



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE CIÊNCIA
E ENGENHARIA DOS MATERIAIS



JOÃO FERNANDES DUARTE NETO

**Processo de Adsorção dos Corantes Alaranjado de Metila e
Rodamina B por Argilas Esmectíticas da Paraíba, *in natura* e
Modificadas**

CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO / 2015

JOÃO FERNANDES DUARTE NETO

Processo de Adsorção dos Corantes Alaranjado de Metila e RodaminaB por Argilas Esmectíticas da Paraíba, *in natura* e Modificadas

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para obtenção do título de Mestre.

Orientadores: Romualdo Rodrigues Menezes
Gelmires de Araújo Neves

CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO / 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

D812p Duarte Neto, João Fernandes.
Processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila e rodamina B por argilas esmectíticas da Paraíba, in natura e modificadas / João Fernandes Duarte Neto. – Campina Grande, 2015.
92 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".
Referências.


I. Argila Esmectíticas. 2. Adsorção. 3. Rodamina B. 4. Alaranjado de Metila. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 666.322(043)

**PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES ALARANJADO DE METILA E
RODAMINA B POR ARGILAS ESMECTÍICAS DA PARAÍBA, IN NATURA E
MODIFICADAS**

JOÃO FERNANDES DUARTE NETO

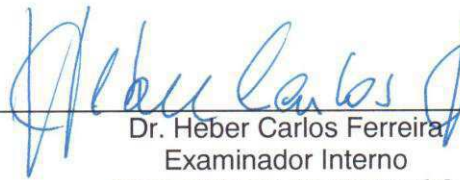
Dissertação Aprovada em 24/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Héber Carlos Ferreira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Eliton Souto de Medeiros
Examinador Externo
DEMat/UFPB

*Dedico este trabalho
ao meu grande amigo e
amado avô, João Ferreira
(In memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lurdinha e Luiz, por todo apoio e amor, durante todos os momentos da minha vida.

Aos meus filhos, Ângelo e Lívia, minhas fontes de inspirações e razão pela minha luta por dias melhores.

As minhas irmãs: Larissa, Lays e Lorena, pelo carinho.

A minha Marcela Naiara, que sempre acreditou em mim. Obrigado por todo incentivo amor e carinho.

Aos professores Dr. Romualdo e Dr. Gelmires, pela oportunidade e confiança em todos os momentos.

Aos professores com quem convivi durante todo o mestrado, pela contribuição a minha formação e pelo exemplo de profissionais.

Aos colegas de laboratório, pela boa convivência, apoio, diversão e troca de experiências.

A Universidade Federal de Campina Grande e a Coordenação da Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, por possibilitar a realização desse trabalho e obtenção do título de mestre.

***“Você nunca sabe que
resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada,
não existirão resultados.”***

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Este trabalho investigou o processo de adsorção, equilíbrio e cinética de argilas esmectíticas da cidade de Boa Vista (Paraíba), usadas como adsorventes de corantes com comportamentos químicos distintos - rodamina B (RB), catiônico, e alaranjado de metila (AL), aniônico - em meio aquoso. Essas argilas foram escolhidas devido às suas propriedades características do argilomineral esmectítico, que possui sítios quimicamente ativos, provocado pela substituição isomórfica e interação das arestas, tornando-o atrativo sua aplicação para fins adsorptivos. As argilas utilizadas são conhecidas como bentonita chocolate e bentonita chocobofo. Esses materiais foram utilizados na forma natural e após tratamento com carbonato de sódio, ácido clorídrico e organofilização (sal quaternário de amônio PRAEPAGEN). Todos os adsorventes foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, análises térmicas (TG, DTG e DTA) e determinação de tamanho de partícula. Os ensaios de adsorção dos corantes foram examinados por sistema de bateladas, alterando tempo de contato, quantidade de adsorvente, concentração dos corantes e pH inicial. Para a análise do comportamento de adsorção foi utilizado espectrofotometria UV-VIS. O modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais das argilas naturais e modificadas. Porém nos processos adsorptivos envolvendo as argilas organofilizadas, na interação com RB, tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Os dados cinéticos de adsorção foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,9$). Os testes de capacidades de adsorção permitiram concluir que a maior eficiência em remover a RB ocorre quando as argilas são tratadas com ácido clorídrico. A maior eficiência na remoção do AL ocorre quando as argilas estudadas foram as organofilizadas. De modo geral, as argilas esmectíticas estudadas se mostraram adsorventes adequados para a remoção do corante RB, sendo, no entanto, necessário tratamentos específicos para maximizar ou melhorar a capacidade de adsorção dos corantes RB e AL.

Palavras-chaves: adsorção, argilas esmectíticas, rodamina B e alaranjado de metila.

ABSTRACT

This study investigated the process of adsorption, equilibrium and kinetics, of smectite clays from Boa Vista of Paraíba used as chemical adsorbents of dyes with different ionic behavior in aqueous media. Smectite clays known as chocolate and chocobofe and the dyes Rhodamine B (RB) (cationic) and Methyl Orange (AL), (anionic) were used in this study. The adsorbents were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermal analysis (TG, DTA and DTG) and determination of particle size. Clays have been used in natural form and after treatment with sodium carbonate, acid and organophilization (quaternary ammonium salt – PRAEPAGEN). The dye adsorption was examined by a batch system, changing: contact time, amount of adsorbent, dye concentration and initial pH. UV-VIS spectrophotometry was used for the analysis of the adsorption behavior. The clays were characterized as smectite clays and the efficiency of the treatments was confirmed by X-ray fluorescence and X-ray diffraction. The model of Freundlich isotherm presented the best fit to the experimental data of natural clays. However, in the adsorptive processes involving clays organophilized both the Langmuir model and the Freundlich model showed good fitting to the experimental data. The kinetic adsorption data were fitted to the model of pseudo-second order ($R^2 > 0.9$). The adsorption capacities test showed that the highest efficiency in removing RB occurs when the clays are treated with hydrochloric acid. The highest efficiency of the removal of AL occurs when the clays are organophilized. In general, the smectite clays were suitable adsorbent for the removal of the dye RB. However, special treatment is necessary to maximize or improve the adsorption ability of the dyes AL and RB.

Keywords: Adsorption, smectite clays, Rhodamine B and methyl orange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Desenho esquemático da folha tetraédrica	4
Figura 3.2: Desenho esquemático da folha octaédrica.....	5
Figura 3.3: Modelos de estruturas 1:1 e 2:1. Oa, Ob e Ooct referem-se aos oxigênios na camada tetragonal basal, na tetragonal apical e na posição aniônica da camada octaédrica, respectivamente. M e T indicam os cátions presentes nas camadas octaédrica e tetragonal, respectivamente.....	6
Figura 3.4: Representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas e seu espaçamento basal.....	9
Figura 3.5: Representação esquemática da coordenação dos íons superficiais do argilomineral e a água. (a) A superfície do argilomineral. (b) Os íons coordenados com as moléculas de água	10
Figura 3.6: Diferentes comportamentos dos isoterms de adsorção.....	15
Figura 5.1: Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	30
Figura 5.2: Curvas dos escaneamentos UV-VIS: (a) da solução de rodamina B e (b) da solução de alaranjado de metila.....	36
Figura 6.1: Difrátogramas das amostras AM01, <i>in natura</i> e modificadas.....	40
Figura 6.2: Difrátogramas das amostras AM02, <i>in natura</i> e modificadas.....	40
Figura 6.3: Difrátogramas: (a) AM01-ORG e AM01, e (b) AM02-ORG e AM02	41
Figura 6.4: Curvas TG/DTG: (a) da AM01 e (b) AM02, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	43
Figura 6.5: Curvas ATD: (a) da AM01 e (b) AM02, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	43
Figura 6.6: Curvas TG/DTG: (a) da AM01-Na e (b) AM02-Na, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	44
Figura 6.7: Curvas ATD: (a) da AM01-Na e (b) AM02-Na, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	45
Figura 6.8: Curvas TG/DTG: (a) da AM01-ACID e (b) AM02-ACID, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	46

Figura 6.9: Curvas ATD: (a) da AM01-ACID e (b) AM02-ACID, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	47
Figura 6.10: Curvas TG/DTG: (a) da AM01-ORG e (b) AM02-ORG, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	47
Figura 6.11: Curvas ATD: (a) da AM01-ORG e (b) AM02-ORG, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	48
Figura 6.12: Curvas das distribuições granulométricas (frequências ou histogramas): (a) da AM01 e modificadas, e (b) da AM02 e modificadas.....	49
Figura 6.13: Curvas das distribuições granulométricas dos valores cumulativos: (a) da AM01 e modificadas, e (b) da AM02 e modificadas.....	49
Figura 6.14: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do tempo, para as amostras AM01 e AM02	51
Figura 6.15: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do tempo, para as amostras AM01-Na e AM02-Na.....	52
Figura 6.16: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do tempo, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID.....	53
Figura 6.17: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do tempo, para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG.....	54
Figura 6.18: Quantidade adsorvida dos corantes, em função da concentração inicial dos corantes, para as amostras AM01 e AM02.....	56
Figura 6.19: Quantidade adsorvida dos corantes, em função da concentração inicial dos corantes, para as amostras AM01-Na e AM02-Na.....	57
Figura 6.20: Quantidade adsorvida dos corantes, em função da concentração inicial dos corantes, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID.....	57
Figura 6.21: Quantidade adsorvida dos corantes, em função da concentração inicial dos corantes, para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG.....	58
Figura 6.22: Quantidade removida de corantes, em função da quantidade de adsorventes, para as amostras AM01 e AM02.....	59
Figura 6.23: Quantidade removida de corantes, em função da quantidade de adsorventes, para as amostras AM01-Na e AM02-Na.....	60
Figura 6.24: Quantidade removida de corantes, em função da quantidade de adsorventes, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID.....	61

Figura 6.25: Quantidade removida de corantes, em função da quantidade de adsorventes, para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG.....	62
Figura 6.26: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01 e AM02.....	65
Figura 6.27: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01-Na e AM02-Na.....	65
Figura 6.28: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID.....	66
Figura 6.29: Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG.....	66
Figura 6.30: Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com a RB.....	67
Figura 6.31: Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com a RB.....	68
Figura 6.32: Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com a AL.....	68
Figura 6.33: Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com a AL.....	69
Figura 6.34: Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com a RB.....	69
Figura 6.35: Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com a RB.....	70
Figura 6.36: Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com a AL.....	70
Figura 6.37: Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com a AL.....	71
Figura 6.38: Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com RB.....	73
Figura 6.39: Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com RB.....	73
Figura 6.40: Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com AL.....	74

Figura 6.41: Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com AL.....	74
Figura 6.42: Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com RB.....	75
Figura 6.43: Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com RB.....	75
Figura 6.44: Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM01, <i>in natura</i> e modificadas, com AL.....	76
Figura 6.45: Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM02, <i>in natura</i> e modificadas, com AL.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Alguns Argilominerais esmectíticos e fórmulas moleculares teóricas	6
Tabela 3.2: Processo de Adsorção.....	17
Tabela 5.1: Informações químicas dos corantes.....	29
Tabela 5.2: Nomenclaturas das argilas após as modificações químicas	32
Tabela 6.1: Composição química das argilas.....	38
Tabela 6.2: Distribuição granulométrica.....	50
Tabela 6.3: Resultados das interações no tempo de equilíbrio.....	55
Tabela 6.4: Valores das quantidades máximas de remoção, com suas respectivas quantidades de adsorvente e capacidade de adsorção.....	63
Tabela 6.5: Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich.....	72
Tabela 6.6: Parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes.....	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. Argilas	4
3.1.1. Propriedades físico-químicas das argilas esmectíticas	7
3.1.2. Modificação de argilas esmectíticas	11
3.2. Processo de adsorção.....	13
3.2.1. Equilíbrio da adsorção	14
3.2.2. Cinética da adsorção	18
4. REVISÃO DA LITERATURA	23
5. MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1. Materiais	29
5.2. Metodologia	30
5.2.1. Beneficiamento das argilas esmectíticas	31
5.2.1.1. Argilas esmectíticas <i>in natura</i>	31
5.2.1.2. Modificação das Argilas esmectíticas	31
5.2.2. Caracterização das argilas esmectíticas <i>in natura</i> e modificadas.....	32
5.2.2.1. Análise granulométrica	32
5.2.2.2. Análise química por fluorescência de raios X	33
5.2.2.3. Difração de raios X	33
5.2.2.4. Análise térmica	33
5.2.3. Cinética e equilíbrio de adsorção das argilas <i>in natura</i> e modificadas.....	34
5.2.3.1. Tempo de contato	34
5.2.3.2. Concentração inicial do adsorbato.....	34

5.2.3.3. Efeito da quantidade de adsorvente.....	34
5.2.3.4. Efeito da variação do pH.....	35
5.2.3.5. Comportamento espectrofotométrico.....	35
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1. Caracterização das argilas esmectíticas <i>in natura</i> e modificadas.....	38
6.2. Ensaio de adsorção.....	50
6.2.1. Tempo de contato.....	50
6.2.2. Concentração inicial do adsorbato.....	55
6.2.3. Efeito da quantidade de adsorvente.....	59
6.2.4. Efeito da variação do pH.....	63
6.2.5. Isotermas de adsorção.....	67
6.2.6. Cinética de adsorção.....	72
7. CONCLUSÕES	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
ANEXOS	90

1. INTRODUÇÃO

Uma abordagem clássica define as argilas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que adquirem plasticidade quando umedecidos com água, compostos predominantemente por partículas com dimensões inferiores a 2 μm de minerais conhecidos por argilominerais (SANTOS, 1989). As argilas possuem aplicações em diversas áreas, a exemplo da agricultura e indústrias: cerâmica, metalúrgica, cosmética, petrolífera, farmacêutica, papel, tintas, entre outras. Dentre suas várias aplicações têm-se destacado nos últimos anos seus usos como adsorventes, na clarificação de óleos, no tratamento de águas residuais e na retenção de agroquímicos.

Entre as argilas utilizadas como adsorventes destacam-se as argilas esmectíticas, que são argilas constituídas predominantemente por argilominerais esmectíticos. Sua larga aplicabilidade como adsorvente está associada a sua elevada área superficial, elevada capacidade de troca de cátions (CTC), baixo custo, grande disponibilidade e boa inércia química (BARBA, 1997).

O comportamento adsorptivo das esmectitas vem sendo produto de diversas pesquisas em todo o mundo, em virtude do potencial econômico e industrial dos sistemas argila-composto orgânico. O interesse em uma maior compreensão desse processo de adsorção deve-se as demandas do mercado, principalmente a estabilização de complexos pesticidas-argila, análise do comportamento dos herbicidas catiônicos e das moléculas de corantes orgânicos e a modificação hidrofóbica das superfícies das argilas (NEUMANN, 2000).

Os corantes têm sido usados frequentemente como sondas na análise de vários sistemas. Existe um grande número de estudos sobre sistemas de corantes catiônicos e aniônicos adsorvidos em argila que se baseiam, principalmente, em medidas espectrofotométricas (ARBELOA, 1997; SELVAM, 2008; GOK, 2010). Quando o corante é adsorvido na partícula de argila o seu comportamento espectral é atenuado e modificado. Esse fato é que faz do corante uma sonda e permite fazer análises dos modelos de mecanismos de adsorção na interação argila-composto orgânico.

Esses modelos são de grande importância tecnológica por nortear as interações dos adsorventes, possibilitando definir parâmetros de adsorção e

comportamentos de interação fundamentais em várias aplicações das argilas como adsorventes. Dentre estas tem-se: as da agroindústria, com os transportadores de fertilizantes e pesticidas; o tratamento de efluentes; a impermeabilização de aterros sanitários para resíduos químicos; o carregamento de agentes farmacológicos e cosméticos, dentre outras. O grande universo comercial de aplicação de argilas como adsorventes destaca a importância tecnológica adequada ao conhecimento das características adsorptivas das argilas.

Por outro lado, sabe-se que o comportamento adsorptivo das esmectitas pode ser muito influenciado por suas características químicas, presença de sódio como cátion trocável ou por tratamentos impostos a estes materiais, como a organofilização e o tratamento ácido. Assim, também é de grande importância científica e tecnológica o conhecimento da influência de tratamento na argila esmectítica sobre o seu comportamento de adsorção.

Ademais, poucos estudos vêm abordando o comportamento adsorptivo das argilas esmectíticas da Região de Boa Vista, PB, apesar da sua grande importância comercial. Assim, frente ao enorme potencial tecnológico que os sistemas adsorptivos das esmectitas apresentam, o grande interesse de várias indústrias, principalmente a de agroquímicos, e a carência de pesquisas nesta área usando as argilas esmectíticas de Boa Vista acredita-se que a análise o processo de adsorção, equilíbrio e cinética, de argilas esmectíticas da Paraíba, com corantes de comportamentos químicos distintos (rodamina B – catiônico / alaranjado de metila – aniônico), visando sua avaliação e aplicação como adsorventes químicos, tem grande importância tecnológica e científica e é necessária a fim de permitir o desenvolvimento das pesquisas brasileiras nesse setor tecnológico que vem se desenvolvendo muito em todo o mundo nos últimos anos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Esta pesquisa tem por objetivo analisar o processo de adsorção, equilíbrio e cinética de argilas esmectíticas do município de Boa Vista no estado da Paraíba, com corantes de comportamentos químicos distintos (rodamina B – catiônico / alaranjado de metila – aniônico), em meio aquoso.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar física e mineralogicamente amostras de argilas esmectíticas naturais proveniente da cidade de Boa Vista – PB.
- Avaliar a influência de parâmetros que afetam o processo de adsorção (tempo, concentração do adsorbato, quantidade de adsorvente e pH).
- Avaliar os tratamentos químicos das argilas na capacidade de adsorção.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Argilas

O termo argila apresenta diversos significados, essa terminologia sofre variação nos setores científicos e tecnológicos. São constituídas por partículas cristalinas de um número restrito de minerais conhecidos por argilominerais. Também podem conter minerais acessórios como calcita, dolomita, quartzo, matéria orgânica e outras impurezas. A sua composição depende muito da sua gênese, ou seja, do tipo de rocha que sofreu intemperismo primário ou secundário e propiciou sua formação, variando, assim, de um local para o outro (SANTOS, 1989).

Os argilominerais são definidos como substâncias minerais com características mineralógicas e propriedades tecnológicas definidas, ocorrentes como partículas de dimensões diminuídas e que quimicamente correspondem a silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (BERGAYA, 2006).

As estruturas dos argilominerais são organizadas em folhas de tetraedros de silício e oxigênio ligados a folhas de octaedros de alumínio ou magnésio, e hidroxila e oxigênio. Os tetraedros de silício são constituídos de átomos de oxigênio localizados nos vértices e um átomo de silício no centro. Para formar as folhas tetraédricas, os tetraedros adjacentes são ligados pelos três átomos de oxigênio basais (Fig. 3.1).

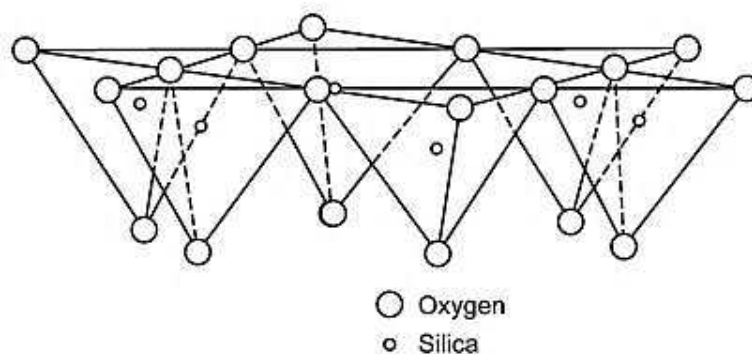


Figura 3.1 - Desenho esquemático da folha tetraédrica.

Fonte: Murray, 2006.

Os octaedros são formados por seis grupos hidroxílicos (-OH) nos vértices e um átomo de alumínio e magnésio (e por vezes o ferro) no centro. Os octaedros se

ligam adjacientemente com os grupos hidroxílicos das regiões basais dos octaedros, formando as folhas octaédricas (Fig. 3.2).

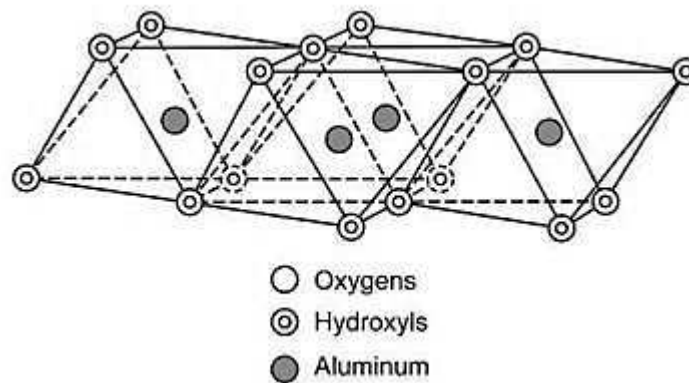


Figura 3.2 - Desenho esquemático da folha octaédrica.

Fonte: Murray, 2006.

As folhas tetraédricas e octaédricas podem se combinar umas com as outras de diferentes formas, dando origem às camadas (Fig. 3.3). Para as camadas, se diferem pela quantidade de folhas tetraédricas e octaédricas em sua estrutura, tendo camadas formadas por uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica, argilominerais 1:1, os argilominerais cauliníticos são os que apresentam essa organização molecular; e duas folhas tetraédricas ligadas a uma folha octaédrica, argilominerais 2:1, cujos mais conhecidos são os esmectíticos. Essas camadas ficam arranjadas umas sobre as outras no argilomineral a uma distância característica entre o plano de uma camada e o plano correspondente da outra camada (distância interlamelar), caracterizando os vários tipos de argilominerais.

Os argilominerais cauliníticos apresentam variações estruturais e químicas que permitem sua classificação em grupos, sendo constituído por caulinita; haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$; haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ ou metahaloisita; nacrita e diquita. O grupo da caulinita tem como característica suas partículas com o formato de placas de perfil hexagonal resultante dos arranjos de oxigênio nas folhas tetraédricas. Como todos os íons da caulinita são incolores, o cristal da caulinita é incolor. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas (são compostos de mesma massa molecular, porém apresentam diferente distribuição dos átomos em sua rede cristalina), com sistemas diferentes de cristalização.

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , principalmente.

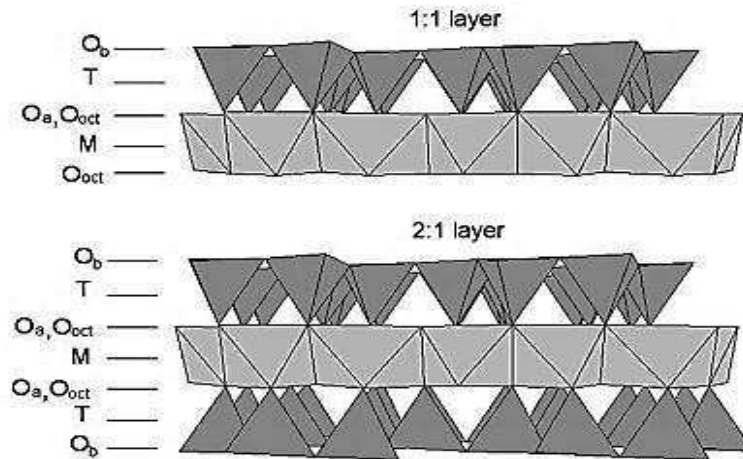


Figura 3.3 - Modelos de estruturas 1:1 e 2:1. O_a , O_b e O_{oct} referem-se aos oxigênios na camada tetragonal basal, na tetragonal apical e na posição aniônica da camada octaédrica, respectivamente. M e T indicam os cátions presentes nas camadas octaédrica e tetragonal, respectivamente.

Fonte: Brigatti et al., 2006.

Esses argilominerais são compostos por diferentes fórmulas moleculares e organizações atômicas interiores, tendo-se, conforme as variações, os argilominerais: montmorilonita, beidelita, nontronita, hectorita e saponita. Alguns argilominerais esmectíticos e suas respectivas fórmulas moleculares teóricas são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Alguns Argilominerais esmectíticos e fórmulas moleculares teóricas.

TIPO	FÓRMULA
Montmorilonita	$(M_y^+ \times nH_2O)(Al_{2-y}^3 Mg_y^{2+})Si_4^{4+}O_{10}(OH)_2$
Beidelita	$(M_x^+ \times nH_2O)Al_2^{3+}(Si_{4-x}^{4+}Al_x^{3+})O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$(M_x^+ \times nH_2O)Fe_2^{3+}(Si_{4-x}^{4+}Al_x^{3+})O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$(M_y^+ \times nH_2O)(Mg_{3-y}^{2+}Li_y^+)Si_4^{4+}O_{10}(OH)_2$
Saponita	$(M_x^+ \times nH_2O)Mg_3^{2+}(Si_{4-x}^{4+}Al_x^{3+})O_{10}(OH)_2$

Fonte: Brigatti et al., 2006.

As argilas que contêm esses argilominerais esmectíticos são conhecidas comercialmente como bentonitas. Essa denominação foi atribuída graças à localização do primeiro depósito comercial em Fort Benton, estado de Wyoming, Estados Unidos, sendo o termo bentonita citado pela primeira vez na literatura pelo geólogo Knight em 1897, referindo-se a uma argila de consistência plástica e coloidal (SANTOS, 1989).

3.1.1. Propriedades físico-químicas das argilas esmectíticas

As superfícies dos argilominerais são caracterizados pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade (SANTOS, 1989).

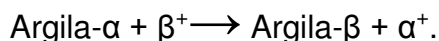
Os sítios ativos nos argilominerais esmectíticos são formados devido a dois fenômenos: as substituições isomórficas e as interações nas arestas (comportamento de protonação nas arestas, também conhecido por ligações “quebradas” nas arestas). A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de Si^{4+} são substituídos por átomos de Al^{3+} na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+} (e ou Fe^{2+} ou Fe^{3+}), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral. Uma vez que esses átomos possuem tamanhos similares, essas substituições não causam elevada distorção na estrutura das folhas. Estas cargas superficiais são equilibradas por cátions adsorvidos, que geralmente são alcalinos e alcalinos terrosos, os quais se fixam eletrostaticamente sobre a superfície e entre as camadas das partículas do argilomineral.

As interações nas arestas são oriundas dos processos de protonação ou desprotonação, sendo muito dependentes do pH do meio. A protonação (ou desprotonação) faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos. Como consequência dessas cargas boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrente do comportamento das arestas. Nos argilominerais caulínicos as interações que ocorrem nas arestas superam as cargas superficiais, já nas esmectitas as interações que ocorrem nas

arestas dificilmente superam as cargas superficiais, pois suas substituições isomórficas são bem mais acentuadas se comparadas com os argilominerais caulíníticos.

Devido a esses fenômenos os argilominerais possuem diversas propriedades físico-químicas, dando-se nessa revisão ênfase a: capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial.

A capacidade de troca iônica dos argilominerais é uma propriedade que influencia muito suas características físico-químicas e suas aplicações. O desequilíbrio das cargas resultantes das substituições isomórficas, da dissociação de grupos OH⁻ e das ligações “quebradas” nas arestas dos argilominerais atraem, especialmente, “cátions trocáveis” (Fig. 3.4) de diferentes cargas e tamanhos, que adsorvidos nos argilominerais modificam seu comportamento físico-químico, como capacidade de inchamento na presença de água, área superficial e desagregação das partículas. Os cátions são trocados por outros, de acordo com a seguinte reação:



A determinação dessa propriedade é um bom indicador do tipo de argilomineral presente e seu grau de cristalinidade. A capacidade de troca iônica é medida, geralmente, em miliequivalentes (meq) por cada 100g de argila seca (BARBA, 1997). O seu valor será, em geral, maior quanto menor o tamanho das partículas do argilomineral e menor sua cristalinidade.

A capacidade de troca de cátions reflete o tipo de cátion presente. Por exemplo, o sódio possibilita uma maior troca de cátion que o cálcio e/ou o magnésio. Assim, ela também poderá indicar características da argila intimamente associadas ao tipo de cátion presente. Por exemplo, o espaçamento basal das argilas pode alcançar distâncias interplanares da ordem de 40 Å, quando o cátion trocável é o sódio (Na⁺); e quando o cátion é cálcio (Ca²⁺) essa distância é bem menor. Isso acontece, pois o Na⁺ apresenta um maior raio iônico solvatado, fazendo com que adsorva uma quantidade maior de moléculas de água, e se hidrate mais, aumentando assim o espaçamento basal se comparado com a intercalação do cátion cálcio (Ca²⁺).

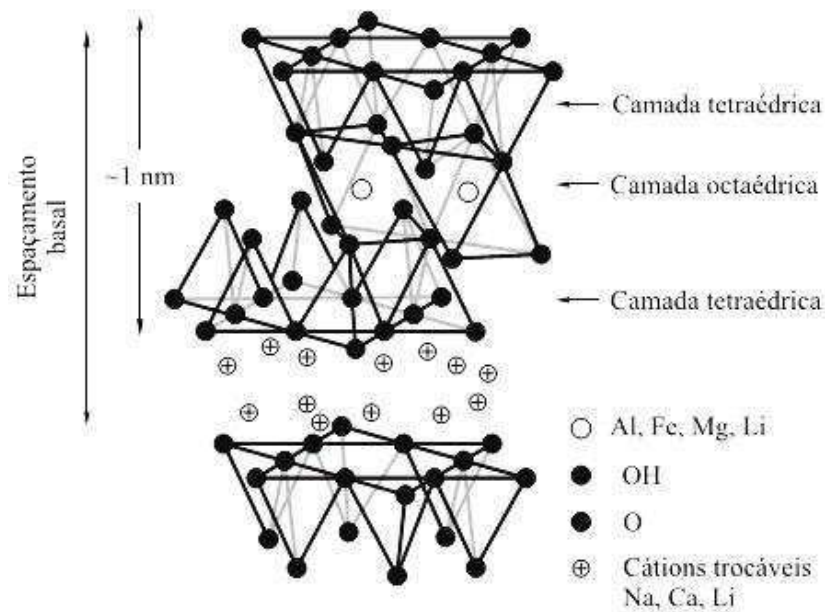


Figura 3.4 - Representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas e seu espaçamento basal.

Fonte: Adaptado de Paiva, 2006.

Outra propriedade muito importante é o caráter anfótero, ou seja, os sítios ativos situados nas arestas mudam sua carga em função da variação do pH. Com o aumento ou a diminuição do pH haverá uma adsorção ou uma dessorção, respectivamente, de prótons, alterando as cargas das arestas, tanto em magnitude quanto em sinal (BRIGATTI, 2006).

A acidez superficial é proveniente da grande variação de cargas presentes na superfície do argilomineral, que foram formadas devido as substituições isomórficas e as interações nas arestas. Existem dois tipos de acidez superficial, um nos diz que as argilas esmectíticas têm habilidade de doar prótons causando assim a protonação de combinações orgânicas, sendo considerada essa acidez como a acidez de Brönsted. O outro tipo é de que a acidez superficial nas argilas pode ser provocada por íons superficiais, que em geral são moléculas de água, e que estão parcialmente coordenadas (Fig. 3.5), fazendo com que essa coordenação de íons aumente sua afinidade por elétrons, classificando essa acidez como a acidez de Lewis (YARIV, 1970; LAHAV, 1972).

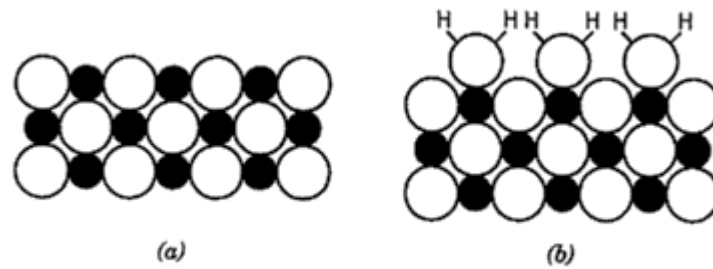
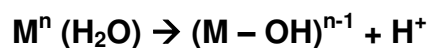


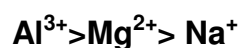
Figura 3.5 - Representação esquemática da coordenação dos íons superficiais do argilomineral e a água. (a) A superfície do argilomineral. (b) Os íons coordenados com as moléculas de água.

Fonte: Adaptado de Stumm e Morgan (1996)

Um sítio ácido de Lewis sobre a superfície é um sítio que tem um orbital não ocupado com grande afinidade por um par de elétrons, de tal forma que se obtém um decréscimo em energia quando tal sítio compartilha um par de elétrons doado por uma molécula adsorvida. Em alguns casos os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted podem estar relacionados à presença ou ausência de água (HELSEN, 1982). O mecanismo em que a água de hidratação está ao redor dos cátions trocáveis é descrito no esquema abaixo:



O efeito do cátion trocável na acidez de superfície de esmectitas indica uma excelente correlação entre a sua superfície ácida e os cátions trocáveis. Quanto maior a habilidade de polarização do cátion, mais numerosos e fortes serão os sítios ácidos. A grande habilidade de polarização dos cátions causa forte orientação e dissociação da água. Dessa forma a acidez da esmectita decai na ordem (FRENKEL, 1973; MELGAR, 2009):



Acredita-se que a acidez de argilominerais também é alterada com a secagem (ou seja, a acidez tende a aumentar com o decréscimo da água nas intercamadas) e com a posição das cargas negativas da argila (quando as

substituições na folha octaédrica são mais fortes que as substituições correspondentes as folhas tetraédricas).

Com o intuito de se produzir argilas esmectíticas com diversas propriedades para os vários usos tecnológicos, modificações químicas são realizadas sobre a superfície dos argilominerais, permitindo o ajuste de suas propriedades físico-químicas, fazendo com que possam ser usados: como adsorventes de poluentes orgânicos no solo, água e ar; em tintas, cosméticos, verniz refratário; em fluidos tixotrópicos; em agroquímicos; etc. Dentre as várias modificações existentes três serão utilizadas neste estudo: modificação sódica, modificação ácida e organofilização.

3.1.2. Modificação de argilas esmectíticas

A modificação sódica consiste no melhoramento de algumas esmectitas que quando são colocadas em meio aquoso ou em ambientes úmidos, incham pouco, pois os cátions trocáveis não se hidratam suficientemente, como o sódio, não modificando ou pouco modificando o espaçamento basal. No Brasil, a grande maioria das esmectitas são policatiônicas, e o processo de substituição dos “cátions trocáveis”, torna-se fundamental para a sua comercialização (COELHO, 2007).

Os cátions trocáveis (preferencialmente os intercamadas) são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. Neste contexto, surgiu o processo de obtenção de argilas esmectíticas sódicas, proposta pela primeira vez por Hofmann e Endell (1936), que consiste na adição de Na_2CO_3 , em solução aquosa contendo a esmectita que sob agitação, faz com que os “cátions trocáveis” sejam substituídos pelo sódio. O mecanismo ocorre da seguinte maneira:

- os cátions de cálcio (Ca^{2+}) se ionizam com o carbonato (CO_3^{2-}), em solução aquosa, precipitando na forma de carbonato de cálcio;
- os cátions de sódio (Na^+) se ligam, por forças de Van Der Waals, nas intercamadas dos argilominerais.

Após o tratamento sódico, observam-se melhoras em suas propriedades físicas e químicas, como:

- maior capacidade de inchamento em água: com esta característica essa esmectita desenvolve maior viscosidade em suspensões;

- maior estado de desagregação: formando pequenas partículas de argila, melhorando assim, a propriedade coloidal;
- maior área específica superficial disponível: quando comparadas com bentonitas *in natura* policatiônicas.

Um dos tratamentos químicos mais comumente utilizados nas argilas, utilizado tanto para fins industriais como científicos, é o tratamento ácido. Esse tratamento consiste na exposição de uma argila a soluções de ácidos inorgânicos, normalmente HCl ou H₂SO₄ (BRIGATTI et al, 2006). O tratamento ácido é utilizado principalmente na modificação de argilas esmectíticas devido seu baixo custo (SANTOS, 1989). Serve para purificar as argilas esmectíticas, eliminando algumas impurezas (como por exemplos os carbonatos); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio (H₃O⁺); e dissociar, nas folhas tetraédricas das camadas, alguns cátions como Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ ou Fe²⁺.

A acidez da solução, no processo de modificação ácida, faz com que os extremos e as arestas das camadas 2:1 dos cristais desorientem-se, separem-se e fiquem como um “leque aberto”, esses são constituídos por folhas flexíveis e moles de ácido silícico, entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Com isso, há um favorecimento à ocorrência de cátions de hidroxônios no interior das camadas, o que explica a dissolução dos cátions trocáveis adsorvidos da amostra original e produtos solúveis de reação ser obtidos com diferentes concentrações de ácido (FOLETTTO, 2003; COELHO, 2007).

A organofilização baseia-se na troca iônica entre os cátions trocáveis da argila e compostos orgânicos, aniônicos ou não. Dentre esses compostos tem-se com destaque os cátions orgânicos. O objetivo desse tratamento é aumentar o espaçamento entre as camadas (aumentando o número de sítios ativos expostos aos adsorbatos) e alterar as propriedades das argilas de hidrofílicas para hidrofóbicas (WIBULWAS, 2004). O processo de organofilização consiste na adição de compostos orgânicos, que na sua maioria são sais quaternários de amônio (com cadeia molecular contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas com esmectitas, que geralmente são sódicas. A preferência quanto ao uso de esmectitas sódicas nessas sínteses devem-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais. Com isso, a substituição dos cátions Na⁺ das argilas esmectitas sódicas pelos cátions orgânicos

do sal, é muito rápida e as trocas são quase 100% completadas, obtendo-se complexos argila-compostos orgânicos, denominados argilas organofílicas. Após a troca catiônica, as argilas apresentam as propriedades de dispersar e expandir em meios orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado, que dependerá do grau de substituição catiônica (MENEZES, 2008).

Deve-se salientar que em algumas aplicações as argilas organofilizadas podem não apresentar as propriedades desejadas em virtude de alguns fatores, como a escolha inadequada do sal orgânico, que necessita ser compatível com o meio dispersor; a inadequada troca do Na^+ pelos cátions orgânicos; e a presença de grande quantidade de elementos contaminantes na argila. Os contaminantes não só dificultam a troca estequiométrica do sal pelo íon Na^+ , como também influenciam maleficamente outras propriedades da argila inviabilizando determinadas aplicações comerciais (MENEZES, 2008).

3.2. Processo de adsorção

A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios adsorventes. Este fenômeno descreve o comportamento, no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, no estado líquido e no estado gasoso, concentram-se sobre uma superfície ou interface. O termo "adsorção" lida com processo em que as moléculas se acumulam na camada interfacial, enquanto o termo "dessorção" designa o processo inverso (MCKAY, 1995).

No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente (STUMM & MORGAN, 1996).

As classificações dos processos de adsorção, quanto às interações existentes, são adsorção física e adsorção química (SANTOS, 1989). Adsorção química ou quimissorção é quando há uma efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida. Com isso, temos a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, a irreversibilidade (na maioria dos casos) e o envolvimento de uma

quantidade de energia da ordem de uma reação química para o desenvolvimento do processo.

Adsorção física ou fisissorção é um fenômeno onde as forças atuantes são idênticas às forças de coesão, conhecidas como forças de Van der Waals, quase sempre reversível e onde se observa a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente.

As principais diferenças entre esses processos estão relacionadas à força de ligação, ao número de camadas de adsorbato formadas e a quantidade do calor liberado pela adsorção. O processo físico é o que pressupõe a formação de várias camadas de adsorbato, sendo que, por estarem ligadas por forças fracas, apresentam um calor de adsorção baixo, comparado, inclusive, com o calor de condensação. Já o processo químico, apresenta a formação de apenas uma camada de adsorbato, com uma ligação forte, como mencionado anteriormente, envolvendo trocas de elétrons, o que lhe concede um calor de adsorção relativamente maior que o da fisissorção, com uma ordem de grandeza de calores de reação química. Contudo, deve-se salientar que é possível que o processo físico aconteça sobreposto ao químico (SANTOS, 1989).

3.2.1. Equilíbrio de adsorção

O conceito fundamental em ciência da adsorção é o que chamamos de isotermas de adsorção, ela descreve o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorbato, em pressão e temperatura constante. Essas isotermas podem apresentar diversas formas, tal como ilustrado na Figura 3.6. O eixo Y representa a capacidade do adsorbato em se adsorver no adsorvente (g de adsorbato / g de adsorvente), e o eixo X representa a concentração em equilíbrio (MCCABE, 1993).

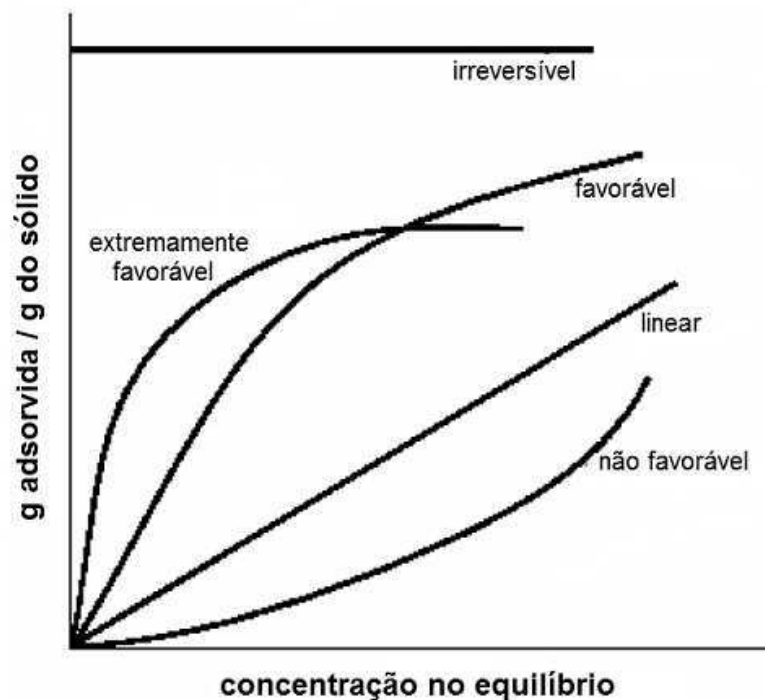


Figura 3.6: Diferentes comportamentos dos isoterma de adsorção.

Fonte: McCabe, 1993

Para a isoterma linear, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma extremamente favorável é côncava para baixo, pois, é possível obter uma capacidade adsorvativa relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Para as isoterma que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de adsorção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato, em baixas concentrações não são satisfatórias. A isoterma irreversível é a que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isoterma favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidos excelentes capacidades de adsorção (MCCABE, 1993).

As principais equações utilizadas na construção das isoterma de adsorção são baseadas em dois aspectos: no equilíbrio e na cinética. As derivações matemáticas obtidas se adaptam a uma extensa faixa experimental de sistemas de adsorção. Para o estudo utilizam-se basicamente dois modelos muito conhecidos, o de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo de isoterma de Langmuir foi um dos pioneiros no estudo da adequação matemática às informações da adsorção. Essa isoterma pode ser obtida a partir de uma simples abordagem, considerando os seguintes pontos:

- no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais;
- a superfície do adsorbato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção;
- as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes, em outras palavras, formam monocamadas que estão adsorvidas na superfície (LANGMUIR,1916; DABROWSKI,2001; ALMEIDA, 2005).

Nesse modelo, a camada de soluto localizada no plano adjacente a superfície é chamada de fase adsorvida, sendo a superfície composta de sítios ativos de adsorção. Cada espécie adsorvida interage somente com um dos sítios ativos. As demais fases são denominadas “fases não adsorvidas”. Seguindo esses conceitos a equação foi deduzida, e sua forma mais clássica, é apresentada abaixo (Eq. I):

$$\frac{C_e}{Q} = \left(\frac{1}{Q_{\max} \cdot K} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{\max}} \right) \quad (I)$$

onde **Q** representa à quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), **Q_{max}** é a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}), **K** é a constante de afinidade (L.mg^{-1}) e **C_e** é a concentração de equilíbrio na solução (mg.L^{-1}). Os valores de **C_e** são determinados experimentalmente, enquanto os valores de **Q** (Vimonses, 2009) são encontrados utilizando a seguinte equação (Eq. II):

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (II)$$

onde **C₀** (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato, **V** (L) é o volume da solução e **m** (g) é a massa do adsorvente.

Para sabermos se o sistema é adequado ao modelo de Langmuir, o gráfico (**C_e/Q**) em função de **C_e**, deve ser linear. Assim sendo, os valores de (**1/Q_{max}**),

coeficiente angular, e $(1/Q_{MAX} \cdot K)$, coeficiente linear, são obtidos através dos cálculos da reta no gráfico.

Esse modelo é teórico e envolve um conjunto de sítios de adsorção uniforme. Devido a essa exigência as isotermas podem ter falhas quando aplicadas a sistemas argilosos, pois as argilas apresentam heterogeneidade na superfície, sob o ponto de vista energético e físico. Porém, apesar dessas limitações, podem-se ajustar razoavelmente bem os dados experimentais de vários sistemas.

Através da equação III, que é expressa por uma constante adimensional " R_L ", chamada de parâmetro de equilíbrio, que indica se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável, podemos saber se o sistema é coerente para esse modelo (MALIK, 2003):

$$R_L = \frac{1}{(1+K.C)} \quad (III)$$

onde C ($mg.L^{-1}$) é a concentração máxima adsorvida na superfície do adsorvente.

Na Tabela 3.2 abaixo temos a relação entre o parâmetro de equilíbrio e o processo de adsorção indicando quando o processo é favorável ou não.

Tabela 3.2 - Processo de Adsorção.

Valor de R_L	Processo de adsorção
>1	Não Favorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

Fonte: Mckay, 1982.

Outra isoterma clássica em estudos de adsorção é a isoterma de Freundlich. Essa isoterma foi bastante utilizada, devido à sua capacidade de ajustar bem dados de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado e continua sendo usada por outros pesquisadores até hoje. Essa isoterma corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos (FREUNDLICH, 1906; OZCAN, 2004b). Sua equação é mostrada abaixo (Eq. IV):

$$Q_{eq} = K \cdot C_e^{1/n} \quad (IV)$$

onde Q_{eq} ($mg \cdot g^{-1}$) é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, K ($mg^{1-1/n} \cdot kg^{-1} \cdot L^{1/n}$) constante de Freundlich, e representa a capacidade de adsorção do sólido, C_e ($mg \cdot L^{-1}$) é a concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida e n é um parâmetro da equação de Freundlich relacionado a intensidade de adsorção. K e n são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Uma característica interessante dessa equação é que a medida que o parâmetro n aumenta há a indicação de um aumento da não linearidade da isoterma, e a constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1, e está relacionada a heterogeneidade da superfície.

A forma linear da Equação IV é a Equação V:

$$\log(Q) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (V)$$

Os valores de n e K podem ser obtidos através do coeficiente angular e linear do gráfico de **Log (q_e)** versus **Log (C_e)**. A aplicabilidade desta isoterma é restrita a um intervalo de concentração limitado (SELVAM, 2008).

A verificação dos ajustes dos dados é feita aplicando as equações de Langmuir e Freundlich, na forma linear, e verificando o valor do coeficiente de correlação, R^2 . O modelo que apresentar valor de R^2 mais próximo a 1 (um) descreve melhor o processo de adsorção.

3.2.2. Cinética de adsorção

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, do meio solvente, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental.

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, tais como transferência de massa entre as fases e reação química. Permite ainda determinar a quantidade de soluto que é

retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância em praticamente todas as aplicações que envolvem adsorção (DABROWSKI, 2001).

O mecanismo da adsorção de corantes na interface sólido-líquido pode envolver quatro fases (SHAW, 1994):

- difusão de moléculas da solução para as proximidades da camada do adsorvente;
- difusão das moléculas na interface e adsorção pelos sítios da superfície externa;
- difusão de moléculas para o interior dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- interação das moléculas com os sítios disponíveis na parte interna do adsorvente, ligando-os aos espaços porosos e capilares.

A quantidade de corante adsorvida e a velocidade da adsorção dependem de um ou mais dos estágios indicados acima e estão relacionadas às interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorbato. A etapa decisiva, para a velocidade de adsorção, pode ser parcialmente determinada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade (ALMEIDA, 2005).

Calcular e compreender os parâmetros cinéticos são de fundamental importância nos processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de especificar a quantidade adsorvida, o tempo necessário para remover os contaminantes e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido (HO e MACKAY, 1999). Os cálculos dos parâmetros cinéticos são de grande valor prático e tecnológico no que se refere ao tempo nos experimentos, além da grande importância do conhecimento dos coeficientes de adsorção na avaliação da capacidade/eficiência de um adsorvente.

Dentre os vários modelos cinéticos, abordar-se-á para o estudo, dois modelos de equações: “Cinética de Pseudo-Primeira Ordem” e “Cinética de Pseudo-Segunda Ordem”. Esses modelos assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química e, que a velocidade de adsorção pode ser determinada, respectivamente, pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordens (YANG & AL-DURI, 2005).

A equação de pseudo-primeira ordem, definida também como a equação de Lagergren, é uma das mais utilizadas para avaliar os processos de adsorção do soluto, de uma solução líquida, e esta baseada na capacidade de adsorção do sólido (VIMONSES, 2009). Essa equação é descrita da seguinte maneira (Eq. VI):

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - q_t) \quad (\text{VI})$$

onde, q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção em equilíbrio, q_t (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção num determinado tempo e K (min^{-1}) é a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem. Matematicamente, integrando a Equação VI com as seguintes condições de contorno de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtemos as Equação VII e Equação VIII:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = K \cdot t \quad (\text{VII})$$

ou

$$q_t = (1 - e^{-Kt}) \quad (\text{VIII})$$

A Equação VII pode ser expressa na sua forma linear (Eq. IX):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{K}{2,303}\right)t \quad (\text{IX})$$

onde, t (min.) é o tempo da adsorção.

Para que o modelo de pseudo-primeiro ordem, seja melhor aplicado, algumas regras devem ser seguidas:

- o modelo não pode ser ajustado a tempos de contato menores que 30 minutos, após ter iniciado o processo de adsorção;
- deve-se observar que quando o processo de adsorção é extremamente lento, sua capacidade de adsorção no equilíbrio se torna desconhecida, impedindo, assim, a utilização desse modelo (HO, 1999). Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato. Geralmente é aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2000; HO, 1999). Ao fazer uso da equação de Lagergren há de se considerar também que em muitas vezes q_e é desconhecido, pois o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção

no equilíbrio, q_e extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou por método de tentativa e erro (AKSU, 2000; HO, 1999; ÖZACAR, 2003).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, assim como o modelo cinético de primeira ordem, é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, se diferenciando da equação de Langergren, por relatar o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, dos tempos curtos aos longos (HUNTER, 1993). Geralmente é citado da seguinte forma (Eq. X):

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad (X)$$

onde, K ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a concentração do soluto na superfície do adsorvente no tempo. Como foi feito na pseudo-primeira ordem, integraremos a equação para as condições de contorno $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, temos (Eq. XI):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + Kt \quad (XI)$$

reordenando na equação, temos (Eq. XII):

$$q_t = \frac{t}{(k q_e^2)^{-1}} + \frac{1}{q_e} \quad (XII)$$

a forma linear da Equação anterior é (Eq. XIII):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k \cdot q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (XIII)$$

a taxa inicial de adsorção h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), pode ser dada por:

$$h = K \cdot q_e \quad (\text{XIV})$$

quando a equação de pseudo-segunda ordem é aplicável, devemos plotar um gráfico (t/q_t) versus t , e esse deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ($1/K \cdot q_e^2$) e coeficiente angular ($1/q_e$). O valor da constante (K) é obtido através do coeficiente linear da reta. Contrariamente ao modelo de Lagergren, o modelo de pseudo-segunda ordem prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (HO e MACKAY, 1999; HO, 2006).

4. REVISÃO DA LITERATURA

Na literatura existem diversos trabalhos que tratam das interações de corantes com diferentes argilas, sendo observados estudos que remontam ao início do século passado, mas também uma grande diversidade de pesquisas nos últimos anos.

Geiseking & Jenny (1936) realizaram estudos pioneiros sobre a interação de corante com as partículas de argila. Eles observaram que o processo de adsorção se dava através da troca entre as moléculas de corante e os cátions inorgânicos presentes nas intercamadas de algumas argilas. Na década seguinte, Faust (1940) concluiu que as argilas apresentam maior capacidade de adsorver corantes básicos, se comparado com materiais não argilosos. Em um dos seus experimentos foi observando que o quartzo adsorvia pequenas quantidades de corante.

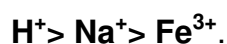
A adsorção do corante catiônico azul de metileno em argilas foi observada por Plesh & Robertson (1948), eles verificaram que o processo adsortivo era governado por dois mecanismos, um deles a troca iônica e o outro a adsorção física. Adicionando o corante à suspensão aquosa contendo argila, primeiro ocorre uma troca irreversível do corante pelos cátions originalmente presentes na argila, até que a capacidade de troca catiônica seja atingida. Após esse processo, o excesso de corante foi adsorvido fisicamente na argila. O resultado da adsorção na superfície da argila é descrito, principalmente, pelo processo de troca iônica.

Estudos sobre o processo adsortivo da montmorilonita em adsorver rodamina B foram feitos por Grauer et al. (1987). Os cientistas observaram que quando a suspensão contendo o corante era concentrada, as argilas estudadas adsorviam em maior quantidade, já quando a adsorção era realizada a partir da suspensão diluída, apenas uma pequena fração do corante foi adsorvida por essas argilas. As diferenças de comportamento químico entre o diluído e o concentrado estavam associadas com a basicidade fraca da rodamina B. Arvanitoyannis et al. (1989) fizeram experimentos e analisaram que a adsorção do corante ácido Amarelo 23 em bentonita foi alta no pH 11, mas para a adsorção do corante básico Violeta 10 o pH 3 e 5 foi onde ocorreu a máxima adsorção.

Em 1997, Arbeloa et al. analisaram os espectros de absorção, nos comprimentos de onda do visível, do corante rodamina 6G em partículas de sepiolita

em suspensão aquosa. O monômero do corante adsorvido sobre a superfície externa da argila foi adsorvida em baixa quantidade de corante e curtos tempos de agitação. Outros estudos realizados por Arbeloa et al. (1998) observaram que as moléculas de corante (rodamina 3B) carregadas negativamente interagem com as partículas de argila, sendo protonadas. Esse processo é muito importante, pois estabiliza as moléculas de corante. A hidrofobicidade das moléculas de corante também apresenta significativa influência nas interações corante-argila.

Em 2002, Gemeay estudou a troca de cátions entre uma montmorilonita e o corante Rodamina 6G verificando a cinética, e observou que a melhor equação que se enquadrou com os dados experimentais foi a equação pseudo-primeira ordem. Outra observação feita foi a de que o cátion trocável da argila afetou a cinética do processo de adsorção, na seguinte ordem:



Experimentos realizados por Ozcan e Ozcan (2004) apuraram que a ativação ácida de bentonitas é um método de tratamento eficaz para a remoção de corantes aniônicos. Os ácidos minerais fortes (por exemplo, ácido sulfúrico e ácido clorídrico) atacam a superfície dos cristais de montmorilonita removendo íons da superfície e mesmo das folhas octaédricas, aumentando a área específica e a carga elétrica. As capacidades de adsorção da bentonita ácida em adsorver os corantes Vermelho 57 e Azul 294, foram de 416,3 mg/g e 119,1 mg/g, respectivamente, a 20°C. Por ter excesso de cargas superficiais positivas, as bentonitas ácidas são um ótimo adsorvente de corantes (aniônicos). Mesmo tendo obtido valores muito baixos de adsorção para pH acima de 8, a modificação ácida aumentou em cerca de 4 a 8 vezes a capacidade de adsorção da bentonita original para os corantes aniônicos.

Muitos estudos de adsorção de corantes são realizados em argilas organofilizadas, visando aumentar a afinidade da mesma com corantes. Ozcan et al. (2004), trataram bentonita com brometo de dodecil trimetil amônio (DTMA), conseguindo bons resultados na adsorção do corante Azul 193. Em certas condições os estudiosos averiguaram que as quantidades adsorvidas do corante foi cerca de 10 vezes maior do que a adsorção do mesmo na bentonita sem modificação. Também foi observado que o aumento da temperatura mostrou ser

favorável à adsorção, bem como a diminuição do pH. Assim como foi percebido que em pH 1,5 este tipo de argila modificada apresentou capacidades máximas de adsorção entre 1.635,4 mg/g (a 20°C) e 4.153 mg/g (a 50°C). A mesma técnica adsortiva foi observada por Ozcan et al. (2005), utilizando o mesmo corante com bentonita modificada, com outro cátion, benzil trimetil amônio (BTMA). Tendo sido obtida capacidade de 2,228 mmol/g, a 20 °C e pH 1,5.

Pesquisando a saturação de bentonita com cátions de sódio e de cálcio, Bilgic (2005), mostrou que a argila é favorável à adsorção do corante azul de metileno, pois aumenta a capacidade adsortiva em 27% na bentonita-Na e em 15% na bentonita-Ca.

Gurses et al. (2006), estudando as principais propriedades da adsorção do sistema argila-água - usando o azul de metileno - observaram que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento de temperatura e o equilíbrio da adsorção foi alcançada dentro de 60 minutos. Usaram a concentração inicial do corante de 100 mg/l e a capacidade máxima adsorvida de 58 mg/g. Os autores fizeram comprovações do modelo cinético sobre a taxa global de adsorção e mostraram que o sistema argila-corante foi melhor descrito pela equação pseudo-segunda ordem.

Outros pesquisadores, como Ozdemir et al. (2006), usaram sepiolita para adsorver os corantes violeta de metila e azul de metileno, e verificaram que com o aumento do pH e da temperatura, houve uma maior adsorção desses corantes.

Uma pesquisa voltada a modificação sódica, realizada por Selvam et al. (2008), investigou a remoção de rodamina B, em suspensão aquosa, os resultados para a cinética indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem proporcionou uma melhor correlação dos dados de adsorção. Com os resultados os autores afirmaram que o processo de adsorção aconteceu e concluíram que essa argila sódica pode ser usada como adsorvente alternativo para remoção da rodamina B.

. Também em 2008, Zohra et al modificaram a bentonita como DTMA e interagiu com o corante Azul 19, visualizando uma diminuição da adsorção com o aumento da temperatura e do pH.

Já Almeida et al. (2009), interagiram montmorilonita com o azul de metileno e verificou que a melhor equação cinética para determina esse processo de adsorção foi pseudo-segunda ordem com uma energia de ativação de +28,5 kJ mol⁻¹, consistente com a descrição do processo adsortivo que envolve fisissorção. Com os

resultados os autores afirmaram que a montmorilonita estudada é um adsorvente bastante eficiente na remoção do azul de metileno em solução.

Gok et al. (2010) realizaram estudos a fim de avaliar a o processo de adsorção do corante azul reativo 19 em bentonitas modificadas com 1,6-diaminohexano, o valor do pH ótimo para os experimentos de adsorção foi de 1,5 e o modelo cinético pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, por fim, os autores indicaram que bentonitas modificadas são um adsorvente adequado para a adsorção de corantes têxteis. Jovic-Jovivic et al. (2010) modificaram bentonita natural com brometo de hexadecil trimetil amônio, após a modificação estudou-se o processo de adsorção do corante laranja ácido 10, que de acordo com os pesquisadores, a bentonita modificada mostrou-se eficiente na remoção do corante. O estudo de Chen et al. (2011) apurou as propriedades de adsorção da montmorilonita organofilizada com brometo de cetil trimetil amônio e o estereato de sódio intercalados simultaneamente. Essa modificação aumentou a eficiência na remoção do alaranjado de metila, se comparado com a organofilização em separado dos dois sais. A cinética de adsorção do alaranjado de metila pode ser melhor descrito pelo modelo pseudo-segunda ordem e a isoterma de adsorção está de acordo com a equação de Langmuir.

Leodopoulos et al. (2012), investigaram a adsorção separado e simultâneo do alaranjado de metila e do ácido húmico em bentonitas. No experimento simultâneo os pesquisadores observaram concorrências dos adsorbatos pelos sítios de adsorção diminuindo a quantidade adsorvida do alaranjado de metila, porém a presença do mesmo aumentou a adsorção do ácido húmico. Nesse sistema também houve um decréscimo na adsorção de alaranjado de metila e ácido húmico com o aumento do pH. Na cinética o modelo que se correlacionou com os dados tanto no separado como no o simultâneo é o pseudo-segunda ordem.

Errais et al. (2012) estudaram a adsorção do corante aniônico vermelho reativo 120 usando uma argila que contém três argilominerais (Caulinita, illita e esmectita), conhecida por argila Fouchana. Verificaram que o argilomineral caulínítico desempenha um papel importante na adsorção, principalmente devido a sua superfície apresentar acidez, e também os alumínio trocáveis atuando como pontes, ligando o argilomineral às moléculas do corante. Porém as esmectitas e illitas

tiveram um papel secundário adsorvendo apenas nos cátions trocáveis e dissociados aos grupos de alumínio presentes nas arestas.

Umpuch e Sakaew (2013) estudaram a remoção de alaranjado de metila usando a montmorilonita modificada com quitosana. Os resultados revelaram que a adsorção do alaranjado de metila foi rápida e o tempo alcançado no equilíbrio foi de uma hora. A máxima adsorção adquirida de 123,46 mg/g aconteceu em solução de pH 2 e temperatura de 55°C. Por fim concluíram que a montmorilonita modificada com quitosana é um adsorvente com potencial em diminuir a concentração de corantes normalmente encontrados em efluentes industriais.

Sales e outros pesquisadores (2013) observaram que o tratamento ácido produziu alteração na argila caulinita, o processo adsorptivo (envolvendo a argila caulinitica e o corante azul de coomassie) foi otimizado usando superfície de resposta. Os resultados mostraram que a mesma pode ser utilizada na adsorção do corante azul de coomassie. No estudo da cinética de adsorção, observou-se que os dados cinéticos seguiu a equação pseudo-segunda ordem.

Zhu et al. (2014), mostrou que a montmorilonita pode ser usado como um adsorvente multifuncional para a remoção simultânea de diferentes tipos de contaminantes (violeta de cristal, cetil trimetil amônio e 2 – naftol). No experimento foi simulado um processo de adsorção onde se observou que o violeta de cristal e o cetil trimetil amônio foram adsorvidos juntos e formaram agregados hidrofóbicos na intercamada, essa interação aumentou a eficiência da montmorilonita em adsorver o 2-naftol.

Bhattacharyya et al. (2014) fizeram observações sem e com modificações ácidas na caulinita e montmorilonita e concluíram que esses argilominerais tem forte afinidade para adsorver Rodamina B em solução aquosa e, portanto, pode ser utilizado com sucesso para separar o corante de água. A montmorilonita teve maior capacidade de adsorção em relação à caulinita e embora se esperasse que a modificação dos minerais de argila com tratamento ácido melhoraria substancialmente a capacidade de adsorção para o corante, isso não aconteceu devido à interação de influências opostas.

Hao et al. (2014) utilizaram da técnica pilarização para modificar a distância basal da bentonita usando como pilares o hidróxido de alumínio, essa argila foi usada como adsorvente na remoção de corantes aniônicos e catiônicos.

Compararam com um sistema de adsorção contendo bentonita sódica, e concluíram que a pilarização obteve uma capacidade de adsorção maior em todos os corantes. O modelo de Freundlich descreveu com mais congruência as isotermas de adsorção.

Luo e colaboradores (2015) estudaram o processo adsorptivo de argilas organofilizadas (com três tipos diferentes de sal de amônio) em remover o corante alaranjado de metila, e verificaram que entre os sais o de maior carga superficial (GEMINI – $C_{42}H_{90}N_2Br_2$) foi o que melhor adsorveu o corante. Os dados experimentais da cinética de adsorção foi bem descrita pela equação pseudo-segunda ordem.

Na pesquisa literária foi visto que as argilas, tanto as naturais como as modificadas, se mostraram ótimos adsorventes no processo de remoção de corantes. Conclui-se também que os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são geralmente utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das argilas. A revisão da literatura mostrou que existe uma necessidade para mais estudos sistemáticos que melhor detalhem os processos de adsorção/remoção de corantes usando bentonitas, principalmente das variedades nacionais.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e a metodologia utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

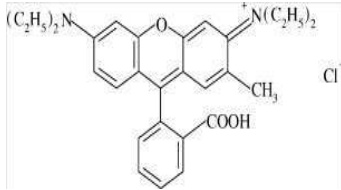
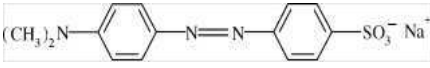
5.1. Materiais

No desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas duas argilas oriundas do município de Boa Vista-PB, denominadas por: Bentonita-Chocolate- AM01 - e Bentonita-Chocobofo - AM02. Para as modificações das argilas naturais foram utilizados os seguintes reagentes:

- para o tratamento sódico, utilizou carbonato de sódio (Na_2CO_3) (VETEC, P.A.);
- para o tratamento ácido, utilizou ácido clorídrico (HCl) (VETEC, P.A.);
- para a organofilização, utilizou o sal quaternário, cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB, da Clariant).

Foram utilizados dois corantes como sondas: um aniônico, alaranjado de metila (VETEC, P.A.), e um catiônico, rodamina B (VETEC, P.A.). A Tabela 5.1 a seguir apresenta informações complementares sobre esses corantes.

Tabela 5.1 – Informações químicas dos corantes

Corante	Fórmula	Estrutura	MM (g/mol)
Rodamina B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$		479,02
Alaranjado de metila	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{NaS}$		327,34

5.2. Metodologia

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está ilustrada no fluxograma apresentado na Figura 5.1.

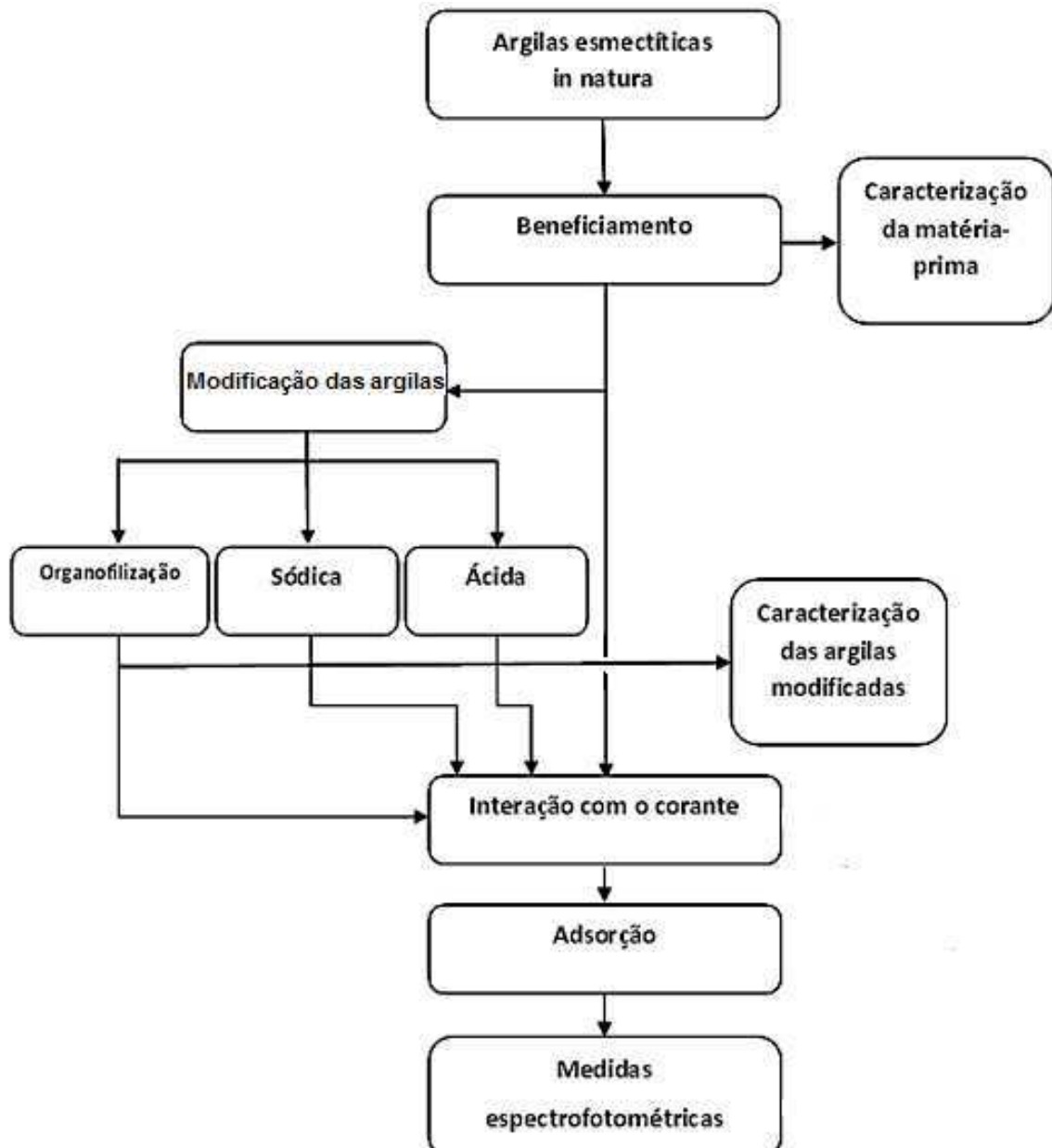


Figura 5.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

5.2.1. Beneficiamento das argilas esmectíticas

5.2.1.1. Argilas esmectíticas *in natura*

As argilas foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos, onde foram secas em estufa na temperatura de 60 °C por 48 h. Visando a diminuição da umidade, posteriormente foram moídas em moinho de disco (MARCONI modelo MA-700). Logo após a cominuição, as amostra foram selecionadas em peneirador mecânico (VIBROTEC CT-025), usando peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074 mm).

5.2.1.2. Modificação das argilas esmectíticas

As argilas foram modificadas usando procedimentos específicos para cada aplicação. A modificação sódica foi realizada usando carbonato de sódio (Na_2CO_3) para a mudança dos “cátions trocáveis” das argilas por sódio (Na^+). Essa modificação seguiu a metodologia utilizada para bentonitas usadas em fluidos de perfuração, com intenção de adquirir uma troca catiônica de 100 meq /100g de argila. Ela consiste em adicionar 6,44 ml de solução Na_2CO_3 1,0 mol/l (100 meq de Na_2CO_3) em 24,3 g de argila, para assegurar uma mistura homogênea foi adicionado água destilada. Após essa preparação, as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos por cinco dias.

Para o tratamento ácido nas argilas foram utilizados 10g de argila em 100 ml de solução de ácido clorídrico 6,0 mol/l, e em seguida levado a estufa à 95°C ($\pm 5^\circ\text{C}$). Após o tempo de 120 min, o material foi filtrado, em um sistema à vácuo, e lavado até que a solução filtrada atingisse pH 7, sendo posteriormente submetido a um processo de secagem de 48 horas em temperatura de 60°C (VALENZUELA-DIAZ, 2006).

O processo de organofilização usou a argila *in natura* para interagir com o sal quaternário de amônio (Praepagen WB). Seguiu-se a metodologia de Silva et al. (2012), onde foram utilizados 3,615 L de água deionizada, adicionando em seguida 150g de argila, agitou-se por 20 min e foi adicionado tensoativo, logo após foi ajustado o pH até 7,0 com uma solução de HCl a 2N; após o ajuste do pH, a agitação foi mantida por mais 20 min; realizou-se a filtração e em seguida o sistema

foi levado a estufa a 60°C, onde permaneceu por 96 h. A concentração do tensoativo utilizado na organofilização foi de 30% (SILVA, 2012). A Utilização dessa concentração de Praepagen teve o objetivo de obter incorporação de 15% do sal intercalados nas camadas das amostras.

A Tabela 5.2 traz as nomenclaturas utilizadas para as modificações químicas realizadas nas argilas.

Tabela 5.2: Nomenclaturas das argilas após as modificações químicas

Modificação química	Nomenclatura
Sódica	AM01-Na e AM02-Na
Ácida	AM01-ACID e AM02-ACID
Organofílica	AM01-ORG e AM02-ORG

5.2.2. Caracterização das argilas esmectíticas *in natura* e modificadas

As amostras foram submetidas à caracterização física e mineralógica, sendo todos os ensaios realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais e no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

5.2.2.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada através do Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo - LALLS (Low Angle Laser Light Scattering), que consiste em fazer passar um laser pela amostra das partículas e recolher os dados da intensidade de luz em diferentes ângulos de distribuição. Os ensaios foram realizados em equipamento da marca CILAS modelo 1064. A distribuição do tamanho das partículas foi obtida através da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos.

5.2.2.2. Análise química por fluorescência de raios X

O espectrômetro de fluorescência de raios X determina os elementos presentes em uma determinada amostra. Esta técnica consiste na aplicação de raios X na superfície de amostras que possam absorver fótons do feixe do raio X e que no processo inverso da excitação emitam raios X característicos. As determinações foram realizadas de forma semi-quantitativa em espectrômetro da Shimadzu modelo EDX 720.

5.2.2.3. Difração de raios X

Esta técnica é utilizada para o estudo das estruturas cristalinas, medindo a distância entre planos de pontos do reticulado e ângulos entre os planos do reticulado. Estas informações são usadas para a identificação e caracterização dos sólidos cristalinos. As análises por difração de raios X das amostras estão sendo realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre (Cu), com tensão/corrente de 40 KV /30mA, modo de leitura em etapas com passo de $0,02^\circ$ e tempo de permanência de 0,6s por passo.

5.2.2.4. Análise térmica

As análises termogravimétricas (TG) e as análises térmicas diferenciais (DTA) são úteis para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas. As curvas TG (foi determinado também a derivada da termogravimetria – DTG) e DTA foram obtidas através do equipamento de análise térmica da Shimadzu modelo TA60. Foi usada a razão de aquecimento de $5,0^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperatura máxima de 1000°C . O padrão utilizado nas análises térmicas diferenciais é óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

5.2.3. Cinética e equilíbrio de adsorção das argilas esmectíticas *in natura* e modificadas

Os testes de adsorção foram realizados em bateladas. Os sistemas contendo adsorbato e adsorvente foram preparados em erlenmeyer de 250 ml. Adicionado a argila e o corante em 200 ml de água destilada, essa mistura foi submetida à agitação em um agitador orbital com incubação (IKA[®] KS 4000i control), com velocidade de agitação de 225 rpm e temperatura fixa de 30°C. Para verificar a eficiência das argilas foram estudados os efeitos de vários parâmetros, tais como: tempo de contato, concentração inicial do adsorbato, quantidade do adsorvente e pH.

5.2.3.1. Tempo de contato

Testes iniciais, com o intuito de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do sistema adsorbato/adsorvente, foram realizados fixando-se a concentração inicial da solução (para a RB, 11,0 mg/l; para AL, 8,0 mg/l); a quantidade de adsorvente foi de 0,02g; o pH utilizado foi o natural da solução, variando conforme a amostra utilizada; a velocidade de agitação foi de 225 rpm; e os tempos em que se retirou as alíquotas para análise foram: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.

5.2.3.2. Concentração inicial do adsorbato

Após determinar o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo foram feitos experimentos para verificar a influência da concentração inicial do corante. Os experimentos foram realizados variando as concentrações iniciais dos adsorbatos na faixa entre 12,0 e 0,5 mg/l. A massa do adsorvente foi de 0,02 g, pH natural da solução, temperatura em 30°C e tempo de 60 min.

5.2.3.3. Efeito da quantidade de adsorvente

A influência da massa de adsorvente foi feita por experimentos utilizando tempo de equilíbrio de 60 min, temperatura em 30°C, 200ml de solução com

concentração inicial do adsorbato fixo (para a RB, 11,0 mg/l; para AL, 8,0 mg/l), pH natural da solução e a concentração de adsorvente variou de 0,1 g/l (0,02 g) a 2,0g/l (0,4 g).

5.2.3.4. Efeito da variação do pH

Analisou-se a mudança do pH inicial da solução. Os ajustes do pH da solução foram realizados utilizando soluções de hidróxido de amônio e ácido clorídrico. 45Os ensaios de adsorção foram realizados usando: tempo de contato de 60 min, concentração do adsorbato fixo, temperatura em 30°C e quantidade de adsorvente de 0,02 g. Os valores estudados de pH variaram entre 2 e 11.

5.2.3.5. Comportamento espectrofotométrico

Para verificar o comportamento de adsorção utilizando o espectrofotômetro UV-VIS foi necessário plotar curvas de calibração (absorbância x concentração) dos corantes. Antes da obtenção das curvas de calibração foram realizadas varreduras (no comprimento de onda de 200 nm a 700 nm) para cada solução de corante, com essas varreduras encontrou-se o comprimento de onda onde ocorre a máxima absorbância dos corantes (Fig. 5.2).

Os valores do comprimento de onda, com a máxima absorbância observada, foram de 554 nm para a rodamina B e 464 nm para o alaranjado de metila.

As coordenadas da curva de calibração estão em anexos para o alaranjado de metila e a rodamina B, com os resultados plotaram-se os gráficos e em seguida calculou-se os modelos de regressão e seus coeficientes de correlação (R^2) para ambos os corantes.

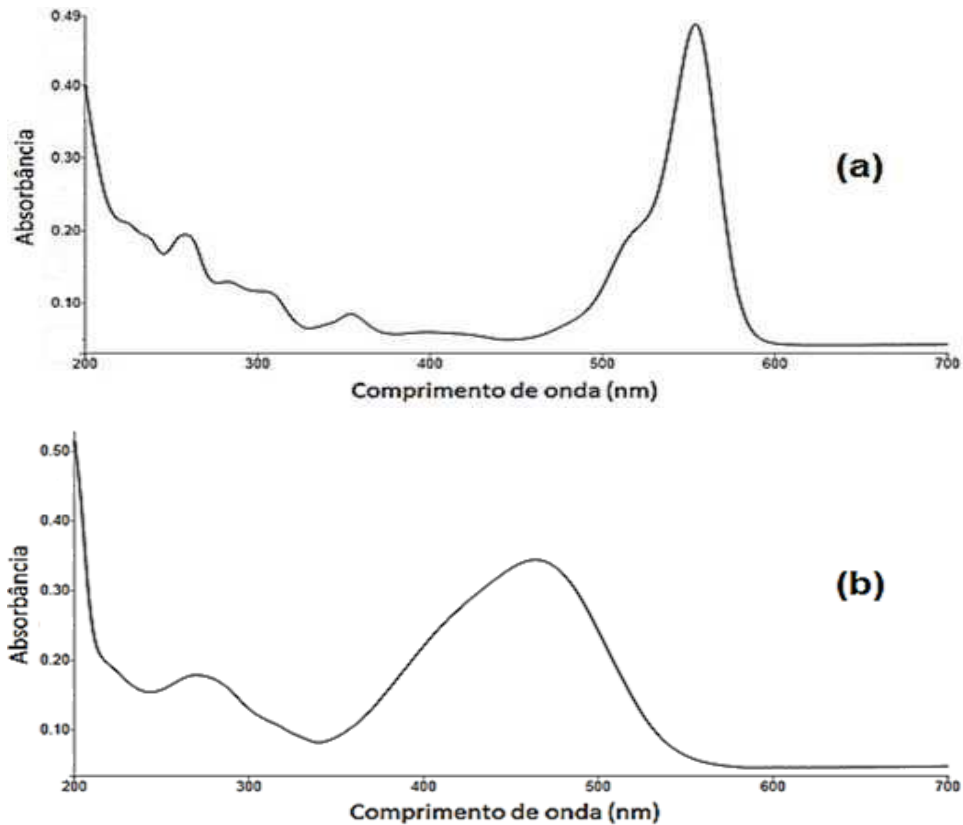


Figura 5.2 - Curvas dos escaneamentos UV-VIS: (a) da solução de rodamina B e (b) da solução de alaranjado de metila

A remoção dos corantes, em todos os ensaios de adsorção, foi avaliada analisando-se as concentrações do corante em solução, antes e após os processos de adsorção. Após os intervalos de agitação todas as amostras foram colocadas na centrífuga (FANEM[®] Baby Centrifuge mod. 206) por 5 min na velocidade de 3.600 rpm. Os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia UV-VIS (Perkin Elmer, modelo LAMBDA 35). A concentração remanescente foi calculada pela equação da reta da curva de calibração (em anexo). A quantidade adsorvida por massa de adsorvente e a porcentagem adsorvida foram avaliadas de acordo com as equações XIV e II.

$$\% \text{ adsorvida} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (\text{XVI})$$

As isotermas de adsorção foram obtidas usando os dados experimentais dos ensaios de adsorção em que variou a concentração do corante. As equações I e V

foram utilizadas para cálculo das isotermas de Langmuir e de Freundlich, respectivamente. Para o estudo cinético do processo adsorptivo usou os resultados do ensaio de adsorção com a variação do tempo. Os modelos pseudo-primeira ordem (Eq. IX) e pseudo-segunda ordem (Eq. XIII) foram utilizadas para determinação dos parâmetros cinéticos. As medições espectrofotométricas foram feitas em duplicatas, para melhor otimizar os resultados e diminuir o erro experimental.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização das argilas esmectíticas *in natura* e modificadas

Os constituintes das amostras AM01 e AM02, *in natura* e modificadas, foram determinados por fluorescência de raios X. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.1. Como observado na Tabela, às amostras AM01 e AM02, a sílica e a alumina são os constituintes majoritários, com o total correspondente a mais de 60% da composição química. As bentonitas são policatiônicas com presença de cálcio e magnésio. A perda ao rubro (ou perda ao fogo) – 20,6% para AM01 e 19,3% para AM02 - está relacionada provavelmente a umidade, perdas de água coordenadas e adsorvidas, queima de matéria orgânica, decomposição de carbonatos e destruição estrutural dos argilominerais. A presença de óxido de ferro (9,2% e 6,1%) pode estar associada à substituição isomórfica dos íons Al^{3+} pelos Fe^{3+} em sítios octaédricos, como também em forma de hidróxidos. Observando-se que a amostra AM01 apresenta maior teor de Ferro que a AM02, o que pode influenciar na capacidade de troca de cátions e na acidez do sistema em dispersão.

Tabela 6.1 - Composição química das argilas

Constituintes	AM01	AM02	AM01- Na	AM02- Na	AM01- ACID	AM02- ACID
SiO ₂	47,4%	58,9%	48,6%	52,0%	53,2%	58,8%
Al ₂ O ₃	15,3%	12,1%	15,5%	14,9%	15,1%	14,5%
Fe ₂ O ₃	9,2%	6,1%	10,1%	8,8%	5,7%	4,8%
CaO	3,2%	1,7%	3,3%	1,2%	0,2%	0,1%
Na ₂ O	ND	ND	1,5%	1,5%	ND	ND
MgO	2,3%	0,9%	2,3%	2,1%	1,6%	1,5%
K ₂ O	0,5%	0,2%	0,5%	0,5%	0,3%	0,3%
TiO ₂	0,8%	0,6%	0,6%	0,9%	0,7%	0,9%
PR*	20,6%	19,3%	16,7%	17,1%	22,7%	18,9%

*perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989).

Nesse sentido, verifica-se que a amostra AM01 apresenta maiores teores de Ca e Mg, o que pode influenciar na CTC e acidez das amostras, e conseqüentemente na sua capacidade de adsorção.

As amostras modificadas AM01-Na e AM02-Na apresentaram o sódio (Na) em sua composição, sendo assim uma indicação da mudança catiônica nas intercamadas dos argilominerais. Para as argilas tratadas com o ácido clorídrico AM01-ACID e AM02-ACID apresentaram diminuição nas quantidades de Ca, Mg e Fe, provavelmente relativo a decomposição dos carbonatos presentes nas amostras naturais e destruição parcial da camada octaédrica com dissolução do ferro.

Para as amostras organofilizadas AM01-ORG e AM02-ORG não foi realizado esse ensaio, devido aos compostos orgânicos intercalados não serem detectável por esse método.

Os padrões de difração de raios X das amostras utilizadas nessa pesquisa estão apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2. Nos difratogramas das amostras AM01 e AM02, observaram as presenças de argilomineral esmectítico e quartzo, em ambas as amostras. No entanto, observa-se também a presença de calcita (carbonato de cálcio) nas amostras e cristobalita na amostra AM02.

Os difratogramas das amostras AM01-Na e AM02-Na apresentaram diminuição na intensidade do pico relativo à distância basal do argilomineral esmectítico com relação a amostra natural. Os demais constituintes são os mesmos observados nas amostras *in natura*, tal como esperado.

As curvas de difração obtidas para as amostras de argilas modificadas com ácido clorídrico (6,0 mol/l) no tempo de 120 min. Pode-se observar que os difratogramas das amostras AM01-ACID e AM02-ACID, não sofreram alterações estruturais significativas, apenas se verificou diminuição na intensidade do pico, indicando possivelmente alguma distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, segundo Valenzuela-Diaz et al. (2006), provavelmente essa deformação deve ser devido à troca iônica, já que o arranjo intercamadas é diretamente dependente do cátion. Também podemos observar, se compararmos com as amostras naturais, AM01 e AM02, a ausência dos picos referentes à calcita, isso pode ser justificado pelo tratamento com o ácido clorídrico que provocou a decomposição dos carbonatos de cálcio.

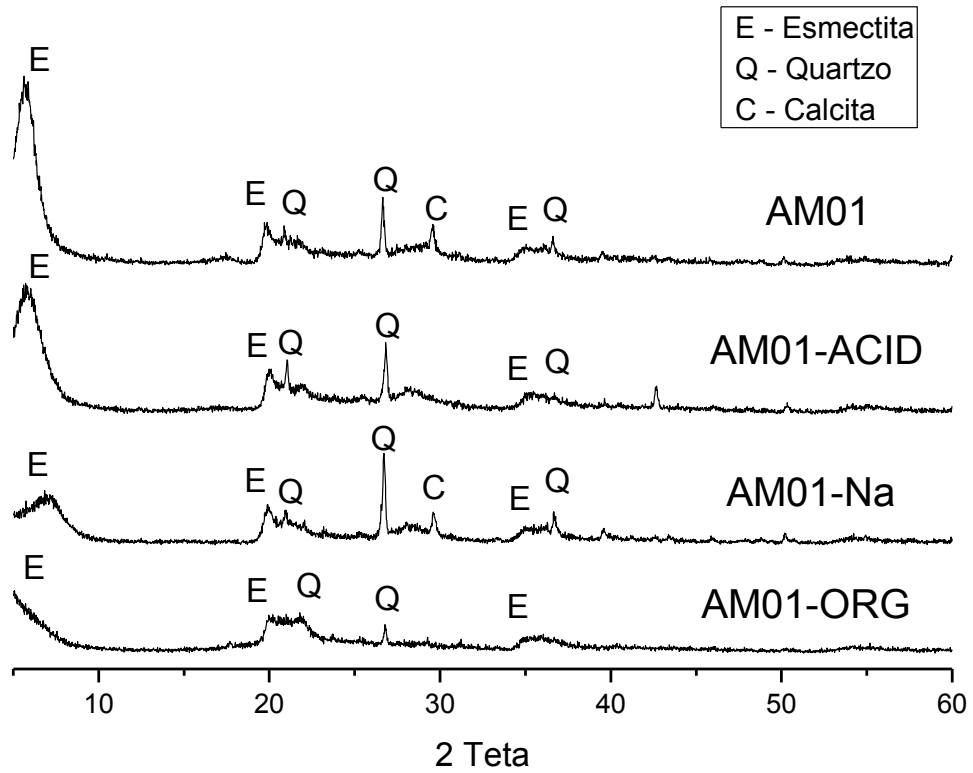


Figura 6.1 – Difratomogramas das amostras AM01, *in natura* e modificadas.

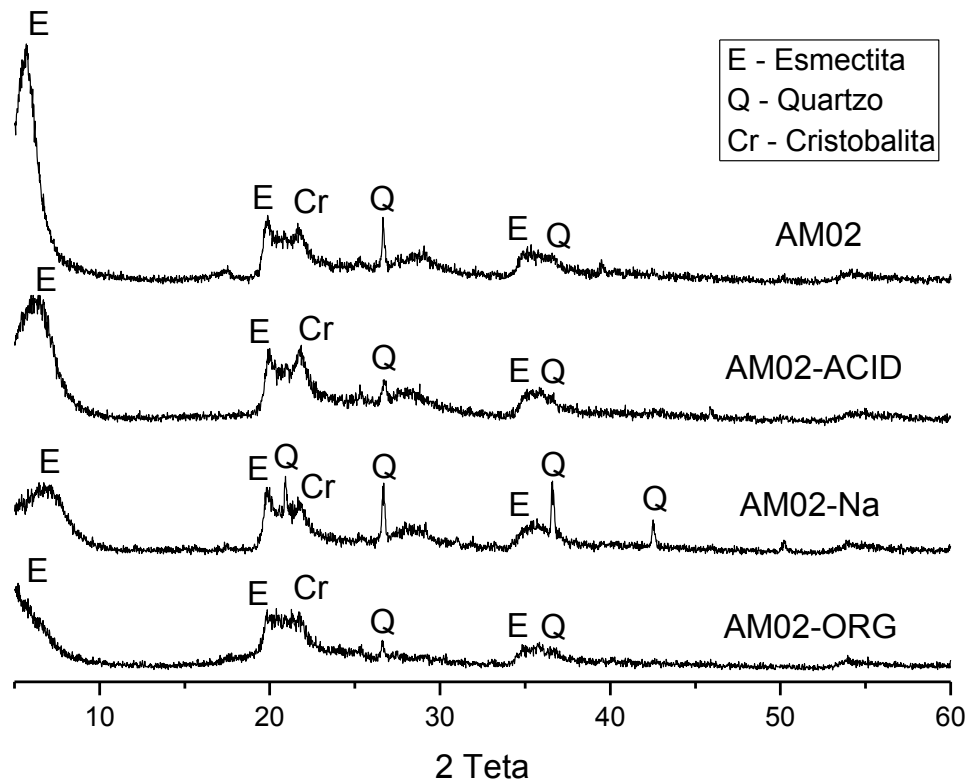


Figura 6.2 – Difratomogramas das amostras AM02, *in natura* e modificadas.

Os difratogramas das argilas organofilizadas apresentam características semelhantes entre as amostras, uma vez que possuem picos característicos das esmectitas como argilomineral predominante.

O primeiro pico observado (Fig. 6.3) representa a distância interplanar d_{001} , sendo utilizado para avaliar a adequação do processo de organofilização. As distâncias interplanares encontradas foram: para a AM01-ORG, 39,23 Å e para a AM02-ORG, 37,40 Å. O sal quaternário de amônio promove a modificação da estrutura das argilas, o que resulta em deslocamento no eixo X (2 Teta) em virtude do aumento da distância interplanar, se comparada com suas respectivas argilas naturais (AM01 – $d_{001}=16,05$ Å ; AM02 – $d_{001}=16,29$ Å). Deste modo observa-se que o tratamento com o Praepagen WB aumentou a distância interplanar das argilas tratadas, o que indica que ocorreu a penetração das cadeias orgânicas no espaçamento intercamadas.

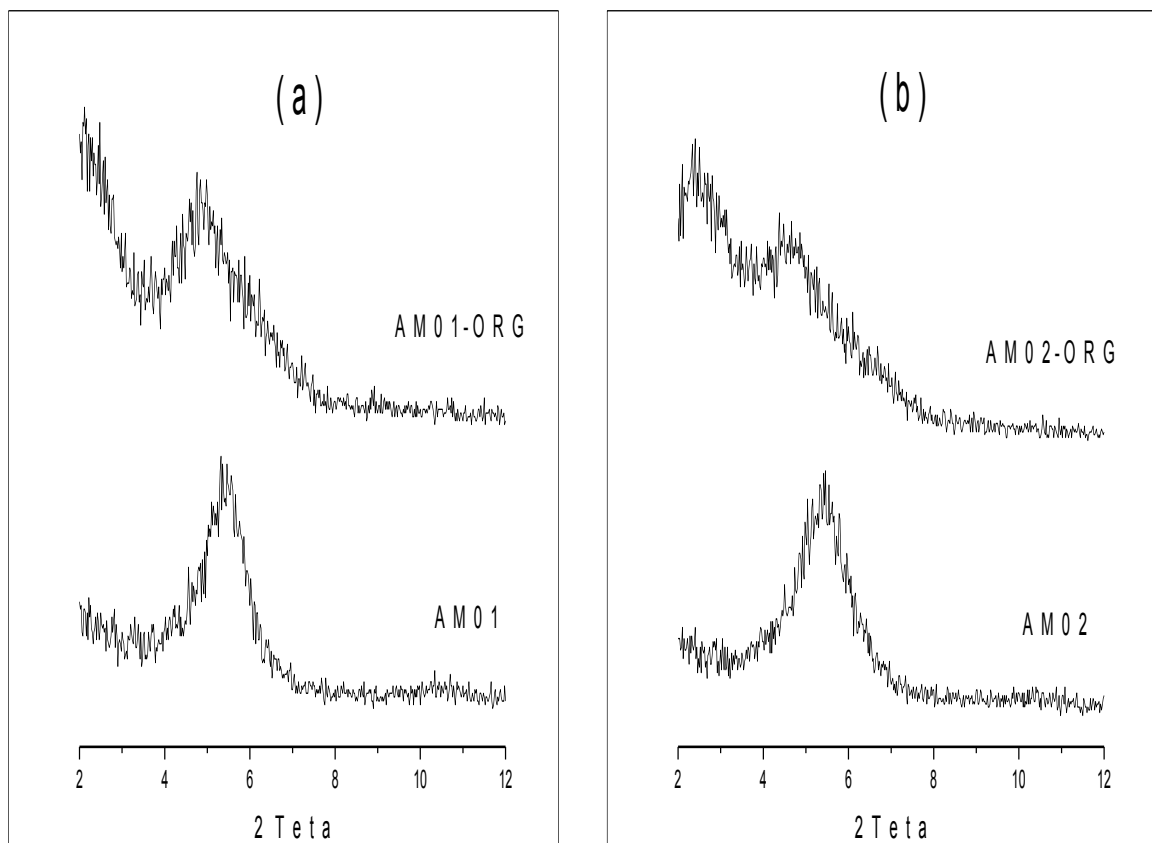


Figura 6.3 – Difratogramas: (a) AM01-ORG e AM01, e (b) AM02-ORG e AM02.

As Figuras 6.4 a 6.11 apresentam as curvas de TG/DTG e DTA das amostras utilizadas nessa pesquisa. Na Figura 6.4 verificou-se a decomposição térmica da

AM01 e da AM02. Este estudo termogravimétrico, TG, propiciou a identificação das perdas de massa, já a Figura 6.5 são as análises térmicas diferenciais, DTA, das amostras AM01 e AM02.

As amostras AM01 e AM02 apresentaram perdas de massa total de 20,96% e 20,48%, respectivamente. Observa-se que na variação de temperatura, entre 70 - 250°C, ocorre a perda mais acentuada de massa, sendo decorrente da evaporação da água de hidratação, da água adsorvida e da água coordenada, e essa diferença de massa é uma reação endotérmica. Na análise da termogravimetria e os resultados das composições químicas das amostras espera-se a presença de picos duplos endotérmicos entre 110 - 200°C, correlacionados com a presença do cálcio e magnésio, como cátions trocáveis, característicos de argilas esmectíticas da região. Porém a não observação de pico duplo nas amostras, ou de apenas uma leve inflexão nas curvas por volta de 200°C (que não chega a ser uma banda endotérmica), podem estar associados a sobreposição dos picos duplos e a velocidade de aquecimento utilizada, ser elevada para esse tipo de constatação, favorecendo a justaposição. A perda de massa entre 240 - 260°C esta possivelmente relacionada com a desidroxilação de hidróxido de ferro em ambas as amostras.

Outra importante perda de massa ocorre entre 450 - 550°C. Essa perda se refere à desidroxilação dos argilominerais. O motivo pelo qual essa perda de água estrutural foi observado em temperaturas inferiores ao indicado para o argilomineral montmorilonítico é a presença de ferro nas folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais (SANTOS, 1989; STUCKI, 2006).

A última perda de massa, entre 620 - 660°C, vista somente na AM01 é possivelmente a decomposição de carbonato de cálcio, em óxido de cálcio. Com o auxílio do difratograma da AM01 pode-se identificar patamares referentes a calcita.

Com base nas análises térmicas diferenciais (Fig. 6.5), DTA, observa-se por volta de 900°C a formação de um suave pico endo-exotérmico, que está relacionada a destruição de parte do reticulado cristalino do argilomineral (reação endotérmica) e a nucleação de mulita (reação exotérmica) (SANTOS, 1989).

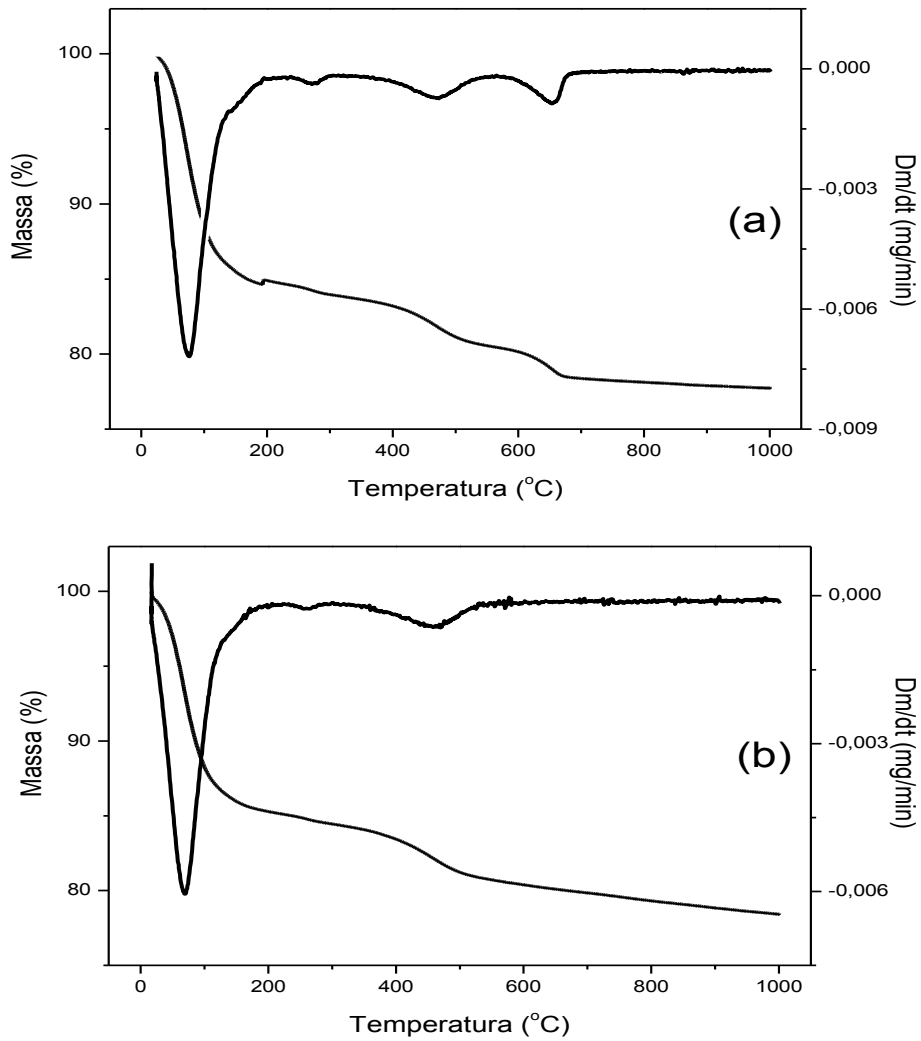


Figura 6.4 - Curvas TG/DTG: (a) da AM01 e (b) da AM02, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$

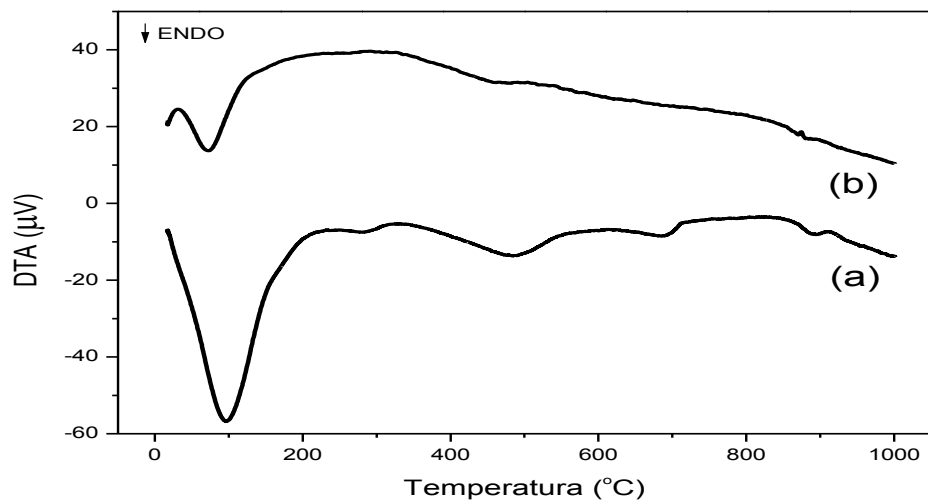


Figura 6.5 - Curvas ATD: (a) da AM01 e (b) da AM02, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$

As análises térmicas das amostras AM01-Na e AM02-Na esta apresentada nas Figuras 6.6 e 6.7. Pode-se observar que há a presença dos mesmos picos característicos das amostras naturais.

As Figuras 6.8 e 6.9 apresentam as análises térmicas, TG/DTG e DTA, respectivamente, das amostras AM01-ACID e AM02-ACID. Pode-se observar que as amostras apresentam faixas de perdas de massa e picos (endotérmicos) semelhantes aos observados nas amostras naturais. No entanto, verifica-se que não há, nestas amostras, a perda de massa associada a decomposição da calcita.

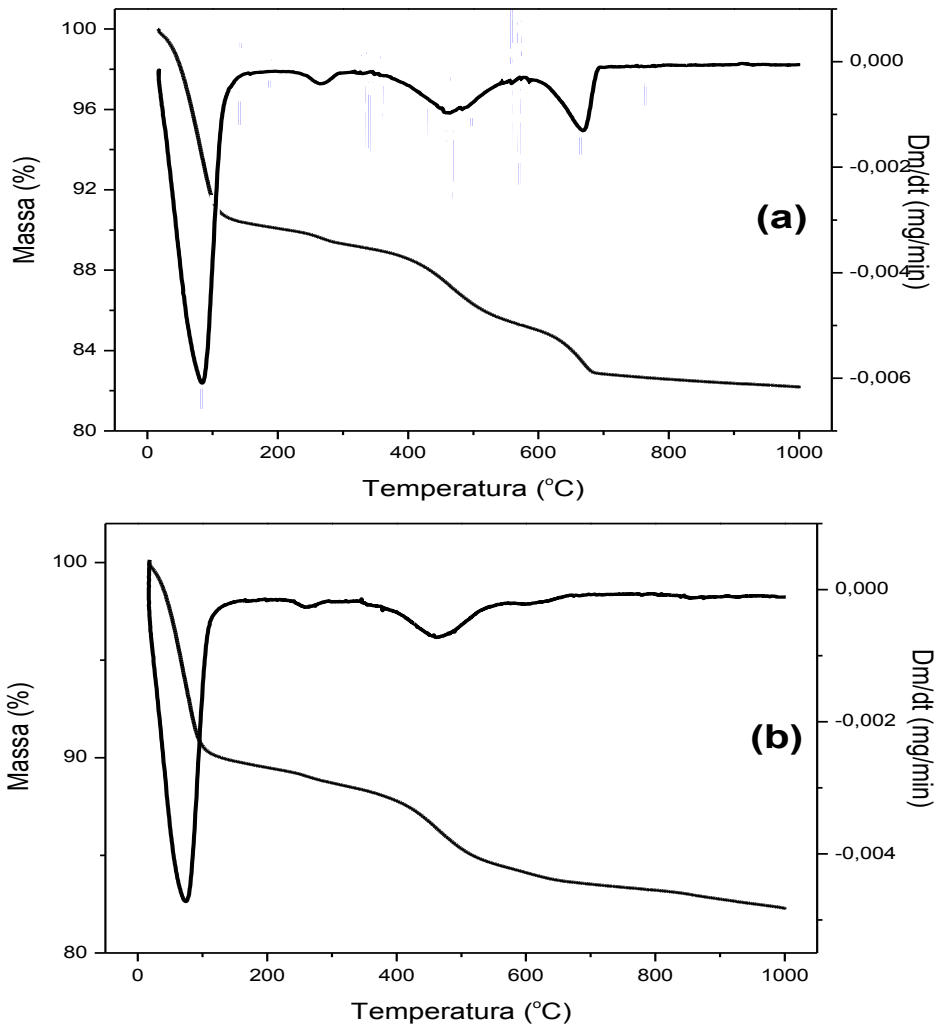


Figura 6.6 - Curvas TG/DTG: (a) da AM01-Na e (b) da AM02-Na, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$

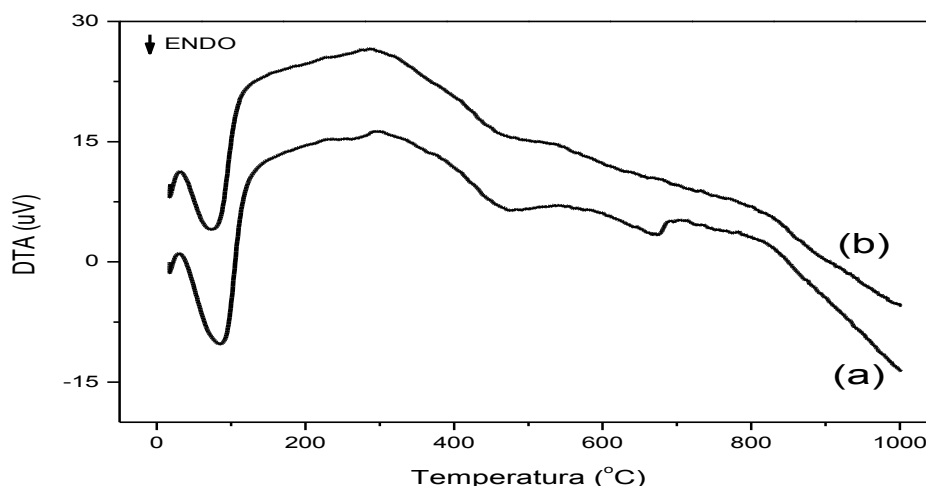


Figura 6.7 - Curvas ATD: (a) da AM01-Na e (b) da AM02-Na, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Isso indica que o tratamento ácido provocou a decomposição do carbonato, vindo ao encontro das observações realizadas na análise de difração de raios X. Por outro lado, a análise térmica também corrobora com os dados de difração de raios X no sentido que indica que não ocorreu a destruição do reticulado do argilomineral com o tratamento ácido, em virtude da observação de banda endotérmica (e perda de massa) referente a desidroxilação e destruição do reticulado cristalino.

A análise termogravimétrica das amostras AM01-ORG e AM02-ORG esta apresentada na Figura 6.10. Essas curvas são úteis para avaliar a quantidade e a decomposição dos compostos orgânicos intercalados como também as etapas de desidratação e decomposição da argila (PAIVA, 2008). As amostras modificadas com cloreto de esteril dimetil amônio (PRAEPAGEN WB) evidenciam que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: na variação de temperatura, entre $30 - 150^{\circ}\text{C}$, ocorre a perda decorrente das águas (evaporação, adsorvida e coordenada). O processo de decomposição do sal de amônio ocorre entre $200 - 420^{\circ}\text{C}$, nesta etapa ocorrem dois picos sobrepostos. A desidroxilação dos argilominerais organofilizados ocorrem entre $430 - 530^{\circ}\text{C}$, e a perda entre $550 - 630^{\circ}\text{C}$ é à combustão do resíduo carbonoso da queima/decomposição anterior (SORA, 2005). Observa-se que existe uma perda entre $620 - 680^{\circ}\text{C}$, referente a decomposição da calcita. A DTA das amostras organofilizadas, Figura 6.11, indica que entre as temperaturas de 220 e 400°C há picos exotérmicos referentes a

queima/degradação da matéria orgânica, mas especificamente do sal quaternário PRAEPAGEN WB.

Com na se na perda de massa total das TG das amostras AM01-ORG e AM02-ORG, aproximadamente 35%, observa-se que aparenta ter havido a incorporação de cerca de 15% de material orgânico nas argilas. O que está de acordo com dados da literatura sobre organofilização de argilas esmectíticas utilizando Praepagen WB (BARBOSA, 2010).

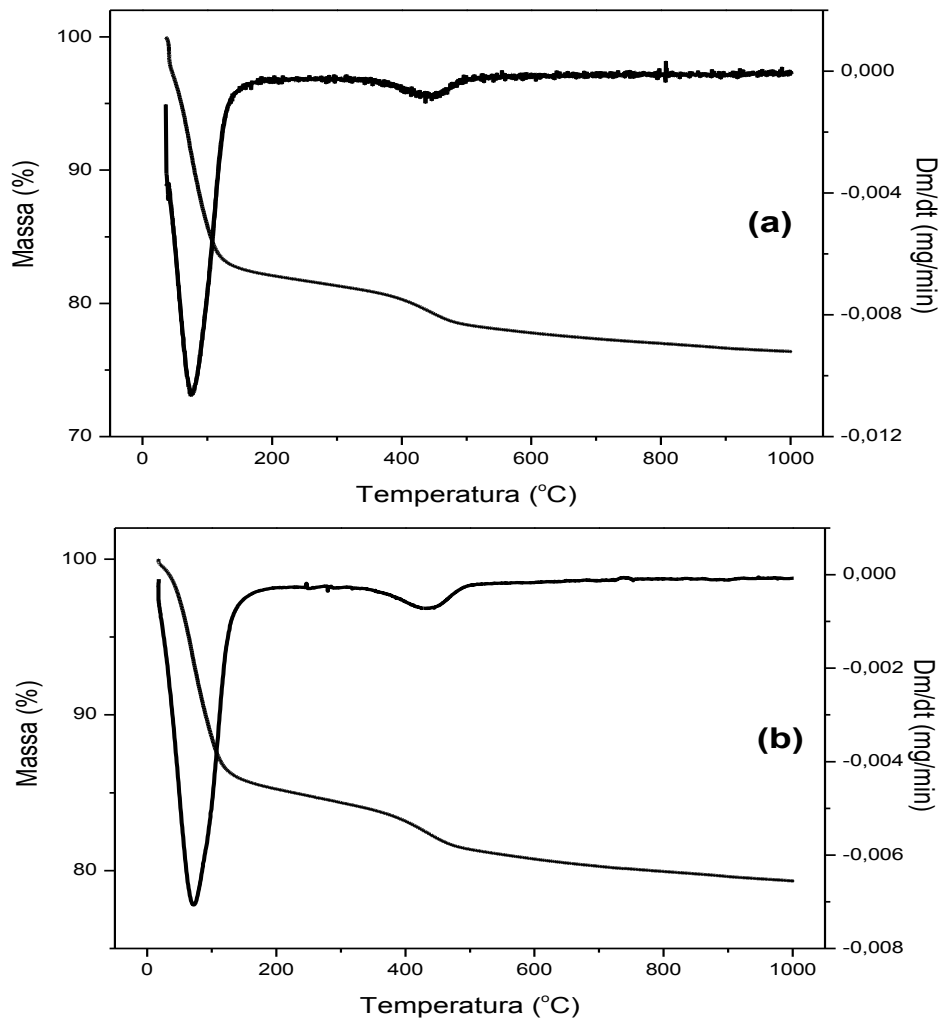


Figura 6.8 - Curvas TG/DTG: (a) da AM01-ACID e (b) da AM02-ACID, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$

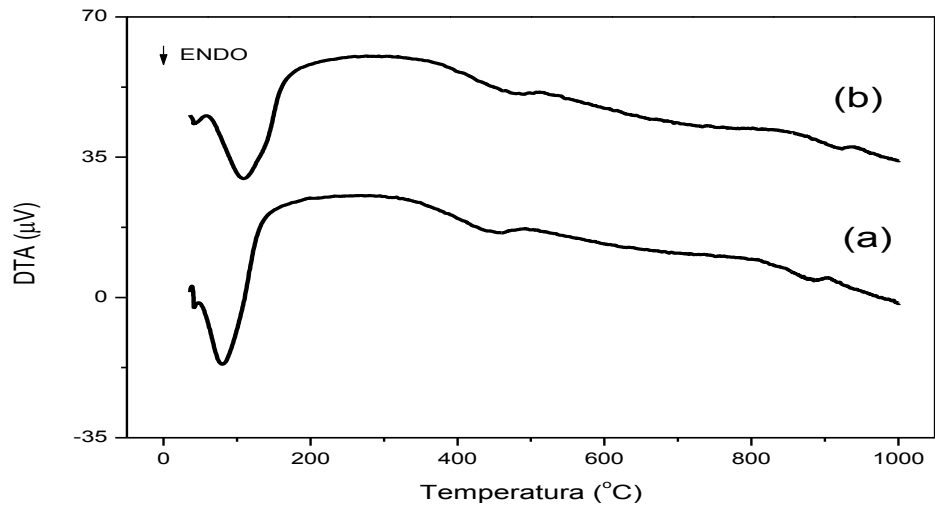


Figura 6.9 - Curvas ATD: (a) da AM01-ACID e (b) da AM02-ACID, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0 \text{ }^\circ\text{C/min}$

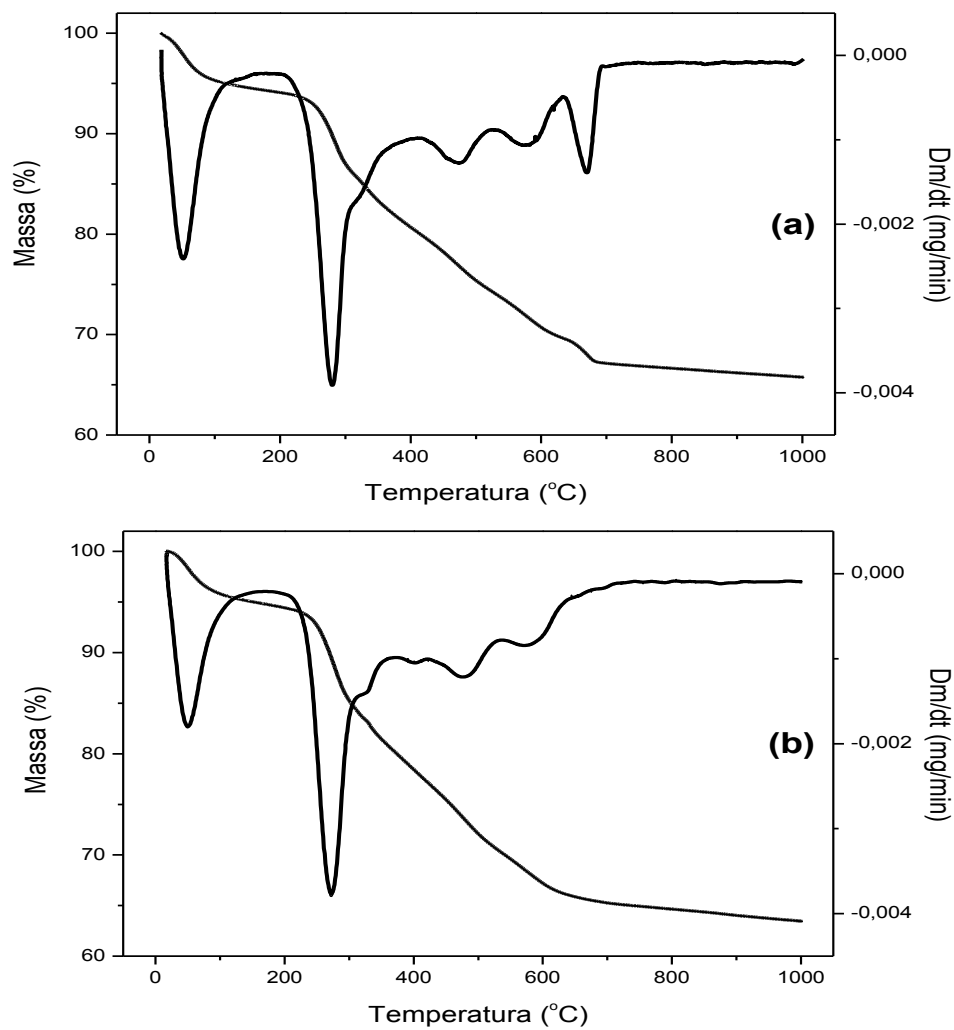


Figura 6.10 - Curvas TG/DTG: (a) da AM01-ORG e (b) da AM02-ORG, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0 \text{ }^\circ\text{C/min}$

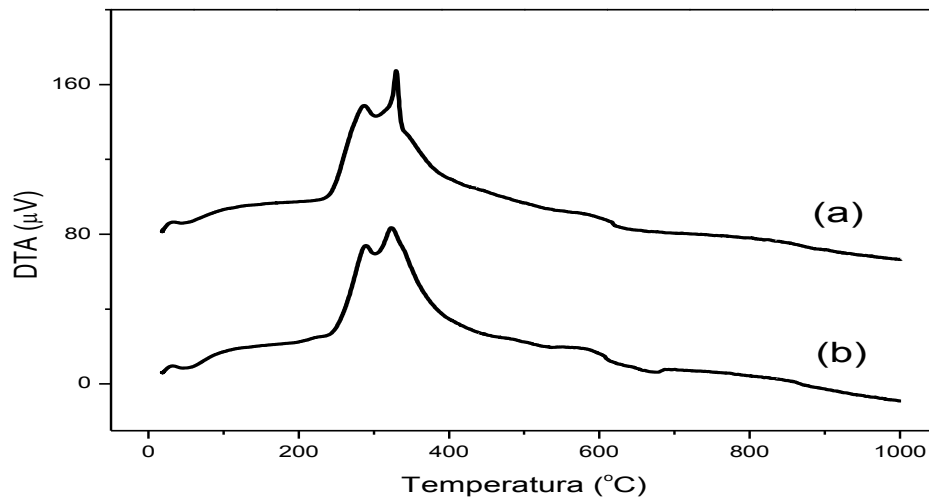


Figura 6.11 - Curvas ATD: (a) da AM01-ORG e (b) da AM02-ORG, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$

As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam as curvas de distribuição granulométricas (histogramas e valores cumulativos) de todas as amostras analisadas. Analisando conjuntamente as amostras a que apresentou menor diâmetro médio foi a AM01 ($4,47 \mu\text{m}$), e a de maior diâmetro médio foi a AM02-ACID ($22,10 \mu\text{m}$). Observa-se que as amostras apresentaram concentração de partículas muito dispersas, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando em uma faixa ampla. Os resultados dos diâmetros das partículas estão apresentados em três porcentagens de volume passante (10%, 50%, 90%) na Tabela 6.2.

Pode-se observar que a amostra AM02 após o tratamento com carbonato de sódio apresentou um menor tamanho de partícula médio, diferentemente da amostra AM01, provavelmente em virtude do seu elevado grau de agregação inicial.

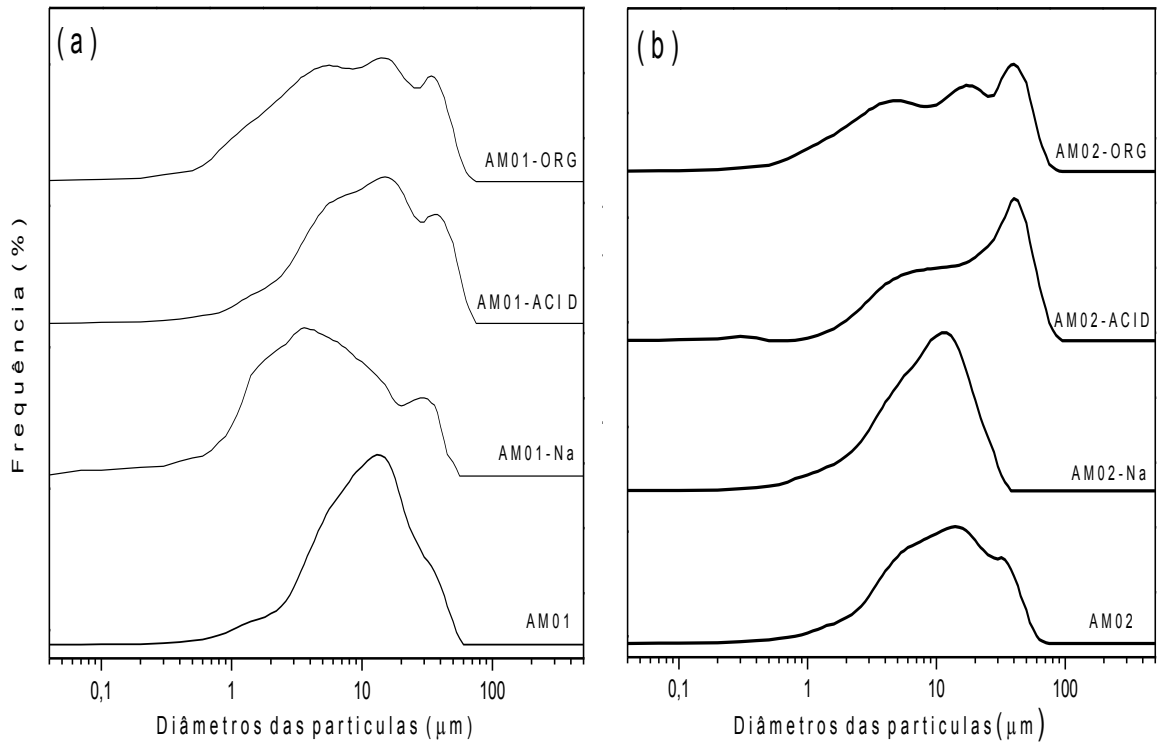


Figura 6.12 – Curvas das distribuições granulométricas (frequências ou histogramas): (a) da AM01 e modificadas, e (b) da AM02 e modificadas.

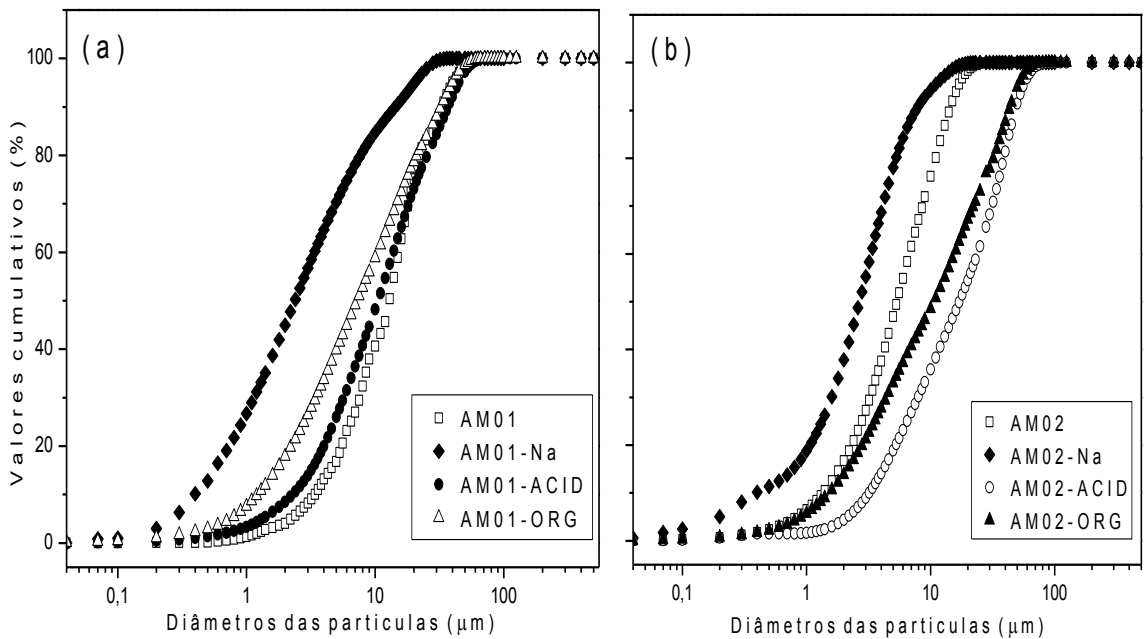


Figura 6.13 – Curvas granulométricas dos valores cumulativos: (a) da AM01 e modificadas, e (b) da AM02 e modificadas.

Tabela 6.2 – Distribuição granulométrica

Amostras	Distribuição do Tamanho de Partícula (μm)			
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Diâmetro Médio
AM01	0,62	3,26	10,39	4,47
AM02	2,55	10,33	32,24	14,05
AM01-Na	0,36	2,38	14,39	4,97
AM02-Na	2,06	7,95	18,45	9,28
AM01-ACID	2,28	10,52	36,97	15,21
AM02-ACID	3,20	17,09	48,31	22,10
AM01-ORG	1,22	7,23	32,39	12,23
AM02-ORG	1,52	10,63	42,79	16,90

Após tratamento ácido observou-se um aumento do tamanho de partícula mensurado, o que pode estar relacionado ao aumento da reatividade dos materiais (aumento de sítios ácidos) e possível aglomeração das partículas. Deve-se destacar que não foi controlado o pH das dispersões utilizadas na determinação do tamanho de partículas.

Um comportamento semelhante aos das argilas tratadas com ácido foi observado nas argilas organofilizadas, que apresentaram maiores tamanhos de partículas mensurados, comparativamente as argilas naturais. O que pode estar também relacionado a aglomeração no sistema. Neste caso associado a interação entre as cadeias orgânicas do sal, que provocaram a união das partículas. Novamente, é interessante destacar que não foi feito controle de pH durante a análise das argilas organofilizadas.

6.2 Ensaio de adsorção

6.2.1 Tempo de contato

A Figura 6.14 apresenta o comportamento de adsorção das argilas naturais em função do tempo de contato para os dois corantes estudados. Observando o sistema contendo as argilas *in natura* verificou-se que as interações AM01+RB e AM02+RB, adsorveram quantidades expressivas do corante rodamina B (54,4 mg/g

e 92,05 mg/g, respectivamente), enquanto que nas interações AM01+AL e AM02+AL pouco adsorveram (2,42 mg/g e 1,57 mg/g, respectivamente). Os tempos de equilíbrio encontrados para os sistemas adsortivos Argila+RB foram de aproximadamente 60 min.

A baixa adsorção do AL, nas amostras AM01 e AM02, é devida possivelmente ao seu comportamento químico ser de natureza aniônica, e as únicas interações são sítios positivos nas arestas dos argilominerais, essa pequena região associada com a quantidade de adsorvente para esse ensaio não foi suficiente para remover eficientemente o AL.

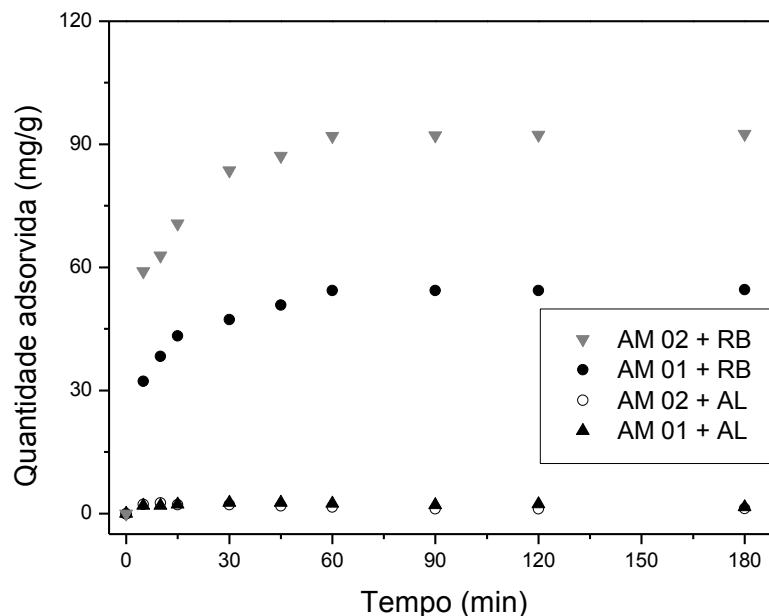


Figura 6.14 – Quantidade adsorvida dos corantes em função do tempo para as amostras AM01 e AM02

Analisando as interações dos corantes com as amostras AM01-Na e AM02-Na (Fig. 6.15) percebe-se que a quantidade adsorvida diminuiu se comparado com as argilas naturais, em 25% para a AM01 e em 40% para a AM02, na remoção de RB. Para o corante AL, as argilas sódicas não o adsorveram, ficou comprovado que as aferições variaram muito acima do erro experimental de 2,26%, indicando que as baixas quantidades adsorvidas podem ser confundidas, como por exemplos, a

adsorção nas paredes dos vidros e as variações dos erros instrumentais das medidas espectrofotométricas realizadas no espectrofotômetro UV/VIS.

A diminuição na adsorção dessas amostras foi causada pelo efeito do cátion trocável (Na^+) na acidez superficial das esmectitas, quanto maior for a habilidade de polarização do cátion, mais numerosos e mais fortes são os sítios ácidos. Como houve troca catiônica, provavelmente substituição dos cátions trocáveis (Mg^{2+} e Ca^{2+} por Na^+) a acidez das esmectitas decaiu, diminuindo seu poder adsorvente (BARAÚNA, 2006).

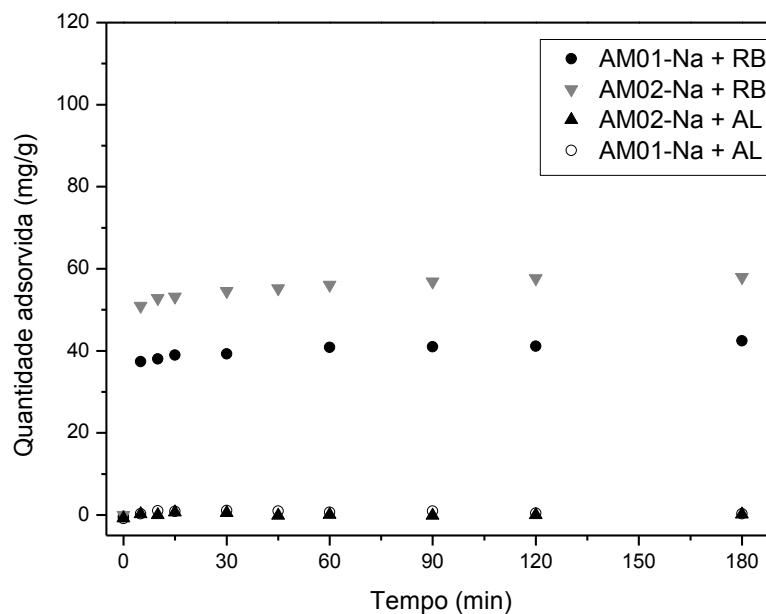


Figura 6.15 – Quantidade adsorvida dos corantes, em função do tempo, para as amostras AM01-Na e AM02-Na

Os melhores resultados para adsorção de RB (Fig. 6.16) foram com as amostras AM01-ACID e AM02-ACID (91,70 mg/g e 102,77 mg/g, respectivamente), também houve melhoramentos na adsorção do alaranjado de metila, se compararmos com as amostras naturais.

O tratamento ácido promove uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions trocáveis por H^+ (GRIM, 1962). O hidrogênio, que em razão do seu diminuto raio, fixa-se intensamente passando a constituir centros ativos de interação entre a partícula adsorvente e as moléculas adsorvidas. Um próton, nessas condições, constitui um centro de forças capaz de

influenciar o sistema eletrônico dos átomos vizinhos, aumentando assim sua capacidade de adsorção (SANTOS, 1989). O tempo de equilíbrio nesse sistema adsorvivo foi o dobro (120 min) do tempo de equilíbrio no sistema com argilas naturais (60 min). Esse maior tempo de equilíbrio ocorreu devido aos tamanhos das partículas das amostras AM01-ACID e AM02-ACID serem maiores que as das argilas naturais e segundo Bulut et. al. (2006), o tempo de equilíbrio pode ser prejudicado quando se utiliza tamanhos de partículas maiores.

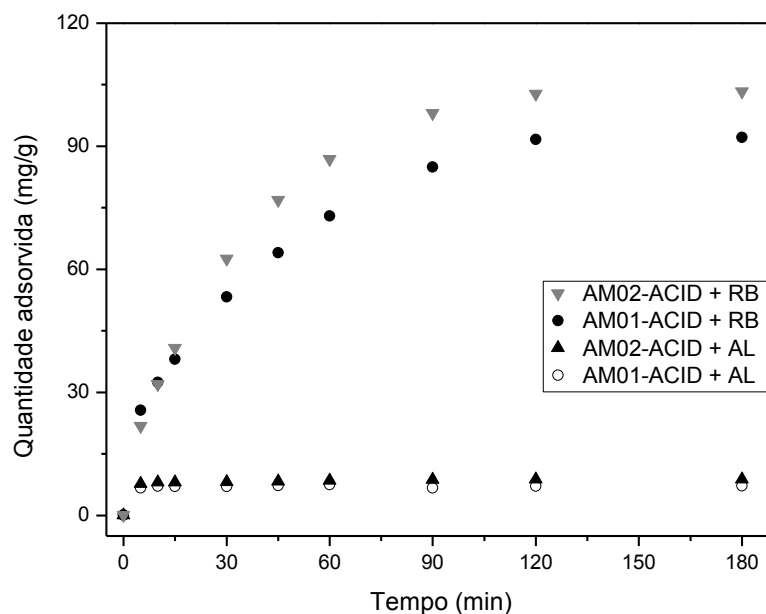


Figura 6.16 – Quantidade adsorvida dos corantes em função do tempo para AM01-ACID e AM02-ACID

A Figura 6.17 apresenta o comportamento de adsorção das amostras AM01-ORG e AM02-ORG. Observa-se que houve diminuição na capacidade de adsorção da RB, se comparado com as argilas naturais, porém em relação a remoção do AL verifica-se ótimos resultados. No caso do AL, observa-se que a capacidade de adsorção aumentaram de 2,42 mg/g para 23,22 mg/g na amostra AM01-ORG; e de 1,57 mg/g para 25,41mg/g na AM02-ORG. Essa maior capacidade de adsorção do corante AL pode estar relacionada à afinidade do íon alquilamônio intercalado nas intercamadas das argilas (BERTAGNOLLI, 2009). Porém, para a adsorção de RB ocorre diminuição se comparado com as argilas naturais, provavelmente devido à dificuldade de troca catiônica entre o sal e a RB, pois a força iônica que liga o sal na argila é bem maior do que a possível troca catiônica com o corante.

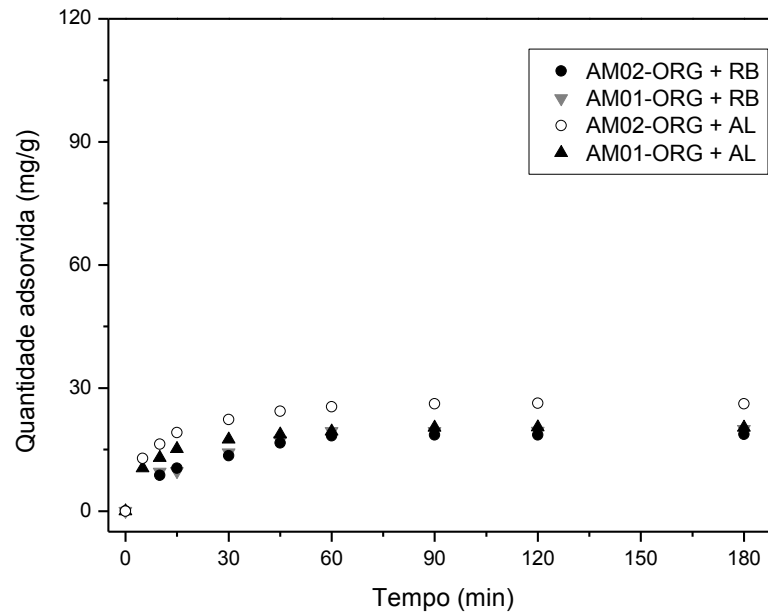


Figura 6.17 – Quantidade adsorvida dos corantes em função do tempo para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG

Na Tabela 6.3 tem os valores experimentais encontrados após o tempo de equilíbrio para cada sistema de adsorção, com a porcentagem da remoção adquirida, utilizando as equações II e XIV.

No geral, a taxa de remoção dos corantes são relativamente rápidas nas fases iniciais, porém diminuem gradualmente com o tempo até o equilíbrio. As primeiras grandes quantidades adsorvidas, em tempos curtos, provavelmente é devido à disponibilidade abundante de locais ativos na superfície da argila, com o decorrer do tempo, a ocupação gradual destes locais, torna a sorção mais lenta (ERRAIS, 2011).

Tabela 6.3 – Resultados das interações no tempo de equilíbrio

Amostras	Quantidade adsorvida (mg/g)	Quantidade removida da solução (%)	Tempo de equilíbrio (min)
AM01 + RB	54,34	52,54	60
AM02 + RB	92,05	80,39	60
AM01 + AL	2,42	2,11	60
AM02 + AL	1,57	1,37	60
AM01-Na + RB	40,87	36,30	60
AM02-Na + RB	56,06	50,87	60
AM01-Na + AL	0,00	0,00	--
AM02-Na + AL	0,00	0,00	--
AM01-ACID + RB	91,70	83,13	120
AM02-ACID + RB	102,77	93,17	120
AM01-ACID + AL	7,14	9,07	120
AM02-ACID + AL	8,80	11,17	120
AM01-ORG + RB	19,50	17,61	60
AM02-ORG + RB	18,35	16,57	60
AM01-ORG + AL	19,46	23,22	60
AM02-ORG + AL	25,41	30,32	60

Dessa forma, os experimentos posteriores foram conduzidos utilizando o tempo de equilíbrio encontrado em cada interação estudada.

6.2.2 Concentração inicial do adsorbato

Os efeitos da variação da concentração inicial dos corantes sobre a capacidade de adsorção estão apresentados nas Figuras 6.18 a 6.21. A quantidade adsorvida do corante AL, nas interações com as argila naturais e as sódicas, não variaram com a mudança da concentração do adsorbato, com isso podemos confirmar que o AL possui baixa afinidade química com esses adsorventes. No entanto, os comportamentos das amostras (AM01, AM02, AM01-Na e AM02-Na) em adsorver a RB alteraram, aumentando a capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial do adsorbato. Isto ocorre, pois, há mais cátions de RB para

cada sítio ativo na superfície da argila fazendo com que cada vez mais sítios possam ser saturados pelo corante. Esta situação resulta em um aumento na quantidade adsorvida por unidade de massa (BHATTACHARYYA, 2014).

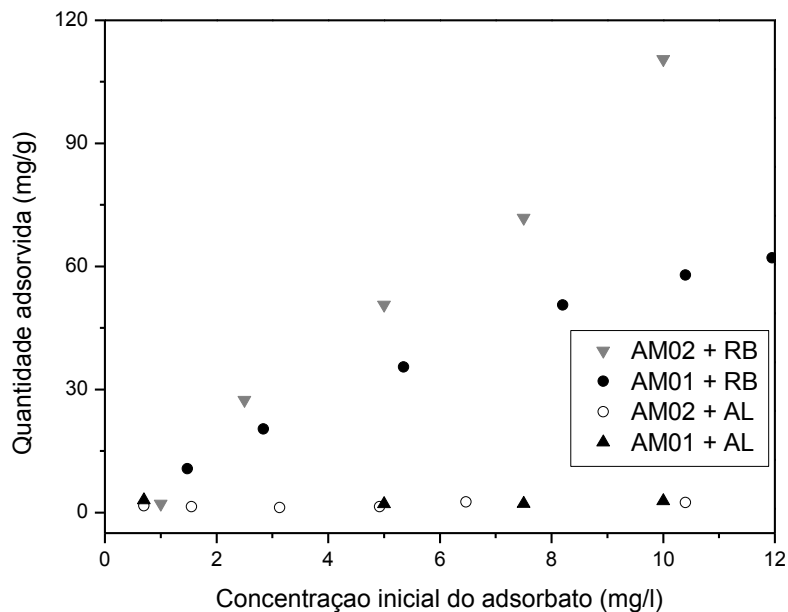


Figura 6.18 – Quantidade adsorvida dos corantes em função da concentração inicial dos corantes para as amostras AM01 e AM02

As amostras tratadas com sódio (Fig. 6.19) apresentam valores de capacidade de adsorção inferior às das argilas naturais. Esse comportamento pode ser justificado com base na presença do sódio que diminuiu provavelmente a acidez superficial, como explicado nos dados anteriores.

A Figura 6.20 apresenta o comportamento das amostras AM01-ACID e AM02-ACID em adsorver os corantes, variando a concentração inicial. Pode-se observar que os adsorventes tratados com ácido, na adsorção da RB, há aumentos significativos se compararmos com as amostras *in natura*, principalmente se analisarmos a AM01-ACID com a AM01, que aumentou seu desempenho na remoção de RB em cerca de 30%. Esse melhoramento pode estar relacionado a redução do ferro nas camadas tetraédricas dos argilominerais esmectíticos, devido ao ataque ácido (GEMEAY, 2002). Ainda se compararmos o desempenho da AM01-ACID com a AM02-ACID, verificamos que a AM02-ACID alterou pouco mais de 10%,

com relação a AM02, e a quantidade de ferro perdida foi menor que no tratamento realizado na AM01.

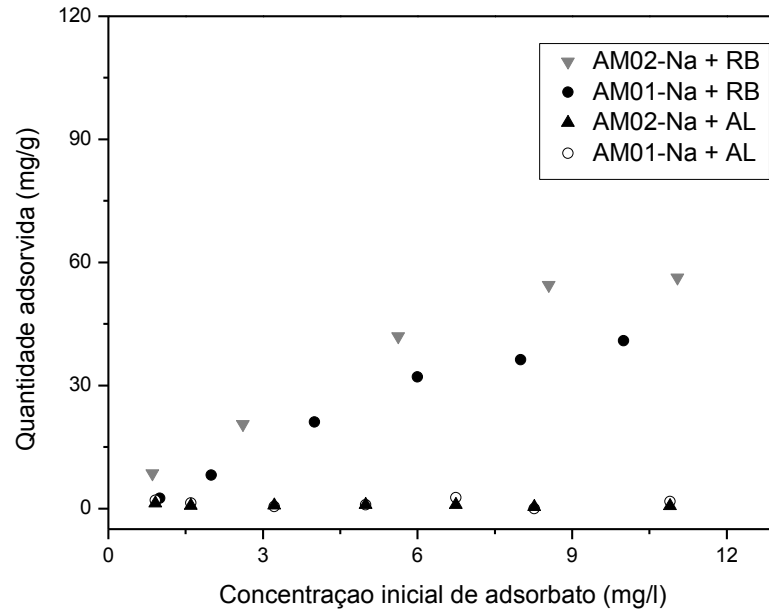


Figura 6.19 – Quantidade adsorvida dos corantes em função da concentração inicial dos corantes para as amostras AM01-Na e AM02-Na

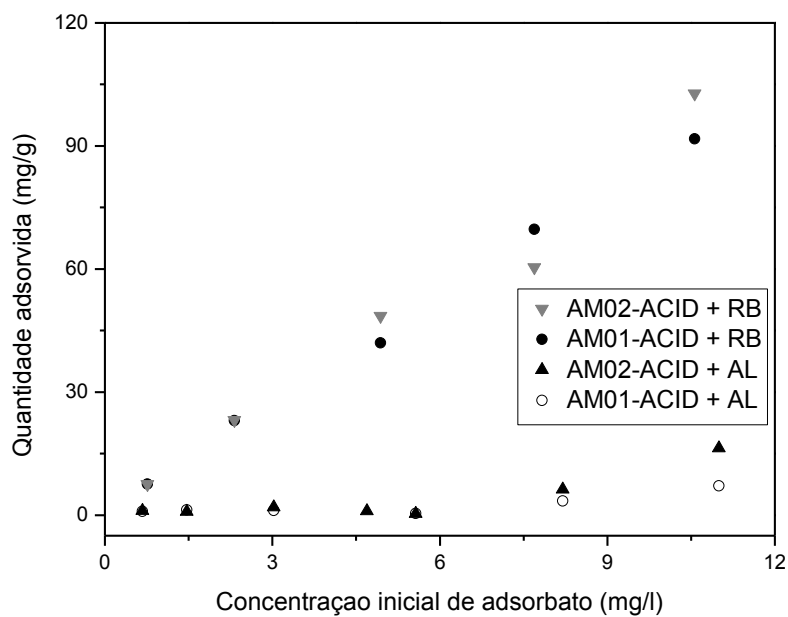


Figura 6.20 – Quantidade adsorvida dos corantes, em função da concentração inicial dos corantes, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID

Analisando as argilas tratadas com sal quaternário de amônio (Fig. 6.21), verifica-se aumento na capacidade de adsorver a RB e o AL, com o aumento da concentração inicial dos corantes, porém as quantidades adsorvidas no caso da RB são bem menores se comparadas com as argilas naturais e modificadas (com NaCO_3 e HCl), isto ocorre devido a baixa afinidade do PRAEPAGEN em adsorver compostos orgânicos catiônicos, já para a adsorção do AL houve aumentos expressivos.

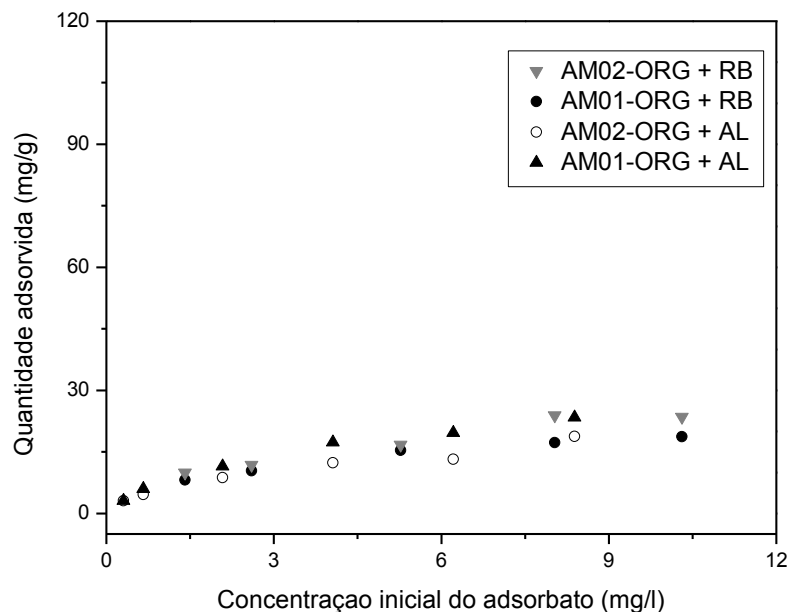


Figura 6.21 – Quantidade adsorvida dos corantes em função da concentração inicial dos corantes para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG

A adsorção de RB, não mostraram patamares, o comportamento adsorptivo continuou com coeficiente angular elevados (>0). Toor e Jin (2012) sugeriram que esse comportamento nos prediz que não há formação de monocamada na superfície dos adsorventes, ou seja, camadas de adsorbatos são formadas umas sobre as outras. O aumento constante na adsorção com a concentração inicial de corante indica, Segundo González-Pradas (1997) que essas amostras têm potencial para a remoção da RB.

Na maioria dos sistemas de adsorção - exceto nas amostras *in natura* e sódicas quando interagidas com o AL, não houve alteração na capacidade de adsorção – pode ser observado que quando aumentava a concentração inicial do

adsorbato, a quantidade adsorvida também aumentava. Um aumento na concentração inicial de corante leva a um aumento na capacidade de adsorção. Isto indica que a concentração inicial de corante desempenha um papel importante na capacidade de adsorção do corante. Pois esse comportamento indica que moléculas de corante podem migrar das superfícies externas para a região interlamelar (GURSES, 2006).

6.2.3 Efeito da quantidade de adsorvente

As Figuras 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25 trazem as interações das amostras naturais e modificadas com os corantes, variando as quantidades de argilas em solução de 200 ml com concentração de adsorbato fixa. Para a remoção do corante RB, tem-se que quando se adicionava mais adsorventes aumentava-se a quantidade removida. Obteve-se quantidades removidas expressivas, em algumas interações a remoção chegou a 100%. A quantidade de adsorvente necessária para remover 100% de RB nas interações com as argilas naturais foram de 0,15 g (0,75 g/l) para a AM02 e 0,2 g (1,0 g/l) para a AM01. Já o AL a quantidade removida com o aumento de adsorvente foi muito baixa, com massa de adsorvente em 0,4g (2,0 g/l) a remoção do AL, para a AM01 e AM02, foi de 13,73 e 13,12%, respectivamente.

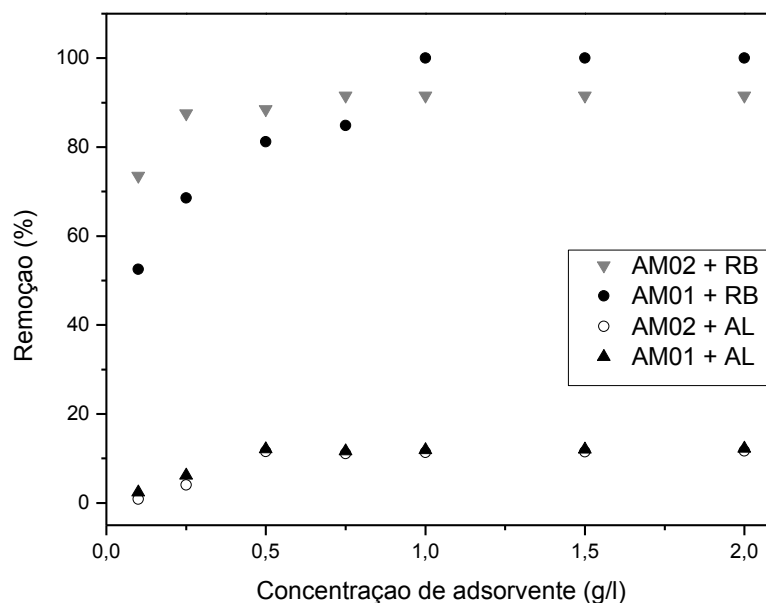


Figura 6.22 – Quantidade removida de corantes em função da quantidade de adsorventes para as amostras AM01 e AM02

As amostras AM01-Na e AM02-Na, adsorveu a RB e não o AL. A quantidade máxima removida de RB (87,74%) foi conseguida com 0,04 g da amostra AM01-Na em 200 ml de solução de RB com concentração inicial de 8,0 mg/l. Já, o comportamento adsorptivo para o AL, não pôde ser verificado, pois a quantidade adsorvida não superou o erro experimental de 2,26%.

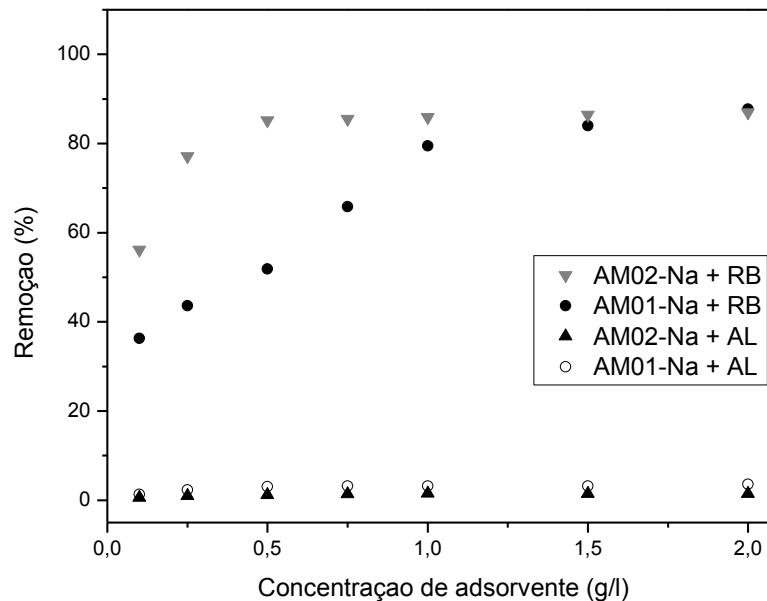


Figura 6.23 – Quantidade removida de corantes em função da quantidade de adsorvente para as amostras AM01-Na e AM02-Na

As eficiências de remoção que mais chamou a atenção foram as envolvendo as argilas ácidas (Figura 6.24) com o corante RB, na concentração de 0,25 g/l de adsorvente a AM02-ACID removeu 100% do corante. A disponibilidade de uma quantidade maior de sítios de adsorção, com a adição de mais adsorvente, foi possível alcançar os 100% de remoção do RB.

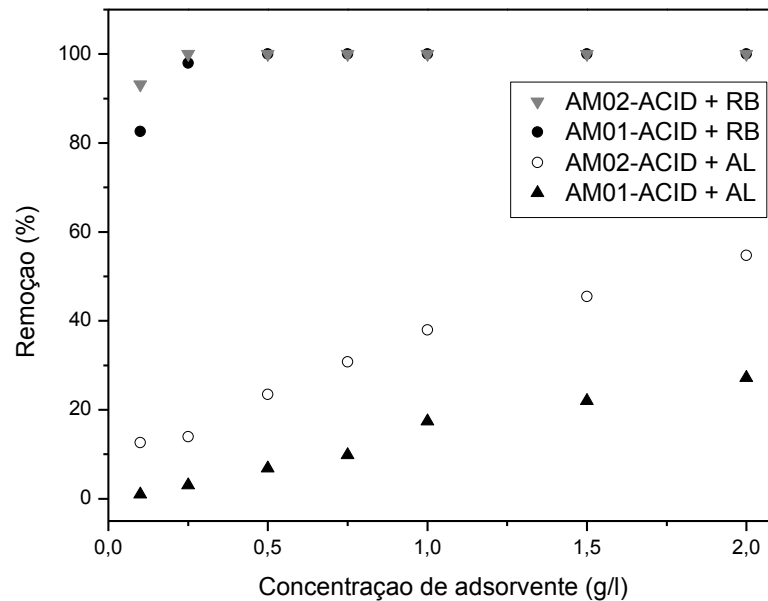


Figura 6.24 – Quantidade removida de corantes, em função da quantidade de adsorvente, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID

O comportamento adsorptivo das amostras AM01-ORG e AM02-ORG na adsorção do AL apresentaram 100% de remoção, em concentração de 1,0 g/l (0,20 g) para a AM01-ORG e em 0,75 g/l (0,15 g) para a AM02-ORG. Já para o RB, as remoções atingiram a quantidade máxima de 89,43% para a AM01-ORG e de 92,43% para a AM02-ORG, usando 0,4 g (2,0 g/l) dos adsorventes.

Comparando com as argilas naturais, os comportamentos dessas argilas foram bem melhor para o AL, onde melhoraram em mais de 7 (sete) vezes a capacidade em removê-los, o sal intercalado aumentou os sítios ativos de atração do corante aniônico, apresentando boa afinidade com o mesmo. Para a RB houve diminuição na quantidade adsorvida, provavelmente devido à baixa afinidade em interagir, e a dificuldade em se fazer a troca catiônica entre o sal intercalado e a RB (WANG, 2004).

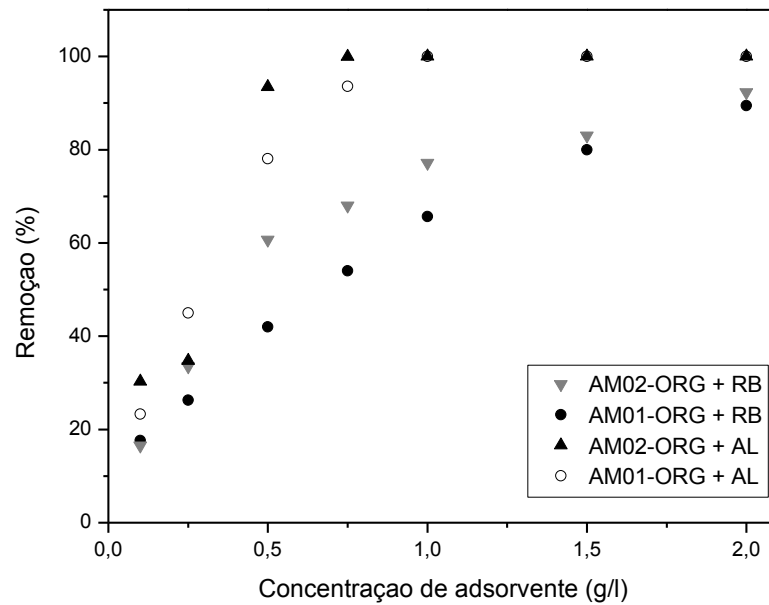


Figura 6.25 – Quantidade removida de corantes, em função da quantidade de adsorvente, para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG

Os resultados na Tabela 6.4 mostram os valores das quantidades máximas removidas e da quantidade adsorvida por grama de adsorvente que são obtidas pelas equações II e XIV.

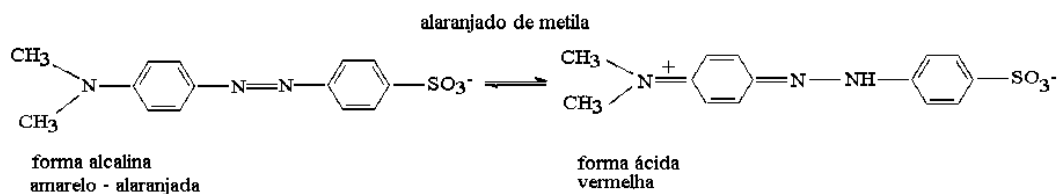
Tabela 6.4 – Valores das quantidades máximas de remoção, com suas respectivas quantidade de adsorvente e capacidade de adsorção

Amostras	Concentração do Adsorvente (g/l)	Quantidade removida (%)	Quantidade adsorvida (mg/g)
AM01 + RB	1,0	100,00	9,79
AM02 + RB	0,75	100,00	14,81
AM01 + AL	2,0	13,73	0,55
AM02 + AL	2,0	13,12	0,35
AM01-Na + RB	2,0	87,74	4,94
AM02-Na + RB	2,0	79,03	3,73
AM01-ACID + RB	0,25	100,00	22,22
AM02-ACID + RB	0,50	100,00	44,44
AM01-ACID + AL	2,00	27,17	1,15
AM02-ACID + AL	2,00	54,74	2,32
AM01-ORG + RB	2,00	89,43	5,11
AM02-ORG + RB	2,00	92,32	4,19
AM01-ORG + AL	1,00	100,00	8,38
AM02-ORG + AL	0,75	100,00	11,18

6.2.4 Efeito da variação do pH

O valor do pH da solução é um parâmetro importante no processo de adsorção, pois influencia o comportamento de adsorção dos adsorbatos, nas interações íons-íons, que são realizados por meio de troca iônica e também influenciando nas estruturas dos corantes (HOU, 2011). Observou-se que em todas as amostras, a RB e o AL, em valores de pH fortemente ácido, tem elevada atração eletrostática entre a superfície dos adsorventes (Fig. 6.26 a 6.29). A RB existe três sítios diferentes que podem se ionizar: o átomo de oxigênio do grupo (COO⁻) e os dois átomos de nitrogênio (-N=) dos grupos aminos. Por conseguinte, em adição o produto de sua dissociação são três espécies protonadas, que podem ser formadas em soluções aquosas. As suas concentrações relativas dependem do pH da solução. Na faixa de pH 4-13 as principais espécies são geralmente estáveis (RB).

Ela tem as estruturas moleculares dipolares em que um átomo do grupo amino está carregada positivamente, enquanto que os átomos de oxigênio do grupo carboxílico estão carregadas negativamente. Quando o pH está entre 1-3, a estrutura fica carregada positivamente (RBH^+), pois ocorre a protonação do grupo carboxílico, e em $\text{pH} < 1$, um átomo de nitrogênio do grupo amino é protonado (RBH_2^{+2}) (GRAUER, 1987). Já o AL é cromóforo e sofre mudança na estrutura molecular, modificando sua coloração, com o pH do meio, sua zona de transição à 20°C compreende uma faixa de pH (3,1-4,4). A sua estrutura molecular é alterada de acordo com o mecanismo abaixo:



Essa variação estrutural também causou mudança no seu espectro visível alterando seu ponto máximo de absorvância de 464 para 500 nm. Os pontos de adsorção para esse pH ácido foram comparados com o valor da absorvância da solução ácida sem o adsorvente e após a interação com o adsorvente.

O AL na sua forma ácida interage muito mais com as argilas, aumentando sua remoção pelos mesmos. Porém na medida em que o pH do sistema aumenta, o número de cargas negativas nos sítios adsortivos superficiais aumentam e o número de sítios de adsorção localizados nas arestas, carregados positivamente, diminuem (LEODOPOULOS, 2012). A superfície do argilomineral carregada negativamente não favorece a adsorção do alaranjado de metila na sua forma alcalina, devido à repulsão eletrostática e a disputa com os sítios nas arestas, que ocorre devido ao excesso dos íons hidroxílicos (OZCAN, 2004a).

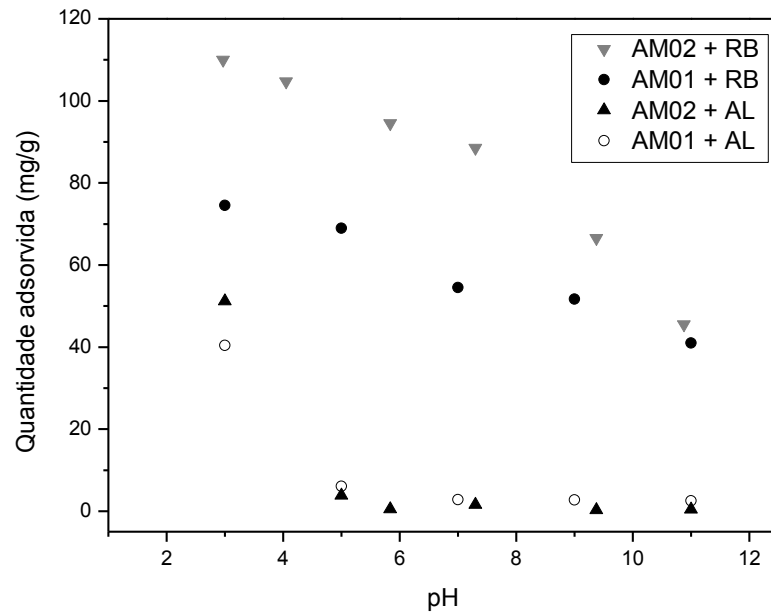


Figura 6.26 – Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01 e AM02

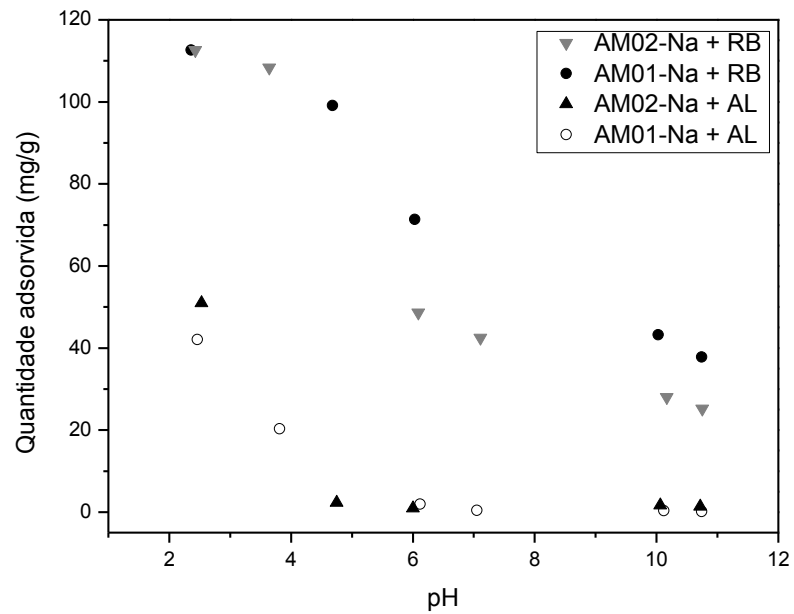


Figura 6.27 – Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01-Na e AM02-Na

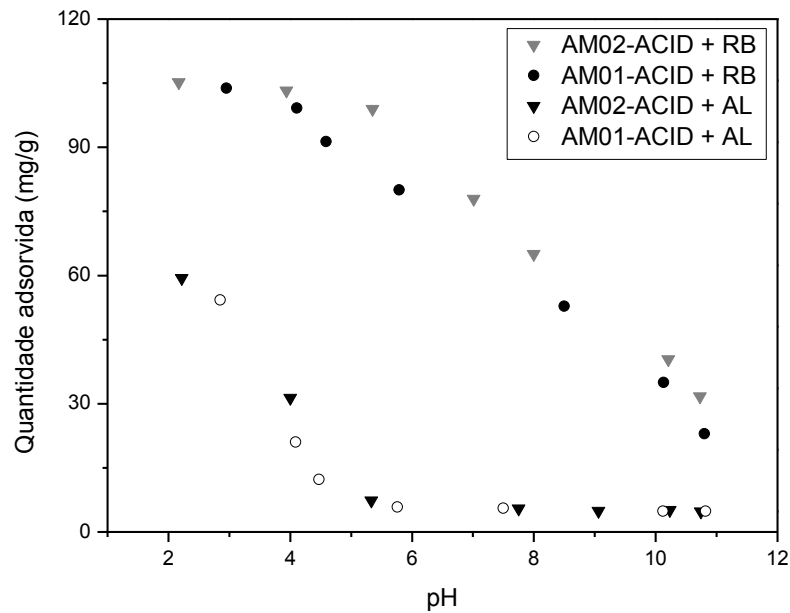


Figura 6.28 – Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01-ACID e AM02-ACID

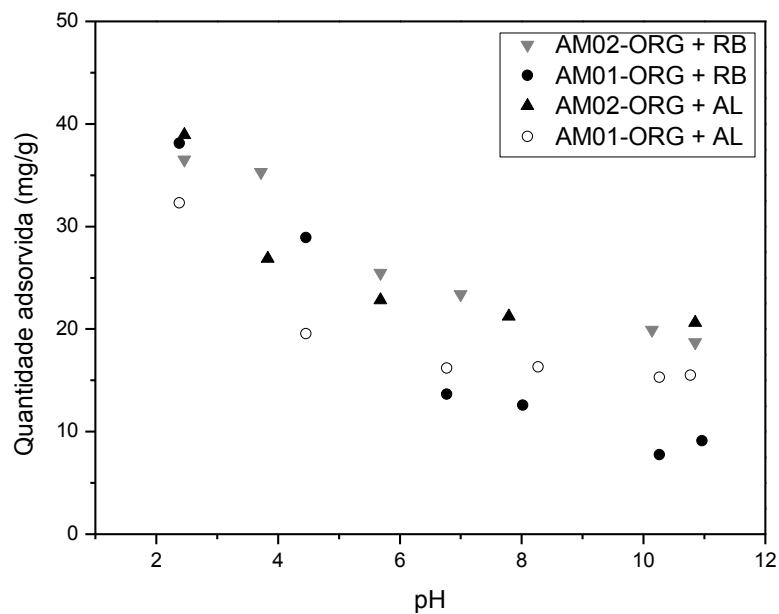


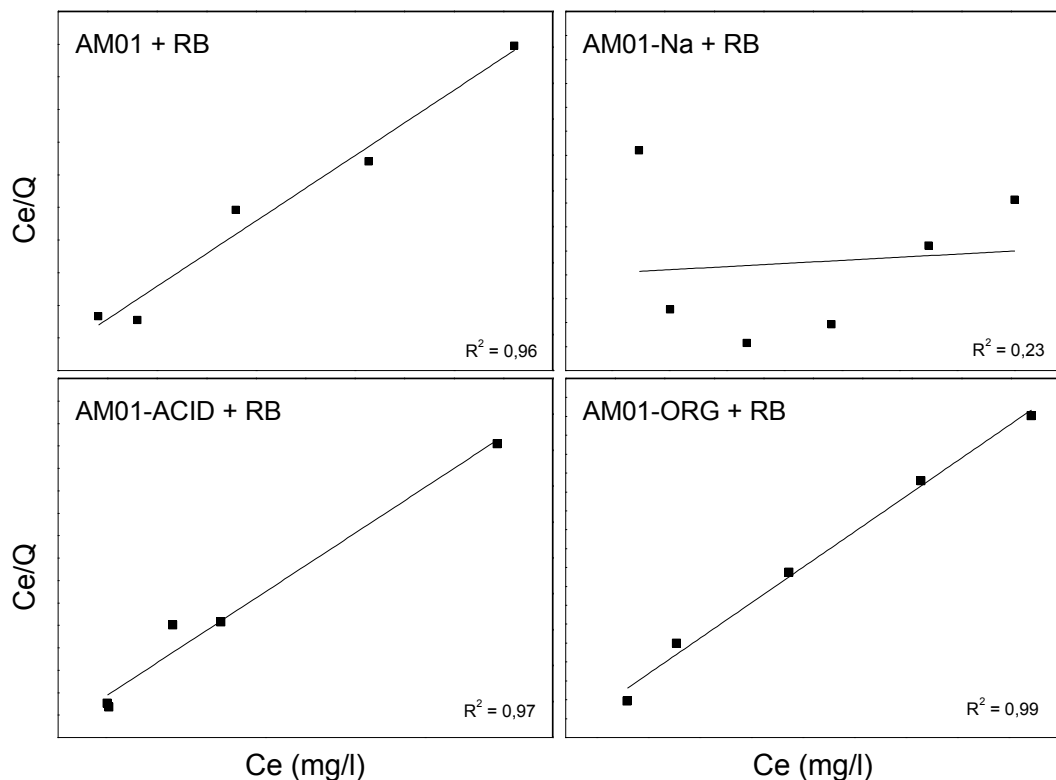
Figura 6.29 – Quantidade adsorvida dos corantes, em função do pH da solução, para as amostras AM01-ORG e AM02-ORG

O estudo do pH evidencia que os maiores percentuais de remoção foram nos pH's entre 2 e 3, indicando que o mecanismo de adsorção dos corantes pelos

adsorventes ocorre por troca iônica e é regida por atrações eletrostáticas e de Van Der Waals (KLIKA, 2004). Os piores resultados foram em pH's básicos, pois o aumento dos hidróxidos na solução fez com que aumentassem a repulsão dos adsorventes com os corantes. Entretanto, o adsorvente tratado com o PRAEPAGEN aumentou a eficiência de remoção do corante AL quando comparado aos demais, em pH's básicos (acima de pH 8,0), apesar da presença de hidróxidos em alta concentração os sais conseguiram se hidrolisar ao adsorvente, este fenômeno é reportado por Wang et. al. (2004), sendo explicado pela existência de "caldas" formadas pelos sais intercalados com extremidades externas contendo íons de carga positiva que atraem os corantes aniônicos (AL), fazendo com que quantidades do mesmo sejam adsorvidas.

6.2.5 Isotermas de adsorção

Para plotar as isotermas (Figuras 6.30 a 6.37) foram utilizadas dois modelos - Langmuir, Freundlich - usando as equações I e V, respectivamente.



Figuras 6.30 – Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre a AM01, *in natura* e modificadas, com a RB.

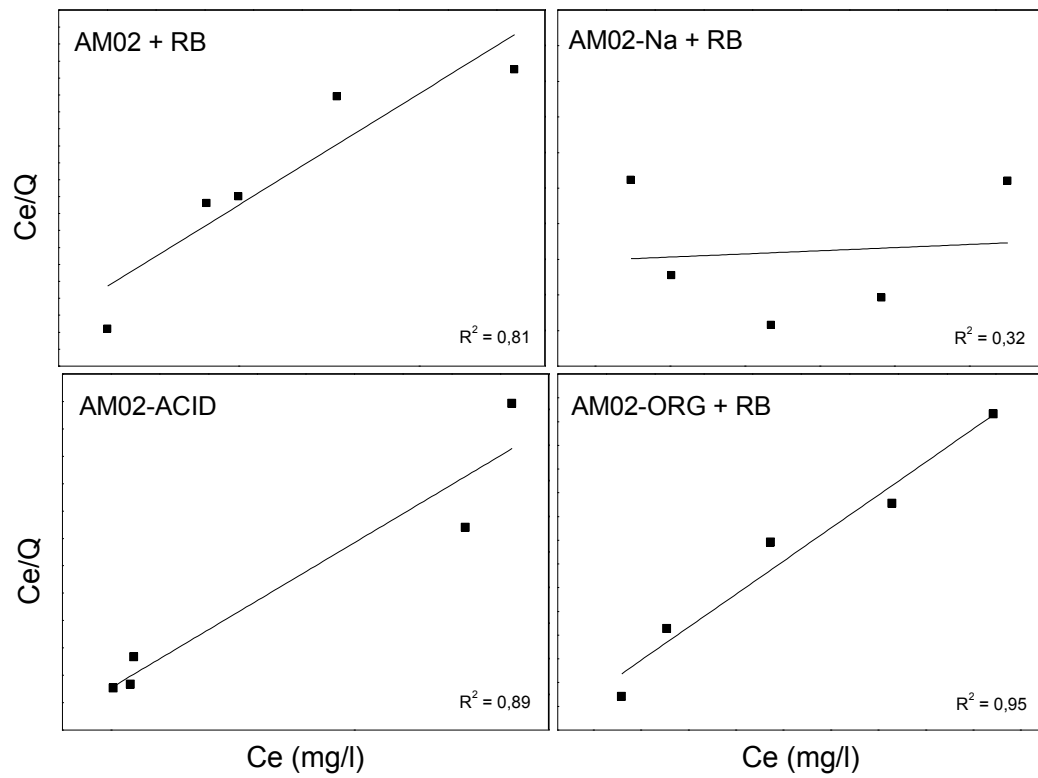
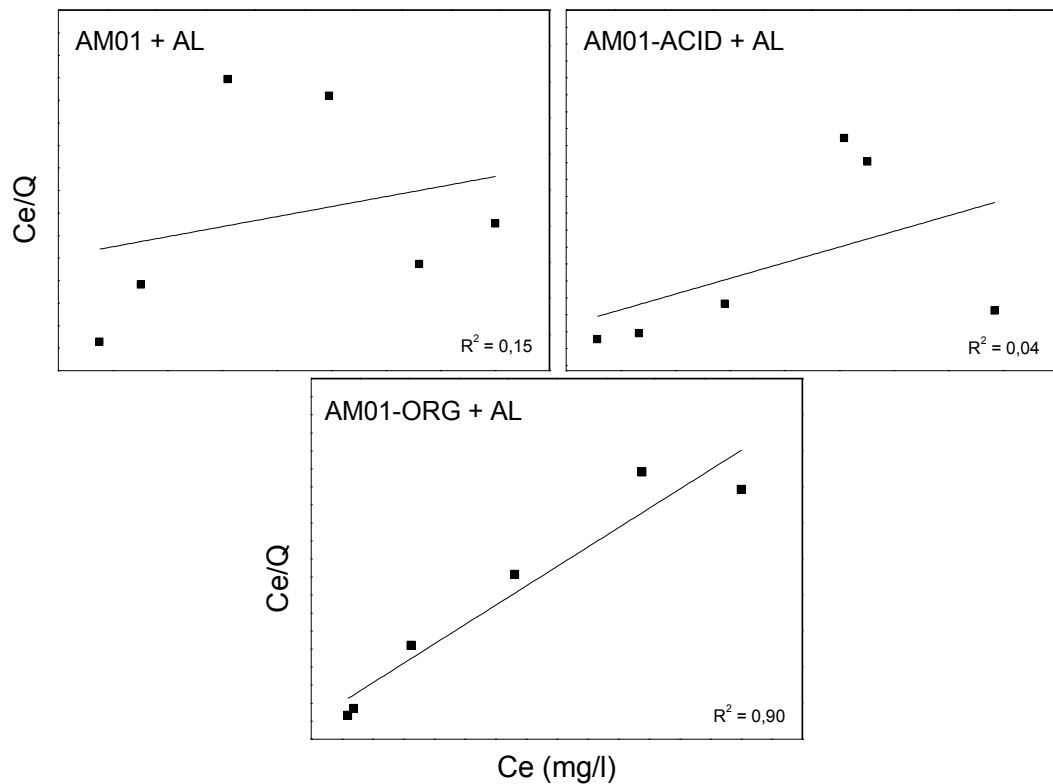
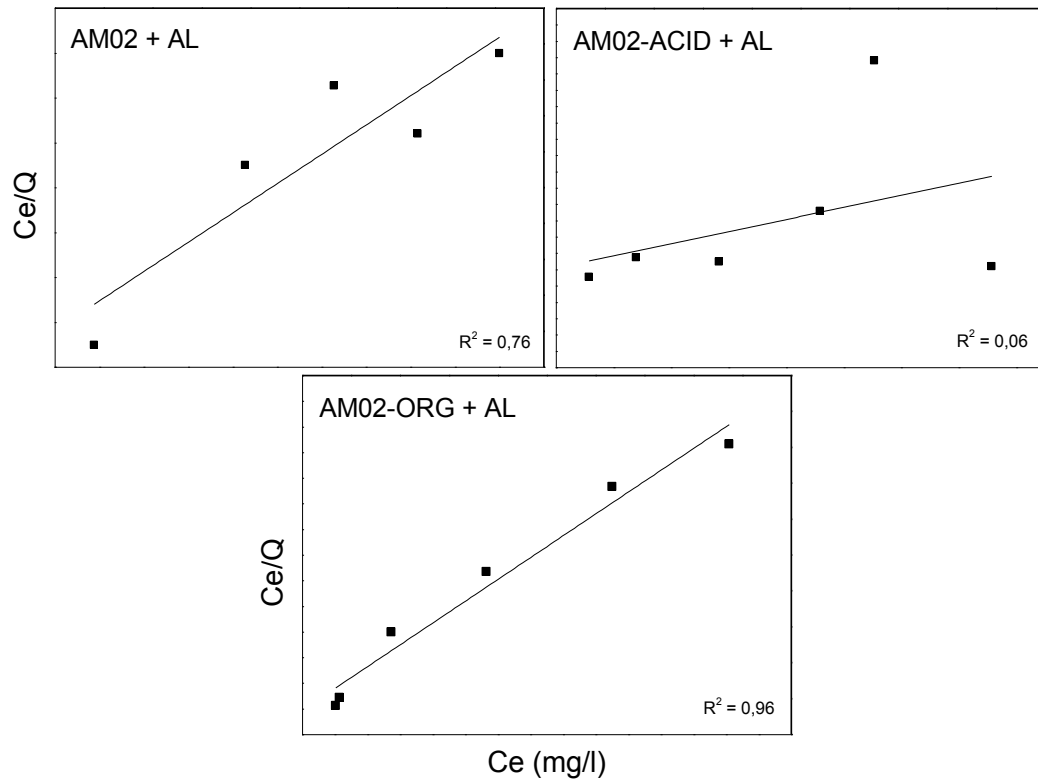


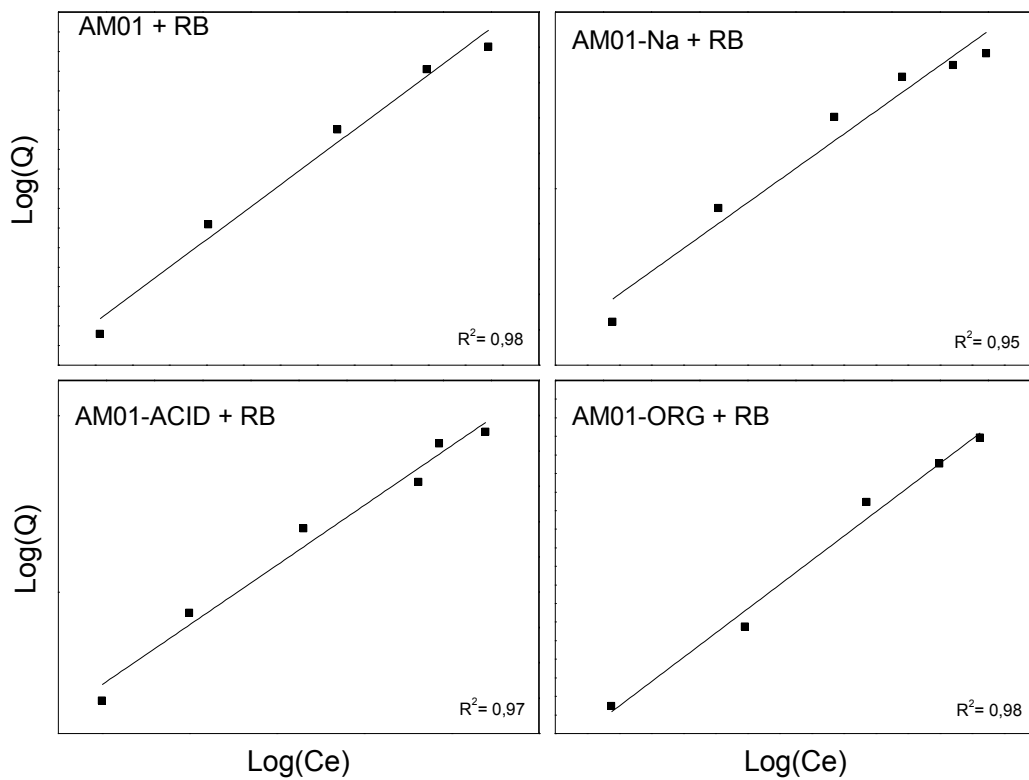
Figura 6.31 – Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre a AM02, *in natura* e modificadas, com a RB.



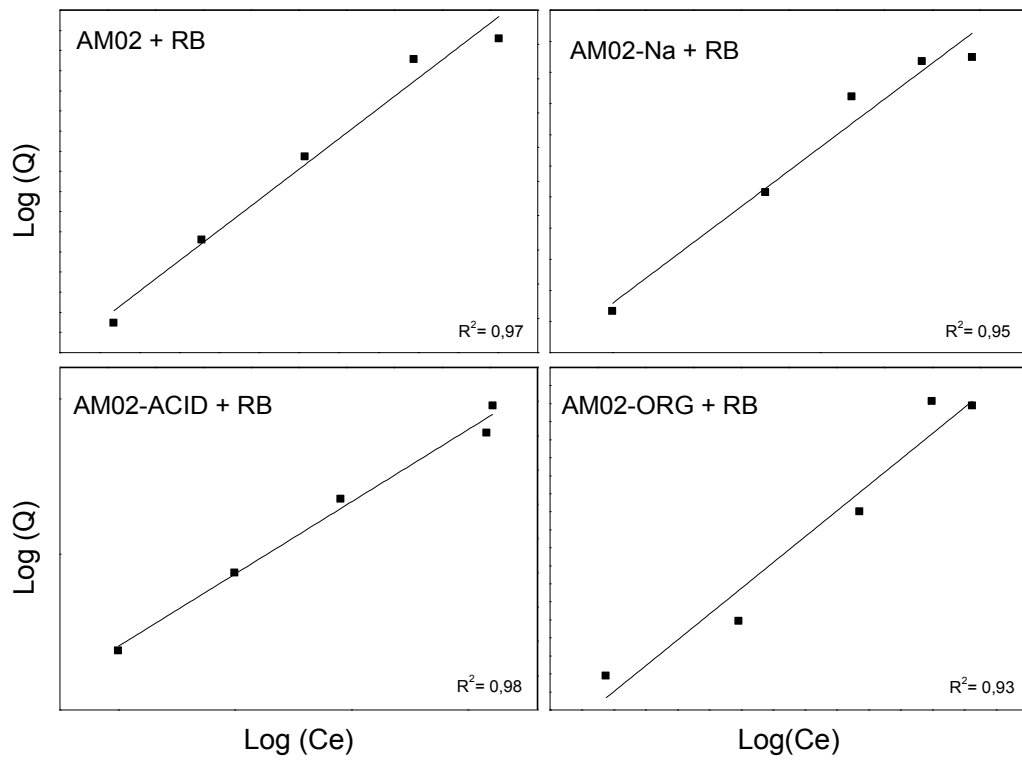
Figuras 6.32 – Isotermas de adsorção de Langmuir das interações entre a AM01, *in natura* e modificadas, com a AL.



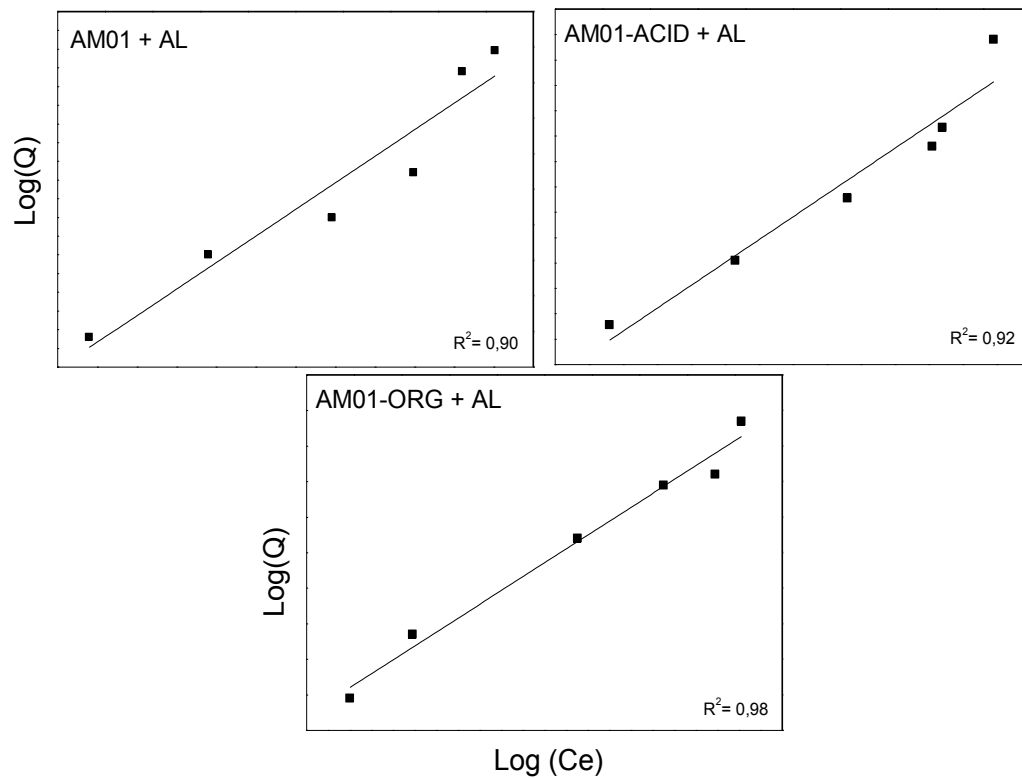
Figuras 6.33 – Isothermas de adsorção de Langmuir das interações entre a AM02, *in natura* e modificadas, com a AL.



Figuras 6.34 – Isothermas de adsorção de Freundlich das interações entre AM01, *in natura* e modificadas, com a RB



Figuras 6.35 – Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre a AM02, *in natura* e modificadas, com a RB



Figuras 6.36 – Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre a AM01, *in natura* e modificadas, com a AL.

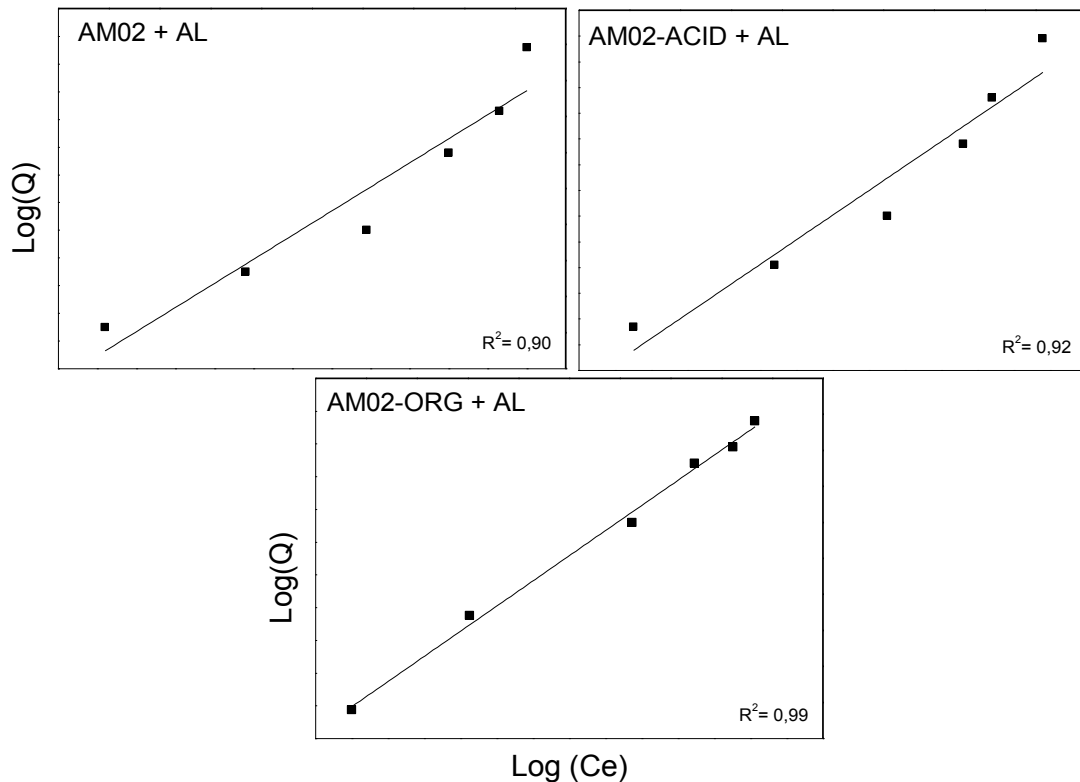


Figura 6.37 – Isotermas de adsorção de Freundlich das interações entre a AM02, *in natura* e modificadas, com a AL.

A Tabela 6.5 apresenta os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich nos sistemas estudados.

No geral, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais dos ensaios de adsorção foi o modelo de Freundlich. Porém as amostras organofilizadas nas interações com RB tiveram os mesmos coeficientes de correlações nos dois modelos (Langmuir e Freundlich), isso informa que a adsorção pode acontecer segundo os dois modelos de isotermas na adsorção, simultaneamente, o adsorbato é adsorvido em monocamada (nas cadeias longas do sal quaternário de amônio) e em superfícies heterogêneas (em multicamadas, uns sobre os outros).

Tabela 6.5 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich

INTERAÇÕES	Langmuir			Freundlich		
	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²	1/n	K (mg ^{1-1/n} .kg ⁻¹ .L ^{1/n})	R ²
AM01 + RB	31,44	3,15	0,96	0,70	21,86	0,98
AM02 + RB	151,51	6,59.10 ⁻³	0,81	0,38	0,02	0,97
AM01 + AL	2,25	0,09	0,15	0,56	5,12	0,90
AM02 + AL	1,40	1,17	0,76	0,87	0,53	0,90
AM01-Na + RB	769,23	9,23.10 ⁻³	0,23	0,99	0,83	0,96
AM02-Na + RB	759,23	9,22.10 ⁻³	0,32	0,50	28,83	0,97
AM01-ACID + RB	86,20	5,52	0,89	0,34	67,94	0,98
AM02-ACID + RB	74,63	0,08	0,92	0,47	73,37	0,93
AM01-ACID + AL	1,08	0,67	0,04	0,45	1,14	0,92
AM02-ACID + AL	1,35	0,66	0,06	0,96	0,65	0,92
AM01-ORG + RB	21,27	1,32	0,99	0,33	9,50	0,98
AM02-ORG + RB	28,73	0,55	0,95	0,36	11,14	0,93
AM01-ORG + AL	23,53	0,47	0,90	0,39	8,14	0,98
AM02-ORG + AL	18,59	0,95	0,96	0,31	12,96	0,99

6.2.6 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado a partir dos gráficos (Fig. 6.38 a 6.45) plotados seguindo as duas equações – pseudo-primeira ordem (Eq.IX) e pseudo-segunda ordem (Eq.XIII).

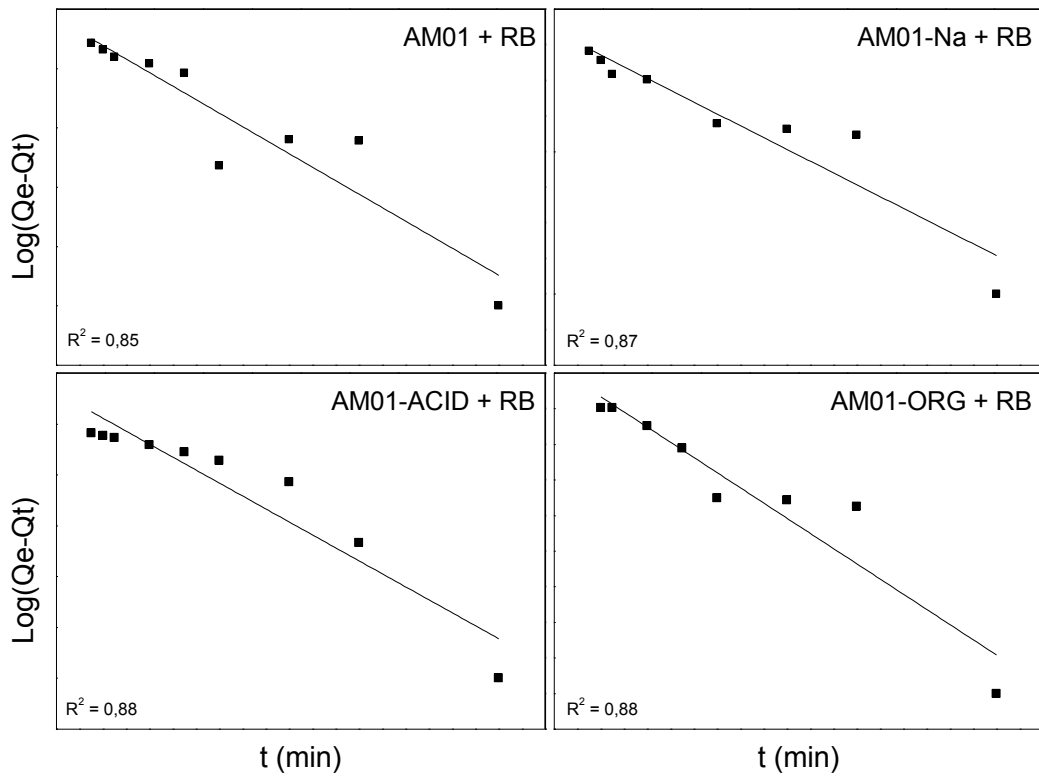


Figura 6.38 – Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM01, *in natura* e modificadas, com RB.

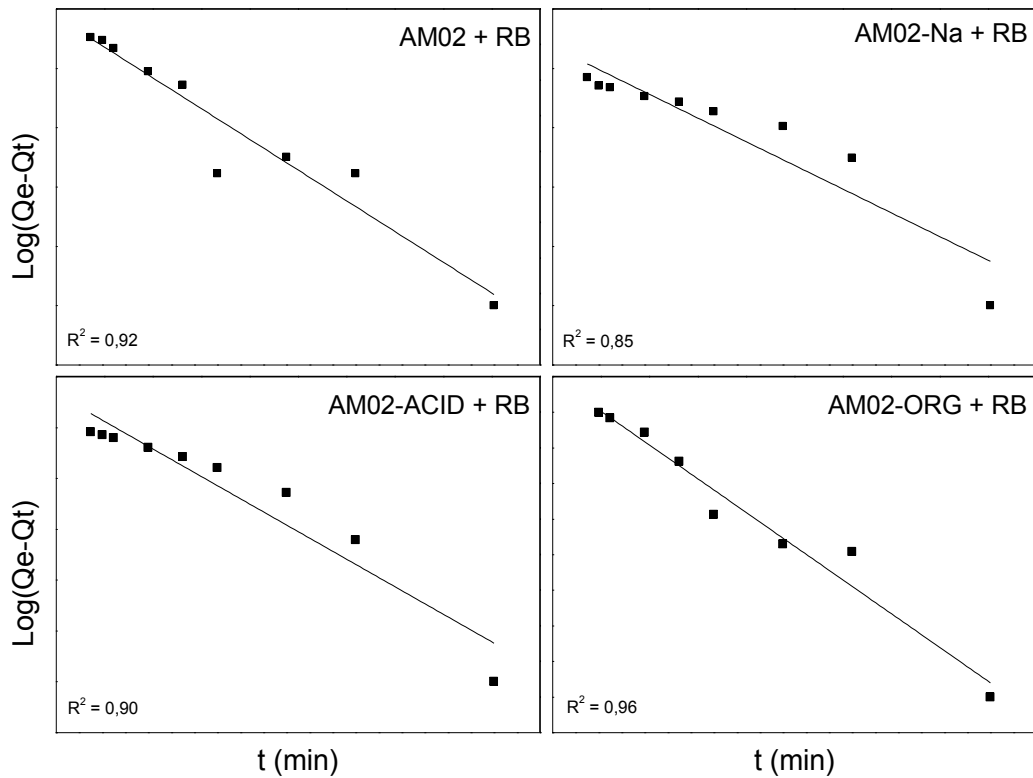


Figura 6.39 – Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM02, *in natura* e modificadas, com RB.

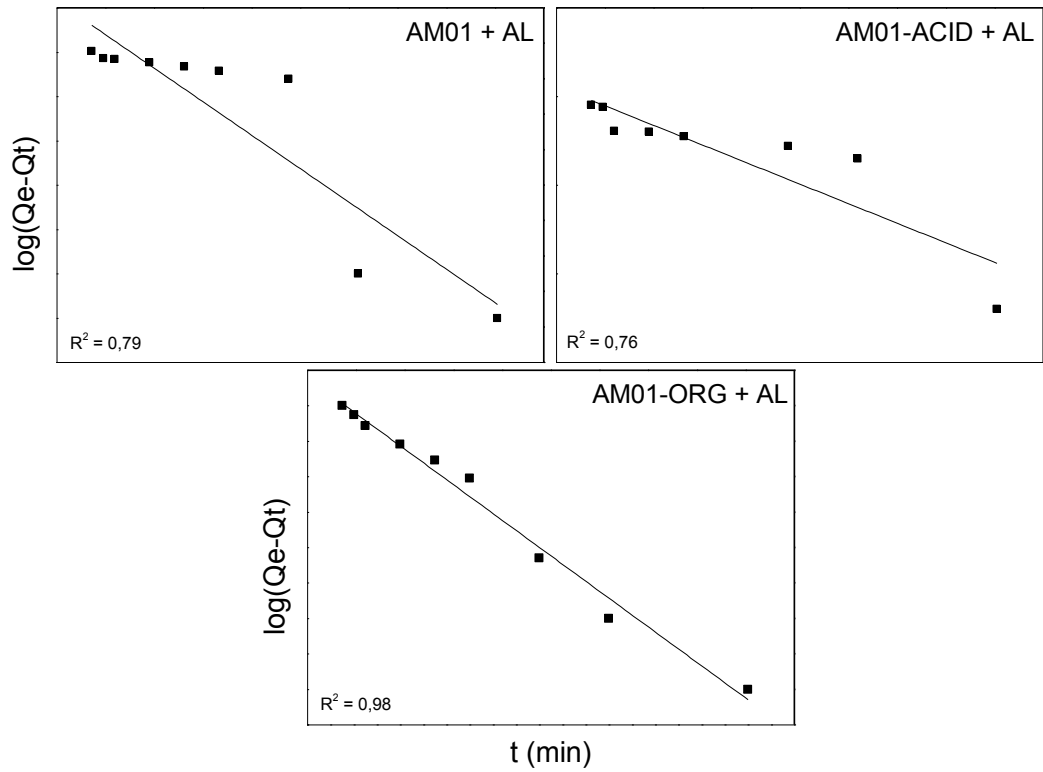


Figura 6.40 – Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM01, *in natura* e modificadas, com AL.

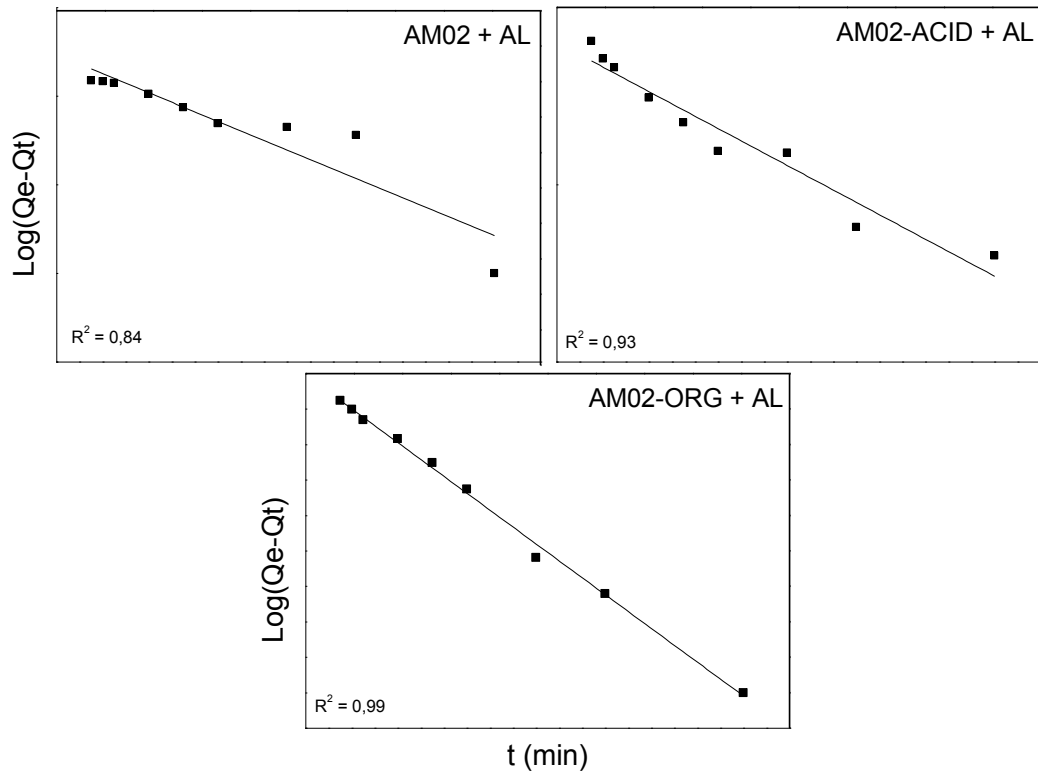


Figura 6.41 – Pseudo-primeira ordem para as interações das amostras AM02, *in natura* e modificadas, com AL.

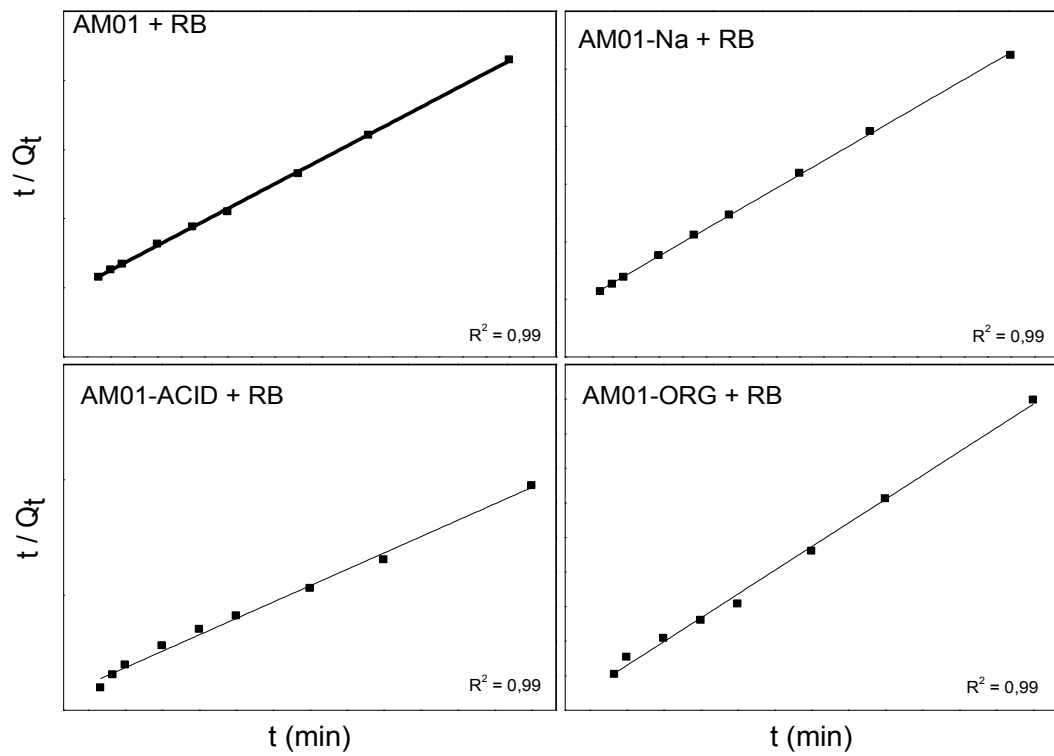


Figura 6.42 – Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM01, *in natura* e modificadas, com RB.

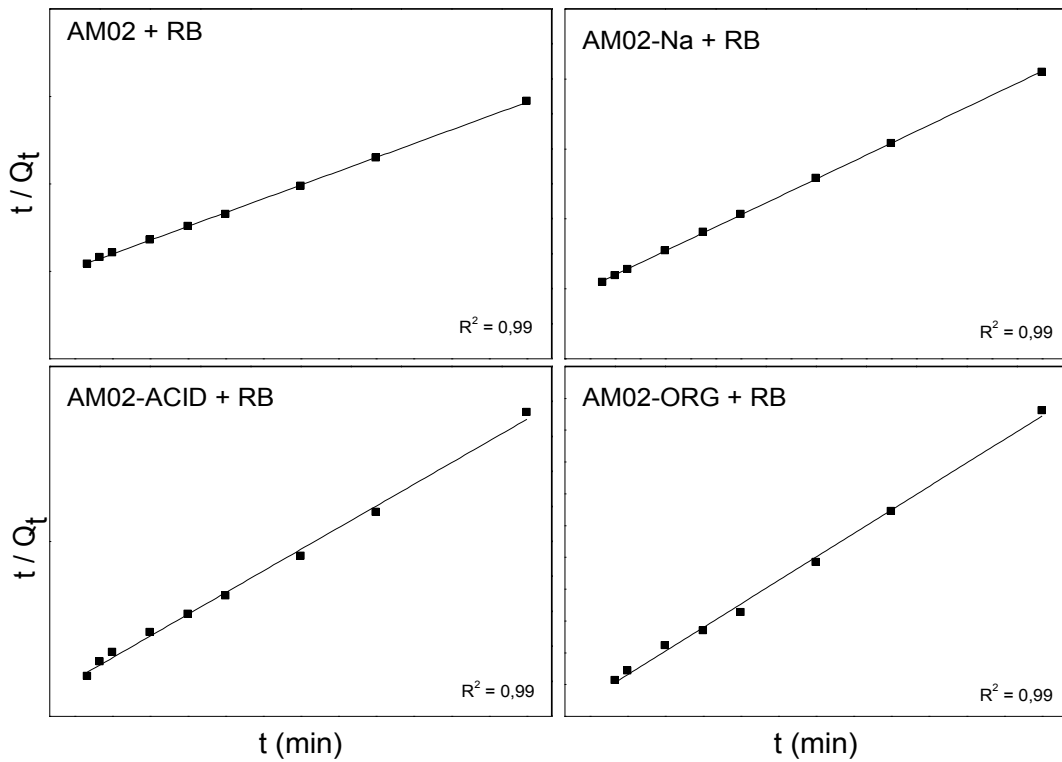


Figura 6.43 – Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM02, *in natura* e modificadas, com RB.

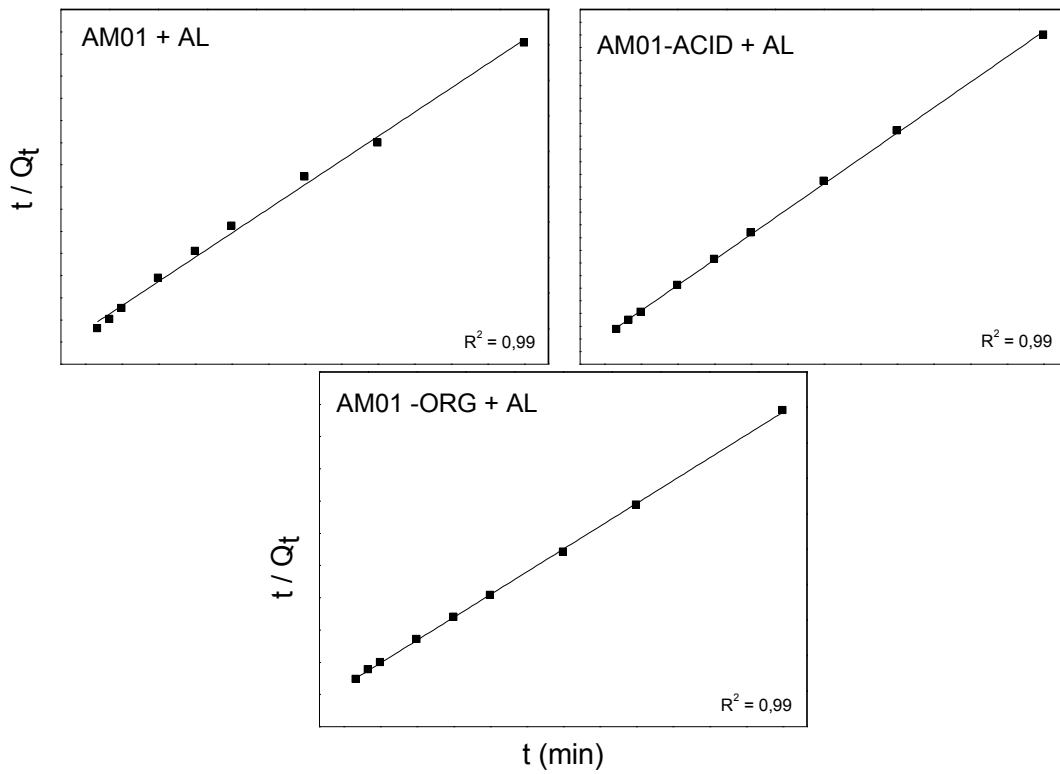


Figura 6.44 – Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM01, *in natura* e modificadas, com AL.

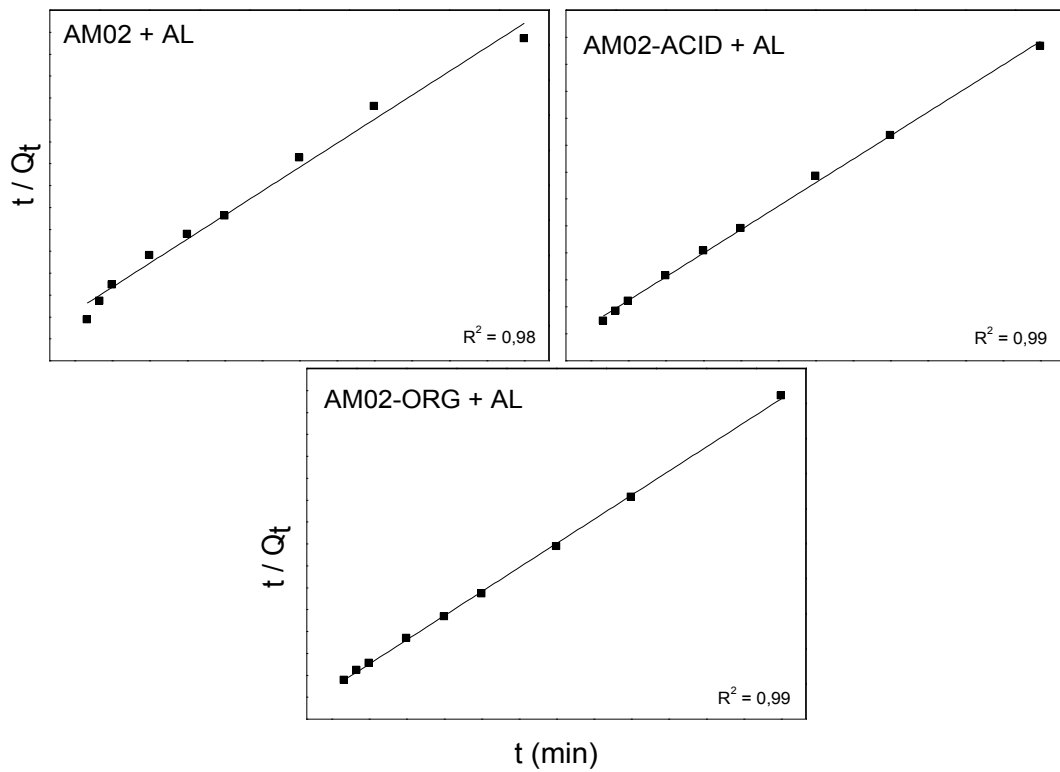


Figura 6.45 – Pseudo-segunda ordem para as interações das amostras AM02, *in natura* e modificadas, com AL.

A partir dos gráficos das equações pseudo-primeira ordem e a pseudo-segunda ordem plotados para as argilas esmectitas, *in natura* e modificadas, foram calculados parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes, mostrados na Tabela 6.6.

No estudo cinético todos os dados experimentais apresentaram melhor linearidade na equação pseudo-segunda ordem (equação XIII), para as equações pseudo-primeira ordem os resultados não apresentaram congruência, dando coeficientes de correlações (R^2) menores que os coeficientes da equação pseudo-segunda ordem. Os gráficos demonstram a ótima linearidade da equação pseudo-segunda ordem nos estudos cinéticos.

Tabela 6.6 – Parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes

INTERAÇÃO	$Q_{exp.} (mg.g^{-1})$	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$Q_{calc.} (mg.g^{-1})$	$K (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2	$Q_{calc.} (mg.g^{-1})$	$K (10^{-3}.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
AM01 + RB	54,34	120,99	52,00	0,85	56,17	4,3	0,99
AM01 + AL	2,42	0,09	82,90	0,79	2,74	50,0	0,99
AM02 + RB	92,05	131,59	56,80	0,92	95,24	2,7	0,99
AM02 + AL	1,57	$3,67.10^{-5}$	24,70	0,84	2,73	21,0	0,98
AM01-Na + RB	40,87	0,06	19,09	0,87	42,37	12,7	0,99
AM02-Na + RB	56,06	4,92	43,80	0,85	58,47	10,0	0,99
AM01-ACID + RB	91,70	$5,59.10^3$	58,75	0,88	105,26	0,4	0,99
AM01-ACID + AL	7,14	$4,26.10^{-20}$	24,22	0,76	7,48	0,08	0,99
AM02-ACID + RB	102,77	$6,47.10^3$	59,44	0,90	120,5	0,3	0,99
AM02-ACID + AL	8,80	0,04	15,98	0,93	8,98	9,2	0,99
AM01-ORG + RB	19,50	25,60	49,14	0,88	21,83	3,5	0,99
AM01-ORG + AL	19,46	4,09	55,00	0,98	21,23	8,2	0,99
AM02-ORG + RB	18,35	10,32	51,97	0,96	20,28	4,2	0,99
AM02-ORG + AL	25,41	8,79	54,88	0,99	27,24	6,5	0,99

O modelo de pseudo-segunda ordem explica os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons nos sistemas adsorbato e adsorvente, como forças covalentes e troca iônica (HO, 2006). Esse modelo é

bastante usado em processos de adsorção que utilizam como adsorventes argilas esmectíticas em vários poluentes orgânicos (BULUT; OZCAN, SENGIL, 2008).

7. CONCLUSÕES

Após os estudos dos processos de adsorção dos corantes alaranjado de metila e rodamina B por argilas esmectíticas, do município de Boa Vista, Paraíba, pode-se chegar as seguinte conclusões:

- As caracterizações das argilas naturais comprovaram que essas são argilas esmectíticas.
- Verifica-se que o tratamento ácido não destruiu a estrutura do argilomineral presente nas amostras e que a organofilização das amostras foi bem sucedida.
- A argila que apresentou o melhor desempenho de adsorção foi a amostra AM02-ORG, organofilizadas com o sal quaternário de amônia (PRAEPAGEN WB), usando 150 mg (0,75 g/l) de adsorvente em 200ml de solução com concentração inicial de adsorbato de 8,0 mg/l e tempo de equilíbrio de 60 min, o adsorvente removeu 100% do AL. A remoção completa da RB foi alcançada usando a argila AM02-ACID tratada com ácido clorídrico e massa de 50 mg (0,25 g/l) em 200 ml de solução com concentração inicial de 11,0 mg/l, no tempo de equilíbrio de 120 min.
- No estudo do equilíbrio da adsorção, a isoterma de Freundlich produziu melhor ajuste para os dados de adsorção, significando que os corantes AL e RB não formam uma monocamada no adsorvente e, em vez disso, sua adsorção ocorre em multicamadas e de forma heterogênea. As interações entre as argilas organofilizadas com RB obtiveram coeficientes de correlação (R^2) iguais, ao modelo de Langmuir, indicando que também pode ter ocorrido formação de monocamadas.
- No estudo cinético a equação pseudo-segunda ordem foi a que melhor descreveu o processo de adsorção para as argilas *in natura* e modificadas, exibindo melhor correlação para os dados experimentais, indicando que o comportamento adsorptivo ocorre durante toda a faixa de tempo e envolvem adsorção química e troca iônica entre adsorbato e adsorvente.
- Todos os estudos apontaram que os mecanismos de adsorção de compostos orgânicos por argilas são relacionados com sua química de superfície e as propriedades estruturais dos solutos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2005.

ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 46-53, 2009.

ARBELOA, F. L.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L. Spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on sepiolite aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 187, p. 105-112, 1997.

ARBELOA, F. L.; MARTINEZ, J. M. H.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L. The hydrophobic effect on the adsorption of rhodamines in aqueous suspension of smectites. The rhodamine 3B Laponite B system. **Langmuir**, v. 14, nº 16, p. 4566-4573, 1998.

ARVANITOYANNIS, I.; ELEFThERIADIS, I.; TSATSARONI, E. Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites. **Chemosphere**, v.18, nº 9-10, p. 1707-1711, 1989.

BARAÚNA, O. S. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2006.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas,** Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I. **Cerâmica**, v.56, p. 376-380, 2010.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya, F.; Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, v. 1, p. 1-19. 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, v.5, n°7, 2009.

BHATTACHARYYA, K. G.; SENGUPTA, S.; SARMA, G. K. Interactions of the dye, rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 7–17, 2014.

BILGIC, C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 33-38, 2005.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: Bergaya, F.; Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, v. 1, p. 16-84. 2006.

BULUT, E.; OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.115, n°3, p. 334-246, 2006.

CHEN, D.; CHEN, J.; LUAN, X.; JI, H.; XIA, Z. Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1150-1158, 2011.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas: uma Revisão. **Química Nova**, v. 30, p.1282-1294, 2007.

DABROWSKI, A. Adsorption - From Theory to Practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; MORVAN, G.; HUBER, F. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, p. 74-81, 2011.

ERRAIS, E.; DUPLAYA, J.; ELHABIRI, M.; KHODJAC, M.; OCAMPOD, R.; BALTENWECK-GUYOTE, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption Mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.403, p. 69– 78, (2012).

FAUST, G. T. Staining of Clays Minerals as a Rapid Means of Identification in Natural and Beneficiated Products. **United States Bureau of Mines Report of Investigations**, p. 3522, 1940.

FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; PORTO, L. M. Performance of an Argentinian Acid-Activated Bentonite in the Bleaching of Soybean Oil. **Brazilian Journal Chemical Engineering**, v. 20, nº 2, 2003.

FRENKEL, M. Surface Acidity of Montmorillonites. **Clay and Clay Minerals**, v. 22, p. 435-441, 1974.

FREUNDLICH, H. Concerning adsorption in solutions. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre**, v.57, p. 385-470, 1906.

GEMEAY, A. H. Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 235-241, 2002.

GEISEKING, J. E.; JENNY, H. Behavior of polyvalent cations in base exchange. **Soil Science**, v.42, p. 273-280, 1936.

GOK, O. A.; OZCAN, S.; OZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dyes of reactive blue 19 aqueous solutions onto modified bentonite. **Applied Surface Science**, v.256, n.17, p.5439-5443, 2010.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; GALLEGO-CAMPO, A.; URENA-AMATE, D.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. Removal of atrazine from aqueous solution on natural and activated bentonite. **Journal Environmental Quality**, v.26, p. 1288–1291, 1997.

GRAUER, Z.; MALTER, A. B.; YARIV, S.; AVNIR, D. Sorption of rhodamine B by montmorillonite and laponite. **Colloids and Surfaces**, v. 25, p. 41-65, 1987.

GRIM, R.E. **Applied Clay Mineralogy**. New York, McGraw-Hill, p. 442 , 1962.

GURSES, A.; DOGAR, Ç.; YALÇIN, M.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, p. 217-228, 2006.

HAO, Y.; YAN, L.; YU, H.; YANG, K.; YU, S.; SHAN, S.; DU, B. Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite. **Journal of Molecular Liquids**, v.199, p. 202-207, 2014.

HELSEN, J. A. Clay minerals as solid acids and their catalytic properties: A demonstration test with montmorillonite. **Journal of Chemical Education**, v. 59, nº 12, p. 1063, 1982.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p. 681–689, 2006.

HOU, M.; MA, C.; ZHANG, W.; TANG, X.; FAN, Y.; WAN, H. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, p. 1118–1123, 2011.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, p. 338, 1993.

JOVIC-JOVIVIC, N.; MILUTINOVIC-NIKOLIC, A.; BANKOVIC, P.; MOJOVIC, Z.; ZUNIC, M. GRZETIC, I.; JOVANOVIC, D. Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of acid orange 10 and lead ions. **Applied Clay Science**, v.47, n.3/4, p. 452-456, 2010.

KLIKA Z.; WEISSMANNOVÁ H.; CAPKOVÁ, P.; POSPISIL M. The rhodamine B intercalation of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, p. 243–250, 2004.

LAHAV, N. Interaction between montmorillonite and benzidine in aqueous solutions III: The color reaction in the air dry state. **Israel Journal Chemical**, n° 10, p. 925-934, 1972.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. **Journal of the American Chemical Society**, v.38, p. 2221-2295, 1916.

LEODOPOULOS, C.; DOULIA, D.; GIMOUHOPOULOS, K.; TRIANTIS, T.M. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. **Applied Clay Science**, v. 70 , p. 84-90, 2012.

LUO, Z.; GAO, M.; YE, Y.; YANG, S. Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyl orange removal. **Applied Surface Science** v.324, p. 807-816, 2015.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 814, 1993.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. New York: **CRC**, p. 208, 1995.

MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of Dyes on Chitin.1. Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3057, 1982.

MELGAR, L. Z. **Estudo das Interações entre os Fungicidas (Carbendazim e Fuberidazole) e as Partículas de Argila em Suspensão Aquosa. Adsorção, Fotofísica e Fotoquímica**. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2009.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. C. Análise da Influência do Tratamento de Purificação no Comportamento de Inchamento de Argilas Organofílicas em Meios não Aquosos. **Cerâmica**, v. 58, p.77 - 85, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L.N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização Física-mineralógica, **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MURRAY, H. H. Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. **Developments in Clay Science**, v. 2, Chapter 2, p. 7-31, 2006.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; ARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre Corantes e Argilas em Suspensão Aquosa. **Química Nova**, v. 23, p. 818-824, 2000.

OZCAN, A. S.; OZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004a.

OZCAN, A. S.; ERDEM, B.; OZCAN, A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.280, p. 44-54, 2004b.

OZCAN, A. S.; ERDEM, B.; OZCAN, A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.266, p. 73-81, 2005.

OZDEMIR, Y.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.96, p. 419-427, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, p. 213-226, 2008.

PLESH, P. H.; ROBERTSON, R. H. S. Adsorption on to Ionogenic Surfaces. **Nature**, v.161, p. 1020-1021, 1948.

SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M. ;ROSSI, M. A. L.S.; RESENDE , R. F.; NUNES, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie

Blue dye on natural and acid-treated clays. **Journal of Environmental Management**, v.130, p.417-428, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, vol.1, 1989.

SELVAM, P. P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.;SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p 39 – 44, 2008.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**.4th edition.London: Butterworth-Heinemann, p.306, 1994.

SILVA, R. P. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Sintéticos Utilizando Vermiculita como Adsorvente**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2010.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, p. 317-327, 2012.

SORA, I. N., ZAMPORI, L., PELOSATO, R., BOTTA, D. DOTELLI, G.; VITELLI, M. Matrix optimization for hazardous organic waste sorption. **Applied Clay Science**, v.28, p. 43-54, 2005.

STUCKI, J. W. Properties and behaviour of iron in clay minerals. In: Bergaya, F.; Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, v. 1, p.423, 2006.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley & Sons, Inc. 3^a edition, 1996.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, v.187, p. 79– 88, 2012.

UMPUCH, C.; SAKAEW, S. Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 35, n^o4, p. 451-459, 2013.

VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260-263, 2006.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, v.148, p.354-364, 2009.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface**, v.280, p. 27-35, 2004.

WIBULWAS, R. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. **Separation and Purification Technology**, v.39, p. 3-12, 2004.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, p. 25-34, 2005.

YARIV, S.; HELLER, L. Sorption of cyclohexylamine by montmorillonites. **Israel Journal Chemical**, n^o8, p. 935-945, 1970.

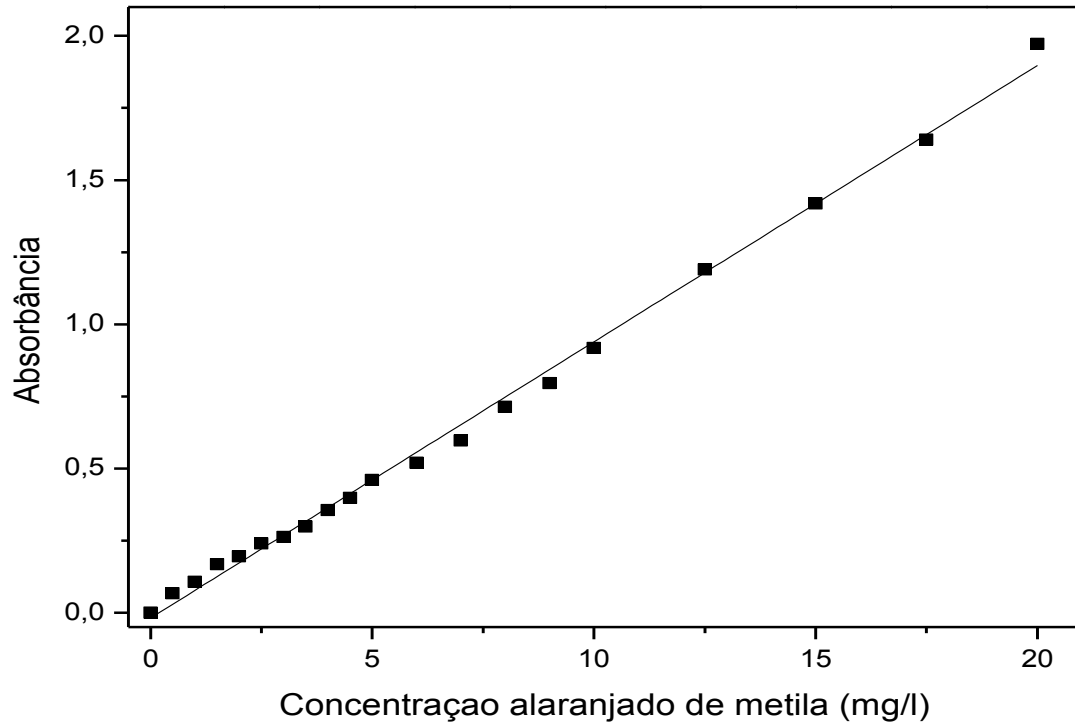
ZHU, R.; CHEN, Q.; LIU, H.; GE, F.; ZHU, L.; ZHU, J.; HE, H. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. **Applied Clay Science**, v.88-89, p. 33-38, 2014.

ZOHRA, B.; AICHA, K.; FATIMA, S.; NOURREDINE, B.; ZOUBIR, D. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. **Chemical Engineering Journal**, v.136, p.295-305, 2008.

ANEXOS

Coordenadas da curva de calibração

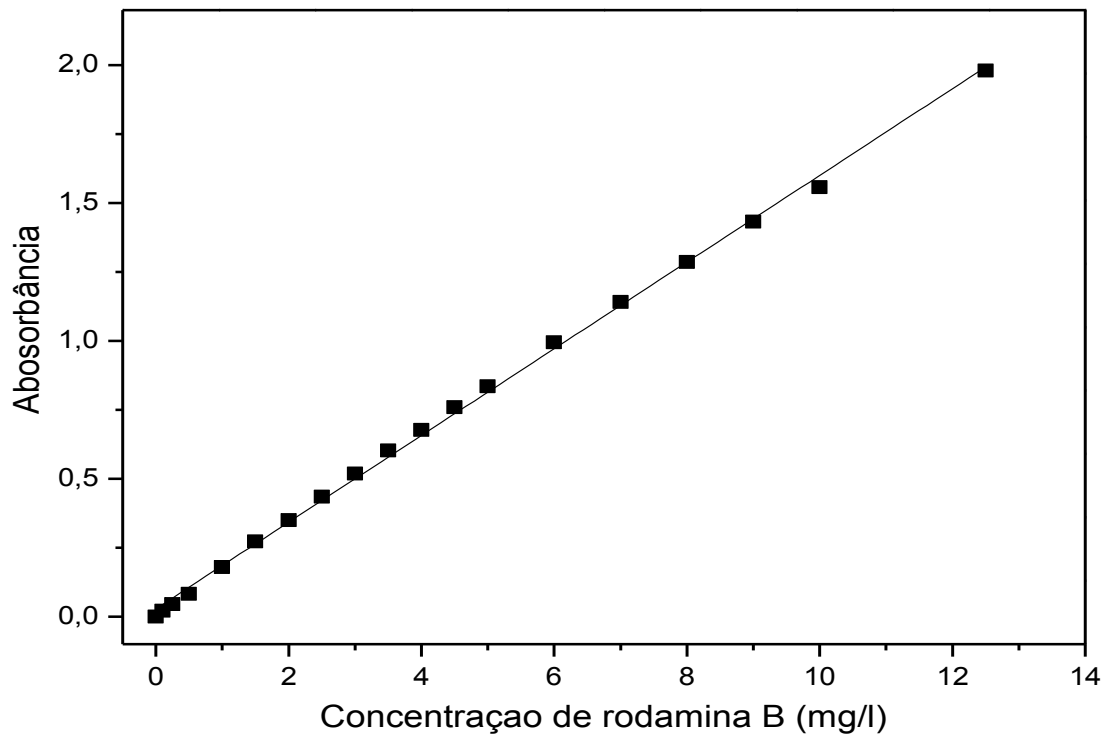
- Para o alaranjado de metila → $y = 0,0958x - 0,0186$ e $R^2 = 0,9943$



Dados da curva de calibração para o AL

Concentração de AL (mg/l)	Absorbância
20,0	1,9724
17,5	1,6412
15,0	1,4190
12,5	1,1898
10,0	0,9175
9,0	0,7958
8,0	0,7141
7,0	0,5966
6,0	0,5200
5,0	0,4598
4,5	0,3974
4,0	0,3556
3,5	0,2980
3,0	0,2618
2,5	0,2395
2,0	0,1949
1,5	0,1677
1,0	0,1071
0,5	0,0664
0,0	0,0000

- Para a rodamina B → $y = 0,1579x + 0,0262$ e $R^2 = 0,9982$.



Dados da curva de calibração do RB

Concentração de AL mg/l	Absorbância
12,5	1,9802
10,0	1,5580
9,0	1,4322
8,0	1,2861
7,0	1,1416
6,0	0,9953
5,0	0,8351
4,5	0,7600
4,0	0,6763
3,5	0,6026
3,0	0,5183
2,5	0,4341
2,0	0,3493
1,5	0,2724
1,0	0,1794
0,5	0,0818
0,25	0,0453
0,1	0,0204
0,0	0,0000

