - 282	303
Dureza, Mohs	9	7	8	7,0 - 7,5	5,5 – 6,0
Condutividade Térmica, $\text{W} \cdot (\text{mK}^{-1})$	36-39	1,4	1,7-2,7	11,7	50 – 75

Tanto o alumínio, quanto o oxigênio, estão entre os elementos mais abundantes do planeta, porém, o único composto estável entre a combinação dos dois é Al_2O_3 . Isso ocorre principalmente por dois fatores: o alto grau iônico da ligação Al – O (grande diferença de eletronegatividade na escala de Pauling, 1,8) e a existência de dois números de oxidação possíveis para esses dois elementos, +3 e -2.¹⁷ Porém, mesmo que na natureza só se observa a formação desses dois elementos nessa

estequiometria possível, o óxido de alumínio possui diversas fases estáveis e metaestáveis, que já foi observada variando tanto a pressão e a temperatura. Dessa forma, a existência de diversas fases da alumina gera novas perspectivas de aplicações, pois as diferentes configurações espaciais de seus átomos alteram propriedades como densidade, porosidade, área superficial específica, entre outras, possibilitando direcionar diferentes tipos de aplicações baseado em sua fase.¹⁸

A fase mais comum do óxido de alumínio é a α - Al_2O_3 , sendo a mais estável e mais densificada, muito utilizada para fabricação de refratários, materiais abrasivos, ferramentas de cortes, entre outras aplicações dessa natureza.¹⁹ Além dessa, existem outras fases (gama-, capa-, csi-, teta-, delta-, rô- e eta-) que, baseadas em suas propriedades, podem ser também desejadas para diferentes aplicações.²⁰

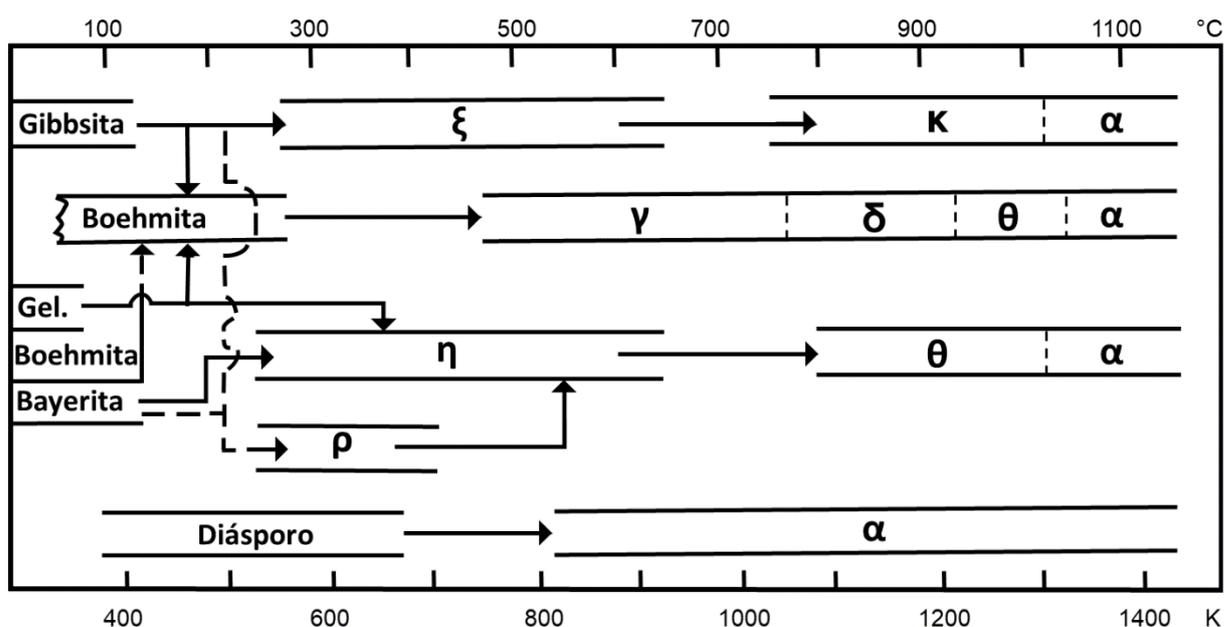


Figura 3: Evolução das fases de diversas fontes minerais de óxido de alumínio, em função do aumento da temperatura, tanto em escala Celsius quanto Kelvin. Adaptado da referência [20].

Pela figura 3, é possível observar uma versão simplificada da transição de fase, variando a temperatura, do óxido de alumínio oriundo de três principais fontes minerais contidas na bauxita. A bauxita consiste majoritariamente de três minerais: boemita (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), sendo que a gibbsita é o mineral predominante, normalmente, nas amostras rochosas de bauxita,²¹ embora essa

proporção possa variar de forma significativa dependendo da localização e formação geológica dos veios minerais. Essa diferença substancial se torna relevante quando deseja-se obter fases específicas de alumina que não são tão comuns ou que requerem condições severas de pressão e temperatura para serem obtidas.

As fases das aluminas são frutos de transformações térmicas, onde pela figura 3 pode-se observar que, por exemplo, a boemita sofre a transformação de gama-, delta-, teta-, até a fase final, mais densificada, alfa.²² O processo que leva a formação de novas fases é complexo, rearranjando de forma significativa a estrutura cristalina do óxido de alumínio, influenciando, principalmente, na sua geometria e disposição dos íons na estrutura cristalina. Essas mudanças alteram de forma significativa as propriedades dos óxidos de alumínio, principalmente, para fenômenos de superfície, pois a disposição dos átomos de alumínio e oxigênio irão alterar de forma que podem tanto favorecer quanto desfavorecer diversos processos químicos, como catalíticos e adsortivos.

A grande quantidade de fases observadas para o óxido de alumínio se torna um campo interessante a ser explorado visto as particularidades próprias de cada fase, embora possuam semelhança em comum entre si e compartilham propriedades gerais da alumina propriamente dita. Como exemplo, Frankel *et al.* (2001) utilizaram das fases metaestável $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ para estudar sua influência na hidrodessorção catalítica, atuando como desativador na presença de metais nobres como platina.²³ Por consequência de suas propriedades particulares e estabilidade, tanto as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se destacam como fases de maior aplicação em áreas apropriadas para tais.

A fase alfa- do óxido de alumínio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, é a fase termodinamicamente estável, de rede cristalina hexagonal, sendo também a fase mais abundante da alumina. Pela figura 3, com foco principalmente na boemita e gibbsita, a fase alfa ocorre como última após sequentes fases metaestáveis, onde ocorre uma diminuição considerável do volume, tornando-a a fase mais densa em comparação às outras. Percebe-se então que as fases metaestáveis do óxido de alumínio vão se convertendo em outras fases à medida que se aumenta temperatura, sendo por última a fase alfa, o que explica,

também, sua perda substancial de volume e sua maior densidade em relação as outras fases metaestáveis. Ademais, as transformações químicas da transição de fase até $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostram-se, majoritariamente, irreversíveis.

Tanto pela estabilidade termodinâmica quanto pela sua maior densidade em relação as outras fases, a alfa-alumina tem alta demanda comercial por ter diversas aplicações bem consolidadas.^{15,24,25} Além de, no caso, ser o principal produto intermediário da reação de eletrólise para obtenção de alumínio (produto do processo Bayer), a alfa-alumina é relativamente barata, o que torna mais acessível o estudo desse material em diferentes áreas, a fim de investigar novas aplicações tecnológicas.

Diferentemente da fase alfa da alumina, a fase gama tem uma estrutura cristalográfica distinta e, conseqüentemente, é direcionada para outros tipos de aplicações. Normalmente, como outras fases metaestáveis do óxido de alumínio, não consta como o principal produto na maior parte da produção mundial da alumina, dada principalmente as aplicações primárias da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Porém, nas últimas décadas, o conhecimento aprimorado de técnicas de caracterização, como também as demandas por catalisadores para sínteses em geral, fez gerar um interesse em demasia no estudo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,²⁶ principalmente nas áreas de adsorção e catálise heterogênea.

Ainda no ano de 1935, já se sabia sobre as diferenças cristalográficas da fase alfa- e fase gama- da alumina. Precisamente, estudos desenvolvidos por E. J. W. Verwey foram essenciais para determinar que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tinha uma estrutura mais cúbica (especificamente, cúbica espinélio), diferentemente da hexagonal observada pela $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.²⁷ Em 1964, Lippens e de Boer, através do uso de difração de raios X, conseguiram confirmar os estudos desenvolvidos sobre a cristalografia da fase gama-alumina.²⁵ A estrutura cristalográfica dessa fase possui uma vacância maior do que a observada na fase alfa, que pelo arranjo dos seus átomos, gera uma deficiência catiônica relativa à sua estequiometria. Porém, estudos posteriores propõem diferentes perspectivas acerca da cristalografia da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como por exemplo Digne *et al.* e Krokidis *et al.* (já nos anos 2000) propuseram que o melhor modelo que caracteriza a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é uma ortorrômbica de rede distorcida.²⁸ A figura 4 exemplifica as diferenças entre a fase alfa e gama da alumina.

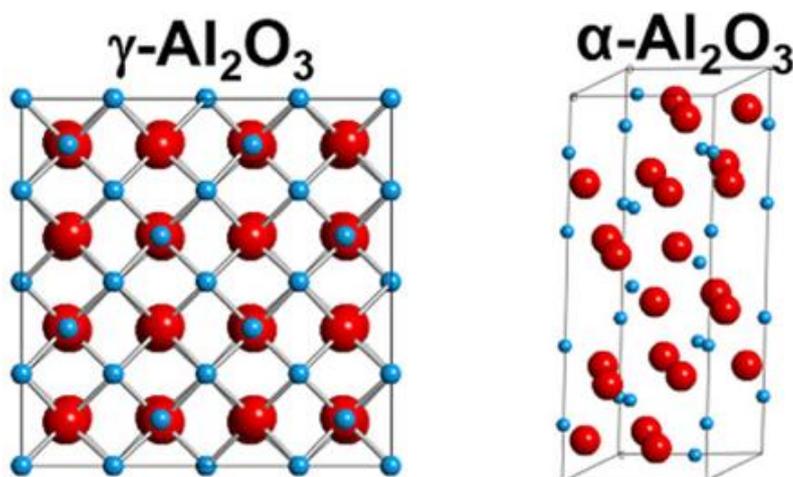
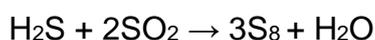


Figura 4: Células cristalográficas mostrando a diferença entre a fase α e γ da alumina.
Adaptado da referência [25].

As diferenças cristalográficas entre essas duas fases se manifestam, principalmente, ao observar a área superficial das fases α - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 . Como a transformação de fase da alumina é, normalmente, consequência de um aumento da temperatura, ocorre uma diminuição do volume do sólido cristalino. Dessa forma, o aumento de temperatura acarreta em fenômenos de superfície, como a densificação, que expande as dimensões das partículas ao ponto que defeitos e porosidades vão se nucleando, pelo qual a fase final, α - Al_2O_3 , acaba por ser bem mais densificada, o que justifica suas aplicações como material cerâmico construção civil, metalúrgica e biotecnológica.¹⁵

As aplicações da alumina, no geral, são bastante diversas e abrange várias áreas da ciência como materiais, metalurgia, biológicas, combustíveis e afins. A fase alfa da alumina possui bastante aplicações na área biomédica, por exemplo, no desenvolvimento de próteses dentárias e novos materiais biocompatíveis, por ser atóxica e apresentar boa compatibilidade em organismos humanos.²⁹ Além disso, observa-se o uso da mesma em processos catalíticos, sendo possivelmente mais famoso o processo Claus (utilizando α - Al_2O_3 como catalisador), para a produção de enxofre a partir de sulfeto de hidrogênio³⁰ em refinarias, como sugere a seguinte equação química:



Porém, principalmente se tratando da fase γ - Al_2O_3 , muitas dessas propriedades vem sendo investigadas e, de fato, aplicadas, após o desenvolvimento da nanotecnologia e aperfeiçoamento das técnicas de síntese e caracterização de materiais. O conhecimento das propriedades dos nanomateriais, com foco principal na química de superfície, será fundamental para esclarecer e propor novos objetivos de estudo para tais materiais.

2.2 Nanotecnologia e nanomateriais

2.2.1 Contexto histórico

Embora o conceito de nanomateriais e nanociência esteja vinculado com uma ideia moderna de progresso e desenvolvimento científico de meados do século XX e XXI, seu uso se estende muito além da concepção do termo e do conhecimento da humanidade sobre a natureza química da matéria. Do grego, o prefixo nano- significa “muito pequeno” e a nanociência pode ser definida, de forma geral, como o estudo de materiais e substâncias com dimensões de, pelo menos, um nanômetro (10^{-9} m).

Do ponto de vista histórico, é complexo definir quem, onde e quando surgiram os “nanomateriais”, visto que seu uso já foi observado há milênios, quando os conceitos sobre átomos e moléculas sequer tinham sido desenvolvidos. Por exemplo, no século IX, artesãos da Mesopotâmia utilizavam nanopartículas em potes para gerar um brilho metálico em sua superfície.³¹ Nanopartículas de prata e cobre foram encontradas em potes cerâmicos, na época do renascimento, sendo criadas adicionando sais e óxidos de cobre e prata em vinagre, ocre e argila em uma superfície esmaltada de cerâmica.³² Embora sem o conhecimento científico sobre as nanopartículas, as civilizações antigas já utilizavam estes materiais para produzir efeitos singulares, consequentes das propriedades específicas dos nanomateriais.

Ainda que, de forma geral, a academia e historiadores atribuem o início da discussão sobre nanotecnologia à Richard Feynman, físico estadunidense,

responsável por avanços significativos no eletromagnetismo quântico, laureado com o prêmio Nobel de física em 1965. No ano de 1959, em uma de suas famosas palestras chamada *There's Plenty of Room at the Bottom*³³ (“Há muito espaço no fundo”, em tradução livre), Feynman introduziu objetivos a serem alcançados na pesquisa de nanociência, que com o conhecimento em física do seu tempo, já eram possíveis de serem alcançados. Porém, antes disso, pesquisas eram desenvolvidas com o foco em materiais nanoparticulados. Por exemplo, Richard Adolf Zsigmondy, físico austro-germano, foi o primeiro a introduzir o conceito de nanômetro, ao estudar partículas de ouro em coloides e, assim, mensurar seus diâmetros com o auxílio de um microscópio, sendo laureado com o prêmio Nobel em 1925.³⁴ Também vale mencionar que Katharine Burr Blodgett, física americana, desenvolveu trabalhos revolucionários na química de superfície, a qual desenvolveu o vidro “invisível”, no seu cargo na General Electric, sendo a primeira mulher a receber um doutorado em física pela Universidade de Cambridge, em 1926.³¹

Além dos anteriormente citados, vários trabalhos foram fundamentais para que Feynman estabelecesse os primeiros fundamentos para o desenvolvimento de nanomateriais. Em sua palestra, demonstrou que a manipulação da matéria a nível atômico e molecular era uma possibilidade física e propôs dois grandes desafios dessa natureza para a humanidade: a construção de um pequeno motor elétrico, de apenas 1/64 polegadas cúbicas e o segundo foi reduzir ao máximo as páginas de um livro, numa escala de 1/25000, suficiente para agrupar toda a Enciclopédia Britânica em uma cabeça de alfinete.³⁵ Embora os desafios soassem como impossíveis e suas elaborações, *a priori*, possam soar como imaginárias, Feynman demonstrou que essas projeções futuras eram fisicamente possíveis, limitadas apenas pela tecnologia do seu próprio tempo.

Apesar de Feynman estabelecer os primeiros pilares sólidos para o advento da nanotecnologia, esse termo só surgiria em uma conferência, no ano de 1974, por Norio Taniguchi, cientista japonês que definiu que, a nanotecnologia consistia no “processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula”.³³ Os pilares levantados por Feynman e Taniguchi acerca da nanotecnologia seriam pavimentados de forma significativa quando Gerd Binnig e

Heinrich Rohrer desenvolveram o Microscópio de Corrente de Tunelamento (do inglês, *Scanning Tunneling Microscope*, STM), enquanto trabalhavam na IBM, o qual rendeu à ambos o Nobel de Física em 1986. O STM permite obter imagens de alta resolução de átomos e moléculas, em uma resolução de 0,1 nm, uma das microscopias mais precisas da época, a qual era possível caracterizar a superfície de diversos materiais e aprofundar os estudos de nanomateriais (como monocamadas de carbono, nanopartículas de ouro e afins).³⁵ E, por fim, a descoberta de uma nova forma alotrópica do carbono, o fulerenos, por Robert Curl, Richard Smalley e Harold Kroto (laureados com o Nobel de Química em 1996) tornou possível a descoberta dos nanotubos de carbono, se tornando um marco e um dos mais importantes nanomateriais desenvolvidos no início do século XXI.

As propostas e desafios de Feynman, somado com o avanço científico das técnicas de caracterização e desenvolvimento de materiais consolidou uma área de estudo interdisciplinar, que mostraram-se essenciais para a compreensão da estrutura e natureza dos nanomateriais para desenvolvimento de tecnologias na área biomédica, física, química e afins, se tornando indissociável do contexto que hoje se encontra no século XXI.

2.2.2 Definição e aspectos gerais

Como visto anteriormente, nanomateriais podem ser definidos, a princípio, como materiais em que sua constituição (estrutura ou superficial) esteja contida em uma escala nanométrica (aproximadamente entre 1 e 100 nm). A definição exata sobre os nanomateriais não é consensual na comunidade científica atual, e dada a complexidade dos fenômenos dessa classe, muitos pesquisadores se orientam em aplicar o termo para materiais em que suas dimensões se operam em alguns nanômetros, enquanto outros aplicam para qualquer material que seja menor do que um micrômetro.³⁶

Como os nanomateriais possuem suas dimensões na ordem de nanômetros, as propriedades relacionadas ao *bulk* (unidade tridimensional que constitui a matéria,

em português, “sólido estendido”) do material e a sua superfície (por definição geral, a interface que existe entre duas fases insolúveis, como a matéria e o seu meio) serão distintas, como densidade, propriedade óptica e elétrica, entre outros.³⁷

Embora seja natural assumir que as propriedades dos materiais estão apenas relacionadas com a composição química da matéria, o advento da nanociência mostrou que a constituição química não é suficiente para explicar os diferentes fenômenos que se observa ao estudar os materiais, sendo também necessário considerar o tamanho das partículas constituintes. Isso ocorre principalmente porque, na esfera nanodimensional, os fenômenos quânticos que até então são relativos as dimensões atômicas e moleculares se tornam também significativos para as partículas e superfícies do material.²⁹

Essas diferenças já foram relatadas e estudadas, como por exemplo, partículas de ouro, em solução, apresentam uma cor amarela, enquanto nanopartículas de ouro tornam a solução roxa ou vermelha.³⁸ Propriedades elétricas, como do boro, também se modificam, o qual não é considerado metal, mas em escala nano, em uma rede dimensional, se mostra um excelente metal 2D.³⁹ Além disso, propriedades mecânicas se mostram aprimoradas ao se reduzir drasticamente a escala, o que se deve a uma perfeição maior do cristal ou redução dos defeitos cristalográficos.²⁹

Dentre várias propriedades que estão relacionadas com a dimensão das partículas, a área superficial é uma das mais importantes a serem mencionadas por ser determinante para vários focos de pesquisa e aplicações. Como ocorre um aumento substancial da área superficial à medida que reduz as dimensões da partícula, todos os fenômenos de superfície serão também aprimorados, como propriedades catalíticas e adsorptivas, pois esse aumento de área superficial aumenta, também, a disposição dos átomos e moléculas para interações que ocorrem na superfície.⁴⁰ É possível verificar que, por exemplo, o ponto de fusão de um material nanométrico será menor do que o seu respectivo *bulk*, pois os átomos dispostos na superfície estão mais fracamente ligados pelas forças intermoleculares, diminuindo a energia total para que ocorra uma transição de fase.³⁵

Como o material em uma escala nano aumenta de forma significativa sua área superficial, conseqüentemente sua energia superficial também se alterará. Isso pode ser observado quando verifica que a fração de átomos e moléculas na superfície aumenta com o incremento da área superficial. Isso implica que, os nanomateriais se tornam, por princípio, instáveis do ponto de vista energético. Para reduzir a sua instabilidade, as nanopartículas tendem a se aglomerar, pois a energia superficial é uma grandeza aditiva. Por exemplo, a superfície de 10 nanopartículas idênticas terá a energia superficial igual à soma das mesmas. Caso se aglomerem, a energia total reduz, como se fosse uma única partícula maior. Isso mostra que, do ponto de vista termodinâmico, a estabilidade caminha no sentido de diminuir tal energia superficial, o que implica em aglomeração das nanopartículas em partículas maiores.⁴¹ Para evitar que isso ocorra, surfactantes podem ser utilizados a fim de evitar a aglomeração, permitindo que as nanopartículas continuem dispersas e mantenha suas propriedades.

A despeito das superfícies das nanopartículas, elas são alvos de interesse quando o foco do estudo diz sobre a natureza de fenômenos que ocorrem na superfície do material. No processo da catálise, por exemplo, que ocorre fundamentalmente por uma superfície ativa, sua atividade catalítica será aprimorada caso haja um aumento de sua área superficial.¹⁸ Isso reduz drasticamente o uso de matéria prima, obtendo-se quantidades equivalentes ou até maiores de produto, contribuindo não só para o rendimento da reação como também diminuindo a geração de resíduos.

Por fim, o aumento da área superficial favorece fenômenos de adsorção, que está intimamente relacionado com fenômenos de superfície. Essa adsorção pode ocorrer por motivos diversos, como uma maior disponibilidade de sítios ativos ou pela presença de porosidades (no caso, nanoporos) que implicam em uma interação maior do adsorvente e adsorbato (como medicamentos, metais pesados, íons livres, corantes, entre outros).⁴² As propriedades que envolvem a superfície de nanomateriais, somada com a urgência de remediar contaminações humanas em rejeitos aquoso, gerou perspectivas interessantes de aplicação de nanomateriais em processos adsortivos, visando estudar seletividade, capacidade adsortiva, entre outras, a fim de verificar a aplicabilidade de novos materiais no tratamento de efluentes.

Para esse processo, diversos nanomateriais já foram elucidados e verificados como possíveis adsorventes em descontaminação de águas, com principal foco em águas de resíduos industriais. Dentre os diversos nanomateriais, destacam-se as nanopartículas de alumina que, pelo conhecimento aprofundado de sua estrutura e sua fase, se tornou alvo de estudo para diversas aplicações.

2.3 Metodologias de síntese de nanoalumina

A evolução nas técnicas de caracterização, somado com novas metodologias de síntese e produção de materiais foi definitivo para que novos nanomateriais fossem propostos, com conhecimento já antecipado de suas propriedades como bulk e as particularidades específicas dos nanocompósitos. Nessa perspectiva, o óxido de alumínio surge como objeto de interesse para o estudo e obtenção em nanopartículas, visto as já conhecidas propriedades do óxido em si, como sua biocompatibilidade, alta resistência mecânica e propriedades catalíticas já conhecidas.

Como mencionado anteriormente, a alumina possui uma estrutura complexa, além de existir em diferentes fases metaestáveis, as quais mudam a orientação dos ânions de oxigênio e cátions de alumínio. Dessa forma, a síntese de nanopartículas de alumina pode ser complicada, visto que a fase α -alumina e γ -alumina, por exemplo, são termicamente estáveis em altas temperaturas, mas difíceis de produzir pois, a altas temperaturas, por ocorrer fenômenos de superfície que promovem o crescimento das partículas do sólido (*grain growth*) pode tornar inadequada a sua produção.

Dado isso, diversas metodologias foram desenvolvidas a fim de obter o maior grau de pureza da nanoalumina, em uma fase desejada. Sínteses como precipitação, sol-gel, combustão e entre outras foram bem desenvolvidas, utilizando diferentes precursores a fim de direcionar para produtos diversos em relação a fase, porosidade e área superficial. Dessa forma, é válido mencionar algumas, dentre várias metodologias já consolidadas para a preparação de nanoaluminas. Cada rota possui

suas vantagens e desvantagens em relação à outra, como custo-benefício, tempo, pureza do produto e afins.

2.3.1 Síntese por precipitação

Provavelmente a mais comum metodologia para síntese de nanopartículas de Al_2O_3 , esse método se destaca por várias vantagens, como sua simplicidade, baixo custo, sem produzir poluentes. Além do mais, possui diversas vantagens como alta pureza dos seus produtos, estabilidade térmica, partículas relativamente homogêneas, entre outros. Nessa metodologia, o pH da solução e a temperatura são parâmetros essenciais para que o método seja bem-sucedido, sendo necessário bom controle dos mesmos.

De forma geral, a síntese pode ser realizada a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, álcool anidro e água destilada. Após serem pesados e obedecida a proporção estequiométrica, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ são dissolvidos em água destilada. Após isso, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ é adicionado na solução, misturada e aquecida até $95\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em um precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o qual é lavado e secado à $60\text{ }^\circ\text{C}$. Por fim, o produto é calcinado por duas horas e resfriado em temperatura ambiente. O produto obtido é o hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, que terá, no processo de calcinação, uma transformação de fase $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a depender da temperatura submetida.⁴³

Para uma síntese com o foco em obter nanoalumina em fase gama, pode ser utilizado como reagente de partida $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissolvido em água destilada em Tween-80 (monooleato de sorbitano em polioxietileno), adicionado na solução para atuar como surfactante. Além disso, um agente precipitante, solução de formamida (HCONH_2) em água, é adicionada de gota a gota na mistura. Nesse processo observa-se um precipitado gelatinoso, indicativo de formação do hidróxido de alumínio, que passa por um processo de filtração e lavagem por água e etanol. Por fim, após a secagem, é calcinado por cinco horas em uma mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$, a qual passará por uma transformação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em nanopartículas de Al_2O_3 . A síntese necessita de

um controle mais rigoroso do pH, pois a precipitação ocorre apenas ao alcançar valores determinados de pH (processo referido como precipitação homogênea).⁴³

Além dos processos sintéticos mencionados anteriormente, diversos tipos de reagentes podem ser empregados para a síntese por precipitação. Potdar *et al.* (2007), utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 e água deionizada, obtiveram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanho de 4.0-4,5nm, alta cristalinidade, área superficial de $\sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de poros de 7.0 nm⁴⁴. S. Wang *et al.*, a partir de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95%) obtiveram nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com tamanhos médios de 5-8 nm e área superficial de 204-102 m^2 .⁴⁵ Enquanto isso, X. Su, S. Chen e Z. Zhou (2012) sintetizaram nanopartículas porosas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ e água destilada, obtendo um produto com alta estabilidade térmica, mecânica e tamanho médio de poros de 6-14 nm em partículas de tamanho de 40-70 nm.⁴⁶

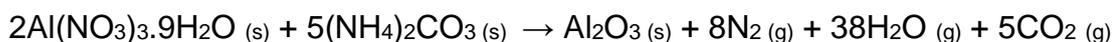
A síntese por precipitação, dada seu baixo custo em relação as outras e sua metodologia simples de ser empregada, se torna uma das mais viáveis a ser utilizada. A desvantagem desse método se refere normalmente ao tempo que delonga para que seja obtido o produto desejado, o que pode ser observado em diversos trabalhos que utilizaram dessa metodologia para obterem nanopartículas de óxido de alumínio.⁴³ Porém, essa desvantagem pode ser irrisória ao se observar a pureza, estabilidade e facilidade em obter esse produto, tanto em escala laboratorial quanto industrial.

2.3.2 Síntese por combustão

A síntese por combustão em solução (do inglês, *Solution Combustion Synthesis*, SCS) é um processo em que o produto principal sólido é obtido a partir de uma reação exotérmica, em uma reação redox. Ocorre fundamentalmente com a desidratação e decomposição de uma solução homogênea, a qual, submetida à altas temperaturas, produz ao menos uma fase sólida e gás (normalmente CO_2). É uma metodologia que se tornou relativamente popular para a síntese de nanomateriais.

Alguns autores utilizaram a metodologia de SCS com finalidade de se obter nanopartículas de Al_2O_3 , observando que esse processo se mostrou barato, conveniente e econômico. Syarif *et al.* (2019) produziu nanopartículas de Al_2O_3 a partir da bauxita, utilizando açúcar como combustível. Hidróxido de alumínio, obtido através da bauxita, adicionada em um béquer com água. O açúcar, então, foi adicionado até sua completa dissolução, obtendo então um sol (suspensão coloidal caracterizada por possuir partículas sólidas dispersas em uma fase líquida). Em seguida, o sol foi aquecido até $150\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrendo uma transição de sol para gel (coloide em que sua principal característica é uma dispersão sólida, e o disperso é líquido, tendo uma estrutura mais rígida e elástica, mas ausente de retículo cristalino). Por fim, o gel passa por uma autocombustão à $450\text{ }^\circ\text{C}$ e aquecido por 10 minutos à 600°C , sendo calcinado após isso por uma hora, à 1200°C , para formar as nanopartículas alumina. Esse processo teve como produto principal alumina em fase teta, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido a presença do açúcar que inibe a formação da fase alfa no processo de calcinação. Embora a calcinação foi realizada em alta temperatura, as partículas se mantiveram pequenas, com o tamanho médio de 15.5 nm .⁴⁷

Além disso, Afruz e Tafresh (2014) demonstraram sucesso em produzir nanoalumina, na sua fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando combustão, catalisada por carbonato de amônio. Com o auxílio de um gral, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ foram macerados, formando água e emitindo CO_2 . A seguinte equação química representa o processo:



Embora o procedimento sugira uma simplicidade, a combinação do nitrato de alumínio e carbonato de amônio gera um precipitado, o que gera uma complicação para aplicar a metodologia de combustão. Dessa forma, metodologias de combustão a gel e a tradicional foram empregadas, gerando produtos diferentes, porém com alta área superficial.⁴⁸

A síntese por combustão, embora promissora, possui certas desvantagens, como a dificuldade em obter tamanhos de partículas mais homogêneos ou então complicações com utilização de nitrato de amônio, as vezes necessitando empregar metodologias adicionais para obter o produto desejado. Contudo, as dificuldades

observadas podem ser compensadas caso o produto final desejado seja específico, como a fase teta-alumina obtida da síntese realizada por Syarif *et al.* (2019).

2.3.3 Síntese por sol-gel

O método sol-gel para a síntese de nanomateriais é uma forma simples e eficiente de obter produtos com alto grau de pureza. De forma simples, sua diferença principal entre o método por precipitação é a conversão do precipitado em um coloide sol, para depois ser transformado em um gel.

Os materiais de partida para essa metodologia são diversos, como se observa em outras metodologias, principalmente para a obtenção do coloide que sofrerá o processo de calcinação. Li *et al.* (2006) realizaram um procedimento simples para a obtenção de pó ultrafino de α -Al₂O₃. Nitrato de alumínio e ácido cítrico, C₆H₈O₇.H₂O, são dissolvidos em água deionizada, à 60 °C, até um sol amarelado ser formado. Em seguida, o sol é aquecido à 80 °C, ocorrendo a transição para um gel transparente. O gel então é aquecido até 200 °C, moído até se obter um pó fino e então calcinado. A caracterização do material mostrou a transformação da fase amorfa para a fase gama da alumina, em 800 °C e a transformação para fase alfa em 950 °C, aumentando a presença dessa fase à medida que a temperatura também aumenta, possuindo um tamanho médio de partícula de 200 nm.⁴⁹

Se tratando da fase gama da alumina, Hosseini, Taghizadeh e Yaripour (2011) sintetizaram nanocristais de γ -Al₂O₃, tanto por sol-gel quanto por precipitação. Por sol-gel, isopropóxido de alumínio, Al(O-i-Pr)₃ (i-Pr, grupo isopropílico, -CH(CH₃)₂), foi dissolvido em água e aquecida até 70 °C, por trinta minutos em agitação vigorosa, a fim de favorecer a hidrólise, gerando um sol. Em seguida, para a formação do gel, foi adicionado ácido nítrico (65%) na solução, mantendo o pH ajustado em 4.5. A mistura foi mantida em repouso por 70 °C durante 5 horas e então secada em um forno à 120 °C por 24 horas. Por fim, a amostra foi calcinada à 600 °C por 6 horas, em uma taxa de 2 °C/min. Além da síntese em meio aquoso, os autores propuseram uma síntese não aquosa, partindo também do isopropóxido de alumínio, 2-propanol como solvente

e ácido propanoico para hidrólise. Após dissolver o isopropóxido de alumínio em 2-propanol, sob agitação, foi adicionada uma mistura de ácido propanoico e água na solução. Dessa forma, obteve-se um gel que foi colocado em repouso por 24 horas, à 70 °C, secado em um forno por 120 °C por 24 horas e calcinado sob fluxo de ar à 600 °C por 6 horas, em taxa de aquecimento de 2 °C/min. As caracterizações mostraram que a amostra por via não úmida possui área superficial de 303 m².g⁻¹ e tamanho de partícula de 4,9 nm, enquanto a via úmida possuiu área superficial de 248 m².g⁻¹ e tamanho de partícula de 6,0 nm. Ambas rotas sol-gel apresentaram área superficial superiores e tamanho médio de partículas inferiores o que as obtidas por precipitação.⁵⁰

A preparação de nanoaluminas por sol-gel mostra diversas vantagens, como uma simplicidade relativa e uma boa eficiência, a depender do método. Algumas rotas sintéticas, como a proposta por Dubey *at al.* (2017), obtiveram total de rendimentos maior do que o proposto teoricamente.⁵¹ De forma geral, observa-se como principal desvantagem a duração do processo, que dura até mesmo dias para a obtenção de produto. Além do mais, sua aplicação em matriz industrial pode se mostrar onerosa, justamente pelo processo de formação e secagem do sol-gel.

2.3.4 Demais metodologias para síntese de nanoaluminas

Diversas outras metodologias já foram empregadas no estudo e obtenção de nanoaluminas. Porém, principalmente em relação ao método por precipitação e sol-gel, são muito menos utilizadas, dadas grandes vantagens já observadas por ambas as rotas sintéticas, principalmente em relação à simplicidade em aplicar os métodos na prática.

Metodologias adicionais foram desenvolvidas com o intuito de verificar a viabilidade de outras rotas sintéticas para a síntese de nanoaluminas. Lu, Sun, Mao *et al.* utilizaram da síntese por via úmida (do inglês, *wet chemical*) para o desenvolvimento de nano alfa aluminas, mostrando que o processo reduz o tempo para a formação da fase alfa na ordem de 200 °C.⁵² Além do mais, utilizaram de uma

rota de via úmida, a partir de latas de alumínio, para obter nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo uma metodologia interessante para reciclagem.

Autores como Noguch, Matsui, Islam *et al.* utilizaram de síntese em água sob condições supercríticas (do inglês, *synthesis in supercritical water conditions*), obtendo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de HNO_3 , H_2O e $\gamma\text{-AlOOH}$ no processo.⁵³ Hasanpoor, Nabavi e Aliofkhazraei obtiveram sucesso na síntese de nanopartículas de alumina da ordem de 60-300 nm utilizando extrato plantas em uma síntese por micro-ondas, porém os tamanhos médios observados podem indicar que ocorreu aglomerações de suas partículas.⁴³ Ainda outras metodologias, como método por mecanoquímica (do inglês, *mechanochemical*) e hidrólise foram desenvolvidas para obtenção de óxido de alumínio nanoparticulado, demonstrando relativo sucesso em seus produtos.

Porém, as particularidades dessas metodologias propostas não se mostram superiores às outras, além de algumas possuírem alto grau de dificuldade, geração de maior quantidade de resíduos e afins. Dessa forma, a síntese por precipitação se destaca das outras por sua simplicidade, baixo custo, ausência de poluentes, além de ser possível obter bons produtos com alta pureza, relativa homogeneidade nos tamanhos de partículas e ser possível controlar o tamanho das mesmas a depender das condições.

2.4 Adsorção

A poluição dos recursos hídricos, intensificada por um excesso de atividade antropogênica e o descuido – ou negligência – da humanidade em relação ao seu impacto na biosfera, trouxe um cenário de grande alarme para a comunidade mundial. Se tratando de um recurso essencial para a manutenção da vida no planeta, a preocupação em desenvolver metodologias capazes de remediar os danos ao meio ambiente se tornou uma das grandes pautas científicas, com foco principal na eficiência e aplicabilidade desses métodos em, principalmente, rejeitos industriais.

Dentre as diversas metodologias já estudadas e aplicadas, tanto na indústria, quanto na comunidade científica, uma que se destaca é a metodologia por adsorção. Esse método utiliza-se de materiais que possuem capacidade de reter em sua superfície componentes que se deseja remover (ou adsorver) e, dessa forma, descontaminar o meio aquoso o qual se encontra. Diversos materiais já foram estudados com esse propósito, já conhecido anteriormente por possuir propriedades adsortivas, como carvão ativado, usado em grande escala para purificação de água.⁵⁴

Dessa forma, compreender os processos adsortivos, como também desenvolver materiais com capacidades de serem usados, na prática, para descontaminação de rejeitos industriais é importante para assegurar novas formas de tratar os resíduos que a humanidade gera, assegurando um ambiente propício e saudável para os seres vivos do planeta.

2.4.1 Definição

Entende-se por adsorção o processo em que átomos, íons e moléculas, provenientes de líquidos ou gases, se aderem em uma superfície sólida, sem incorporar em seu volume. Pela IUPAC (1990), define-se que:⁵⁵

Um aumento na concentração de uma substância dissolvida na interface de uma fase condensada e líquida devido à operação de forças de superfície. A adsorção também pode ocorrer na interface de uma fase condensada e gasosa (IUPAC, 1990, p. 85).

O processo de adsorção difere do processo de absorção. Na adsorção, um líquido ou gás interage com a superfície de uma fase condensada (na maior parte, sólidos), sem incorporar para além disso em sua estrutura. Na absorção, ocorre o processo distinto, em que um fluido se incorpora em toda matriz da fase condensada, sendo parte de seu volume. Ambos os processos são definidos como sorção, embora um não seja em detrimento do outro.

A adsorção é um fenômeno que ocorre na superfície do substrato sólido, sendo consequência da energia superficial. O *bulk* de qualquer material sólido é constituído

por átomos que estão ligados entre si por ligações químicas, que se estende para outros átomos formando a matriz sólida do material. Porém, os átomos que estão disponíveis na superfície de um material não estão completamente rodeados por outros átomos de sua estrutura. Logo, a superfície do material, chamado de adsorvente, estará disponível para interagir com outros átomos, íons e moléculas de outras fases disponíveis no meio, o adsorbato.⁵⁶

A natureza da interação adsorvente-adsorbato não é simples, visto que os processos que ocorrem na adsorção são multifatoriais, (dependendo do pH, porosidade, área superficial, acidez-basicidade da superfície, entre outros. Porém é possível caracterizar de duas formas gerais o tipo de adsorção que ocorre no sólido: fisissorção ou quimissorção.⁵⁷

A fisissorção é caracterizada por uma interação intermolecular que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato. Essa interação, conhecida como forças de van der Waals, ocorre entre quaisquer duas moléculas existentes na natureza, ou seja, a interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato é relativamente fraca, o que implica que velocidade de adsorção, mas também de dessorção, é rápida e, de certo modo, reversível. Esse processo é o que se observa, por exemplo, na análise de materiais por adsorção gasosa, o qual um gás inerte (como N₂, CO₂ e argônio) são inseridos em um vidro com amostra, ocorrendo uma variação de pressão, sendo possível adsorver os gases por fisissorção e dessa forma caracterizar a superfície do material⁵⁸.

Já na quimissorção, ocorre uma transferência, troca ou compartilhamento da densidade eletrônica do adsorvente e adsorbato, conseqüente de uma interação intermolecular. Ou seja, a interação entre os dois ocorre com a formação de ligação química entre ambos (como ligação iônica ou covalente). Isso faz com que essa adsorção seja mais forte, pois os átomos e moléculas do adsorbato se ligam aos sítios ativos da superfície do adsorvente, se conectando de forma preferencial e necessitando energia para que ocorra o processo de dessorção. Normalmente, esse tipo de interação é altamente seletivo pois a interação adsorvente – adsorbato ocorre pela natureza química envolvida entre ambos, não por um processo físico. A quimissorção é o que se observa, por exemplo, na catálise heterogênea, como a

hidrogenação de alquenos, a qual a ligação pi se interage por quimissorção na superfície catalítica com hidrogênio, que fornecerá os mesmos para a molécula, formando um alcano, desorvendo da superfície.⁵⁸

2.4.2 Modelos de adsorção

Como os processos adsorptivos ocorrem na superfície do material adsorvente, os nanomateriais se destacam como potenciais alvos de adsorção, visto que pelas propriedades superficiais, como área superficial e porosidade, permitem maiores interações físico-químicas com o adsorbato. Isso torna materiais como zeólitas e peneiras moleculares objetos de estudo interessante, projetadas com distribuições de área e porosidade ideais para separação específica de contaminantes, como exemplo.

Dada a complexidade dos processos adsorptivos, diversos modelos já foram elaborados para explicar e compreender a natureza da adsorção nos diversos materiais. Esses modelos utilizam de descrições matemáticas para obter projeções de propriedades adsorptivas do material, além de permitir comparações quantitativas dos adsorventes frente à diferentes processos adsorptivos do sistema. Esses modelos utilizam de relações de equilíbrio, conhecidas como isotermas de adsorção, para descrever a natureza da adsorção. A isoterma é a relação entre o adsorbato, em uma fase líquida, adsorvido na superfície de um adsorvente, em equilíbrio, sob temperatura constante⁵⁹.

A isoterma de adsorção é uma relação essencial na descrição qualitativa e quantitativa de um processo adsorptivo. Além da sua utilização para compreensão da remoção de contaminantes em água, na presença de um adsorvente, ela tem grande utilização na caracterização de materiais porosos, utilizando-se de diversos modelos para descrever a superfície desses materiais. Nos tópicos a seguir serão descritas as principais e mais importantes para esse trabalho.

2.4.2.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um dos principais modelos adsorptivos estudados. Proposto por Herbert Freundlich, químico alemão, a isoterma de Freundlich é um modelo empírico que parte do pressuposto que os processos adsorptivos ocorrem em sítios heterogêneos, formando multicamadas.⁶⁰ Assume-se que o a distribuição de calor de adsorção e afinidades, na superfície, são não-uniformes, o que gera mudança na constante de equilíbrio do processo adsorptivo. A isoterma de Freundlich foi o primeiro modelo proposto para adsorção, sendo elaborada em 1909, se tornando referência posterior para os modelos empíricos e teóricos dos modelos de adsorção.

O modelo matemático da isoterma de Freundlich pode ser descrito como:

$$q_e = K_f C_E^{1/n} \quad (2.1)$$

A constante K_f , conhecida como constante de Freundlich, indica a afinidade da adsorção, para qual cresce assim como cresce K_f , em $L.mg^{-1}$. Dessa forma, a constante K_f é um parâmetro que permite estimar qual adsorvente tem maior potencial adsorptivo, haja vista que K_f é o produto da afinidade adsorptiva pela capacidade adsorptiva máxima, q_m . O fator $1/n$ pode ser considerado a intensidade adsorptiva ou heterogeneidade da superfície e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio, em $mg L^{-1}$. Para valores $0 < 1/n < 1$, a adsorção pode ser considerada favorável. Será considerada desfavorável para valores de $1/n > 1$ e irreversível para $1/n = 1$. Sua forma linearizada pode ser escrita como:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.2)$$

Pela linearização da equação de Freundlich, é possível obter os valores de K_f e de $1/n$ pela intercessão e inclinação da reta, respectivamente, ao plotar o gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$.

A isoterma de Freundlich descreve adsorção em multicamadas através de uma relação matemática simples. Porém, pelo processo de linearização, erros podem ser propagados nesse processo. Dessa forma, utilizar o método não linear para obter os parâmetros do modelo pode ser recomendado em detrimento do modelo linear. Por fim, a adsorção em multicamadas do modelo de Freundlich assume um decaimento exponencial na distribuição de energia dos sítios de adsorção. Ou seja, a medida que se aumenta a concentração, os sítios de mais baixa energia são ocupados, pois os de maior energia já foram ocupados previamente em concentrações baixas.⁵⁷

2.4.2.2 Isoterma de Langmuir

Provavelmente um dos principais modelos de adsorção propostos no século XX, a isoterma de Langmuir inicialmente foi desenvolvida para interação gás – sólido, mas seu uso se estendeu para diversos outros adsorventes.⁶⁰ Proposta pelo físico estadunidense Irving Langmuir em 1916, o modelo propõe que o adsorbato comporta-se como um gás ideal nas condições isotérmicas, sendo um modelo empírico baseado em princípios cinéticos, como, por exemplo, que as velocidades de adsorção e dessorção na superfície são iguais, sem a ocorrência de acúmulo na mesma; ou seja, adsorção e dessorção ocorrem como processos reversíveis.⁶¹

O modelo empírico da isoterma de Langmuir é baseado em quatro suposições básicas: (i) a adsorção ocorre como monocamada, ou seja, cada molécula ou átomo de adsorbato ocupa apenas um sítio de adsorção do adsorvente; (ii) todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes, o que implica que não há preferência para nenhum sítio da superfície e ela pode ser considerada perfeitamente plana; (iii) a energia de adsorção é constante e (iv) não há interação lateral entre as moléculas adsorvidas na superfície (ou, se ocorre, pode ser considerada ideal).

Baseado nessas proposições, a isoterma de Langmuir pode ser escrita, em sua forma matemática, como:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Onde q_e é a quantidade a quantidade adsorvida na superfície no equilíbrio, nas unidades mg g^{-1} , q_{max} é a quantidade máxima adsorvida na superfície para formar uma monocamada, em mg g^{-1} , e K_L é a constante de Langmuir, em L.mg^{-1} . A equação 2.3 permite diferentes tipos de linearização, que irão refletir em diferentes resultados ao ser aplicados aos dados experimentais. Essas linearizações (Langmuir I, Langmuir II e Langmuir III) são descritas na equação 2.4, 2.5 e 2.6 respectivamente:⁵⁷

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2.5)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m + K_L q_e \quad (2.6)$$

A relação linear anterior mostra que o gráfico gerado será uma linha reta, do qual é possível obter tanto o valor de K_L quanto o valor de q_m através da intercessão e inclinação da reta, respectivamente.

Por fim, por ser um modelo de monocamada, implica que todos os sítios de adsorção são equivalentes, havendo apenas uma molécula ou átomo adsorvido em cada sítio. Dado isso, um parâmetro significativo oriundo do modelo de Langmuir é o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, conhecido como R_L , que é utilizado para verificar se a adsorção é favorável ou desfavorável. Pela relação seguinte:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{max}} \quad (2.7)$$

Para qual K_L e C_{max} são as constantes de Langmuir e maior concentração inicial do adsorvente, respectivamente. De forma geral, para valores de R_L menores

que um, é indicativo de uma adsorção favorável, para $R_L \sim 0$ indica uma adsorção irreversível, $R_L = 1$ indica que a isoterma de adsorção é linear e $R_L > 1$ é indicativo de adsorção desfavorável.^{62,63}

2.4.2.3 Isoterma de Temkin

Desenvolvido por Temkin e Pyzhev, no ano de 1940, o modelo de Temkin presume que o processo de adsorção ocorre em multicamadas, os quais valores de baixa e alta concentração na fase líquida são ignorados. O modelo também propõe que com o aumento do adsorbato na superfície do adsorvente, o qual é definida por uma uniforme distribuição de energia de ligação na mesma, o calor de adsorção para todas moléculas decresce linearmente até o máximo da energia de ligação.⁶⁴

Esse modelo pode ser descrito matematicamente como:

$$q_e = B_T \ln (A_T C_e) \quad (2.8)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (2.9)$$

Para qual R é a constante universal dos gases, em $\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, A_T é a constante de ligação em equilíbrio da isoterma de Temkin, em L.g^{-1} , b é a constante dada pela isoterma de Temkin e T é a temperatura, em Kelvin.

A isoterma de Temkin tem a particularidade própria de permitir avaliar o calor do processo adsortivo. Caso a constante seja b é positiva, é possível inferir que o processo adsortivo seja exotérmico, como sugere Rosseto *et al* (2006).⁶⁵

2.4.2.4 Isoterma de Dubinin–Radushkevich

Por fim, o modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich leva em consideração o tamanho do adsorvente em relação ao tamanho do microporo do material. Nesse

modelo, o tamanho entre ambos é comparável, e a relação de equilíbrio que ocorre entre adsorvente e adsorbato pode ser expressa ao correlacionar a adsorção com uma distribuição gaussiana:⁵⁷

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.10)$$

$$E = \frac{1}{(\beta)^{1/2}} \quad (2.11)$$

Onde β é o parâmetro que fornece a energia livre média de sorção, E (equação 2.11), e ε é o potencial de adsorção, definido pela seguinte equação:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.12)$$

Onde, pela equação 2.12 é possível expressar as interações do adsorvente e adsorbato como independentes da temperatura. A equação 2.10 permite, dessa forma, a linearização que se segue na equação seguinte:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.12)$$

2.4.3 Adsorção em lote

Diferentes metodologias já foram elaboradas para o estudo de adsorção de contaminantes. Como os processos para remoção de contaminante em água são diversos em seus métodos e aplicações, a proposta de utilizar a adsorção como forma de tratamento surge da premissa de que tal procedimento é relativamente simples e barato ao ser comparado com métodos mais complexos, como osmose reversa.⁶⁶ Dentre das diferentes metodologias estudadas, destaca-se a “adsorção em lote” (do inglês, *batch adsorption*) como uma metodologia simples mas eficiente em estudar o comportamento de materiais na presença de contaminantes – como metais, corantes e detergentes.⁶⁷

A adsorção em lote refere-se a um processo na qual um material sólido, ou seja, um adsorvente, retém seletivamente substâncias em uma fase líquida, normalmente água, após determinado tempo de contato. Nesse processo, uma quantidade ótima de adsorvente é adicionada em um recipiente com uma solução predeterminada de contaminante, sendo submetido a agitação para que haja uma mistura do sólido com o contaminante do meio.⁵⁶ Dessa forma, é possível avaliar de forma simples, com baixo custo, a eficiência de um determinado material em adsorver o contaminante presente na água. Somado a isso, é simples separar o sólido da fase líquida, sendo possível reutilizar o material em sucessivos processos de tratamento. A figura 5 exemplifica de forma simplificada um experimento de adsorção em lote.⁶⁷

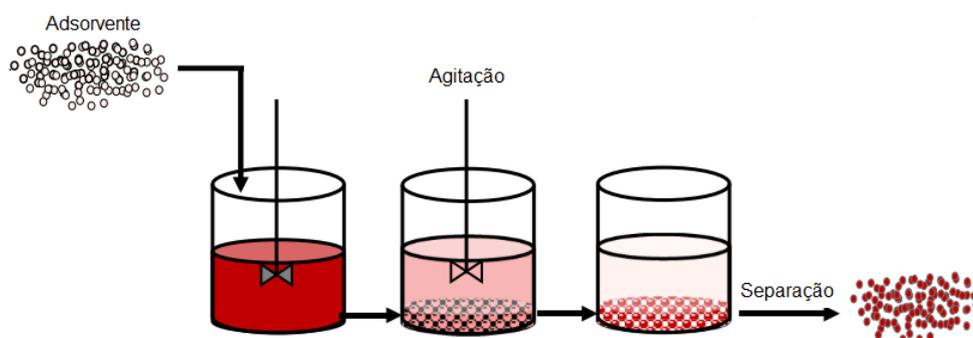


Figura 5: Simplificação do procedimento de adsorção em lote. Adaptado da referência [67].

Pela simplicidade, a metodologia de adsorção em lote possibilita ser realizada de diferentes formas. Após o adsorvente ser adicionado na solução, pode-se optar por uma agitação mecânica ou magnética. A separação do sólido e o líquido normalmente será por centrifugação, filtração ou sedimentação. Isso permite que, no tratamento de rejeitos em escala industrial, seja possível escalonar e aplicar a metodologia de forma que seja mais eficiente.

Para que o processo de adsorção ocorra de forma significativa, diversos fatores influenciam para que esse equilíbrio seja alcançado. Parâmetros como concentração inicial da substância alvo (no caso desse trabalho, a concentração inicial do corante), pH, dosagem do adsorvente e temperatura são significativos para serem avaliados no processo de adsorção do material.⁶⁷ Ademais, as características estruturais do

adsorvente como morfologia, tamanho médio de partículas e porosidade implicam diretamente na capacidade adsortiva e cinética de adsorção.

Por ser uma abordagem prática para estudo de adsorção em águas, é uma das formas mais utilizadas para estudar remediação poluentes em estudos de adsorção.⁶⁸ De maneira geral, uma solução com quantidade pré-determinada de adsorvente e concentração inicial conhecida é posta em agitação por um tempo selecionado. Após isso, a fase líquida e sólida é separada (mais comumente por filtração ou centrifugação) e a solução líquida é analisada. Após isso, é possível avaliar as capacidades adsortivas do sólido e efetividade do material.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e reagentes

Foram utilizadas duas amostras nanométricas de óxido de alumínio. Uma delas, que será referida como *n*-NAC, foi produzida pela empresa NaBond Technologies Co., de nome *Alumina Nanopowder* (γ). O rótulo descreve que a pureza é $> 99\%$, tamanho médio de partículas de ~ 20 nm e área superficial específica < 200 m².g⁻¹. A outra amostra foi sintetizada no próprio laboratório, pelo método de precipitação (a qual se dará o nome de *n*-LMN), utilizando nitrato de alumínio e amônia, sendo seca em um liofilizador. Após secagem, o material foi calcinado a 500 °C para obtenção da fase gama-alumina. Por fim, as nanoaluminas foram caracterizadas por DRX, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção gasosa.

A síntese por precipitação e liofilizada mostrou-se mais eficiente que a maioria dos processos citados na seção 2.3, pois a nanoalumina obtida possuiu boa capacidade adsortiva, somado com a simplicidade do processo em comparação aos mencionados. Isso corrobora com o que foi citado, sobre a maior eficiência da síntese por precipitação frente aos outros processos e adiciona um nível maior de eficiência, visto que o processo de liofilização previne, em comparação aos outros métodos de secagem, a formação de agregados na etapa de secagem. Isso ocorre devido ao fato de que, a água, nesse processo, é removida por sublimação, ao ser alcançado seu ponto crítico em temperatura e pressão específica. Dessa forma, as moléculas de água que estão interagindo de forma líquida entre as partículas, se tornam sólida, sublimando-se ao decorrer do tempo, diminuindo a formação de agregados entre as partículas do precipitado.

Para as soluções de corantes, dois principais foram selecionados para esse estudo. Alaranjado G P.A. e Indigo Carmim P.A., da Vetec. Para as soluções de pH foram utilizados Hidróxido de Sódio Micropérola P.A., da Synth e Ácido Clorídrico 37% P.A ACS, da Êxodo Científica. Como solvente para o preparo das soluções foi utilizada

água destilada produzida pelo próprio laboratório, através do destilador de água da Quimis[®]. Além do Alaranjado G e Índigo Carmim, foi utilizado também Azul de Metileno e Verde Malaquita para testes em corantes catiônicos.

3.2 Equipamentos

Tanto as amostras de nanoalumina quanto os corantes foram pesados na balança analítica Bioprecisa[®] FA2104N. Para o controle de pH foi utilizado o pHmetro Starter 2100, da Ohaus[®]. Para separar o adsorvente da parte líquida foi utilizada a centrífuga digital KASVI, com o rotor K14-4005. Por fim, as análises de espectrofotometria do visível foram realizadas no espectrofotômetro visível Rayleigh VIS - 723G.

3.3 Preparo da solução estoque dos corantes

Para os estudos de adsorção, foram preparadas soluções estoques de cada corante a ser estudado no trabalho. Por não haver uma concentração inicial definida para cada estudo de adsorção, optou-se por preparar 100 mL de solução de 500 ppm de cada corante.

Dessa forma, 50 mg de corante foi pesado em um béquer de 50 mL, diluído com água destilada e transferido para um balão volumétrico de 100 mL. Após transferências quantitativas a fim de assegurar que todo o corante foi transferido para o balão, foi completado com água destilada. As soluções foram armazenadas em frascos de vidro envolto de papel alumínio e guardado na geladeira, com o propósito de evitar qualquer tipo de degradação pela luz ao ser manipulado.

A partir da solução estoque foram feitas subseqüentes diluições para estudo de adsorção, curva de calibração, entre outros.

3.4 Construção da curva de analítica dos corantes

Através da espectrofotometria no visível, é possível observar uma correlação entre a concentração e absorvância de uma amostra, através da seguinte equação:

$$A = \varepsilon bC \quad (3.1)$$

Onde A é absorvância obtida ao incidir a luz na amostra, ε é o coeficiente de absorvância molar, em $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$, b é o caminho ótico, em cm e C a concentração do analito, em $mol\ L^{-1}$. A lei de Lambert-Beer mostra que existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração do analito. Logo, obter diferentes valores de concentração a fim de obter uma curva analítica permite obter uma correlação linear, sem necessidade dos parâmetros ε e b , entre absorvância em concentração.⁶⁹ Consequentemente, sabendo a concentração inicial antes da adsorção e, com o auxílio da curva de analítica, é possível determinar a concentração final e a porcentagem de remoção do material adsorvente.

As análises de corantes foram realizadas no espectrofotômetro visível, utilizando uma cubeta de 0,5 cm e realizadas em triplicatas, a fim de garantir melhor descrição da curva analítica, em concentrações variadas para cada corante, respeitando os limites ao máximo de elaboração da curva (a obtenção de pontos numa faixa de 0,2 até, ao máximo, 0,9). Após a leitura do branco (água destilada), uma alíquota de 1 mL foi adicionada na cubeta, lida, descartada e limpa com água destilada. Por fim, após a construção do gráfico, obteve-se a equação da reta que foi usada para obtenção da correlação da absorvância e concentração do corante.

3.5 Experimentos de adsorção

Para esse trabalho, foi escolhida a metodologia de adsorção em lote para o estudo de adsorção das nanoaluminas. Para isso, 0,1 grama de nanoalumina foi

pesada e adicionada em 20 mL de solução de corante com concentração conhecida, em um béquer de 100 mL. Em seguida, a solução foi submetida a agitação durante determinado tempo (2-60 min). Estudos em diferentes pH também foram realizados, a fim de determinar uma situação ótima de trabalho, utilizando uma solução de 0,1 M NaOH e 0,1 M HCl para efetuar as variações de pH. Após determinado tempo, a amostra foi retirada e centrifugada, separando o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. A solução então foi analisada em um espectrofotômetro visível, em uma cubeta de 0,5 cm. Dessa forma, com a equação 3.2, foi possível determinar a porcentagem de remoção:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde R é o valor percentual de remoção do corante, C_0 é a concentração inicial e C_e a concentração em equilíbrio de corante.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*, TEM) é uma técnica utilizada, principalmente, para caracterização morfológica de materiais. O uso dessa técnica fornece informações detalhadas sobre a superfície e a composição de uma mostra, através de uma imagem em alta resolução. Isso implica que, para ciências de materiais e, mais especificamente, nanomateriais, é uma caracterização essencial para obter informações de topografia e morfologia da amostra.

O princípio de funcionamento da microscopia eletrônica de transmissão se baseia na emissão de feixe de elétrons de alta energia, focalizado para interagir com uma amostra preparada para ser muito fina. A interação dos elétrons com a matéria gera vários tipos de interações, e a incidência dos mesmos na amostra gera impacto e difração na amostra, formando uma imagem.

Para esse trabalho, as amostras de nanoalumina, tanto comercial, quanto a própria do laboratório, foram analisadas pelo Centro de Microscopia da UFMG, num microscópio eletrônico de transmissão 120 Spirit da FEI. As amostras foram dispersas em álcool e gotejadas sobre grades de cobre recobertas com filme de carbono do tipo *holey carbon*.

3.7 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma análise importante para determinação e caracterização da estrutura cristalina e morfológica de um material. Tem como princípio a incidência de raios X na amostra, no qual ao ser difratado pelos átomos do material, gera um padrão de interferência construtiva, permitindo elucidar o arranjo atômico e molecular da amostra cristalina.

Caso ocorra da amostra ser um material cristalino, essa difração ocorre em direções específicas, devido ao arranjo atômico da rede cristalina. Dessa forma, é possível observar um padrão de difração que traduz a informação da disposição atômica do material.

A difração de raios X se torna essencial para inúmeras áreas da química e útil para caracterizar, não só a cristalinidade do material, mas também as fases e a presença de contaminantes na amostra. Caso a amostra seja amorfa (ou seja, não possui uma ordenança espacial replicável a longa distância), o difratograma da amostra será bastante ruidoso, devido a um espalhamento aleatório dos raios X, dada a ausência de planos cristalinos. Ademais, caso a amostra seja nanométrica, a resultante da difração pode se apresentar como um difratograma de sólido amorfo, porém essa conclusão não é de toda forma precisa. Isso se deve a ordem do tamanho das partículas do material, que dada a sua dimensão (na ordem de 10^{-9} m), se torna difícil observar um padrão de difração dos raios X, pois ao incidirem com as nanopartículas, geram padrões de interferência construtiva e destrutiva muito maiores.

Assim, mesmo que o difratograma de uma amostra nanométrica aparenta ser amorfa, ainda é possível verificar que essa amostra possui cristalinidade.

Para esse trabalho, foram feitas difração de raios X das amostras de nanoalumina comercial e própria do laboratório. As análises foram realizadas em um difratômetro Philips-Panalytical PW 1710, com difração de Cu $\kappa\alpha$ com potência de 40 kV e 30 mA. O principal propósito dessas análises foi observar se a amostra possui natureza cristalina e, além disso, verificar se elas possuem diferenças significativas de ordem estrutural e morfológica.

3.8 Adsorção gasosa

Adsorção gasosa é uma técnica importante para determinar a área superficial específica, porosidade e tamanho de poros de um material sólido. É uma das técnicas mais importantes para se conhecer a superfície de nanomateriais, sendo possível estipular, através de modelos matemáticos e aproximações, a dimensão da área superficial que se deseja analisar.

O processo ocorre através da adsorção de moléculas inertes (como N₂, CO₂, etc.), que interagem de forma fraca com a superfície (fisissorção) do material, submetido a uma variação de pressão ao longo do tempo. A mudança de pressão e volume de gás é coletado pelo equipamento que irá traduzir como dados para formar uma isoterma de adsorção. A depender do formato, tipo, inclinação e afins, obtém-se então a dimensão dos poros, o tamanho, quantidade e área superficial específica do nanomaterial. Com auxílio de modelos matemáticos, como a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET), é possível interpretar os dados a fim de obter os parâmetros mais importantes da superfície do material analisado.

Para esse trabalho, as duas amostras de nanoalumina (*n*-LMN e *n*-NAC) foram caracterizadas por adsorção gasosa. Para isso, foram degasificadas por 12 horas à 300 °C, a fim de retirar o máximo possível de gases retidos na superfície e nos possíveis poros do material. Em seguida, utilizando nitrogênio como gás inerte, a

adsorção ocorreu até o ponto máximo de saturação, seguido por uma dessorção. A análise exige pouca quantidade de amostra e é não-destrutível. Todas as análises foram realizadas no equipamento AUTOSORB-1, da Quantachrome Instruments.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das nanopartículas de alumina

Após o processo de liofilização, foi obtido um hidróxido de alumínio, $\text{AlO}(\text{OH})$, o qual se dá o nome de boehmita. Com o aumento da temperatura, ocorre rearranjo na estrutura da boehmita e começa a formação de aluminas de transição (fases cristalinas obtidas até 900°C). A figura 6 apresenta os difratogramas de raios X das aluminas LIOALU calcinadas a 300 , 500 , 750 , 900 e 1200°C .

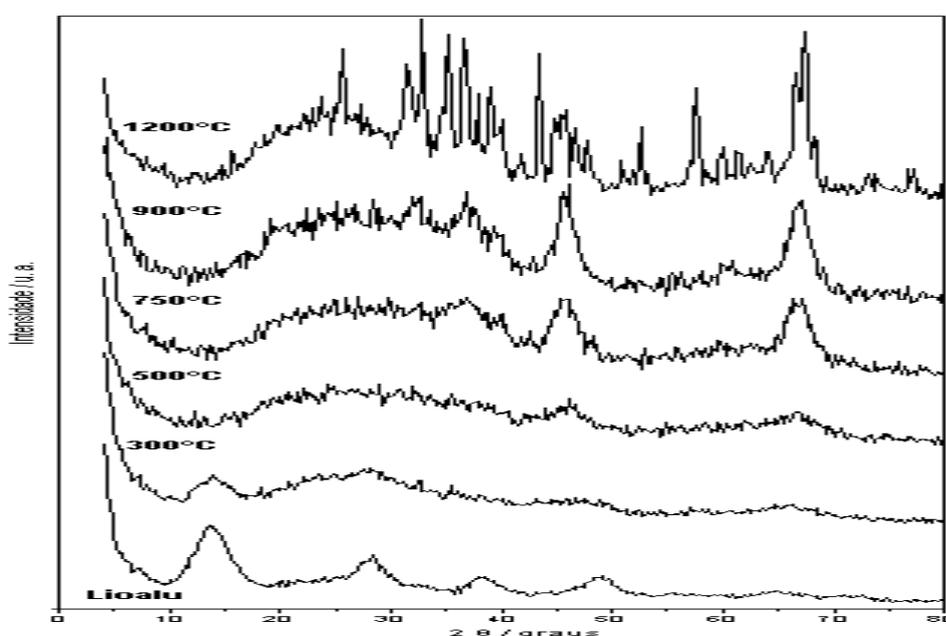


Figura 6: Difratogramas de raios X do LIOALU obtido (a) sem tratamento térmico e calcinados à (b) 300°C , (c) 500°C , (d) 750°C , (e) 900°C e (f) 1200°C

As amostras liofilizadas, sem tratamento térmico, apresentaram um difratograma característico do hidróxido de alumínio, $\text{AlO}(\text{OH})$, conhecido por boehmita nanocristalina. A amostra calcinada a 300°C apresentou um difratograma ainda característico de boehmita, mas indicando um rearranjo estrutural do material.

A temperatura de 500°C a boehmita começa a se transformar em nano γ -Al₂O₃. A partir de 750°C, observa-se a formação da nano γ -Al₂O₃ misturada com outras fases de transição até 900°C. A 1200 °C é observada a fase nano α -Al₂O₃, mas não totalmente pura, possuindo ainda mistura das fases metaestáveis da alumina.

Pelo difratograma, foi possível perceber que as amostras calcinadas a 500, 750 e 900°C apresentam picos largos que mostram a formação de nanocristalitos de alumina de transição. A tabela a seguir mostra a variação da área superficial específica, A_{BET} , à medida que aumenta a temperatura de calcinação da amostra liofilizada. Os valores de C mostram que a interação gás-adsorvente está na faixa do aceitável.

Tabela 2: Valores de área superficial específica e constante C obtidos por adsorção gasosa para diferentes temperaturas de calcinação.

Temperatura de calcinação (°C)	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	C
----	289	80
300	323	124
500	214	228
750	193	174
900	181	171
1200	118	12

Para esse trabalho, foi escolhida a amostra calcinada a 500 °C (*n*-LMN) para ser utilizada no estudo de adsorção. Esse material foi comparado, com a alumina nanoparticulada (fase gama) comercial, *n*-NAC. As figuras 7 e 8 mostram as curvas de adsorção gasosa para *n*-LMN (500 °C) e *n*-NAC, respectivamente.

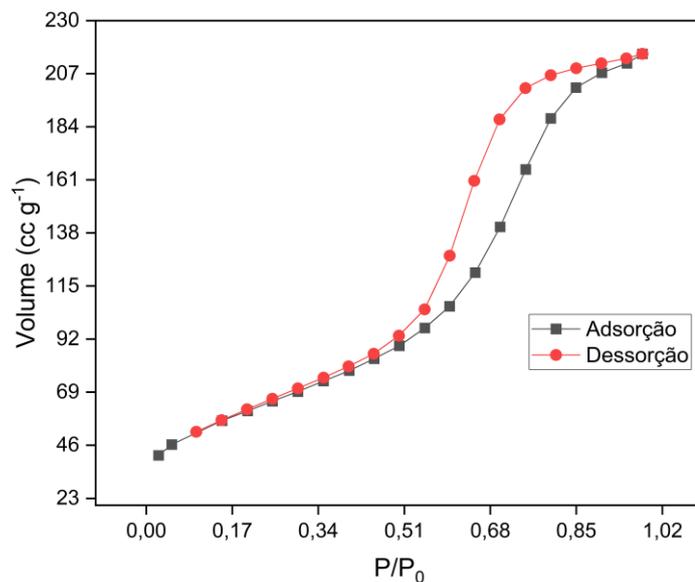


Figura 7: Adsorção gasosa da amostra *n*-LMN (500 °C).

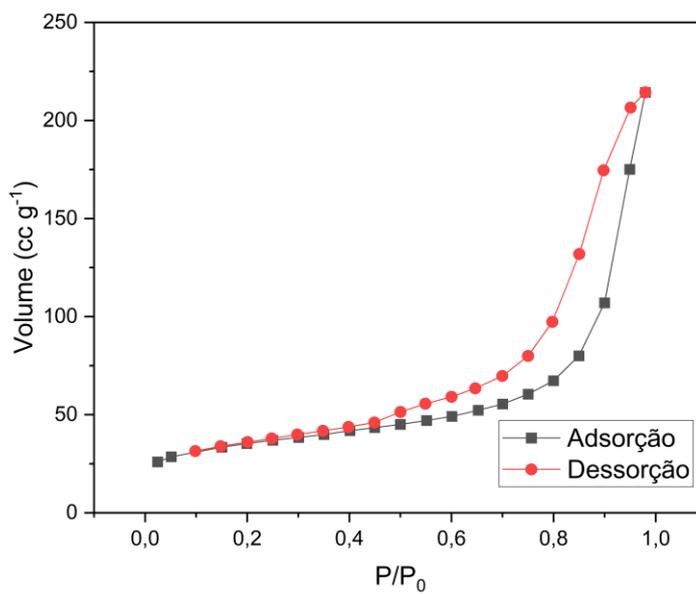


Figura 8: Adsorção gasosa da amostra de *n*-NAC.

De ambas as curvas, características de materiais porosos com boa capacidade de adsorção, foi possível determinar que a área superficial específica, A_{BET} é de 214

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para *n*-LMN e $118 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para *n*-NAC. A área superficial de *n*-NAC está de acordo com o rótulo da embalagem, que indica possuir uma área inferior à $200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

As análises de microscopia por transmissão das duas amostras de nanoalumina *n*-LMN e *n*-NAC podem ser observadas nas figuras 9 e 10, respectivamente. Por elas, é possível inferir sobre o caráter morfológico e estrutural das nanoaluminas e verificar as diferenças relativas de cada uma, ao ser comparadas. De forma geral, *n*-LMN é formada por lamelas constituídas por nanopartículas menores que 10 nm e a *n*-NAC é formada por aglomeradas de nanopartículas também menores que 10 nm.

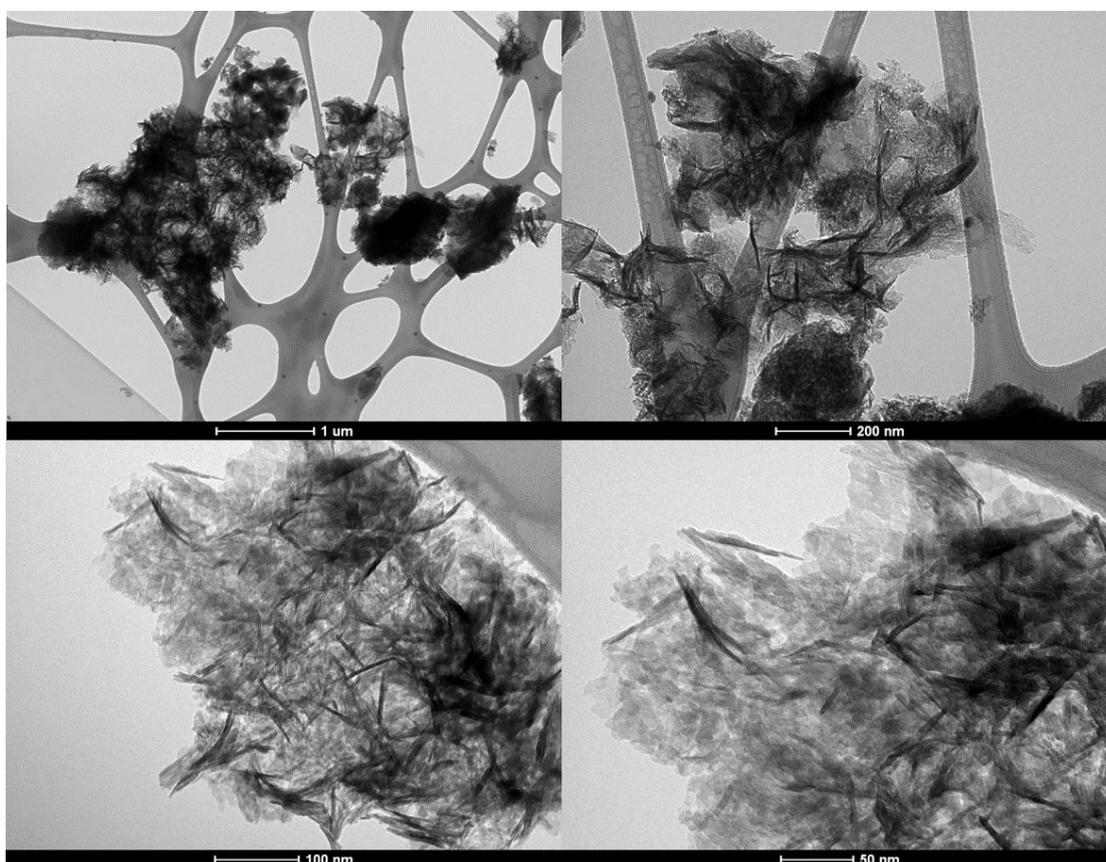


Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de *n*-LMN.

Pelas imagens obtidas de *n*-LMN (figura 9) foi possível observar que, na faixa de 1 μm , ocorre a formação de pequenos aglomerados. Porém, ao se aproximar, na faixa de 200 nm e inferior, verifica-se a formação de lamelas, como pequenos fios (ou finas placas sobrepostas), característico de material que foi submetido a liofilização.

Como citado anteriormente, a sublimação da água nessa secagem faz com que a água saia de uma fase sólida direto para uma fase gasosa, mantendo uma estrutura menos aglomerada com maior grau de separação entre os particulados. Isso pode corroborar com o empírico ao se observar que *n*-LMN tem muito mais facilidade em se dispersar na solução aquosa do que *n*-NAC, sendo dessa forma mais fácil de se manipular e separar da mistura.

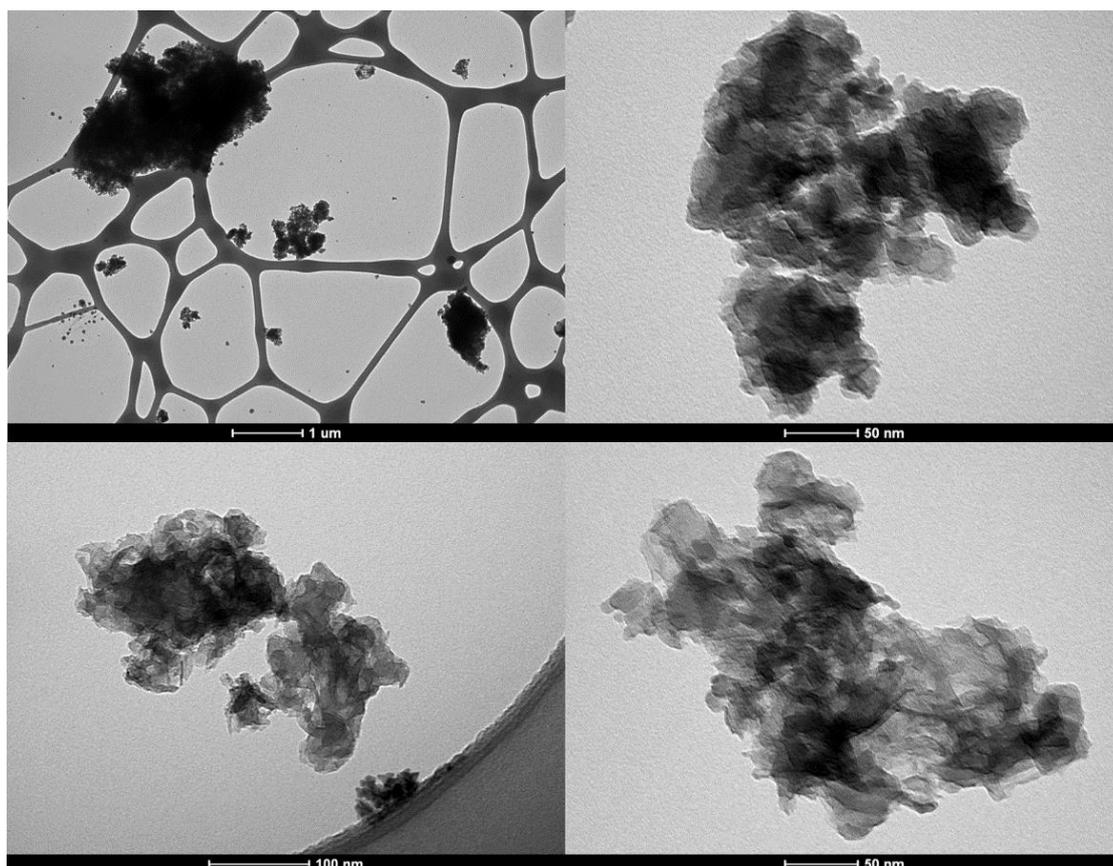


Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de *n*-NAC.

Já pela microscopia da nanoalumina comercial (figura 10), foi possível verificar que por toda a faixa que compreende as imagens de *n*-NAC, se observa aglomerados de partículas sólidas, que estão dentro das dimensões de *n*-LMN mas se organizam de forma estrutural completamente distinta. Isso também é corroborado ao manipular a nanoalumina, visto que não se dispersa tão facilmente como *n*-LMN. Ao adicionar *n*-NAC na solução de corante, ele demora um certo tempo até formar uma suspensão e depois decantar por completo no fundo e, ao se encerrar a agitação, por muito continua disperso na mistura até se decantar pela gravidade.

Por fim, foi realizado uma difração de raios X, tanto para nanoalumina comercial quanto para a sintetizada no laboratório, para que haja uma comparação entre as duas e verifique as diferenças e semelhança entre as difrações. As figuras 11 e 12 mostram a difração da amostra *n*-LMN e *n*-NAC, respectivamente:

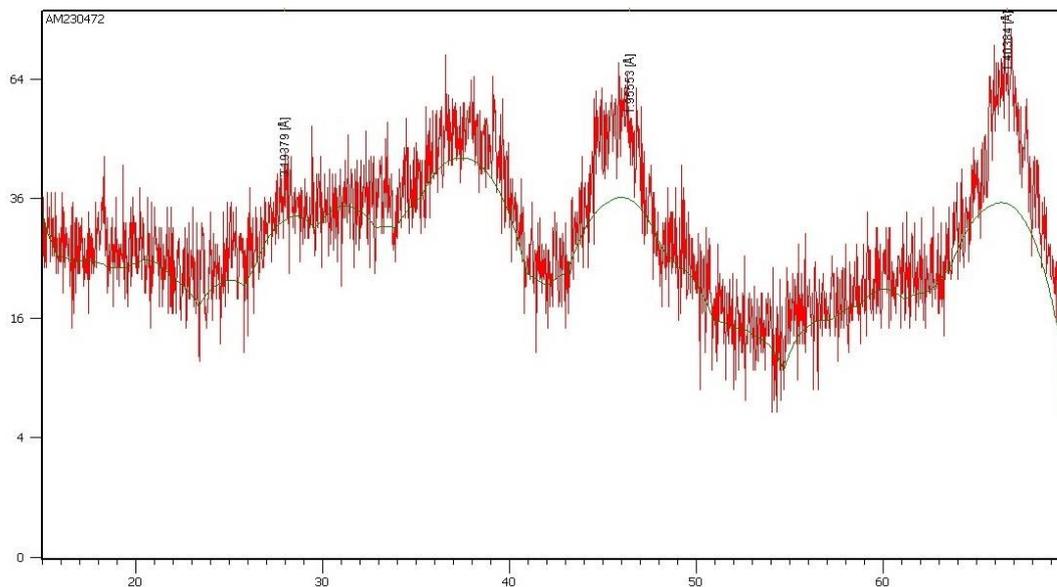


Figura 11: Difratograma de raios X da nanoalumina *n*-LMN.

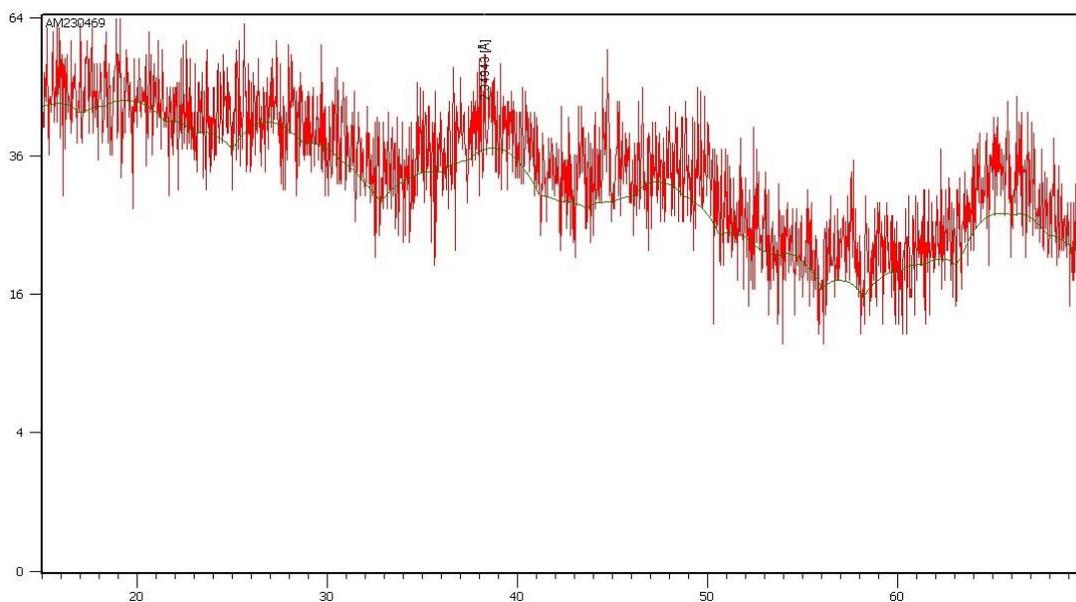


Figura 12: Difratograma de raios X da nanoalumina *n*-NAC.

Comparando os difratogramas da figura 11 e 12 foi possível observar que ambos são relativamente distintos entre si, principalmente considerando que, em ambos os casos, trata-se de γ -Al₂O₃. Além disso, ambos difratogramas apresentam um aspecto “ruidoso”, normalmente esperado para materiais amorfos, mas não necessariamente se trata do caso. De fato, embora seja característico de materiais amorfos, esse tipo de difratograma também pode se referenciar a materiais nanoestruturados. Como as partículas que compõem o sólido são muito pequenas (da ordem de ~10 nm), a incidência de raios X na amostra pode fazer com que os picos apresentem como ruídos.

Para a difração de raios X de *n*-LMN, figura 11, foi possível observar que essa assemelha-se mais com o que se espera do difratograma esperado de γ -Al₂O₃ do que o a difração observada para *n*-NAC, sendo mais perceptível ao comparar com uma terceira, como por exemplo, a figura 13.⁷⁰ Comparando, é possível observar que picos característicos de γ -Al₂O₃ aparecem, também, em *n*-LMN, o que é um indicativo que, mesmo com nível diferente de cristalinidade (posto que é esperado para *n*-LMN, pois não se trata de um material com total pureza da fase gama), a nanoalumina sintetizada possui uma fase gama bastante significativa.

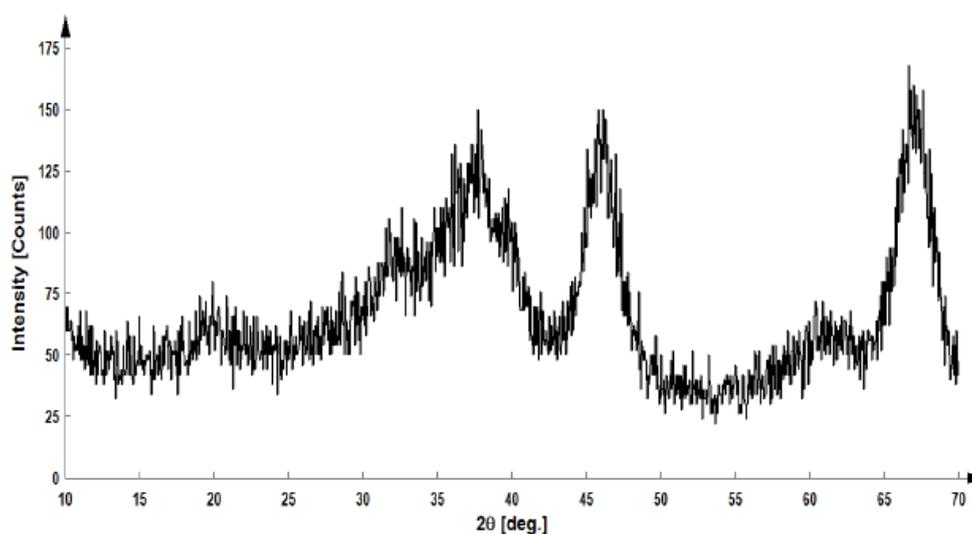


Figura 13: Difratograma de raios X de γ -Al₂O₃, preparada por síntese hidrotérmica, submetida a temperatura de cristalização de 120°C e calcinada a 600 °C. Adaptado da referência [68].

4.2 Experimento de adsorção: Alaranjado G

Alaranjado G, também conhecido como Laranja Ácido 10 ou até mesmo C.I (índice internacional de cores) 16230 é um corante da família dos azo-compostos (compostos químicos que possuem grupo funcional R-N=N-R', onde R/R' podem ser radicais arilos, como anéis benzênicos ou alquilas), de natureza sintética, muito usado na área de histologia ou de coloração em material orgânico. Sua fórmula molecular é $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$, com massa molecular de $452,37 \text{ g.mol}^{-1}$ e é considerado corante aniônico, ou seja, em uma solução aquosa, suas moléculas se dissociam a fim de formar um composto carregado negativamente.

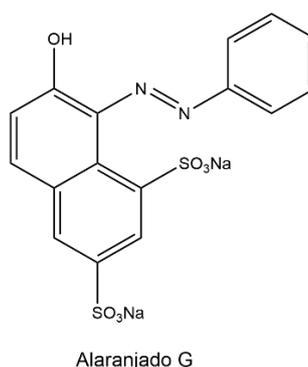


Figura 14: Fórmula estrutural do Alaranjado G.

Seu uso se estende de forma diversificada, tanto na indústria têxtil (na coloração de algodão e seda) quanto na histologia, como por exemplo no exame de Papanicolau OG6. Embora sua exposição humana não se mostre danosa, apenas alguns efeitos adversos como irritação gastrointestinal ou do trato respiratório, seu impacto nocivo para biologia marinha e ambiente aquático se mostraram elevados. Principalmente devido ao seu grupo azo presente em sua estrutura química, mostra-se tóxico, carcinogênico e teratogênico em organismos vivos e tem sido reportado como um dos corantes aniônicos mais nocivos ao meio ambiente.⁷¹⁻⁷³

4.2.1 Curva analítica

A curva analítica do Alaranjado G foi construída a partir de uma solução estoque de 500 mg L^{-1} do reagente, diluindo para valores específicos de concentração, para balões volumétricos de 10 mL. Do espectro de absorção (figura 15) foi observado que o comprimento de onda máximo, λ_{max} , foi de 480 nm. Este comprimento de onda máximo foi utilizado como referência, para a curva analítica, como mostra a figura 16.

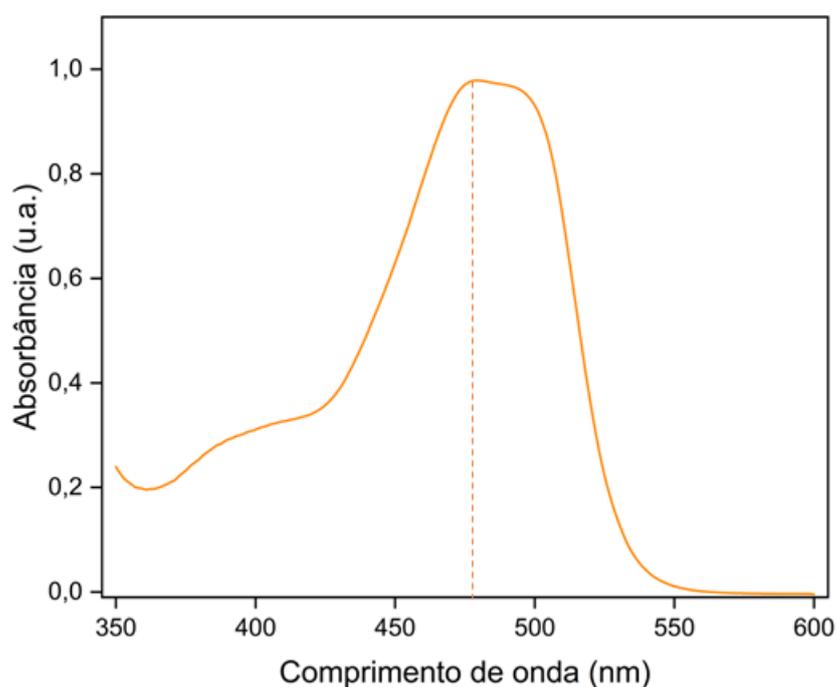


Figura 15: Espectro de absorbância do Alaranjado G em 40 mg L^{-1} .

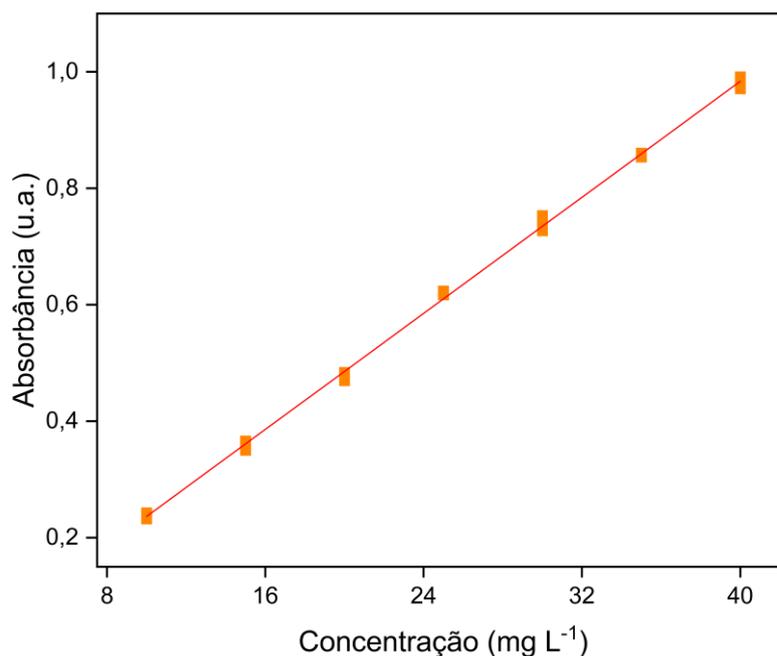


Figura 16: Curva analítica do Alaranjado G, em triplicata, para concentração variando de 10 a 40 mg L⁻¹.

Da figura 16 foi possível observar que a faixa de concentração escolhida se ajusta bem para os valores de absorbância, obtendo um coeficiente de determinação, R^2 de 0,998. Isso implica que é coerente utilizar a equação gerada pela reta para obter a correlação direta entre absorbância e concentração.

4.2.2 Efeito do pH na adsorção

O pH é um dos parâmetros mais relevantes para ocorrência ou não de processos adsorptivos. A disponibilidade de íons H^+ ou OH^- influencia diretamente na carga da superfície do material adsorvente, o que altera de forma significativa as interações adsorventes – adsorbato em água. Além de que, como o adsorbato se trata de uma molécula orgânica com grupos ionizáveis, a variação de pH altera a disponibilidade do corante na solução. Conseqüentemente, processos adsorptivos podem ser limitados ou otimizados levando em consideração o pH da solução.

Dessa forma, investigou-se a porcentagem de adsorção do Alaranjado G, de concentração inicial 40 mg L^{-1} para ambas nanoaluminas. Foi escolhido esse valor de concentração por ser o limite superior da curva analítica, dessa forma, caso fosse observada porcentagens pequenas de adsorção, não estaria em valores muito superiores de absorvância, sendo mais preciso quantificá-las. As figuras 17 e 18 mostram esses valores para adsorção das nanopartículas *n*-LMN e *n*-NAC, respectivamente.

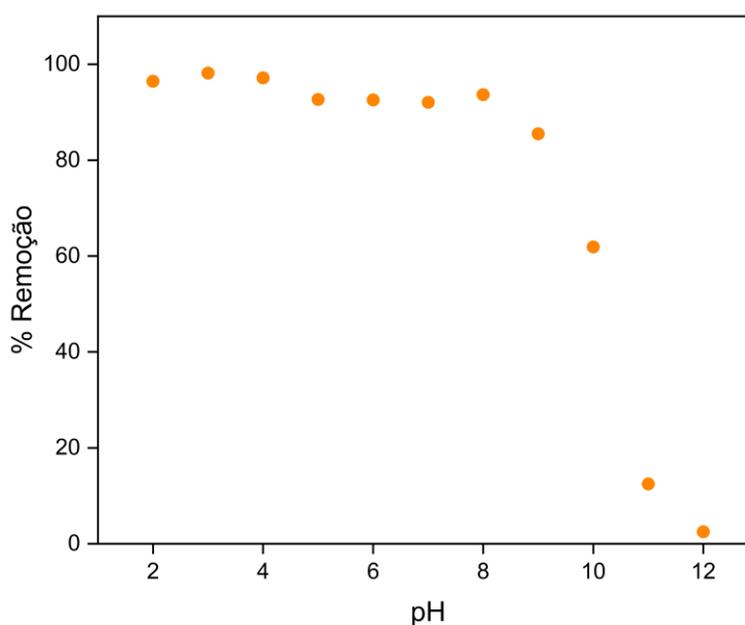


Figura 17: Variação da taxa de remoção do Alaranjado G em *n*-LMN, em função do pH.

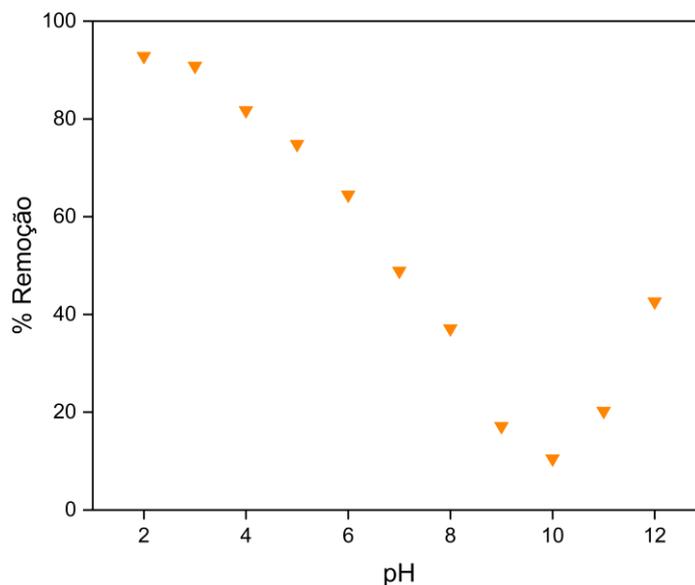


Figura 18: Variação da taxa de remoção do Alaranjado G em *n*-NAC, em função do pH.

Pelas figuras 17 e 18 foi possível observar que à medida que aumenta o pH da solução aquosa, a taxa de remoção tende a cair. No caso da *n*-LMN, a variação é pequena para valores entre 2-8 de pH, ocorrendo um decréscimo para faixa superior, enquanto para a matriz comercial, *n*-NAC, essa queda é mais pronunciada a partir do pH 4. É importante mencionar que o Alaranjado G possui uma faixa de mudança de cor para pH acima de 10, aproximadamente, na qual sua cor laranja transita para um vermelho escuro. Isso implica que o comprimento de onda máximo irá se alterar nessa faixa, impossibilitando uma análise definitiva se ocorre ou não os processos de adsorção. Isso explica principalmente a queda da porcentagem de remoção para valores acima dessa faixa de pH para *n*-LMN. Essa mudança de cor, observada tanto visualmente quanto no espectro indica que para valores de pH > 10 é inviável realizar análises de adsorção, resultado que está de acordo com a literatura, pois ocorre a dissociação da hidroxila do grupo β -naftol e não verifica a interação com alumina nessa faixa de pH.⁷³

Baseado nos gráficos de variação de pH, corroborado por estudos feitos por Banerjee *et al.*, valores de pH maiores que 3 não são viáveis para o estudo de adsorção, pois o corante se encontra na sua forma completamente ionizada apenas

em faixa de pH menores do que essa. Para *n*-LMN observa-se uma diferença ligeiramente superior entre pH 2 e pH 3, essa diferença consta-se no mínimo, podendo ser até mesmo parte de uma pequena variância amostral. A fim de realizar melhores comparações na mesma faixa de pH, verificando que para ambas nanoaluminas a porcentagem de remoção foi superior a 90% em pH 2, optou-se por esse valor como ótimo para a adsorção de Alaranjado G nesses nanomateriais.

4.2.3 Efeito do tempo na adsorção

O tempo é um dos principais fatores, aliado ao pH, no estudo nos processos de adsorção. Por tempo, refere-se à variação do mesmo enquanto ocorre a adsorção, a fim de que se obtenha um limite para qual a partir de determinado tempo a variação da capacidade adsorptiva não seja significativa. A partir desse ponto, é possível inferir que a adsorção alcançou o seu equilíbrio. Dessa forma, qualquer outro parâmetro que deseja ser estudado leva em consideração o tempo de equilíbrio de adsorção, pois a partir do equilíbrio não ocorre diferença significativa na adsorção do contaminante.

Para a alumina *n*-LMN, foi feita uma solução de 150 mg L⁻¹, com uma dosagem de 0,1 gramas em 100 mL de solução de corante (a fim de obedecer a dosagem de 1 g.L⁻¹ de adsorvente). Essa concentração foi escolhida por previamente ter observado uma alta adsorção em concentrações menores (na faixa da curva analítica). Dessa forma, estudo foi conduzido com tempo máximo de 60 minutos. Para os valores específicos de tempo, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, foram retiradas alíquotas que, após centrifugadas, o sobrenadante foi submetido à análise espectrofotômetra. A figura 19 mostra a variação da taxa de remoção, em função do tempo, para a adsorção de Alaranjado G por *n*-LMN.

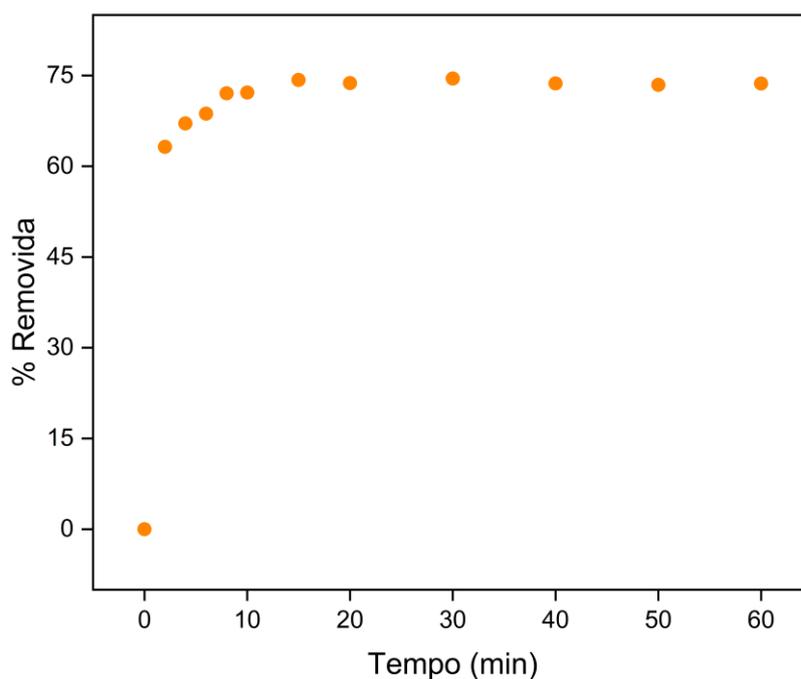


Figura 19: Porcentagem de remoção de Alaranjado G por *n*-LMN no intervalo de tempo de 0 a 60 minutos.

É possível verificar pela figura 19 que para valores pequenos tempo, mais especificamente $t > 20$ min, a porcentagem de remoção do Alaranjado G por *n*-LMN se estabiliza e sua variação ao longo do tempo se torna muito pequena. A formação de um patamar após aproximadamente 20 minutos mostra que a adsorção a partir de tal tempo caminha em direção a um equilíbrio, o que se observa manter até 60 minutos. Das capacidades adsorptivas, é possível utilizar a equação 3.3 para correlacionar o tempo com a capacidade adsorptiva em determinado tempo, q_t (em mg g^{-1}):

$$q_t = \left(\frac{C_0 + C_t}{W} \right) V \quad (3.3)$$

Onde C_t é a concentração final do corante, em mg L^{-1} , W é a massa do adsorvente, em g, e V é o volume da solução, em L. A figura 20 mostra o gráfico da variação quantidade adsorvida pelo corante em função do tempo.

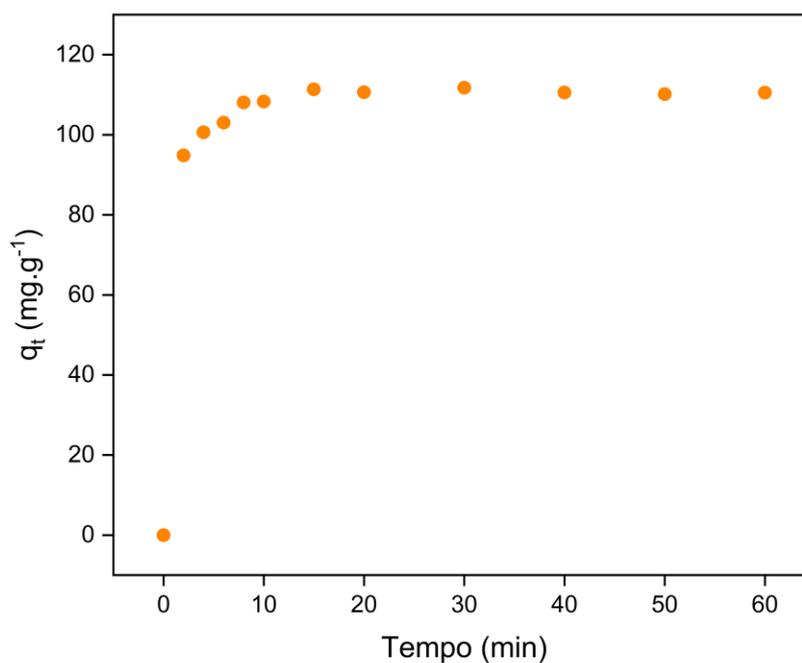


Figura 20: Relação entre q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em função do tempo (min) para adsorção de Alaranjado G utilizando n -LMN como adsorvente.

O mesmo estudo foi conduzido para nanoaluminas de matriz comercial, n -NAC, utilizando as mesmas condições (concentração, dosagem e pH). Partindo de mesmas condições experimentais, foi possível comparar ambos os materiais de forma direta. A figura 21 e 22 a seguir mostram a porcentagem de remoção e quantidade adsorvida de Alaranjado G em n -NAC, respectivamente.

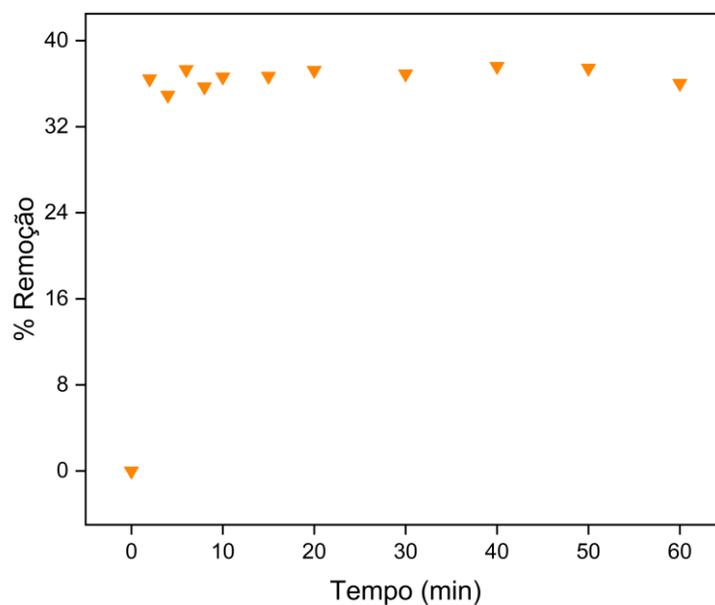


Figura 21: Porcentagem de remoção de Alaranjado G por *n*-NAC no intervalo de tempo de 0 a 60 minutos.

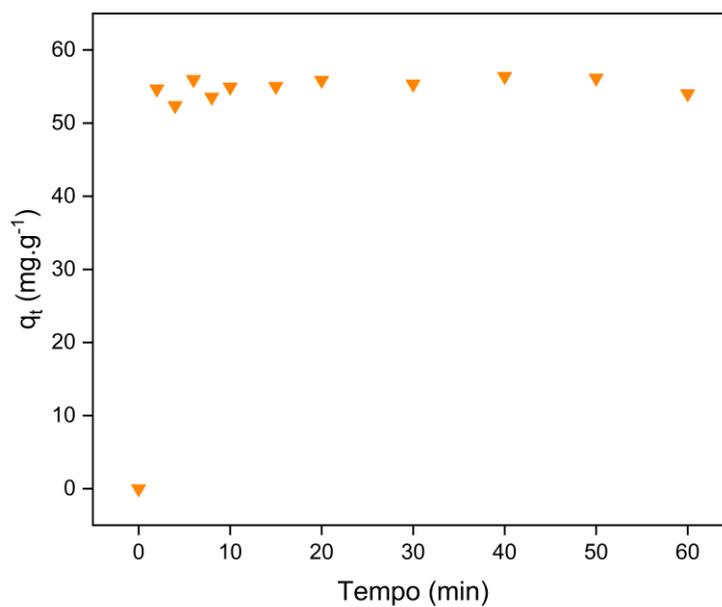


Figura 22: Relação entre q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em função do tempo (min) para adsorção de Alaranjado G utilizando *n*-LMN como adsorvente.

Pelas figuras 21 e 22, é possível verificar que, também, a nanoalumina de matriz comercial tem uma adsorção rápida para o corante, embora mostre uma certa flutuação nos primeiros 20 minutos. Porém, a capacidade adsortiva (vista na figura 17) e a porcentagem de remoção do corante é menor para *n*-NAC em comparação com *n*-LMN (da ordem de duas vezes menor). Curiosamente, para ambos se observa um tempo de equilíbrio relativamente semelhante, após aproximadamente 20 minutos. Por isso que, também para *n*-NAC, o tempo de 60 minutos foi escolhido como tempo de equilíbrio para adsorção ocorrer.

Ambos nanomateriais se mostraram eficientes para o processo adsortivo, porém como a porcentagem de remoção de *n*-NAC foi menor do que a de *n*-LMN (como sugere experimentalmente), a nanoaluminas *n*-LMN mostram uma maior capacidade adsortiva para o Alaranjado G do que a nanoalumina comercial.

4.2.4 Cinética de adsorção

Compreender a cinética dos processos adsortivos é importante para entender o mecanismo de adsorção das moléculas adsorventes no adsorbato. Modelos cinéticos podem ser tão complexos e numerosos quanto os próprios modelos de adsorção das isotermas, sendo importante escolher e definir o uso dos mesmos de forma a assegurar que a descrição físico-química do processo seja bem descrita e significativa para o estudo proposto. Para esse trabalho, foram utilizados os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem. Os modelos de Elovich^{61,74} e difusão intrapartícula também foram aplicados, mas se demonstraram inadequados para os dados do trabalho, não sendo adicionados, então, no estudo.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, também conhecido como modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren,^{61,75,76} é baseado no pressuposto que a velocidade de adsorção do adsorbato no adsorvente é diretamente proporcional à diferença da quantidade adsorvida em equilíbrio, q_e , e a quantidade adsorvida em um determinado tempo, q_t . Normalmente, se uma adsorção segue a cinética de pseudo-

primeira ordem, é um indicativo que a adsorção ocorre por um processo de fisissorção. A equação seguinte mostra a relação matemática sugerida por esse modelo:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.3)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem.

Já o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem presume que a o limitante da velocidade da reação é a quimissorção, a qual será estendida para toda faixa de concentração do adsorbato.^{61,77} Dessa cinética é possível obter a capacidade adsortiva no equilíbrio, de forma puramente teórica, mostrando uma vantagem em relação à cinética de pseudo-primeira ordem. A equação seguinte mostra a relação matemática prevista por esse modelo:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.4)$$

As figuras 23 e 24 mostram as curvas cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

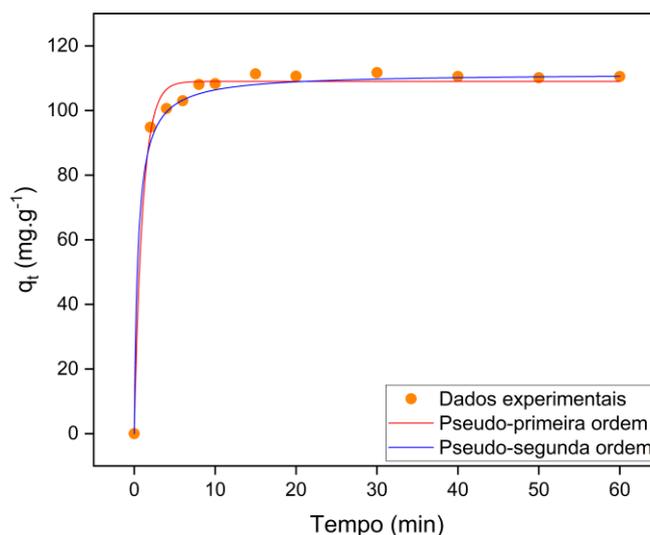


Figura 23: Curvas cinéticas para os dados de adsorção, em função do tempo, do Alaranjado G em *n*-LMN.

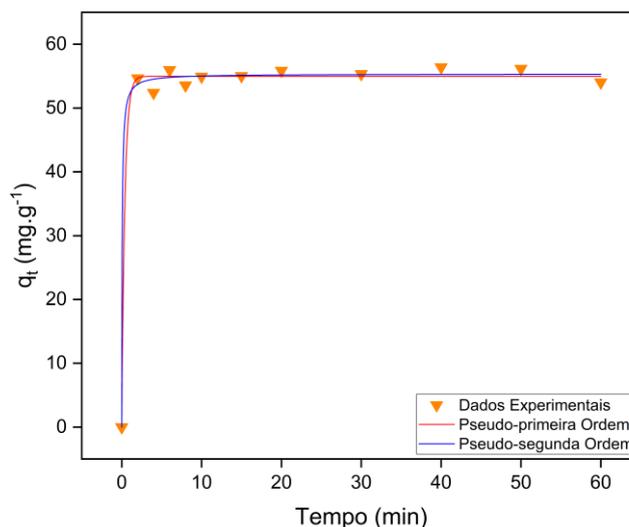


Figura 24: Curvas cinéticas para os dados de adsorção, em função do tempo, do Alaranjado G em *n*-NAC.

Tabela 3: Constantes numéricas relacionadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para amostras de *n*-LMN e *n*-NAC em solução de Alaranjado G.

Modelo	Parâmetros	<i>n</i> -LMN	<i>n</i> -NAC
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	109,01	54,97
	k_1 (min ⁻¹)	0,942	2,55
	R ²	0,990	0,994
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	111,49	55,35
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,019	0,299
	R ²	0,925	0,995

Na tabela 3 é possível observar as constantes relativas aos dois modelos cinéticos, para ambas nanoaluminas. Para *n*-LMN, os valores tanto de q_e , quanto de k_1 estão de acordo com o que se observa pelos gráficos. De fato, embora o modelo de pseudo-segunda ordem possua um R² menor, seu q_e se aproxima mais do valor obtido pelo gráfico do que o modelo de pseudo-primeira ordem, com maior R². É

importante salientar que modelos são construídos baseados em aproximações empíricas ou elaborações teóricas que partem de um pressuposto, seja uma idealização ou generalização. Embora os valores de R^2 sugiram uma cinética de pseudo-primeira ordem, não é razoável estabelecer isso como definitivo justamente porque os valores não são tão discrepantes entre si.

Para a nanoalumina comercial, *n*-NAC, a mesma ideia se aplica, para o qual tem-se dois valores de R^2 , quase equivalente, mas com o valor de q_e mais próximo do esperado para a cinética de pseudo-segunda ordem, como ocorre em *n*-LMN. É interessante observar que ambos os materiais se comportam de forma muito diferente para a adsorção, onde *n*-LMN possui mais que o dobro da capacidade adsortiva ao comparar com *n*-NAC (o parâmetro q_e refere-se à capacidade adsortiva em equilíbrio, logo, indica que, nas mesmas condições, maior quantidade de corante foi adsorvida por *n*-LMN do que *n*-NAC).

Outros modelos cinéticos propostos, como modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula foram aplicados tanto para os processos de adsorção em *n*-LMN e *n*-NAC, mas para ambos nenhum dos modelos se mostraram razoáveis (como R^2 inferior à 0,5 para modelo de difusão e 0,75 para Elovich) indicando que a cinética proposta por esses não são aplicáveis para os dados obtidos. Uma das falhas dos modelos deve-se principalmente à subida súbita dos valores de q_t em função do tempo, processo que indica uma adsorção relativamente rápida (antes dos 10 minutos, por exemplo) para ambas nanoaluminas.

Tendo isso em perspectiva, para ambos os modelos se torna difícil concluir com precisão a cinética que governa os processos adsortivos, porém, a literatura indica que as adsorções envolvendo corantes tendem a seguir a cinética pseudo-segunda ordem⁷⁸. Os valores de q_e para ambos os modelos estão de acordo com o esperado experimentalmente.

4.2.5 Isoterma de adsorção

Como mencionado no capítulo 2.4, as isotermas de adsorção são ferramentas importantes para descrever como os íons de adsorbato interagem com os sítios de adsorção do sistema. Com as isotermas e aplicando modelos matemáticos é possível investigar como processos adsorptivos se comportam, em equilíbrio térmico e cinético, em uma determinada faixa de concentração.

Para a nanoalumina *n*-LMN, foi obtida a isoterma de adsorção referente a figura 25, que correlaciona capacidade adsorptiva, q_e , em função da concentração final (ou concentração em equilíbrio, C_e).

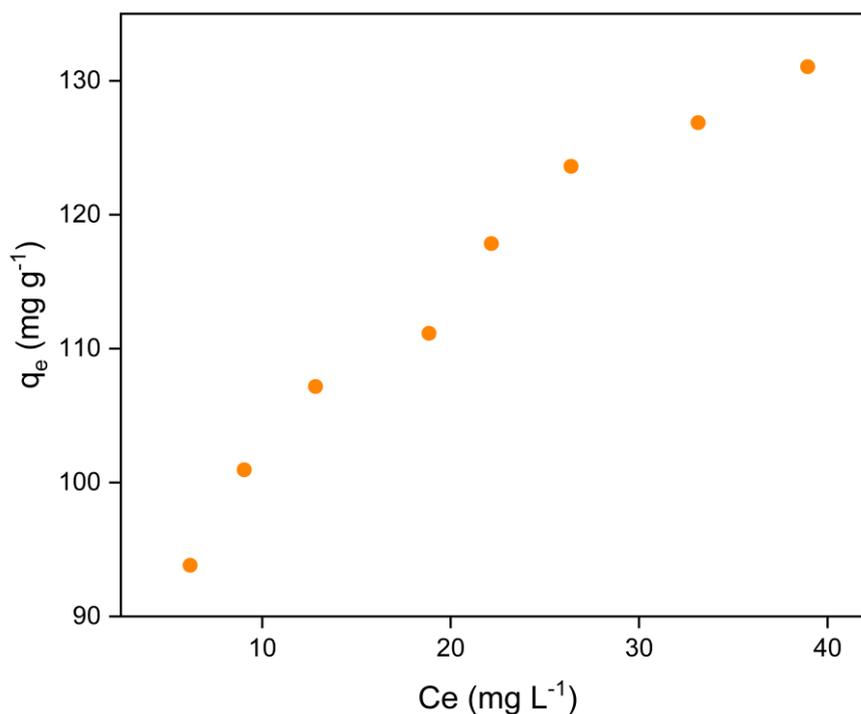


Figura 25: Variação da capacidade adsorptiva em equilíbrio em relação à concentração no equilíbrio de Alaranjado G em *n*-LMN.

Pela correlação de q_e e C_e , é possível aplicar todos os modelos adsorptivos, com a ressalva que, por essa relação de variáveis, apenas as formas não lineares podem

ser aplicadas. Embora utilizar as formas lineares das equações seja uma forma simples de resolver as dificuldades que podem surgir na aplicação dos modelos matemáticos, nesse processo há também perda estatística, que pode ou não ser significativo. Para tanto, foi utilizado ambas as formas das equações, quando possível, a fim de comparar os valores na obtenção dos parâmetros relativos de cada modelo, e também observar se no mesmo conjunto de dados se observa um comportamento divergente entre os parâmetros obtidos da forma linear e não linear.

A figura 26 mostra as isotermas e as linearizações provenientes do modelo de Langmuir:

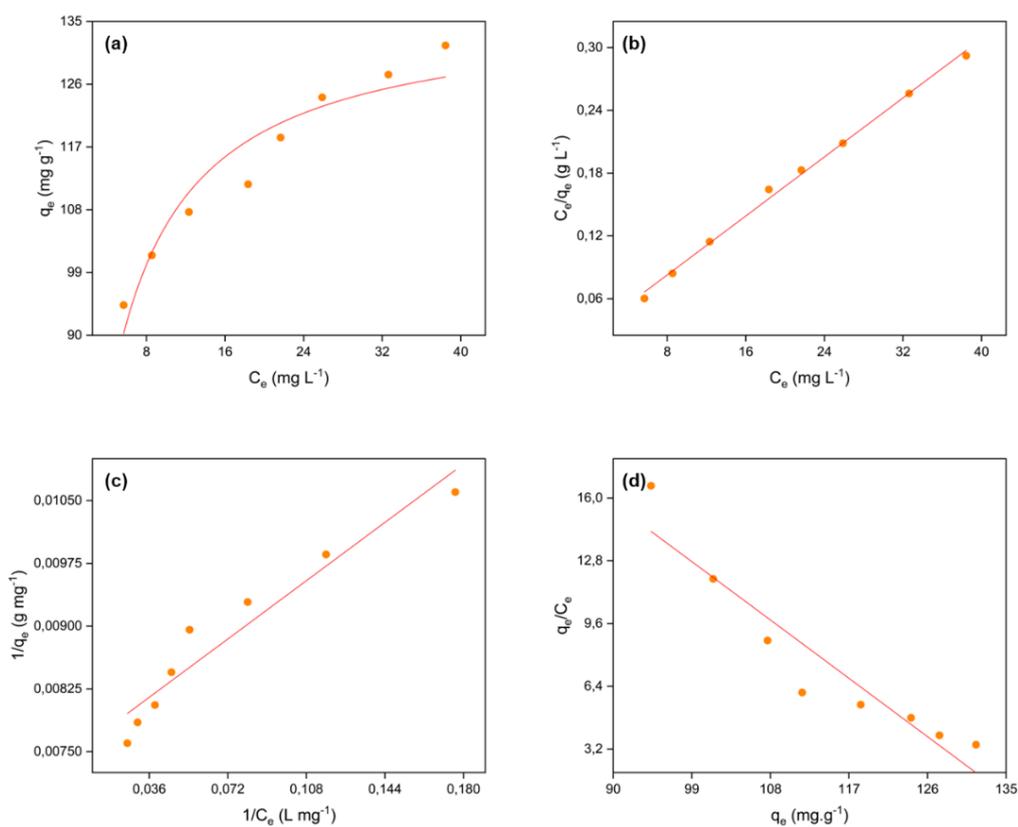


Figura 26: Isotermas de adsorção para o modelo de Langmuir (a) não linear e linear (b) Langmuir I, (c) Langmuir II e (d) Langmuir III.

Como a equação de Langmuir permite três tipos diferentes de linearização, optou-se por descrever as três. Dessa forma, é possível obter os parâmetros q_m e K_L relativas ao modelo, como se segue:

Tabela 4: Parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir para n -LMN.

Modelo	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²
Não – linear	137,67	0,31	0,9184
Langmuir I	141,84	0,27	0,9959
Langmuir II	134,23	0,38	0,9151
Langmuir III	137,59	0,33	0,8715

Pela tabela 4, que sumariza os parâmetros obtido pelo modelo de Langmuir, é possível observar que as diferentes linearizações se ajustam de modo distinto aos dados, o que reflete na variação do coeficiente de correlação. Pelo modelo não-linear, o valor de q_m e K_L são de 137,69 mg g⁻¹ e 0,31 L mg⁻¹, respectivamente. Ao comparar os valores dos parâmetros de Langmuir obtidos pela forma não linear e linear, embora verifique uma diferença considerável nos coeficientes de determinação, os valores não se divergem de forma muito considerável ao compará-los. De todas as linearizações, a que possui maior significância é a de Langmuir I, com maior R² e valores de q_m e K_L de 141,84 mg g⁻¹ e 0,27 L mg⁻¹, respectivamente.

Por fim, um outro parâmetro que pode ser tirado do modelo de Langmuir está correlacionado ao equilíbrio da adsorção, dada pela equação 2.7. Dessa forma, tanto para o modelo linear quanto o não linear, o fator de equilíbrio R_L mostrou valores de 0,094 e 0,036 respectivamente. Um valor de R_L nesse intervalo (entre 0 e 1) implica em um processo adsorptivo favorável. Ademais, pelo valor de R_L estar tão perto de zero, sugere que a adsorção ocorre de forma irreversível, sugerindo uma interação química, não física entre o adsorvente e o adsorbato.

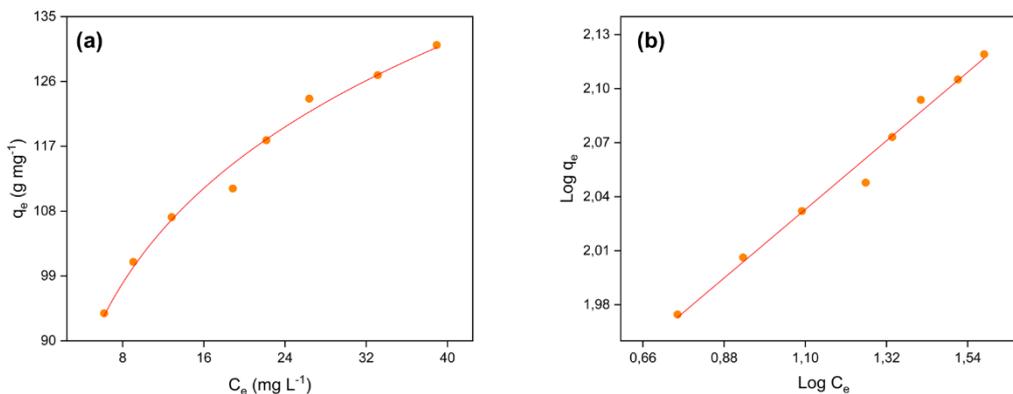


Figura 27: Isoterma de Freundlich (a) não linear e (b) linear.

Utilizando o modelo de Freundlich, representado na figura 27, é possível obter os seguintes parâmetros de adsorção:

Tabela 5: Parâmetros obtidos pelo modelo de Freundlich para n-LMN.

Modelo	K_f (L.mg ⁻¹)	$1/n$	R ²
Não linear	69,57	0,1732	0,9843
Linear	67,14	0,1819	0,9845

Ambas as formas, linear e não linear, se ajustam bem em relação aos dados e suas constantes, são ligeiramente próximas em valor, o que é indicativo de que o modelo pode ser adequado para descrever o sistema. Por K_f é possível inferir o grau de afinidade do adsorvente com o contaminante, ou seja, para diferentes materiais em iguais condições, K_f indicará qual tende a ser um melhor adsorvente para tal contaminante. Os altos valores de K_f indicam que n-LMN possui boa capacidade adsortiva.

Já o parâmetro $\frac{1}{n}$ obtido pelo modelo indica uma fuga da linearidade (como se observa tanto no termo quanto graficamente). Isso sugere que diversas interações que não são consideradas explicitamente no modelo, como interações eletrostáticas, heterogeneidade e afins, contribuem para que a adsorção ocorra. A não linearidade

observada é esperada, pois para as condições que foram empregadas (concentração alta, interações moleculares na superfície, etc.) há de ocorrer uma fuga da idealidade, pois nesse contexto, diversas interações químicas ocorrem para que haja o processo adsortivo.

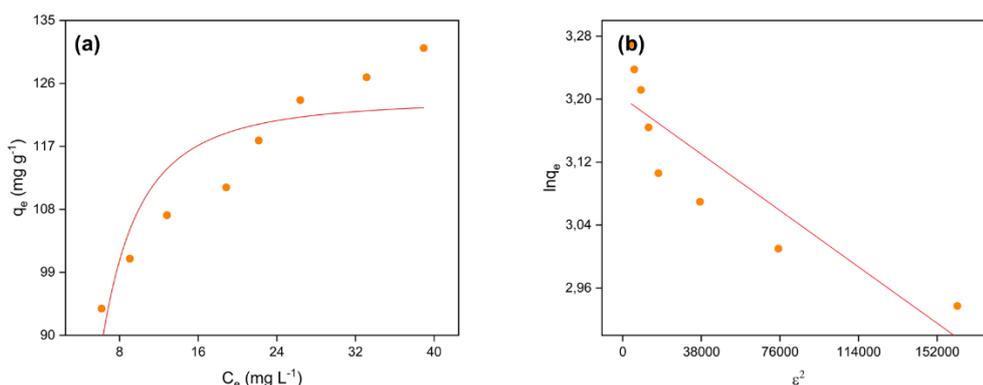


Figura 28: Isoterma de Dubinin-Radushkevich (a) não linear e (b) linear.

Pela figura 28, na qual se observa o modelo de Dubinin-Radushkevich, é possível obter os determinados parâmetros:

Tabela 6: Parâmetros obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich para n-LMN.

Modelo	q_m (mg L ⁻¹)	β	E (J mol ⁻¹)	R ²
Não linear	123,69	0,00598	9,14	0,7509
Linear	24,53	1,88 x 10 ⁻⁶	512,03	0,7472

É possível verificar que ambas as formas, linear ou não linear, a isoterma de Dubinin-Radushkevich não possui um bom ajuste para os dados. Isso se torna mais evidente ao ver os parâmetros obtidos pela forma linear, que são totalmente diferentes dos obtidos pela equação não linear, evidenciando que os modelos com baixo ajuste podem gerar interpretações indevidas do resultado.

Embora os parâmetros obtidos não sejam confiáveis, é possível verificar que q_m foi relativamente menor do que o esperado (sabendo que as capacidades adsortivas em equilíbrio já superam o próprio valor de q_m), embora ao se comparar

com a forma linear há um grande intervalo entre os valores obtidos. De fato, o modelo proposto por Dubinin-Radushkevich assume que o tamanho do adsorvente é comparável com o tamanho do microporo. Como a adsorção gasosa de *n*-LMN indica pouca ou quase ausência de microporos no nanomaterial, é provável que essa aproximação não irá refletir, de fato, na natureza das interações entre adsorvente e adsorbato nesse sistema.

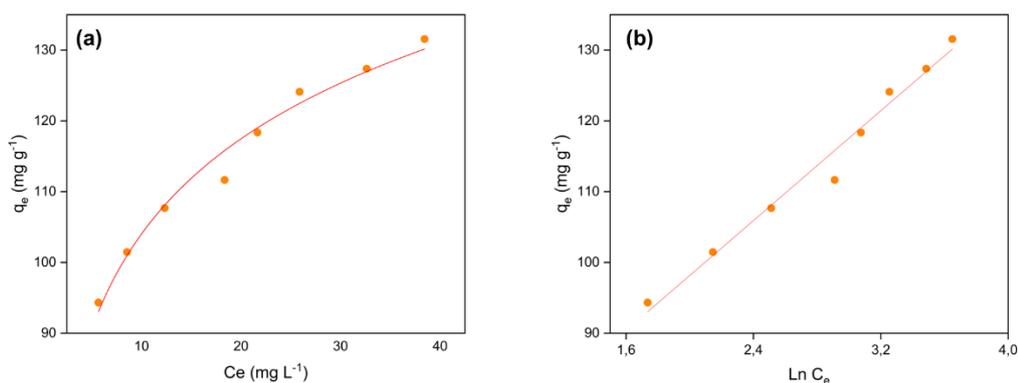


Figura 29: Isotermas de Temkin (a) não linear e (b) linear.

Por fim, pelo modelo de Temkin (figura 29), é possível obter os parâmetros da tabela 7:

Tabela 7: Parâmetros obtidos pelo modelo de Temkin para *n*-LMN.

Modelo	A_T (L g ⁻¹)	B_T (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
Não linear	21,31	127,73	0,9759
Linear	21,31	127,73	0,9759

O modelo de Temkin foi o que teve maior equivalência entre os parâmetros obtidos de cada forma. Tendo um bom ajuste, com igual R², tanto a forma linear quanto não linear geraram os mesmos valores de A_T e B_T , o que pode sugerir que os dados possuem bom ajuste com o modelo proposto. Pelos parâmetros, como $b > 0$, é possível inferir que o processo adsorptivo nesse sistema é exotérmico, o que está coerente com a literatura ao descrever o modelo de Temkin para adsorção de alguns

corantes em materiais⁵⁷. Embora a isoterma de Temkin possua um bom ajuste com os dados experimentais, é importante sempre considerar as limitações que advém com o modelo. Nesse caso, os parâmetros são significativos para uma orientação do estudo das isotermas de equilíbrio, havendo a necessidade de ter outros modelos no estudo para obter mais informações sobre o sistema.

Diante disso, os modelos propostos para discutir a isoterma de adsorção de *n*-LMN se mostraram satisfatórios para a proposta. O modelo de Dubinin-Radushkevich foi o que teve pior ajuste aos dados, o que reflete nos parâmetros obtidos pelo mesmo. Tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich possuem bons ajustes à isoterma, principalmente ao considerar apenas as formas não lineares das equações. Isso não implica que as informações obtidas dos parâmetros de Langmuir ou de Temkin estão equivocadas, pois possuem ajustes consideráveis, mas que os parâmetros obtidos do modelo de Freundlich são estatisticamente mais significativos.

Por fim, com o objetivo de comparar ambos nanomateriais, foi construída uma isoterma de equilíbrio para *n*-NAC, em mesmas condições experimentais empregadas para *n*-LMN, com a diferença de que a faixa de concentração escolhida foi menor. Isso deve-se ao fato de que a capacidade adsortiva de *n*-NAC já se mostrou menor ao estudar as cinéticas de adsorção. Dessa forma, a figura 30 mostra a isoterma de adsorção *n*-NAC.

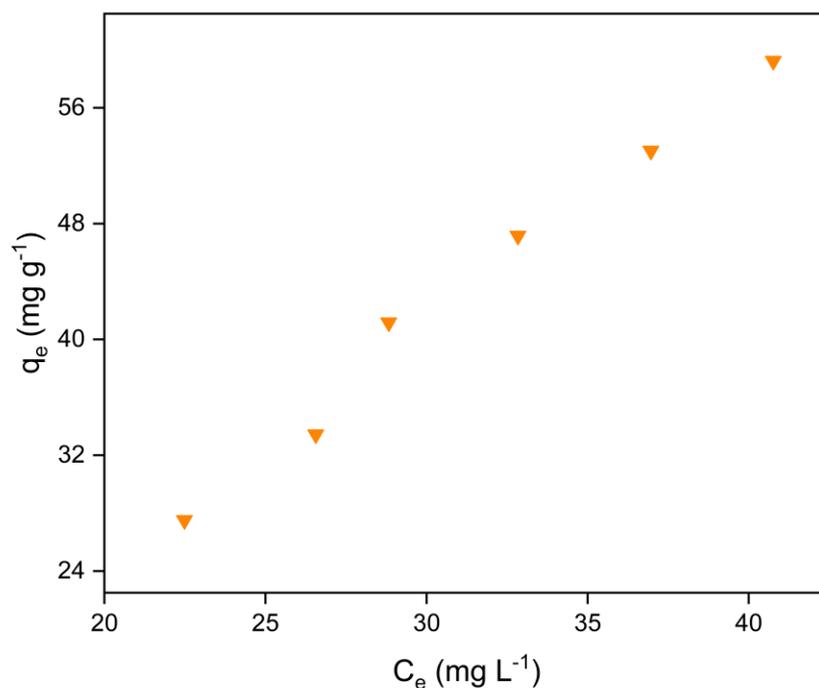


Figura 30: Variação da capacidade adsortiva em equilíbrio em relação à concentração no equilíbrio de Alaranjado G em *n*-NAC.

Pela isoterma da figura 30 foi possível verificar o comportamento distinto da curva em relação a isoterma de *n*-LMN da figura 25. De forma visual, já é possível verificar a diferença entre o intervalo dos valores das capacidades adsortivas, que são menores do que *n*-LMN. A figura 31 mostra o modelo de Langmuir aplicado na isoterma de *n*-NAC e suas respectivas linearizações.

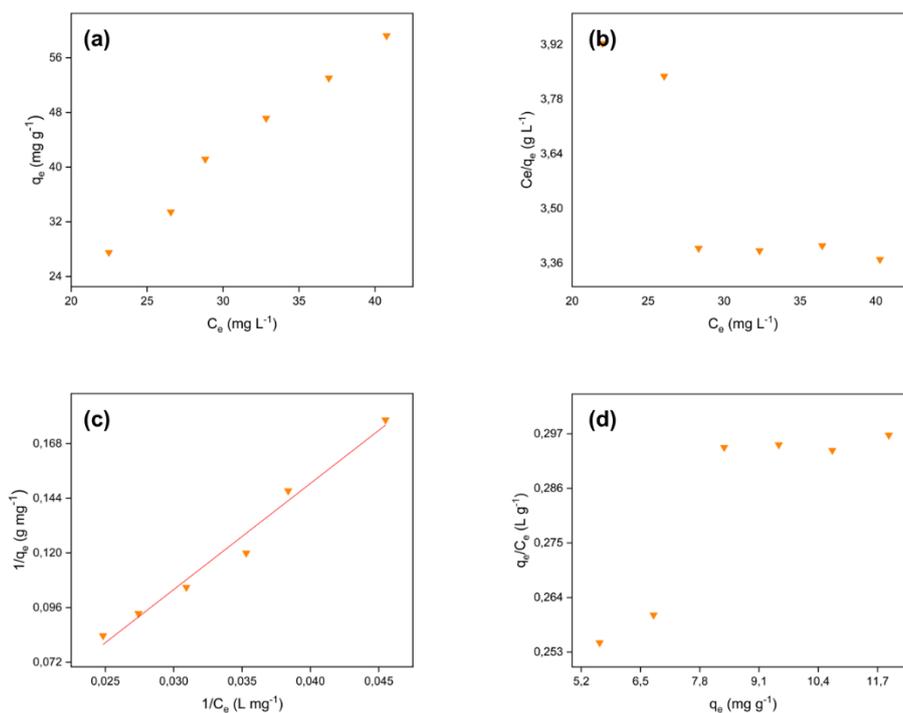


Figura 31: Isotermas de Langmuir para *n*-NAC (a) não linear, (b) Langmuir I, (c) Langmuir II e (d) Langmuir III.

Como é possível verificar, o modelo de Langmuir não se ajusta para nenhuma das formas da equação de Langmuir, com exceção da linearização relativa a Langmuir II (figura 31d). É interessante observar nesse processo que a falta de ajuste da forma linear da equação de Langmuir representou linearizações majoritariamente errôneas. Pela linearização, tem-se os seguintes parâmetros para *n*-NAC:

Tabela 8: Parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir para *n*-NAC.

Modelo	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²
Langmuir II	-27,83	-0,0078	0,9750

Pelos valores dos parâmetros de Langmuir II, é possível observar que mesmo com um coeficiente de determinação relativamente bom, os parâmetros obtidos pelo modelo não descrevem de forma real o processo adsorptivo. Tanto pelos valores serem negativos quanto por não terem sentido ao se observar os gráficos (para essa faixa de concentração, os valores de q_m deveriam ser próximos a 80 mg g⁻¹). Dessa forma,

o modelo de Langmuir não é satisfatório para a descrição da isoterma de equilíbrio de *n*-NAC.

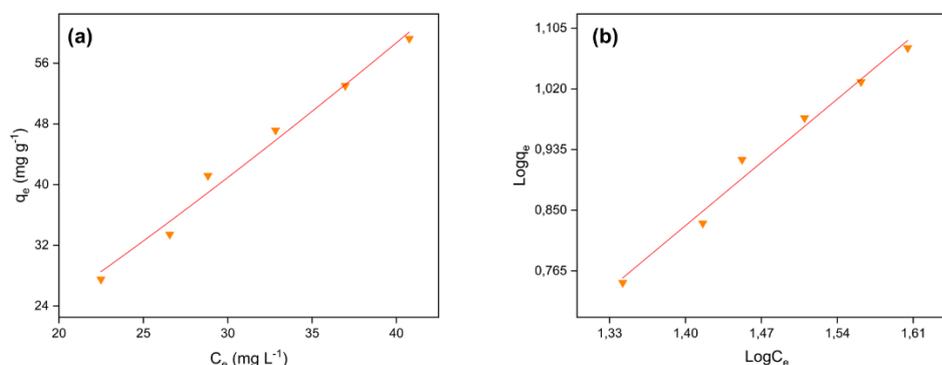


Figura 32: Isothermas de Freundlich para *n*-NAC (a) não linear e (b) linear.

Diferentemente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich já se mostra razoável para descrever a isoterma de adsorção de *n*-NAC (tabela 9).

Tabela 9: Parâmetros obtidos pelo modelo de Freundlich para *n*-NAC.

Modelo	K_f (L.mg ⁻¹)	$1/n$	R ²
Não linear	0,5764	1,25	0,9799
Linear	0,1137	1,27	0,9789

Dessa maneira, dado os parâmetros obtidos do modelo de Freundlich para a isoterma de *n*-NAC, é possível verificar a diferença substancial entre ambos nanomateriais. Nesse caso, a constante K_f de *n*-NAC, menor do que de *n*-LMN, é um indicativo que a adsorção é maior para *n*-LMN, visto que sua afinidade adsortiva é maior. Pelo parâmetro $\frac{1}{n}$, é possível verificar a não idealidade, mas para valores de $\frac{1}{n} > 1$ normalmente indica que processos adversos estão ocorrendo na adsorção, resultando em dificuldade de ocorrer a adsorção nos sítios em questão. Ambas as formas linear e não linear estão bem descritas ao se observar o R², porém um valor de $\frac{1}{n}$ maior que 1 normalmente não é esperado, principalmente quando se observa que o processo adsortivo ocorre. Porém, deve ser considerado que os sistemas

adsortivos, embora sejam semelhantes, suas diferenças superficiais são consideráveis para que haja diferença significativa entre ambos nanomateriais.

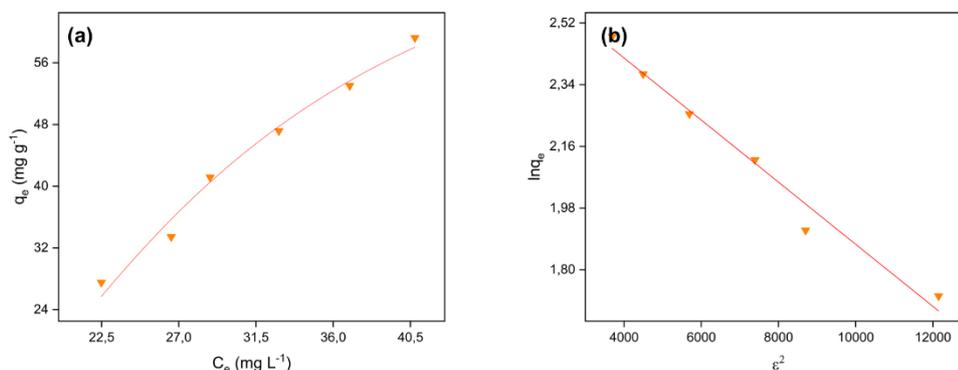


Figura 33: Isotermas de Dubinin-Radushkevich para *n*-NAC (a) não linear e (b) linear.

Para *n*-NAC, um comportamento oposto se observou, em relação a *n*-LMN, ao se aplicar o modelo de Dubinin-Radushkevich, para qual se tem os parâmetros (tabela 10):

Tabela 10: Parâmetros obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich para *n*-NAC.

Modelo	q_m (mg L ⁻¹)	β	E (J mol ⁻¹)	R ²
Não linear	83,07	0,2517	1,41	0,9805
Linear	24,53	$9,05 \times 10^{-5}$	74,29	0,9718

Pelos parâmetros obtidos da isoterma de Dubinin-Radushkevich, é possível verificar que há uma diferença pequena entre os R² das formas linear e não linear, porém uma diferença grande entre os valores dos outros parâmetros, tal qual se observa em *n*-LMN. Aparentemente, a linearização da equação 2.10 interfere nos valores obtidos do modelo, mesmo que pelo ajuste não se observa uma diferença significativa.

Por outro lado, o modelo linear se ajusta de forma satisfatória para a isoterma de *n*-NAC. Disso, observa-se um valor coerente quimicamente para os parâmetros, com maior significância estatística ao se comparar com *n*-LMN. Para *n*-NAC, tem se

que a energia média de sorção é de $1,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ e q_m de $83,07 \text{ mg g}^{-1}$. De forma geral, o bom ajuste do modelo para a isoterma de *n*-NAC permite inferir que esse sistema tende a um caráter de mais fisissorção, a qual se presume a existência de multicamadas no processo adsorptivo.

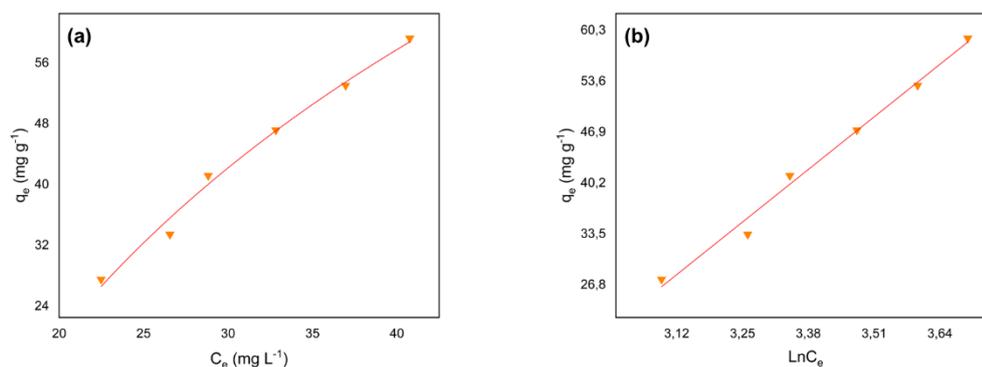


Figura 34: Isotermas de Temkin para *n*-NAC (a) linear e (b) não linear.

Por fim, tem-se o modelo de Temkin aplicado a isoterma de *n*-NAC, como visto na figura 34. Dessa forma, obtêm-se os parâmetros seguintes:

Tabela 11: Parâmetros obtidos pelo modelo de Temkin para *n*-NAC.

Modelo	A_T (L g ⁻¹)	B_T (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
Não linear	0,0727	54,13	0,9873
Linear	0,0749	53,22	0,9871

Como visto para *n*-LMN, os modelos lineares e não lineares são equivalentes para *n*-NAC, mostrando bom acordo experimental. Igualmente, não se extrai muitas informações desse modelo para esse caso, os quais valem a pena pontuar também o parâmetro $b > 0$, o que implica em uma adsorção exotérmica (sendo quase três vezes maior para *n*-LMN) e a constante A_T que é muito inferior à de *n*-LMN. Isso sugere que, comparativamente, *n*-LMN tem maior afinidade com o respectivo corante (o que resulta em maior capacidade adsorptiva e maior taxa de remoção, como também é visto ao longo do trabalho). O bom ajuste de R² para esses dados também indica que o modelo, para esse propósito, é satisfatório nessa região experimental.

Os modelos propostos para avaliar as isotermas de n -LMN e n -NAC são parte de diversos modelos elaborados para compreender os fenômenos de adsorção. Como toda proposta empírica e teórica, há diversas limitações que podem dificultar ou até mesmo gerar uma errônea compreensão de algum fenômeno caso seja usada de forma equivocada. Por isso, o estudo das isotermas de adsorção sempre tem que ser conduzido de forma a compreender se tais parâmetros e resultados possuem algum significado físico-químico ou se, mesmo com bom ajuste, é incoerente com a natureza. A tabela 12 resume os parâmetros não lineares dos modelos para n -LMN e n -NAC.

Tabela 12: Todos os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para n -LMN e n -NAC.

Modelo	n-LMN	n-NAC
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g ⁻¹)	137,67	--
K_L (L mg ⁻¹)	0,31	--
R ²	0,9184	--
<i>Freundlich</i>		
K_f (L.mg ⁻¹)	67,14	0,5764
1/ n	0,1819	1,25
R ²	0,9845	0,9799
<i>Dubinin-Radushkevich</i>		
q_m (mg L ⁻¹)	123,69	83,07
β	0,00598	0,2517
E (J mol ⁻¹)	9,14	1,41

R ²	0,7509	0,9805
<i>Temkin</i>		
A _T (L g ⁻¹)	21,31	0,0727
B _T (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	127,7	54,13
R ²	0,9758	0,9873

Pela tabela 12, é possível verificar que o modelo que se ajusta melhor para *n*-LMN é o de Freundlich, com R² de 0,9845 e Dubinin-Radushkevich para *n*-NAC. As diferenças que tornam esses materiais tão distintos, tanto para as isotermas que os descrevem quanto para as suas capacidades adsorptivas, são consequências das superfícies de cada material e seus diferentes graus de heterogeneidade. Associando as imagens de microscopia das figuras 8 e 9 com os resultados das isotermas, pode-se observar que para *n*-NAC, que apresenta aglomerados, mesmo que possua boa área superficial, adsorve perto da metade, apenas, comparado com *n*-NAC, que apresenta uma estrutura sólida semelhante a finas placas empilhadas. A presença de fases intermediárias em *n*-LMN provoca uma maior heterogeneidade da superfície, que irá influenciar na adsorção de Alaranjado G. Como mencionado no referencial teórico, as fases metastáveis da alumina que precedem a fase alfa possuem maior disposição dos átomos em sua superfície e estruturas menos condensadas. Isso pode indicar o porquê da nanoalumina sintetizada no laboratório possuir uma capacidade adsorptiva superior ao se comparar com a comercial.

Ao se comparar os resultados obtidos para a nanoalumina *n*-LMN, sintetizada no laboratório, com a literatura, observa-se que a mesma demonstrou maior eficiência em adsorver o Alaranjado G (ao comparar os mesmos parâmetros obtidos pelos modelos estudados).⁷³ Pela tabela 13, tem-se os parâmetros obtidos tanto neste trabalho quanto na literatura:

Tabela 13: Valores dos parâmetros de Langmuir e Freundlich e para diferentes Dubinin-Radushkevich nas diferentes nanoaluminas.

Modelo	<i>n</i>-LMN	<i>n</i>-NAC	Banerjee <i>et al.</i>⁷⁹
<i>Langmuir</i>			
q_m (mg g ⁻¹)	137,67	--	93,3
K_L (L mg ⁻¹)	0,31	--	0,33
R ²	0,918	--	0,999
<i>Freundlich</i>			
K_f (L.mg ⁻¹)	67,14	0,5764	4,28
$1/n$	0,1819	1,25	0,19
R ²	0,986	0,9799	0,971
<i>Dubinin-Radushkevich</i>			
q_m (mg L ⁻¹)	123,69	83,07	62,4
β	0,006	0,2517	0,004
E (J mol ⁻¹)	9,14	1,41	3,57
R ²	0,751	0,981	0,975

Pela tabela 13 é possível observar que grande parte dos valores estão coerentes, se não superior, aos obtidos na literatura. Diferentemente desse trabalho, o modelo de Langmuir se ajustou quase perfeitamente para a isoterma de Banerjee *et al.* (2016), sendo a isoterma de Freundlich a que mais se ajusta para *n*-LMN e Dubinin-Radushkevich para *n*-NAC. Ao se comparar a capacidade adsorptiva máxima, q_m , a *n*-LMN possui maior capacidade do que a observada pelos autores. Embora os modelos

se ajustaram melhor ao se comparar com os propostos por esse *trabalho*, não se distanciam em demasia aos também obtidos para *n*-LMN e *n*-NAC (salvo os modelos já previamente citados como falhos), o que torna a comparação entre eles válida. Um parâmetro que se destaca como dessoante entre outros se refere ao K_f , do modelo de Freundlich, o qual, pela literatura, possui o valor de 4,28, enquanto para *n*-LMN, 67,14. Porém, esses dados foram reportados na literatura com a unidade dimensional de $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$, enquanto nesse trabalho foi reportado como (L.mg^{-1}) . Isso precede, pois os autores reportam os valores baseados na referência que utilizaram para descrever os modelos matemáticos citados⁷⁹. Em síntese, isso implica que, a depender da fonte, a unidade dimensional do parâmetro K_f não é consensual, embora sugira que use L.mg^{-1} .

As diferenças, tanto em capacidade adsorptiva, quanto no próprio modelo, são *n*-fatoriais, visto que o processo de adsorção sofre influência de diversos parâmetros, como o pH, temperatura, pressão, tamanho de partícula, porosidade, disposição dos átomos do material, a composição química da matéria, entre outros. A nanoalumina obtida por Banerjee *et al.* possui área superficial e tamanho de partículas da ordem de $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 28 nm, respectivamente, enquanto *n*-LMN possui de $214 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 10 nm, respectivamente⁷⁹. A maior área superficial, somado com o menor tamanho de partícula de *n*-LMN, provavelmente são os fatores que mais contribuem para a diferença substancial entre as capacidades adsorptivas desses materiais.

4.3 Teste piloto de adsorção para diferentes corantes: Índigo Carmim

Além do Alaranjado G, outros corantes foram testados a fim de verificar se é possível extrair informações adicionais e diferentes perspectivas para a adsorção de *n*-LMN e *n*-NAC. Esses estudos foram conduzidos de forma mais simples do que para o Alaranjado G que, de imediato, mostrou bom ajuste para isotermas de adsorção e coerência com os valores obtidos para maior parte de seus parâmetros. Logo, optou-

se por escolher alguns corantes que poderiam ser interessantes para o estudo em questão.

Um dos corantes selecionados para esse trabalho foi o Índigo Carmim, corante aniônico. O Índigo Carmim é um ácido orgânico bastante utilizado como corante alimentício na América do Norte e Europa (por sua tonalidade de cor azul). Pode ser utilizado como indicador de pH em solução aquosa, por ser azul em pH ácido e neutro, mas mudando para amarelo em meio básico (em valores de pH 10, aproximadamente).

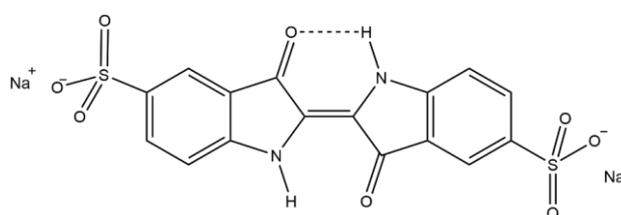


Figura 35: Estrutura química do Índigo Carmim

Primeiramente uma varredura foi realizada em uma amostra de 40 mg L^{-1} , para obter o comprimento de onda máximo de absorção, o qual corresponde à 610 nm . As amostras de 5 a 40 mg L^{-1} foram preparadas a partir de uma solução estoque de 500 mg L^{-1} , para a construção da curva analítica do Índigo Carmim. A curva analítica mostrou bom ajuste, com R^2 de $0,989$, o que permite utilizar de sua equação da reta para associar os valores de absorbância e concentração nos estudos seguintes.

As figuras 36 e 37 mostram o espectro de absorção em UV do Índigo Carmim e sua curva analítica, respectivamente:

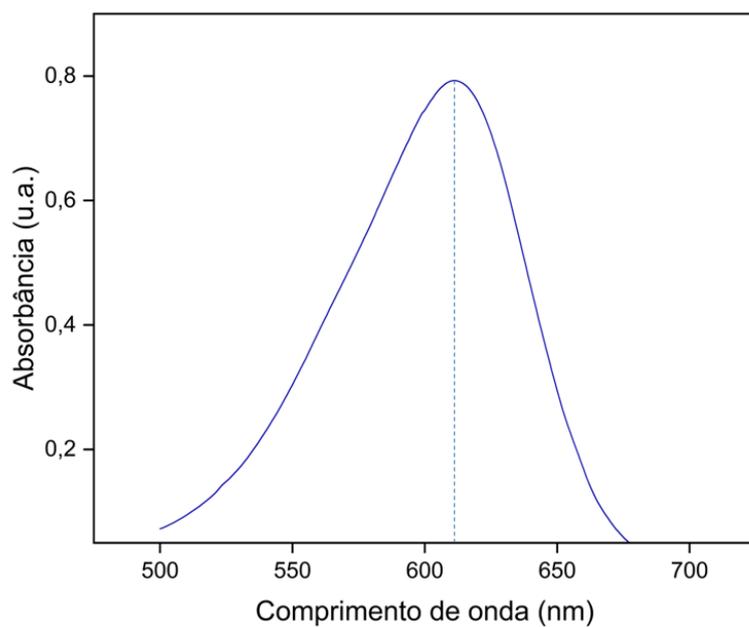


Figura 36: Espectro de absorbância visível do Índigo Carmim, em 40 mg L⁻¹.

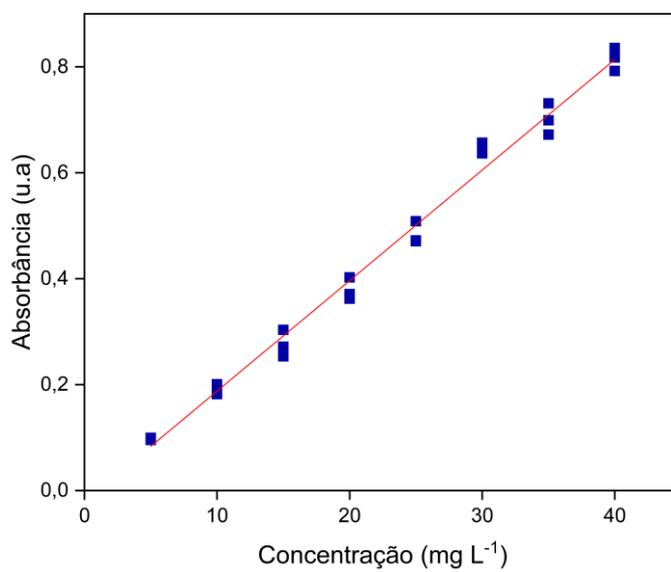


Figura 37: Curva analítica do Índigo Carmim, variando de 5 a 40 ppm.

O Índigo Carmim, tal qual o Alaranjado G, é um corante aniônico, o que implica que provavelmente terá sua maior capacidade adsortiva em pH ácido, posto que será ionizado, estando negativamente carregado, ao passo que a superfície da alumina estará positivamente carregada. Dessa forma, diferentes soluções de 50 mg L⁻¹ de pH variando de 1 a 7 foram preparadas e 0,05 g de material foi adicionado em 10 mL de solução, sendo agitado por 60 minutos. Nesse caso, a dosagem de adsorvente foi de 5 mg L⁻¹, o que é cinco vezes maior do que a dosagem utilizado para Alaranjado G. A figura 38 mostra a relação da remoção do corante em função do pH do meio:

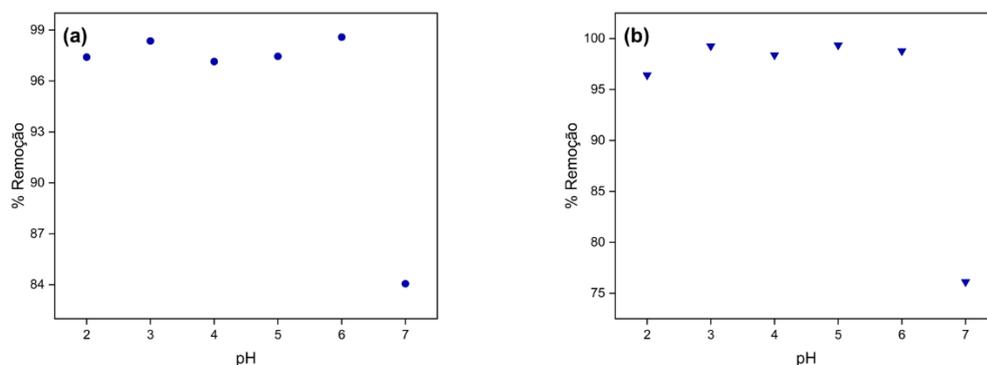


Figura 38: Variação da taxa de remoção de Índigo Carmim por (a) *n*-LMN e (b) *n*-NAC.

Pela figura 38 é possível verificar que a taxa de remoção do corante é alta por ambos os materiais. Para valores maiores que 7 não se vê significância em amostrar justamente por nessa faixa de pH – meio básico- a adsorção não ser favorecida para corantes aniônicos, e, além disso, em valores altos, ocorre a mudança de cor do corante, já não sendo mais possível quantificar da mesma forma a adsorção do mesmo nas nanoaluminas. Com isso, optou-se por trabalhar em pH 3 para que tanto *n*-LMN quanto *n*-NAC estejam em seus valores ótimos de pH.

Para o estudo cinético, conduziu-se de forma semelhante ao realizado para Alaranjado G. Para isso, 0,5 g de nanoalumina foi adicionado em um béquer com 100 mL de solução 200 mg L⁻¹, em um intervalo de 60 minutos. A figura 39 mostra os

gráficos da cinética de adsorção do corante na presença dos nanomateriais e a tabela 14 apresenta os parâmetros obtidos de cinética de pseudo-primeira e segunda ordem.

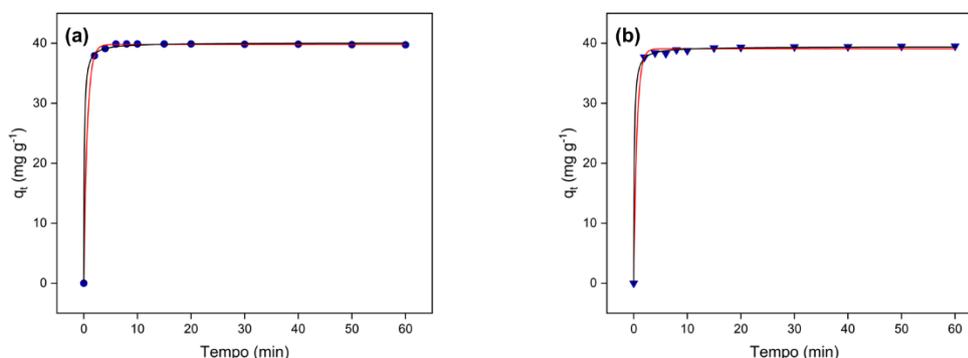


Figura 39: Cinética de adsorção de Índigo Carmim por (a) *n*-LMN e (b) *n*-NAC.

Tabela 14 - Constantes numéricas relacionadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para amostras de *n*-LMN e *n*-NAC em solução de Índigo Carmim.

Modelo	Parâmetros	<i>n</i> -LMN	<i>n</i> -NAC
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	39,79	39,08
	k_1 (min ⁻¹)	1,513	1,649
	R ²	0,999	0,998
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	40,09	39,44
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,249	0,240
	R ²	0,999	0,999

Pela tabela 14, é possível observar que não há distinção significativa entre os valores de R² para ambos os modelos, o que não permite assegurar com precisão qual cinética se espera para ambos os materiais para remoção de Índigo Carmim. Tal qual para o Alaranjado G, do ponto de vista da natureza dos materiais em questão, espera-se normalmente que essa cinética siga mais para uma quimissorção do que uma fisissorção, pois a natureza do adsorvente e adsorbato levam a inferir que a interação íon-superfície que ocorre nesse tipo de adsorção tende ser mais forte do

que apenas interações de Van Der Waals. Porém, ambos modelos cinéticos são satisfatórios e, ao avaliar os parâmetros, são praticamente equivalentes. É possível verificar que, nessa faixa de concentração, ambos materiais se comportaram como bons adsorventes (em valores de porcentagem, a remoção chega perto de 99%). Em última análise, verifica-se que a adsorção é rápida nos primeiros minutos (como ocorre em Alaranjado G), onde o equilíbrio pode ser considerado alcançado no intervalo de 20 minutos.

Por fim, foi realizado um pequeno teste para avaliar as isotermas de adsorção. As isotermas para Índigo Carmim, nessa situação, aparecem mais como um guia para orientar na construção das isotermas, mas para tal houve elementos que complicaram a elaboração do experimento. Por exemplo, observou muitas flutuações em algumas análises, dependendo do tempo que se armazenava a solução após a adsorção. Pela literatura, sabe-se que o Índigo Carmim pode ser degradado pela luz ultravioleta, além de ser catalisado em meio ácido (com as condições experimentais para adsorção). Porém, as soluções preparadas e os estudos de adsorção foram conduzidos fora da exposição de luz e armazenadas em ambiente ausente de radiação ultravioleta (estocadas em tubos, em caixas de isopor, na geladeira).

Apesar de discrepâncias em alguns valores esperados, foi possível realizar um estudo preliminar das isotermas de adsorção, apenas utilizando as formas lineares para simplificação, verificando se há bom ajuste para alguns modelos. As figuras 40 e 41 mostram dois modelos, tanto para *n*-LMN quanto para *n*-NAC, e seus parâmetros obtidos pela isoterma estão descritos na tabela 15.

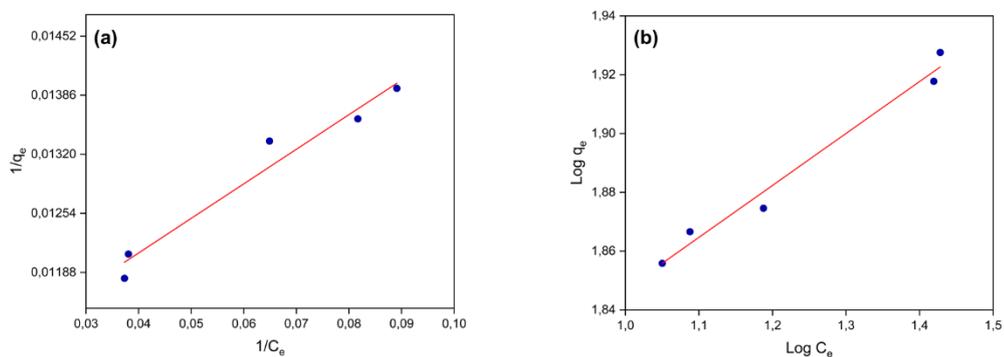


Figura 40: Modelos lineares das isothermas de (a) Langmuir e (b) Freundlich para *n*-LMN.

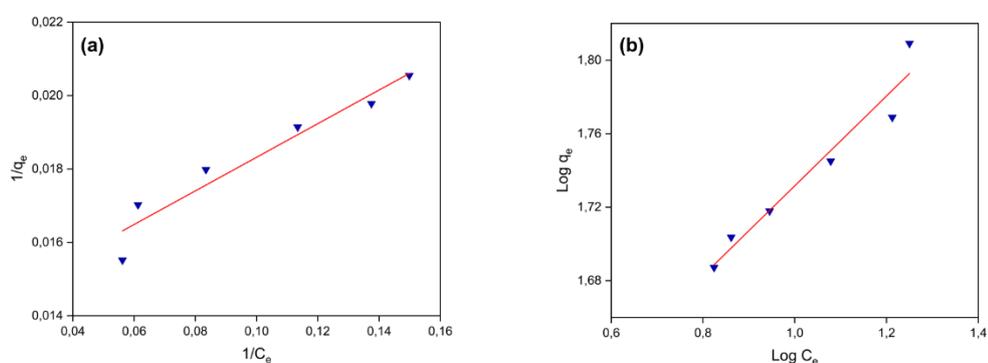


Figura 41: Modelos lineares das isothermas de (a) Langmuir e (b) Freundlich para *n*-NAC.

Tabela 15: Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos para *n*-LMN e *n*-NAC.

Modelo	<i>n</i> -LMN	<i>n</i> -NAC
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g ⁻¹)	94,79	72,78
K_L (L mg ⁻¹)	0,28	0,30
R^2	0,949	0,917
<i>Freundlich</i>		
K_f (L.mg ⁻¹)	0,177	0,244

$1/n$	46,81	30,27
R^2	0,973	0,932

É possível verificar que os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para as nanoaluminas se mostraram relativamente bem ajustados. É claro que, principalmente baseado no que foi discutido ao longo do trabalho, é necessária muita cautela ao se analisar os dados de regressão dos modelos adsorptivos. Porém, para um propósito mais exploratório, verificou-se que a remoção do Índigo Carmim, tanto por n -LMN quanto por n -NAC, foi eficiente no intervalo experimental considerado. Pelos parâmetros, é possível verificar que, para ambos, a adsorção é favorável e que de forma geral n -LMN possui melhor capacidade adsorptiva.

De forma geral, é possível afirmar que a adsorção ocorre nesses materiais, com boa eficiência, mas ao longo do processo não se observou informações adicionais que poderiam ser complementares às conclusões já obtidas anteriormente. Além do mais, conduzir os experimentos em uma dosagem maior, embora não se verificou nenhuma diferença discrepante nos resultados, pode ser um elemento dificultador para a condução do experimento, haja vista que havendo boa adsorção, todas as concentrações a serem trabalhadas serão tão altas quanto a própria dosagem do material. Logo, realizar os procedimentos em condições brandas e ótimas de trabalho pode ser um elemento facilitador para a realização do experimento de adsorção.

Em última análise, foram conduzidos, também, testes com corantes catiônicos, como Azul de Metileno, Verde Malaquita e Rhodamina B, mas nenhum mostrou boa capacidade adsorptiva ou, sequer, alguma adsorção, ao longo do processo, mesmo variando o pH do meio. Dessa forma, mesmo com os espectros de UV e curva analítica desses corantes, optou-se por não prosseguir com as adsorções pois se mostraram ineficientes nessas condições.

5 CONCLUSÕES

Duas nanoaluminas foram utilizadas nesse trabalho a fim de verificar e comparar suas propriedades adsorptivas em diferentes corantes. De ambas, a *n*-LMN se mostrou com maior potencial de adsorção para os corantes aniônicos estudados nesse trabalho, visto que para mesmas condições de contorno que *n*-NAC, tanto a cinética quanto as isothermas indicaram melhor capacidade adsorptiva máxima, como também maior velocidade para alcançar o equilíbrio.

As diferentes capacidades adsorptivas dos nanomateriais, embora ambos sejam semelhantes, provavelmente está correlacionada com diferenças observadas na área superficial, obtido por adsorção gasosa. Outros fatores como porosidade podem estar correlacionados com esse resultado, diretamente influenciando na área superficial, mas não foi possível dimensionar a influência desse fator nos processos adsorptivos, principalmente ao considerar o tamanho médio das partículas de ambos nanomateriais.

Embora as adsorções de Índigo Carmim e Alaranjado G se mostraram rápidas e eficientes, o estudo das isothermas e dos respectivos modelos se mostrou complexo para inferir a natureza química do processo de adsorção. Os melhores coeficientes de determinação e correlação se mostraram para as isothermas de Freundlich, para *n*-LMN e Dubinin-Raduksheiv para *n*-NAC.

Mesmo que as cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não se mostraram com diferenças consideráveis, a boa adequação das cinéticas pseudo-segunda ordem está de acordo com o esperado ao analisar outros trabalhos que utilizaram desse corante ou de materiais semelhantes. A cinética de pseudo-segunda ordem é um indicativo de que ocorre o processo de quimissorção na adsorção dos corantes, o que é o esperado, haja vista que para o ambiente químico considerado, esperam-se interações intermoleculares entre os íons dos corantes e a superfície dos nanomateriais.

Por fim, como perspectiva futura, variações de temperatura serão estudados para inferir com maior respaldo a espontaneidade da adsorção dos corantes nas nanoaluminas. Ademais, utilizar de outros corantes não aniônicos para verificar se o processo de adsorção também é favorável e, dessa forma, se ocorrem através dos mesmos modelos de isoterma.

REFERÊNCIAS

1. FN C, MF M. Factors Affecting Water Pollution: A Review. *J Ecosyst Ecography*. 2017;07(01):5-8. doi:10.4172/2157-7625.1000225
2. Seigneur C. Air pollution: Current challenges and future opportunities. *AIChE J*. 2005;51(2):356-364. doi:10.1002/aic.10458
3. Wadanambi RT, Wandana LS, Chathumini KKGL, Dassanayake NP, Preethika DDP, Arachchige USPR. The effects of industrialization on climate change. 2020;1(4):86-94.
4. Water Facts - World Wide Water Supply. Central California Area Office. Published 2020. Accessed February 25, 2023. <https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html>
5. Sachs JD, Schmidt-Traub G, Mazzucato M, Messner D, Nakicenovic N, Rockström J. Six Transformations to achieve the Sustainable Development Goals. *Nat Sustain*. 2019;2(9):805-814. doi:10.1038/s41893-019-0352-9
6. Hannah DM, Brown LEE, Milner AM. Physical pollution: effects of gully erosion on benthic invertebrates. *Aquat Conserv Mar Freshw Ecosyst*. 2007;656(October 2006):636-656. doi:10.1002/aqc
7. Elliott M. Biological pollutants and biological pollution - An increasing cause for concern. *Mar Pollut Bull*. 2003;46(3):275-280. doi:10.1016/S0025-326X(02)00423-X
8. Schweitzer L, Noblet J. Water Contamination and Pollution. *Green Chem An Incl Approach*. Published online 2018:261-290. doi:10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X
9. Arora R. Adsorption of heavy metals-a review. *Mater Today Proc*. 2019;18(1):4745-4750. doi:10.1016/j.matpr.2019.07.462

10. Ali I. New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem Rev.* 2012;112(10):5073-5091. doi:10.1021/cr300133d
11. Corundum | Physical - Optical Properties, Uses, Occurrence. Geology Science. Accessed March 26, 2023. <https://geologyscience.com/minerals/corundum/>
12. Corundum | Ruby. iRocks. Accessed March 26, 2023. <https://www.irocks.com/minerals/specimen/48829>
13. Corundum | Sapphire. iRocks. Accessed March 26, 2023. <https://www.irocks.com/minerals/specimen/49239>
14. Abyzov AM. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refract Ind Ceram.* 2019;60(1):24-32. doi:10.1007/s11148-019-00304-2
15. Abyzov AM. ALUMINUM OXIDE AND ALUMINA CERAMICS (REVIEW). Part 2. Foreign manufacturers of alumina ceramics. Technologies and research in the field of alumina ceramics. *Refract Ind Ceram.* 2019;60(1). doi:10.1007/s11148-019-00305-1
16. Ivanova AS. Aluminum oxide and systems based on it: Properties and applications. *Kinet Catal.* 2012;53(4):425-439. doi:10.1134/S0023158412040039
17. Liu Y, Oganov AR, Wang S, Zhu Q, Dong X, Kresse G. Prediction of new thermodynamically stable aluminum oxides. *Sci Rep.* 2015;5:14-18. doi:10.1038/srep09518
18. Paranjpe KY. Alpha, Beta and Gamma Alumina as a catalyst -A Review. *Journal.* 2017;6(11):236-238. www.thepharmajournal.com
19. Popat KC, Desai TA. Alumina. *Biomater Sci An Introd to Mater Third Ed.* Published online 2013:162-166. doi:10.1016/B978-0-08-087780-8.00018-8
20. Lamouri S, Hamidouche M, Bouaouadja N, et al. Control of the γ -alumina to α -

- alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín la Soc Española Cerámica y Vidr.* 2017;56(2):47-54.
doi:10.1016/j.bsecv.2016.10.001
21. Frost RL. Bauxite. In: *Sedimentology*. Springer Berlin Heidelberg; :78-81.
doi:10.1007/3-540-31079-7_21
 22. Eding HJ, Huggins ML, Brown AG. Phase Transformations in Alumina.
Published online 1962:93.
 23. Frankel KA, Jang BWL, Spivey JJ, Roberts GW. Deactivation of hydrodechlorination catalysts. I. Experiments with 1,1,1-trichloroethane. *Appl Catal A Gen.* 2001;205(1-2):263-278. doi:10.1016/S0926-860X(00)00577-9
 24. Ingham CJ, ter Maat J, de Vos WM. Where bio meets nano: The many uses for nanoporous aluminum oxide in biotechnology. *Biotechnol Adv.* 2012;30(5):1089-1099. doi:10.1016/j.biotechadv.2011.08.005
 25. Lippens BC, de Boer JH. Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Crystallogr.* 1964;17(10):1312-1321. doi:10.1107/s0365110x64003267
 26. Samain L, Jaworski A, Edén M, et al. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. *J Solid State Chem.* 2014;217:1-8. doi:10.1016/j.jssc.2014.05.004
 27. Busca G. *Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas*. Vol 57. 1st ed. Elsevier Inc.; 2014. doi:10.1016/B978-0-12-800127-1.00003-5
 28. Li Z, Wray PR, Su MP, et al. Aluminum Oxide Nanoparticle Films Deposited from a Nonthermal Plasma : Synthesis , Characterization , and Crystallization. *ACS Omega.* 2020;8:24754-24761. doi:10.1021/acsomega.0c03353
 29. Wu Q, Miao WS, Zhang Y Du, Gao HJ, Hui D. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnol Rev.* 2020;9(1):259-273.
doi:10.1515/ntrev-2020-0021

30. Elsner MP, Menge M, Müller C, Agar DW. The Claus process: Teaching an old dog new tricks. In: *Catalysis Today*. Vol 79-80. ; 2003:487-494. doi:10.1016/S0920-5861(03)00071-3
31. Rafique M, Tahir MB, Rafique MS, Hamza M. *History and Fundamentals of Nanoscience and Nanotechnology*. Elsevier Inc.; 2020. doi:10.1016/b978-0-12-821192-2.00001-2
32. Chelazzi D, Baglioni P. From Nanoparticles to Gels: A Breakthrough in Art Conservation Science. *Langmuir*. 2023;39(31):10711-11148. doi:10.1021/acs.langmuir.3c01324
33. Saleh T. *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*. Vol 34. Elsevier; 2022.
34. Baig N, Kammakam I, Falath W, Kammakam I. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater Adv*. 2021;2(6):1821-1871. doi:10.1039/d0ma00807a
35. Bayda S, Adeel M, Tuccinardi T, Cordani M, Rizzolio F. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. *Molecules*. 2020;25(1):1-15. doi:10.3390/molecules25010112
36. Svedberg T, Nichols JB. DETERMINATION OF SIZE AND DISTRIBUTION OF SIZE OF PARTICLE BY CENTRIFUGAL METHODS. *J Am Chem Soc*. 1923;45(12):2910-2917. doi:10.1021/ja01665a016
37. van den Akker JJH, ten Damme L, Lamandé M, Keller T. Compaction. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Elsevier; 2023:85-99. doi:10.1016/B978-0-12-822974-3.00225-1
38. Singh P, Pandit S, Mokkaapati VRSS, Garg A, Ravikumar V, Mijakovic I. Gold Nanoparticles in Diagnostics and Therapeutics for Human Cancer. *Int J Mol Sci*. 2018;19(7):1979. doi:10.3390/ijms19071979
39. Zhou XF, Dong X, Oganov AR, Zhu Q, Tian Y, Wang HT. Semimetallic Two-

- Dimensional Boron Allotrope with Massless Dirac Fermions. *Phys Rev Lett*. 2014;112(8):085502. doi:10.1103/PhysRevLett.112.085502
40. Joudeh N, Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J Nanobiotechnology*. 2022;20(1):262. doi:10.1186/s12951-022-01477-8
 41. Kim S. Study on the Characteristics of the Dispersion and Conductivity of Surfactants for the Nanofluids. *Nanomaterials*. 2022;12(9):1537. doi:10.3390/nano12091537
 42. Chiou CT. Fundamentals of the Adsorption Theory. In: *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. John Wiley & Sons, Inc.; 2003:39-52. doi:10.1002/0471264326.ch4
 43. Ziva AZ, Suryana YK, Kurniadianti YS, Nandiyanto ABD, Kurniawan T. Recent Progress on the Production of Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles: A Review. *Mech Eng Soc Ind*. 2021;1(2):54-77. doi:10.31603/mesi.5493
 44. Potdar HS, Jun KW, Bae JW, Kim SM, Lee YJ. Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route. *Appl Catal A Gen*. 2007;321(2):109-116. doi:10.1016/j.apcata.2007.01.055
 45. Wang S, Li X, Wang S, Li Y, Zhai Y. Synthesis of γ -alumina via precipitation in ethanol. *Mater Lett*. 2008;62(20):3552-3554. doi:10.1016/j.matlet.2008.03.048
 46. Su X, Chen S, Zhou Z. Synthesis and characterization of monodisperse porous α -Al₂O₃ nanoparticles. *Appl Surf Sci*. 2012;258(15):5712-5715. doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.067
 47. Syarif DG, Yamin M, Pratiwi YI. Self combustion synthesis of Al₂O₃ nanoparticles from bauxite utilizing sugar as fuel for nanofluids with enhanced CHF. *J Phys Conf Ser*. 2019;1153:012068. doi:10.1088/1742-6596/1153/1/012068
 48. Afruz FB, Tafreshi MJ. Synthesis of γ -Al₂O₃ Nano Particles by Different

- Combustion Modes Using Ammonium Carbonate. *Synth γ -Al₂O₃ Nano Part by Differ Combust Modes Using Ammonium Carbonate*. 2014;52:378-385.
49. Li H, Lu H, Wang S, Jia J, Sun H, Hu X. Preparation of a nano-sized α -Al₂O₃ powder from a supersaturated sodium aluminate solution. *Ceram Int*. 2009;35(2):901-904. doi:10.1016/j.ceramint.2008.01.030
 50. Hosseini Z, Taghizadeh M, Yaripour F. Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether. *J Nat Gas Chem*. 2011;20(2):128-134. doi:10.1016/S1003-9953(10)60172-7
 51. Dubey S, Singh A, Nim B, Singh IB. Optimization of molar concentration of AlCl₃ salt in the sol-gel synthesis of nanoparticles of gamma alumina and their application in the removal of fluoride of water. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2017;82(2):468-477. doi:10.1007/s10971-017-4336-9
 52. Lu H, Sun H, Mao A, Yang H, Wang H, Hu X. Preparation of plate-like nano α -Al₂O₃ using nano-aluminum seeds by wet-chemical methods. *Mater Sci Eng A*. 2005;406(1-2):19-23. doi:10.1016/j.msea.2005.04.047
 53. Noguchi T, Matsui K, Islam NM, Hakuta Y, Hayashi H. Rapid synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system. *J Supercrit Fluids*. 2008;46(2):129-136. doi:10.1016/j.supflu.2008.04.011
 54. Sahoo TR, Prelot B. *Adsorption Processes for the Removal of Contaminants from Wastewater: The Perspective Role of Nanomaterials and Nanotechnology*. Elsevier Inc.; 2020. doi:10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4
 55. IUPAC. *Glossary of Atmospheric Chemistry Terms (Recommendations 1990)*. Vol 62. (Calvert J, ed.); 1990. doi:https://doi.org/10.1351/pac199062112167
 56. Afroze S, Sen TK. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption. *Water, Air, Soil Pollut*. 2018;229(225):1-50.

57. Abin-Bazaine A, Campos Trujillo A, Olmos-Marquez M. Adsorption Isotherms: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption. *Wastewater Treat.* Published online 2022. doi:10.5772/intechopen.104260
58. Kalam S, Abu-Khamsin SA, Kamal MS, Patil S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega.* 2021;6(48):32342-32348. doi:10.1021/acsomega.1c04661
59. Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.*; 2017. doi:10.1007/978-3-319-58136-1
60. A.O D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J Appl Chem.* 2012;3(1):38-45. doi:10.9790/5736-0313845
61. Brandani S. Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption.* 2021;27(3):353-368. doi:10.1007/s10450-020-00258-9
62. Sadeek SA, Negm NA, Hefni HHH, Wahab MMA. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *Int J Biol Macromol.* 2015;81:400-409. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031
63. Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J Hazard Mater.* 2013;252-253:428-461. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.024
64. Angin D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresour Technol.* 2014;168:259-266. doi:10.1016/j.biortech.2014.02.100
65. Rosseto R, Santos ÁCMA dos, Galembeck F. Hydrous non-crystalline phosphates: structure, function and a new white pigment. *J Braz Chem Soc.*

- 2006;17(8):1465-1472. doi:10.1590/S0103-50532006000800002
66. Khin MM, Nair AS, Babu VJ, Murugan R, Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy Environ Sci.* 2012;5(8):8075-8109. doi:10.1039/c2ee21818f
67. Aktar J. Batch adsorption process in water treatment. In: *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management.* Elsevier Inc.; 2021:1-24. doi:10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4
68. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 2014;209:172-184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002
69. Mäntele W, Deniz E. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2017;173:965-968. doi:10.1016/j.saa.2016.09.037
70. Mohammed AHAK, Hussein HQ, Mohammed MS. The Effect of Temperature on the Synthesis of Nano-Gamma Alumina Using Hydrothermal Method. *Iraqi J Chem Pet Eng.* 2017;18(1):1-16. doi:10.31699/ijcpe.2017.1.1
71. Yang Z, He C, Liao W, Zhang X, Liu W, Zou B. Adsorption of Orange G in Liquid Solution by the Amino Functionalized GO. *Separations.* 2022;9(12):391. doi:10.3390/separations9120391
72. Joudi M, Nasserlah H, Hafdi H, et al. Synthesis of an efficient hydroxyapatite–chitosan–montmorillonite thin film for the adsorption of anionic and cationic dyes: adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic study. *SN Appl Sci.* 2020;2(6):1-13. doi:10.1007/s42452-020-2848-3
73. Imam SS, Muhammad AI, Babamale HF, Zango ZU. Removal of Orange G Dye from Aqueous Solution by Adsorption: A Short Review. *J Environ Treat Tech.* 2020;9(1):318-327. doi:10.47277/jett/9(1)327
74. MCLINTOCK IS. The Elovich Equation in Chemisorption Kinetics. *Nature.*

- 1967;216(5121):1204-1205. doi:10.1038/2161204a0
75. Khamizov RK, Sveshnikova DA, Kucherova AE, Sinyaeva LA. Kinetic Model of Batch Sorption Processes: Comparing Calculated and Experimental Data. *Russ J Phys Chem A*. 2018;92(10):2032-2038. doi:10.1134/S0036024418100114
76. Simonin JP. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem Eng J*. 2016;300:254-263. doi:10.1016/j.cej.2016.04.079
77. Bullen JC, Saleesongsom S, Gallagher K, Weiss DJ. A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations. *Langmuir*. 2021;37(10):3189-3201. doi:10.1021/acs.langmuir.1c00142
78. Nizam NUM, Hanafiah MM, Mahmoudi E, Halim AA, Mohammad AW. The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. *Sci Rep*. 2021;11(1):1-17. doi:10.1038/s41598-021-88084-z
79. Banerjee S, Dubey S, Gautam RK, Chattopadhyaya MC, Sharma YC. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arab J Chem*. 2019;12(8):5339-5354. doi:10.1016/j.arabjc.2016.12.016