



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOSÉ EURANIO DE AGUIAR

REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO
ADSORVENTES NANOPOROSOS

FORTALEZA – CE

2012

JOSÉ EURANIO DE AGUIAR

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO ADSORVENTES
NANOPOROSOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Diana Cristina Silva de Azevedo

FORTALEZA – CE

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

A229r Aguiar, José Euranio de.
Remoção de corantes têxteis utilizando adsorventes nanoporosos. / José Euranio de Aguiar – 2012. 126 f.: il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.

Área de Concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior.

Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

1. Engenharia química. 2. Poluentes. 3. Resíduos perigosos. 4. Adsorção. I. Título.

JOSE EURANIO DE AGUIAR

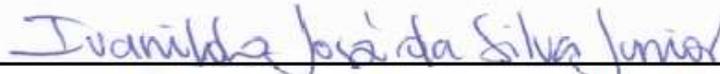
**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO ADSORVENTES
NANOPOROSOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 11/07/2012.

BANCA EXAMINADORA



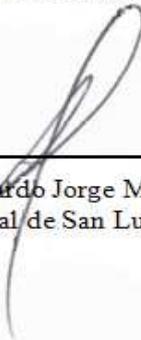
Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. (a) Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. André Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Ceará – DEHA - UFC



Prof. Dr. Eduardo Jorge Marchevsky
Universidad Nacional de San Luis – UNSL - AR

A minha mãe, Eliza Aguiar, a bússula da minha vida.



AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os bons caminhos que traçou em minha vida, mesmo com as dificuldades, pois elas só realçaram o prazer das vitórias.

À minha mãe, Eliza, por ser simplesmente essencial em todos os meus passos e decisões, por cuidar com tanto zelo e amor de mim e por me apoiar e ajudar nos momentos de dúvida e medo. Aos meus irmãos, que mesmo distantes, oram por mim.

A CAPES – DS e ao projeto CAPG pelo recurso financeiro concedido.

Aos meus pais acadêmicos, Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior e a Dra. Diana Cristina Azevedo, por serem mais que orientadores, mestres e amigos, pela confiança em todos os momentos, conhecimento, oportunidades e crescimento profissional imensurável.

Ao Prof. Dr. Karim Sapag, pela co-orientação quando estive na Argentina, por ter me dado à oportunidade, pelos inúmeros momentos de apoio e soluções dadas quando se imaginava não ter outra saída, pela bondade, compreensão e sabedoria.

Ao Prof. Dr. Giorgio Zgrablich “*In memoriam*”, pela oportunidade de conhecê-lo, pelos conhecimentos e conselhos concedidos e pelos momentos de descontração. Esteja com Deus.

Aos professores dos laboratórios de tecnologia química, química inorgânica e de biotecnologia da Universidad Nacional de San Luis pelos momentos de grande aprendizado e convivência ao longo da minha permanência em San Luis. Dr. Ariel, Dra. Ville, Dra. Solidad.

Aos Professores Dr. Mardônio Pereira de Lucena, Dr. André Bezerra dos Santos e Dr. Eduardo Jorge Marchevsky pela participação na banca, pelas suas sugestões e contribuições.

Aos amigos da grande família GPSA por toda convivência, incentivo, auxílio nos momentos difíceis que proporcionaram troca de conhecimentos diários, diversão, apoio e amizade.

A todos os professores da pós-graduação, pelo o conhecimento concedido.

Aos amigos irmãos pelo suporte em momentos difíceis: Diego, Bruna, Marlon, Sandra, Flavio, Leandro, Camila, Ana Cristina, Wilton, Carol, Alaídes, Talita, Kamilly. Amizades que me orgulham a cada dia.

A todos os amigos de Pós-Graduação, por toda longa convivência e valiosas trocas de conhecimento.

Aos amigos de San Luis, por tudo compartilhado em quatro meses de convívio: Deicy, Johnny, Andrés, Eugenia, Dario, Diana.

Ao amigo Paulo, da Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas trocas de conhecimentos.

Ao NPL nas pessoas de Andréia, Juliana, Jane e demais funcionários pelo pronto atendimento. A todos os funcionários dos laboratórios do DEQ que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Ceará e Departamento de Engenharia Química, por possibilitar a realização desse trabalho e obtenção do título de mestre.

“Aprendi através das experiências a suprema lição: o controle tornou-se calor e foi convertido em energia, obtendo força que é capaz de mover o mundo”.

Mahatma Gandhi

RESUMO

Os corantes sintéticos são um dos poluentes mais comuns e frequentemente encontrados na indústria têxtil. A destinação de esgoto contendo corantes para corpos de água é extremamente importante do ponto de vista ambiental, já que mesmo em baixas concentrações os corantes podem ser altamente tóxicos para sistemas aquáticos. A elevada toxicidade é um dos grandes problemas de águas residuais contendo corantes. Este estudo examinou como adsorventes nanoporosos três materiais sendo um Hidróxido Duplo Lamelar (HDL – Mg/Al), uma argila pilarizada (Al-PILC) e um carbono ativado comercial (GAC-Norit 1240) avaliando seus comportamentos na remoção dos corantes Reativo Preto 5 (RP5), Azul de Metileno (AM) e Ácido Azul 25 (AA25). Os materiais baseados em argilas naturais e sintetizadas em laboratório, assim como o carbono ativado, foram caracterizados por difração de raios X, BET e FTIR, a fim de se obter informação sobre suas características estruturais e texturais. Experimentos em batelada utilizando um sistema de tanques agitados foram realizados para averiguar o efeito do pH do meio, da concentração inicial de corante, do tempo de contato e da força iônica do meio na adsorção dos corantes. Para o sistema de tanques agitados foram utilizados um agitador rotatório orbital e tubos de acrílico contendo 20 mL de soluções de corantes em contato com 0,015 g dos adsorventes. As concentrações de equilíbrio de cada corante foram determinadas em espectrofotômetro UV/Vis. A fim de descrever o comportamento das isotermas de adsorção, os dados de equilíbrio foram correlacionados com o modelo de Langmuir (L). A contribuição dos parâmetros de transferência de massa na cinética de adsorção dos corantes RP5, AA25 e AM em carbono ativado também foi investigada. Estes dados fundamentais forneceram uma melhor compreensão dos mecanismos de transferência de massa e dinâmica difusional do sistema. O comportamento do pH e da força iônica do meio foi de suma importância para o entendimento dos processos de adsorção nos respectivos materiais para cada corante analisado. O pH das soluções aquosas foi bastante diferenciado, o qual foi dependente das características aniônicas e catiônicas dos materiais e dos corantes. De acordo com a análise estatística, o modelo de Langmuir foi adequado para representar os dados de adsorção dos corantes comprovado pela combinação das constantes de ligação do modelo, evidenciando uma forte interação adsorvente-adsorbato. Pode-se notar que as cinéticas de adsorção de corantes seguem um comportamento semelhante, com uma queda brusca da concentração inicial de corante no sobrenadante nos primeiros momentos de contato, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 60 minutos, do que se pode inferir uma difusão molecular intrapartícula. As quantidades adsorvidas dos três materiais indicaram um melhor desempenho obtido para o carbono ativado.

Palavras chave: Corantes têxteis. Adsorventes nanoporosos. Hidróxido Duplo Lamelar. Argila Pilarizada. Carbono Ativado.

ABSTRACT

Synthetic dyes are one of the most common pollutants and often found in the textile industry. The disposal of wastewater containing dyes on water bodies is extremely important from an environmental standpoint, since the dyes even at low concentrations can be highly toxic to aquatic systems. The high stability and toxicity are the major problem in the treatment of wastewater containing dyes. This study examined three nanoporous adsorbents materials: a lamellar double hydroxide (LDH-Mg/Al), pillared clay (Al-PILC) and a commercial activated carbon (Norit GAC-1240), assessing their performance in the removal of dyes Reactive Black 5 (RB5), Methylene Blue (MB) and Acid Blue 25 (AB25) used in the textile industry. The materials based on natural clays synthesized in the laboratory, and activated carbons were characterized by XRD, BET and FTIR, in order to obtain information about their structural and textural characteristics. Experiments using a batch stirred tank system were performed to investigate the effect of pH, the initial concentration of dye, contact time and ionic strength through adsorption of the dyes. For the system of stirred tanks a rotary shaker and acrylic tubes were used containing 20 mL of dye solutions in contact with 0.015 g of adsorbent. The equilibrium concentration of each dye was determined with a spectrophotometer UV/Vis. In order to describe the behavior of adsorption isotherms, the equilibrium data were correlated with the Langmuir model (L). The contribution of mass transfer parameters on the kinetics of adsorption of dyes RB5, AB25 and MB on activated carbon was also investigated. These data provide a basic understanding of mechanisms of mass transfer and dynamic diffusional system. The behavior of pH and ionic strength of the medium was very important for understanding of adsorption processes in the respective materials for each dye examined. The pH of the aqueous solutions was greatly different, which was dependent on characteristics anionic and cationic materials and colorants. According to statistical analysis, the Langmuir model was adequate to represent the data of adsorption of dyes shown. It may be noted that the kinetics of adsorption of dyes follow a similar behavior, with a sharp drop of the dye initial concentration in the supernatant in the first moments of contact, reaching the equilibrium in approximately 100 minutes. The adsorbed amounts of the three materials showed a revealed better performance obtained for activated carbon.

Keywords: Textile dyes. Nanoporous adsorbents. Layered double hydroxide. Pillared clay. Activated Carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Estrutura e composição química da hidrotalcita.....	25
Figura 2.2 -	Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita e de seu produto de calcinação.....	28
Figura 2.3 -	Estrutura molecular do corante Reativo Preto 5.....	31
Figura 2.4 -	Estrutura molecular do corante catiônico Azul de Metileno (AM).....	31
Figura 2.5 -	Processo de síntese para obtenção do Hidróxido Duplo Lamelar-HDL.....	32
Figura 2.6 -	Sistema rotatório vertical (Tecnal TE-165) utilizado na agitação dos sistemas de adsorção	34
Figura 2.7 -	Difratogramas obtidos para a argila HDL-Mg/Al.....	37
Figura 2.8 -	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do HDL.....	38
Figura 2.9 -	Distribuição do tamanho de poro do HDL	39
Figura 2.10 -	Espectro de infravermelho obtido para amostra de HDL.....	41
Figura 2.11 -	Espectro de infravermelho obtido para amostra de HDL após processo de adsorção com RP5.....	41
Figura 2.12 -	Cinética da adsorção de RP5 (O) e AM (□) em HDL	43
Figura 2.13 -	Isoterma de adsorção de RP5 em HDL	44
Figura 2.14 -	Isoterma de adsorção de AM em HDL	44
Figura 3.1 -	Estrutura de uma montmorilonita	55
Figura 3.2 -	Estrutura de uma montmorilonita pilarizada com alumínio e seu íon de formação Keggin entre as lamelas	57
Figura 3.3 -	Fluxograma de pilarização da argila natural para obtenção de Al-PILC.....	60
Figura 3.4 -	Difratogramas obtidos para as argilas natural e Al-PILC.....	63
Figura 3.5 -	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K para argila natural e argila pilarizada.....	64
Figura 3.6 -	Distribuição do tamanho de poro da argila Al-PILC.....	66
Figura 3.7 -	Efeito do pH inicial na adsorção do corante RP5 em Al-PILC	67
Figura 3.8 -	Efeito do pH inicial na adsorção do corante AM em Al-PILC.....	68
Figura 3.9 -	Cinética da adsorção de RP5 em Al-PILC	69
Figura 3.10 -	Cinética da adsorção de AM em Al-PILC.....	70
Figura 3.11 -	Isotermas de adsorção de RP5 em função da concentração de NaCl.....	71
Figura 3.12 -	Isotermas de adsorção de AM em função da concentração de NaCl	72
Figura 4.1 -	Grupos funcionais encontrados na superfície dos carbonos	83
Figura 4.2 -	Estrutura química do corante Ácido Azul 25 (AA25).....	86
Figura 4.3 -	Equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument para caracterização de sólidos porosos por adsorção-dessorção de N ₂	87
Figura 4.4 -	Isoterma de adsorção de N ₂ a 77K.....	90
Figura 4.5 -	Distribuição do tamanho de poros do carbono ativado Norit-1240.....	91
Figura 4.6 -	Curvas cinéticas dos corantes RB5 (□), AM (O), AA25 (Δ) em CA.....	92
Figura 4.7 -	Isoterma de adsorção do corante Azul Ácido 25(AA25).....	94
Figura 4.8 -	Isoterma de adsorção do corante catiônico Azul de Metileno (AM).....	95

Figura 4.9 -	Isoterma de adsorção do corante Rativo Preto 5 (RP5).....	95
Figura 4.10 -	Modelagem da simulação da cinética de adsorção do corante AA25 em carbono ativado.....	100
Figura 4.11 -	Modelagem da simulação da cinética de adsorção do corante RP5 em carbono ativado.....	101
Figura 4.12 -	Modelagem da simulação da cinética de adsorção do corante AM em carbono ativado.....	101
Figura 5.1 -	Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante AM em CA.....	110
Figura 5.2 -	Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante RP5 em CA.....	111
Figura 5.3 -	Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante AM em HDL.....	111
Figura 5.4 -	Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante RP5 em HDL.....	112
Figura 5.5 -	Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante AM em PILC.....	112
Figura 5.6 -	Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante RP5 em PILC.....	113
Figura 5.7 -	Adsorção de RP5 em carbono ativado, HDL e argila pilarizada: (A) Solução RP5 antes do processo; (B) Efluente final após adsorção em carbono; (C) Efluente final após adsorção em HDL; (D) Efluente final após adsorção em argila pilarizada.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Características texturais da HDL Mg/Al.....	39
Tabela 2.2 -	Ajustes do modelo de Langmuir para o corante RP5 e AM em HDL.....	45
Tabela 3.1 -	Características texturais da argila natural e da argila pilarizada Al-PILC.....	65
Tabela 3.2 -	Ajustes do modelo de Langmuir para os corantes RP5 e AM em Al-PILC e adição de NaCl.....	72
Tabela 4.1 -	Parâmetros utilizados na modelagem da cinética de adsorção de corantes em tanques agitados.....	89
Tabela 4.2 -	Características texturais do carbono ativado NORIT 1240.....	90
Tabela 4.3 -	Ajustes do modelo de Langmuir para adsorção dos corantes RB5, AA25 e AM em carbono ativado.....	96
Tabela 4.4 -	Valores de D_{ef} e k_f estimados.....	100
Tabela 4.5 -	Coefficiente de difusão para AA25 em comparação com diferentes tipos de adsorventes reportados na literatura.....	102
Tabela 4.6 -	Estudos atuais utilizando modelos cinéticos na remoção de corante em carbono ativado.....	102
Tabela 5.1 -	Ajustes do modelo de Langmuir para adsorção dos corantes RP5 e AM nos três adsorventes.....	114
Tabela 5.2 -	Propriedades texturais dos adsorventes estudados em um comparativo com dados da literatura.....	115
Tabela 5.3 -	Comparativo da capacidade de adsorção de corantes em argilas e carbonos ativados.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
AA25	Ácido Azul 25
BDDT	Braunauer – Deming – Deming - Teller
BET	Brunauer – Emmett - Teller
BJH	Barret – Joyner - Halenda
CAG	Carbono Ativado Granular
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
gPROMS	General Process Modelling Simulation
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HTLC	Hydrotalcite Like Compounds
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NLDFT	Teoria Funcional da Densidade Não Localizada
nm	Nanômetro
PILC	Pillared Interlayer Clay
pH	Potencial Hidrogeniônico
pHzpc	Ponto de carga zero
POA	Processo Oxidativo Avançado
RP5	Reativo Preto 5
rpm	Rotação Por Minuto
λ_{\max}	Comprimento de onda de máxima absorvância
d₀₀₁	Espaçamento basal

SUMÁRIO

CAPITULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivos Específicos.....	21
3	REFERÊNCIAS.....	22

CAPITULO II - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
2.1	Corantes.....	30
2.2	Adsorvente.....	31
2.2.1	Síntese do HDL.....	31
2.3	Caracterização Textural e Estrutural.....	33
2.3.1	Difração de Raio-X.....	33
2.3.2	Adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.....	33
2.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
2.4	Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados.....	34
2.4.1	Cinética e Isotermas da Adsorção.....	34
2.4.2	Modelagem das Isotermas de Equilíbrio.....	36
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
3.1	Caracterização Textural e Estrutural.....	37
3.1.1	Difração de Raio-X.....	37
3.1.2	Adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.....	38
3.1.3	Distribuição do Tamanho de Poro (DTP).....	39
3.1.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.2	Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados.....	42
3.2.1	Cinética de Adsorção.....	42
3.2.2	Isotermas de Adsorção.....	43
4	CONCLUSÃO.....	46

5	REFERÊNCIAS.....	47
----------	-------------------------	-----------

**CAPITULO III – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA PILARIZADA E
SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES**

1	INTRODUÇÃO.....	53
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	59
2.1	Corantes.....	59
2.2	Adsorvente.....	59
2.2.1	Síntese de Argila Pilarizada.....	59
2.3	Caracterização Textural e Estrutural.....	60
2.3.1	Difração de Raio-X.....	60
2.3.2	Adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.....	61
2.4	Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados.....	61
2.4.1	Influência do pH.....	61
2.4.2	Cinética e Isotermas da Adsorção.....	62
2.4.3	Influência da Força Iônica.....	62
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
3.1	Caracterização Textural e Estrutural.....	63
3.1.1	Difração de Raio-X.....	63
3.1.2	Adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.....	64
3.1.3	Distribuição do Tamanho de Poro (DTP).....	65
3.2	Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados.....	67
3.2.1	Influência do pH.....	67
3.2.2	Cinética de Adsorção.....	68
3.2.3	Isotermas de Adsorção.....	71
4	CONCLUSÃO.....	75
5	REFERÊNCIAS.....	76

**CAPITULO IV – CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO E SUA
UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES**

1	INTRODUÇÃO.....	80
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	85
2.1	Corantes.....	85
2.2	Adsorvente.....	86
2.2.1	Ativação Térmica do Carbono Ativado.....	86

2.3	Caracterização Textural.....	86
2.3.1	Adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.....	86
2.4	Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados.....	87
2.4.1	Cinética e Isotermas de Adsorção.....	87
2.5	Modelagem e Simulação da Cinética de Adsorção.....	88
2.5.1	Determinação do Coeficiente de Difusão.....	88
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
3.1	Caracterização Textural.....	90
3.1.1	Adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.....	90
3.1.2	Distribuição do Tamanho de Poro (DTP).....	91
3.2	Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados.....	92
3.2.1	Cinética de Adsorção.....	92
3.2.2	Isotermas de Adsorção.....	94
3.3	Modelagem e Simulação da Cinética de Adsorção.....	99
3.3.1	Determinação do Coeficiente de Difusão.....	99
4	CONCLUSÃO.....	104
5	REFERÊNCIAS.....	104
CAPITULO V – ESTUDO COMPARATIVO		
1	INTRODUÇÃO.....	109
2	COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO.....	110
3	CONCLUSÃO.....	119
4	REFERÊNCIAS.....	120
CAPITULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES GERAIS		
1	CONCLUSÕES.....	123
1.1	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	125

1. INTRODUÇÃO

Em geral corantes são materiais normalmente aplicados em solução que se fixam de alguma maneira a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Assim, a molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que é responsável pela fixação do corante, conferindo uma coloração resistente à luz e à lavagem (**ZOLLINGER, 2003**).

O uso de corantes pelo homem tem mais de 4.000 anos. Mesmo nas cavernas, utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres. Eram, inicialmente, obtidos de fontes naturais tais como flores, sementes, frutos, cascas, madeiras e raízes de plantas. O uso de corantes artificiais iniciou-se então em 1856, devido a pouca fixação da cor e os custos de extração dos corantes naturais. Entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados, e em larga escala. Entre estes o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima (*indigofera tinctoria*), a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta européia (madder) e a henna, utilizada até os dias atuais pela indústria de cosméticos. Nosso país deve o nome a um corante: era do pau Brasil que se extraía um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom (**BENTLEY, 1960**). Em 1856, um químico inglês, sintetizou a mauveína - o primeiro corante sintético já produzido. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos (**HUNGER, 2003**).

Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 2.000 destes disponíveis para a indústria têxtil. Cerca de 7×10^5 toneladas/ano de corantes e pigmentos em todo mundo são consumidos pelas indústrias, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil (**GUARATINI; ZANONI, 2000**).

Atualmente, há mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria de origem sintética. Associados à indústria têxtil são, hoje, conhecidas milhares de estruturas químicas de corantes orgânicos sintéticos (**CRINI, 2006**).

Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. São compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente devido à

presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonilo. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etilo, nitro, amino, sulfônico, hidroxilo, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Entre as muitas variedades estruturais de corantes estão os tipo catiônicos, não iônico, aniônico, corantes diretos, ácidos e reativos (**GUARATINI; ZANONI, 2000**).

A fixação dos corantes à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes. Estima-se que cerca de 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o meio ambiente como efluentes (**GUARATINI; ZANONI, 2000**). Segundo **Guaratini; Zanoni (2000)**, devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm.

Desta forma as indústrias de tingimento destacam-se dentre os vários segmentos produtivos que podem comprometer a qualidade ambiental, pois é geradora de grandes volumes de efluentes com alta carga orgânica, forte coloração advinda da presença de corantes provenientes dos processos de tingimento e que são descartados após tratamento biológico. Essa coloração pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais podendo ocasionar alterações na biota aquática com potencial acumulação e/ou ainda transportados para as estações de tratamento de águas municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água), contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (**VERMA et al., 2012**).

A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas causados comumente pelos corantes são: toxicidade a certas formas de vida aquática devido à presença de metais; alguns são carcinogênicos e mutagênicos; interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária entre outros aspectos (**VERMA et al., 2012**).

A grande diversidade e complexidade dos efluentes gerados durante os processos têxteis, aliadas às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes antes do descarte, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor tratamento e o mais adequado, considerando custos, tempo e eficiência dos processos (**KUNZ et al., 2001**).

O tratamento de águas residuárias das indústrias têxtil e de produção de corantes apresenta dificuldades que devem ser consideradas importantes. Esses efluentes contêm uma variedade de compostos contaminantes, entre tais, destacam-se ácidos e bases, compostos tóxicos e cor elevada. Esses corantes possuem uma baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de um efluente com alto índice de coloração (VERMA *et al.*, 2012).

Têm sido investigados diferentes métodos para eliminação da cor, entre estes se incluem a degradação biológica através de processos anaeróbios e aeróbios, coagulação, oxidação química, separação por membranas, tratamento eletroquímico, filtração, flotação, catálises em peróxido de hidrogênio e osmose reversa. A eliminação de corantes através de métodos químicos e biológicos apresenta certas dificuldades já que os corantes são estáveis na presença de agentes oxidantes e também é resistente a degradação biológica. Outro fator preponderante é que os processos utilizados no tratamento de efluentes industriais envolvem adição de insumos químicos, gerando, em muitos casos, lodo ao seu final e subprodutos necessitando muitas vezes de um pós-tratamento (GOGATE; PANDIT, 2004; PEKAKIS, *et al.*, 2006).

Mesmo com a variedade de técnicas existentes para o tratamento de efluentes, normalmente, o uso de uma técnica isolada ainda não é capaz de tratar eficientemente os diferentes tipos de efluentes. Com isso, associações de processos de tratamento são feitas a fim de se obterem melhores resultados (SARATALE *et al.*, 2011).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada como pós-tratamento na remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa custos operacionais relativamente baixos com elevadas taxas de remoção (MOUZDAHIR *et al.*, 2010). Desta forma surge a necessidade de novas tecnologias para produções ambientalmente adequadas. Diante de tal necessidade, o conceito de ecomaterial ou também conhecido na comunidade científica como materiais de baixo custo passou a ser disseminado. Segundo Ferreira *et al.* (2004), ecomateriais são materiais que substituem outros de impacto ambiental negativo ou com aplicações voltadas para a despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos através de incorporação em fase sólida.

Os carbonos ativados são os mais populares e eficientes adsorventes usados. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em países em desenvolvimento (MOUZDAHIR *et al.*, 2010). Esses adsorventes possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida e uma alta capacidade de adsorção que está associada principalmente com a

distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poros (AL-DEGS, 2009). Entre outros materiais que vem se destacando são as argilas que constituem uma extensa classe de materiais lamelares (MURRAY, 2007). Materiais argilosos, tais como sepiolita, kaolinita, montmorilonita, smectita, betonita e zeolita têm sido investigados para remoção de corantes (VIMONSES *et al.*, 2009). Estes materiais possuem uma variedade de propriedades superficiais e estruturais, elevada estabilidade química e elevada capacidade de adsorção (MURRAY, 2007). É importante salientar que, com o aumento do conhecimento químico dos sólidos lamelares naturais, muitos compostos puderam ser sintetizados por métodos de preparação relativamente simples e que utilizam insumos de baixo custo. Devido às características químicas e físicas descritas, os materiais lamelares podem ser planejados e sintetizados para que assim venham a ter aplicações ambientais como, por exemplo, no tratamento de efluentes (FERREIRA *et al.*, 2004).

O presente estudo avaliou adsorventes nanoporosos do tipo carbono ativado, argilas naturais e modificadas tipo hidróxido duplo lamelar - HDL e argila pilarizada – PILC na remoção de corantes de efluentes oriundos da atividade de tingimento de indústrias têxteis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

Avaliar a capacidade de adsorventes inorgânicos nanoporosos na remoção de corantes têxteis comerciais utilizando um sistema de batelada em tanques agitados.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar os materiais com base em argilas naturais na obtenção de Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) e argila pilarizada (PILC);
- Caracterizar os adsorventes inorgânicos quanto as suas propriedades texturais e estruturais;
- Investigar a influência do pH, tempo de contato, concentração inicial e força iônica na capacidade de adsorção, utilizando corantes comerciais em um sistema de tanques agitados;

- Estimar parâmetros de transporte de massa interno e externo a partícula do adsorvente utilizando rotina computacional adequada, a partir dos dados cinéticos de adsorção em tanques agitados.

3. REFERENCIAS

AL-DEGS, Y.S.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 165, 944–949, 2009.

BENTLEY, K. W. The Natural Pigments, v. 4, **Interscience**, 1960.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97, 1061 – 1085, 2006.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; FILHO, A. G. S.; DE PAIVA, J. A.C.; FILHO, J. M. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydroxalite compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 3058–3069, 2004.

GOGATE, R.; PANDIT, B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, 8, p. 501-551, 2004.

GUARATINI C. C. I.; ZANONI M.V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, 23, p. 71-78, 2000.

HUNGER, K. Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications. Weinheim: Wiley-VCH. 2003.

KUNZ, A.; REGINATTO. V.; DURÁN, N. Combined treatment of textile effluent using the sequence *Phanerochaete chrysosporium*–ozone. *Chemosphere*, 44, p. 281–287, 2001.

MOUZDAHIR, Y. E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R. GIL, A.; KARELI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. **Desalination**, 250, 335 – 338, 2010.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. *Developments in Clay Science*, 2, Ed. 1, Amsterdam, 2007.

SARATALE, R.G.; SARATALE, G.D.; CHANG, J.S.; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 42, 138–157, 2011.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, 93, 154 – 168, 2012.

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**, 148, 354-364, 2009.

ZOLLINGER, H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3 ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2003.

CAPITULO II

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES

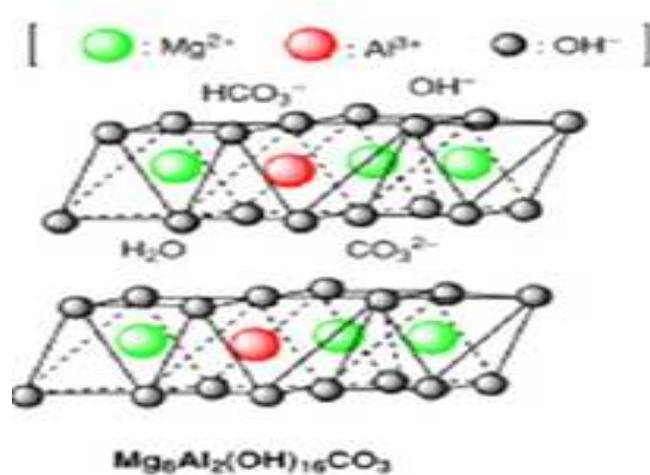
1. INTRODUÇÃO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) formam um grupo de argilas do tipo aniônica, que consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercamadas de ânions, como o carbonato. O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintético ou natural, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Troca dos cátions de metal, como também intercalação das camadas aniônicas podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas. O excesso de cargas positivas dos hidróxidos duplos lamelares é compensado por ânions e moléculas de água presentes em posições intersticiais (EVANS; DUAN, 2006).

As HDL são hidroxicarbonatos duplos de magnésio e alumínio, também conhecidos como LDH's (*Layered Double-Hydroxides*) ou HTLC's (*Hydrotalcite Like Compounds*), pertencentes a uma ampla classe de argilas aniônicas, com fórmula geral: $(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2)^{x+} (A^{m-}_{x/m})_x \cdot nH_2O$, em que M^{2+} são cátions bivalentes; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ; M^{3+} corresponde aos cátions trivalentes; Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} ; A são ânions de compensação com formação OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; x pode assumir valores entre 0,17 e 0,33 (EVANS; DUAN, 2006).

Em sua fórmula natural $(Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O)$, cuja representação esquemática da estrutura é apresentada na Figura 2.1, os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} estão rodeados octaédricamente por seis átomos de oxigênio na forma de íons hidróxido. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas, formando lamelas ou camadas bidimensionais infinitas, empilhadas face a face e ligadas por pontes de hidrogênio. A camada bidimensional de hidróxido de magnésio e alumínio resultante apresenta uma carga positiva por cada átomo de alumínio, sendo a neutralidade elétrica desta estrutura garantida pela presença de ânions de compensação localizados no espaço inter-lamelar, juntamente com a água de cristalização (FORANO *et al.*, 2006).

Figura 2.1 - Estrutura e composição química da hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ (Adaptado de MURRAY, 2007).



De acordo com Pérez *et al.* (2009); Saiah *et al.* (2009); Chang *et al.* (2005), a composição das hidrotalcitas pode variar de acordo com:

- a natureza dos cátions;
- a relação $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ (valor de x);
- o tipo de ânion;
- o teor de água interlamelar (valor de n).

Em princípio, quaisquer íons $M^{(II)}$ e $M^{(III)}$, que possam ser acomodados nos vazios da camada bidimensional infinita de hidróxidos em coordenação octaédrica (isto é, que tenham raios iônicos similares) podem formar compostos do tipo hidrotalcita. Entretanto, alguns aspectos são importantes para prever se um dado par de cátions pode formar um hidróxido duplo lamelar. Dentre estes aspectos podem ser destacados: (i) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (ii) número de coordenação; (iii) tamanho da esfera de coordenação e (iv) energia do retículo cristalino dos hidróxidos (EVANS; DUAN, 2006).

Deve-se considerar ainda, as possíveis reações entre os cátions. Existe a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução dos cátions), quanto em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base). Estas reações de oxi-redução podem ainda ocorrer durante o tratamento hidrotérmico, que é realizado para formar HDLs de melhor qualidade (GOH *et al.*, 2008).

A composição em função dos cátions presentes é expressa pela fração x . Para a hidrotalcita, $x = \text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})$. Se a composição inicial da solução de síntese contém apenas magnésio, obtém-se a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), e se apresenta apenas alumínio, obtém-se uma mistura de gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$). Soluções contendo ambos os cátions, para valores de x entre 0,17 e 0,33, conduzem à formação de hidrotalcitas, sem que se detecte a formação de outras fases. Nestas condições, os íons Al^{3+} presentes na camada de hidróxido permanecem distantes uns dos outros, pela repulsão das cargas positivas. Para x acima de 0,33 o número de átomos de alumínio vizinhos aumenta levando à formação de bohemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) e/ou gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (CAVANI *et al.*, 1991). Em alguns casos foi relatada (GOH *et al.*, 2008) a formação de hidrotalcita pura para valores de x acima de 0,33, mas é provável que tenha acontecido a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, não detectável por DRX. Valores de x menores que 0,17 conduzem a uma alta densidade de átomos de magnésio octaédricos na camada de hidróxido, agindo como núcleo para a formação de hidromagnesita, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se x for menor que 0,105 forma-se então uma mistura de hidromagnesita e hidróxido de magnésio ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$) (CAVANI *et al.*, 1991).

Diferentes ânions podem compensar as cargas positivas das camadas bidimensionais de hidróxidos e, praticamente, não há limitações à natureza dos ânions empregados, exceto pelo fato destes não poderem formar complexos estáveis com os cátions presentes. Os únicos problemas estão relacionados à instabilidade dos ânions na faixa de pH na qual a síntese ocorre e à preparação de compostos tipo hidrotalcita contendo ânions diferentes do carbonato, pois é muito difícil evitar a contaminação através do CO_2 presente na solução aquosa (VACARI, 1999).

Os ânions de compensação dos compostos tipo HDL possuem cargas de -1 a -3 e podem ser (CHANG *et al.*, 2005):

- ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, NO_3^- , $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$;
- ânions de heteropolíácidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ e $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, entre outros, ou
- ânions de ácidos orgânicos: oxalato, succinato, adipato, etc.

HDLs podem ser considerados como uma classe de materiais simples de sintetizar em laboratório, embora nem sempre com fases puras. Em geral, existem várias abordagens

para preparação de HDLs. Recentemente, uma revisão completa foi preparado por **He et al. (2005)** sobre a preparação de HDLs.

Para a síntese das argilas HDL, vários fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, o grau de substituição dos cátions M^{2+} por M^{3+} , a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese e, em alguns casos, o controle da atmosfera.

Segundo **He et al., (2005)**, existem diferentes métodos de síntese de HDL. O método de coprecipitação (**REICHLE, 1986; CAVANI et al., 1991; VACCARI, 1998**) é o método mais utilizado para preparar compostos HDL usando sais metálicos apropriados (**RAMÍREZA et al., 2009**) dos quais Mg e Al são os mais frequentemente utilizados. Os sólidos obtidos por este método são cristalinos e exibem áreas de superfície entre 10 e 120 m^2/g . No entanto, o método da reconstrução estrutural (**TAKEHIRA et al., 2005**), da microemulsão inversa (**LIU et al., 2008**) e o método de ureia (**MAS et al., 2008**) também têm sido relatados. Além disso, as espécies ativas (Ni e Co) ou modificadores (Ce e La) podem também ser introduzida na região intercalar em vez de nas camadas (**TSYGANOK et al., 2003; LUCRÉDIO et al., 2007, 2008; GÉRARDIN, et al., 2008**).

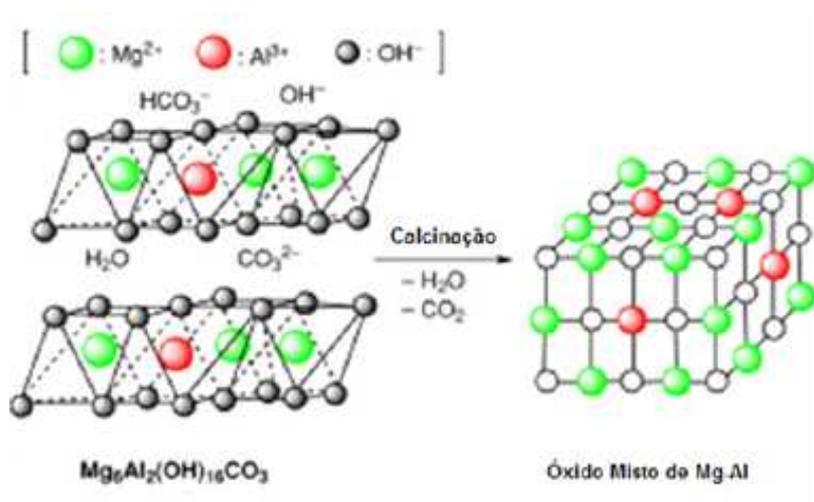
Embora os HDL obtidos pelo método sol-gel sejam mais caros do que os obtidos a partir do método de coprecipitação, o método sol-gel permite a preparação de um HDL mais homogêneo e menos cristalino. Além disso, HDL obtidos pelo método sol-gel exibem maior estabilidade térmica e melhores propriedades absorventes do que os obtidos através do método de coprecipitação (**GOH et al., 2008**).

Outro método comum para produzir HDLs é a reidratação/reconstrução utilizando o “efeito memória”. Este método envolve a calcinação do HDL para remover a água intercamada, ânions interlamelares, e os grupos hidroxila, resultando em óxidos de metal mistos (Figura 2.2). É interessante ressaltar que os HDLs calcinados são capazes de regenerar a estrutura das camadas, quando eles são expostos à água e ânions (**ERICKSON et al., 2005**). É necessário salientar também a importância da temperatura de calcinação. A exposição de um HDL $MgAl-CO_3$ a temperaturas superiores a 500°C pode levar à formação completa de um óxido misto, como mostrado na Figura 2.2, o qual não mais se regenera (**AUXILIO et al., 2009**).

Um método de síntese de HDL envolvendo separação por nucleação e posterior envelhecimento tem sido proposto por **Zhao et al. (2002)**. As características principais deste método são um processo muito rápido de mistura e de nucleação seguido por um processo de separação e envelhecimento. Em comparação com o processo da coprecipitação convencional,

este método resulta em um grau ligeiramente maior de cristalinidade dos materiais de HDL, cristais menores, com aspecto de uma superior e estreita distribuição de tamanhos de partículas, devido às forças extremas para o que a mistura de nucleação é sujeita.

Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita e de seu produto de calcinação. (Adaptado de MURRAY, 2007)



Na síntese de HDLs em escala nano, um método inovador de aerogel que produz HDLs nanobinário e nanoternário com atividades químicas melhoradas foi publicado por **Choudary et al. (2005)**. As características principais deste método são a homogeneização de metais precursores orgânicos em mistura de metanol-tolueno, a hidrólise controlada, de gelificação, o tratamento hidrotérmico, e, finalmente, secagem supercrítica do solvente. Os HDLs resultaram em grandes áreas de superfície e tamanhos de partículas pequenas (**CARNES et al., 2002; CHOUDARY et al, 2005**).

HDLs têm sido estudados para a sua potencial utilização em uma gama de áreas importantes, ou seja, catálise, fotoquímica polimerização eletroquímica, magnetização, ciência biomédica e aplicação ambiental (**RIVES, 2001; LI; DUAN, 2005; EVANS; DUAN, 2006**).

Os compostos preparados permitem obter tamanhos de partículas homogêneos, com formas bem definidas hexagonais, que pode ser muito interessante do ponto de vista da nanotecnologia. HDLs com tamanho nano e espaços bidimensionais podem ser úteis para a criação de materiais funcionais (**GOH et al., 1998**). A literatura reporta uma série de trabalhos de pesquisa aplicando HDL para remoção de compostos químicos lançados nas águas de superfície e solos, dentre estes os corantes têxteis que aparecem como uma das grandes

preocupações dos últimos tempos. Segundo **Saiah et al. (2009)** a adsorção de corantes por HDL aparenta ser de grande aplicação.

Assim, o uso de adsorventes para a remoção de corantes de efluentes tem recebido uma considerável atenção e diversos tipos de adsorventes têm sido desenvolvidos e estudados com essa finalidade. Dentre estes, destacam-se os resíduos contendo quitina, o bagaço da cana-de-açúcar, fibra da casca do coco e argilas naturais e modificadas.

O uso de materiais argilosos em detrimento aos adsorventes comerciais disponíveis tem se tornado popular devido ao seu baixo custo, disponibilidade, não tóxico e potencial elevado para a troca iônica. Uma variedade de materiais argilosos, tais como sepiolita, kaolinita, montmorillonita, betonita e zeolita têm sido investigados para a remoção de corantes. Esses materiais possuem uma variedade de propriedades superficiais e estruturais, elevada estabilidade química, elevada área superficial e elevada capacidade de adsorção (**VIMONSES et al., 2009**). Entretanto, ainda é escasso o número de publicações deste material no que diz respeito à remoção de corante.

Diversos estudos têm avaliado a capacidade de remoção de corantes por HDL e relataram que o material apresentou um considerável potencial para remoção de cor. **Auxilio et al. (2009)** reportaram o uso satisfatório de uma argila calcinada Mg-Al HDL com diferentes proporções entre Mg/Al para remoção do corante azul ácido 9. **Saiah et al. (2008)** empregaram uma argila calcinada Ni-Fe HDL para remoção de corante reativo azul direto 53 (Evans blue). Estes autores avaliaram o uso deste material com diferentes temperaturas de calcinação e compararam os resultados de porcentagem de remoção, com cerca de 70% de remoção ocorrendo nos primeiros minutos de contato para a argila HDL calcinada a temperatura mais elevada. Concluíram que o HDL calcinado, em particular, representa um adsorvente promissor em virtude da facilidade de preparação e obtenção, capacidade de troca iônica, elevada área superficial e porosidade e ainda a possibilidade de ciclos de reúso. Porém, na calcinação a elevadas temperaturas (>500 °C) ocorre a formação de óxidos duplos dos metais do HDL, dificultando sua posterior regeneração (**AUXILIO et al., 2009; SAIHAH et al., 2008**).

Namasivayam; Sumithra (2005) experimentaram o uso de uma HDL Fe(III)Cr(III) na remoção de azul de metileno, obtendo uma capacidade de adsorção de até 23 mg.g⁻¹. **Orthman et al. (2003)** estudaram a adsorção de ácido azul 29 em uma argila aniônica tipo hidrotalcita e obtiveram um percentual de remoção de 99% em um tempo de equilíbrio atingido em 1 h. **Hu et al. (2007)** também utilizaram uma argila HDL modificada a partir de

uma bentonita na remoção do corante reativo amarelo 2 e obtiveram q_{max} de até $64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e um percentual de remoção da ordem de 87%. **Bouhent et al. (2011)**, estudando adsorção de um azo corante (Laranja II) em uma HDL (MgAlNO_3), averiguaram uma capacidade de adsorção do material em $3611 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, além das variações das razões molares adicionadas ao material e parâmetros como temperatura e pH do sistema.

Diante desta breve exposição, podemos constatar que o uso de HDL para remoção de corantes é viável. Desta forma o objetivo deste capítulo foi avaliar a viabilidade do uso de HDL como adsorvente na remoção dos corantes Azul de Metileno (AM) e Reativo Preto 5 (RP5).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Corantes

Como adsorbatos foram utilizados o corante Reativo Preto 5 (RP5) e Azul de Metileno (AM).

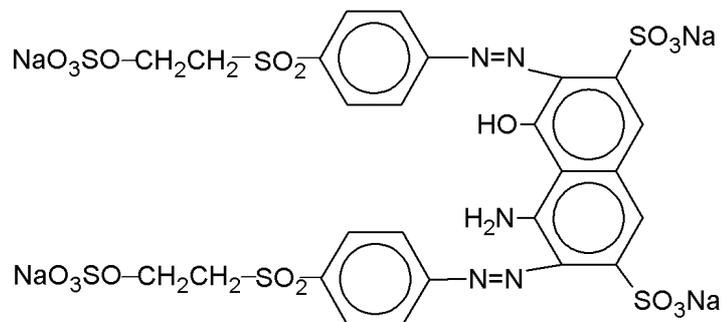
O corante RP5 é um corante reativo aniônico do tipo diazo sulfonado e que apresenta fórmula molecular $\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5$, massa molar de $991,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e *color index* 20505. É um corante orgânico, solúvel em água e com detecção de UV-visível na faixa de 601,5 nm. A Figura 2.3 apresenta a estrutura molecular do corante RP5 e algumas características químicas. Os corantes reativos se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo. O grupo cromóforo é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH).

A Figura 2.4 mostra o modelo molecular do Azul de Metileno. Também conhecido como cloreto de metiltionínio, trata-se de um composto químico aromático que é frequentemente usado como um indicador em reações químicas. É um corante básico catiônico e apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, massa molar de $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. É um corante orgânico, pouco solúvel em água e detecção de UV-visível na faixa de 650 nm.

Os corantes utilizados foram de grau analítico da marca SIGMA. Para cada corante foi obtida uma curva de calibração com base nos resultados de varredura da máxima absorvância determinados em um espectrofotômetro Thermo Scientific Biomatic 3, USA. A

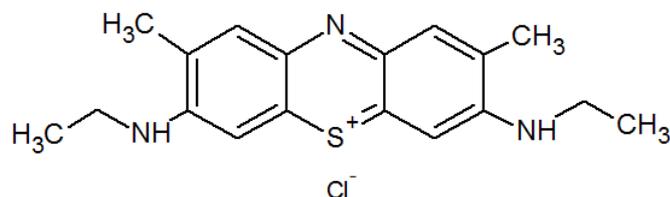
partir dessa curva pôde-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

Figura 2.3 – Estrutura molecular do corante Reativo Preto 5.



Fonte: <http://www.chemblink.com/products/12225-25-1.htm>

Figura 2.4 – Estrutura molecular do corante catiônico Azul de Metileno.



Fonte: <http://www.chemblink.com/products/12225-25-1.htm>

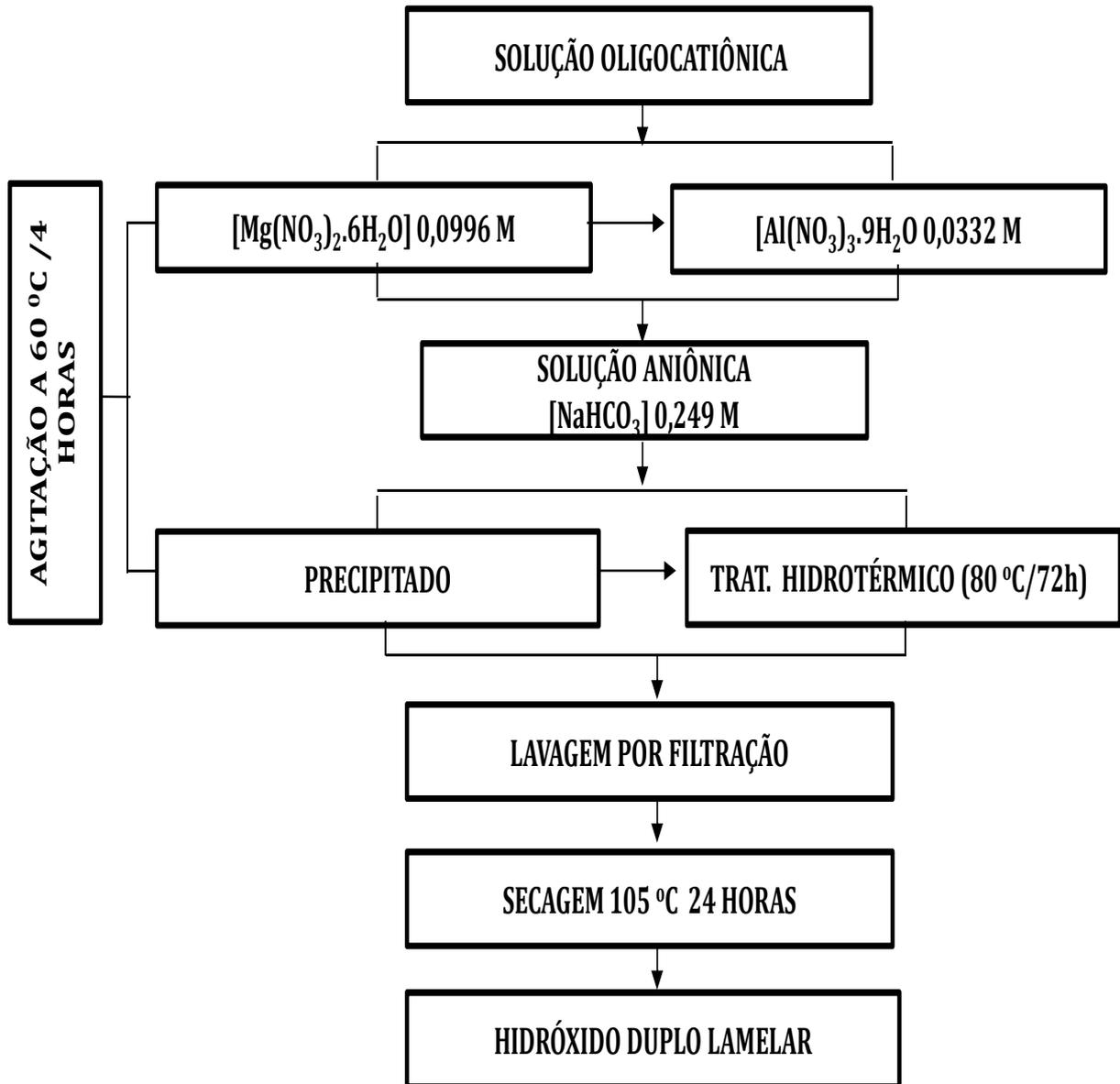
2.2. Adsorvente

Nesse estudo foi empregado um Hidróxido Duplo Lamelar com razão molar Mg/Al = 3, sintetizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

2.2.1. Síntese de HDL

O fluxograma proposto pela Figura 2.5 mostra passo a passo o processo de síntese para obtenção do material.

Figura 2.5 – Processo de síntese para obtenção do Hidróxido Duplo Lamelar-HDL.



Fonte: Elaboração do autor.

O HDL (Mg-Al) 3:1 foi preparado pelo método de co-precipitação de sais de nitrato a pH variável, seguido por tratamento hidrotérmico a 80 °C. A fase $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi preparada através da obtenção de uma solução aquosa de 0,0996 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0332 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a qual foi adicionada gota a gota a 100 mL de uma solução aquosa contendo 0,249 mol/L de NaHCO_3 a 60 °C, sob vigorosa agitação. O material cristalino foi, em seguida, recuperado por filtração, lavado com água deionizada e finalmente seco a 80 °C por 96 h. O material obtido não foi calcinado.

2.3. Caracterização Textural e Estrutural

2.3.1. Difração de RX

A amostra de argila obtida foi caracterizada por difração de raios-X em um difratômetro Philips X'Pert X-ray Diffraction System com tubo de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542\text{nm}$) operando com uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 40 mA (Departamento de Física da UFC). Para realização das análises, os pós foram colocados na cavidade de um suporte utilizado como porta amostra. Os espectros obtidos varreram a faixa de 10° a 70° . A velocidade de varredura foi de $0,5^\circ$ por minuto.

A identificação das fases das amostras foi realizado através do programa X'Pert Highscore Plus versão 2.0a e do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

As análises quantitativas de fases foram executadas pelo método de refinamento Rietveld (Program DBWS Tools 2.3 Beta) (UFC).

2.3.2. Adsorção-dessorção de N_2 a 77 K

Nesta etapa foram realizadas análises de adsorção de N_2 a 77K em um equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument visando obter as propriedades texturais. A área superficial específica foi determinada usando o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

As distribuições dos diâmetros de poros foram obtidas correlacionando os valores de volume dessorvido em função da pressão relativa (P/Po) através do algoritmo proposto por Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH.

2.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho do adsorvente antes e após o processo foram analisados e registrados em um espectrômetro modelo Shimadzu 8500, disponível no Departamento de Química Inorgânica e Orgânica da Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Bioinorgânica. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando pastilhas de 1%

em KBr, o qual foi previamente seco em estufa Tecnal TE-394/2 a 150 °C e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. Os catalisadores em forma de pó e o KBr foram macerados em amofariz de ágata, para completa homogeneização. Em seguida, o material foi prensado em uma prensa hidráulica e analisado no FTIR.

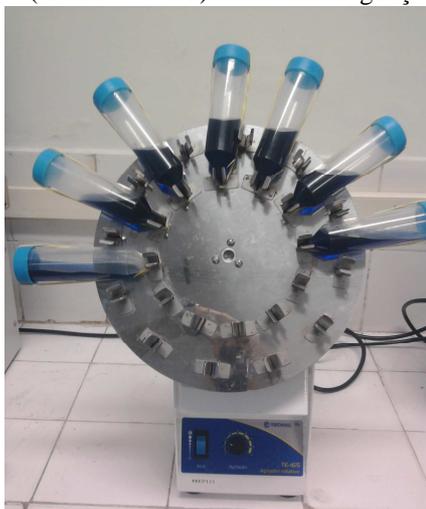
2.4. Experimentos de Adsorção em Tanques Agitados

Os experimentos de adsorção foram realizados em tanque agitado para os corantes no adsorvente em estudo visando à obtenção do efeito do tempo de contato (cinética da adsorção) e da concentração (isotermas de adsorção).

2.4.1. Cinética e Isotermas de Adsorção

Para a obtenção da cinética e influência do tempo de contato um volume de solução (20 mL) dos corantes com concentração conhecida (100 ppm) foram colocados em contato com o adsorvente (0,015 g) em frascos com capacidade para 50 mL, os quais ficaram sob agitação (20 rpm) em um sistema rotatório orbital da marca Tecnal TE-165 (Figura 2.6) sob influência da temperatura ambiente (22 °C). Nestes ensaios o pH das soluções aquosas foram ajustados para pH 9 pela adição de NaOH 1 M (Sigma-Aldrich). O ajuste do pH foi em virtude dos efluentes têxteis apresentarem-se de forma alcalina no final do processamento (VERMA *et al.*, 2012).

Figura 2.6 - Sistema rotatório vertical (Tecnal TE-165) utilizado na agitação dos sistemas de adsorção.



Fonte: O autor.

Em intervalos de tempo (5 a 120 min), alíquotas dos sobrenadantes foram coletadas após centrifugação a 10000 rpm por 10 min (Microcentrífuga Cientec CT-15000R) e a concentração do sobrenadante foi analisada em espectrofotômetro (Thermo Scientific Biomatic 3, USA) por meio das leituras de absorbância. A quantidade adsorvida e o percentual de remoção foram determinados de acordo com as Equações 2.1 e 2.2.

Com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir a isoterma de adsorção (C_{eq} - quantidade de soluto presente na fase fluida (mg/mL) em equilíbrio com q - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g) para diferentes condições de operação. Para obtenção das isotermas de equilíbrio, um volume de solução (20 mL) das soluções de corantes com concentrações conhecidas (25 - 300 ppm) foi colocado em contato com o adsorvente (0,015 g) em frascos com capacidade para 50 mL, os quais ficaram sob agitação (20 rpm) em um sistema rotatório vertical (Tecnal TE-165) sob influência da temperatura ambiente (22 °C) por um período de 2 h. Alíquotas dos sobrenadantes foram coletadas após centrifugação a 10000 rpm por 10 min (Microcentrífuga Cientec CT-15000R) e a concentração do sobrenadante foi analisada em espectrofotômetro (Thermo Scientific Biomatic 3, USA) pelas leituras de absorbância. A quantidade de soluto adsorvido na fase fluida foi quantificada à partir de um balanço de massa estimado pelo uso da Equação 2.1. O percentual de remoção foi obtido pelo uso da Equação 2.2.

$$q = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (2.1)$$

Sendo V_{sol} o volume da solução; C_0 , concentração inicial adicionada ao frasco; C_{eq} , concentração em equilíbrio do sobrenadante e, m_{ads} a massa de adsorvente.

$$Eficiência (\%) = \frac{100 \times (C_0 - C_{eq})}{C_0} = \frac{100 \times q \times m_{ads}}{V_{sol} \times C_0} \quad (2.2)$$

Onde:

C_0 é a concentração inicial das soluções;

C_{eq} é a concentração final das amostras em um tempo reacional qualquer.

2.4.2. Modelagem das Isotermas de Equilíbrio

Vários modelos de equilíbrio têm sido propostos para descrever as isotermas de adsorção, tais como os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Toth. No entanto, nenhum modelo único é universalmente aplicável; envolvem hipóteses que podem ou não ser válidas em casos específicos. Um dos modelos mais simples e clássico de isotermas de adsorção que descreve com precisão certos sistemas é a isoterma de Langmuir, representada pela Equação 2.3 (DORAN, 2001). Sua teoria baseia-se na adsorção em superfícies homogêneas com ausência de interação entre as moléculas adsorvidas (WEBB; ORR JR., 1997).

Para descrever o comportamento das isotermas de adsorção contemplando toda a faixa de concentração até a saturação da fase sólida, os dados de equilíbrio foram correlacionados com o modelo de Langmuir (L). O modelo clássico de Langmuir representa bem isotermas do tipo I. O modelo pressupõe a existência de um conjunto bem definido e localizado de sítios de adsorção, tendo as mesmas energias de adsorção independentes de cobertura de superfície e sem interação entre as moléculas adsorvidas. A isoterma L assume cobertura da monocamada de adsorbato para o adsorvente. A isoterma de Langmuir, para baixas concentrações, reduz-se naturalmente à lei de Henry, a qual é normalmente utilizada como uma regra valiosa para análise da confiabilidade de dados experimentais. A lei de Henry representa a relação linear entre as concentrações na fase sólida e fluída. O modelo de Langmuir está representado pela Equação 2.3 (RUTHEVEN, 1984).

$$q = \frac{q_{\max} k_L c_{eq}}{1 + k_L c_{eq}} \quad (2.3)$$

Onde:

k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (mg/L) e q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) (KYZAS; LAZARIDIS, 2009; RUTHVEN, 1984; THOMAS; CRITTENDEN, 1998):

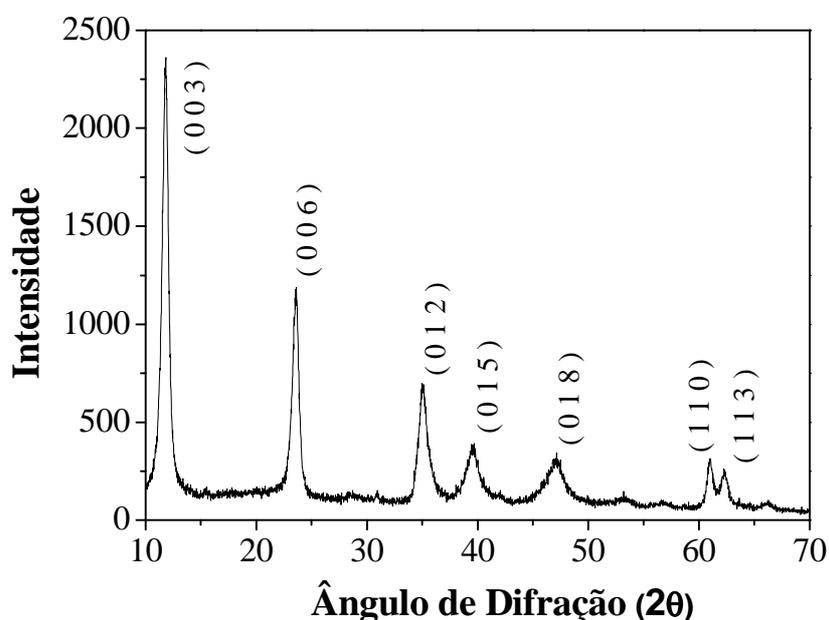
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Textural e Estrutural

3.1.1. Difração de Raios - X

A Figura 2.7 mostra o difratograma de Raios-X do HDL Mg/Al. A identificação das fases das amostras foi realizada através do programa X'Pert Highscore Plus versão 2.0a e do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Figura 2.7 – Difratogramas obtidos para a argila HDL-Mg/Al.



Fonte: Elaboração do autor.

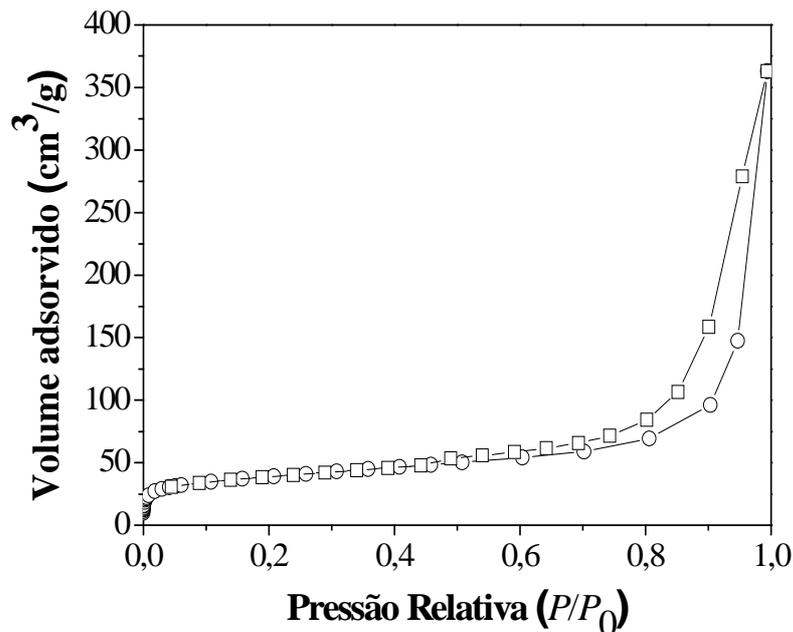
A análise de DRX mostra um difratograma típico de HDL Mg/Al. Verifica-se a presença de picos de difração referentes aos planos (003), (012), (015), (018), (110) e (112), característicos de materiais tipo hidrotalcita, indicando que o método de co-precipitação a pH variável e tratamento hidrotérmico, proporcionou a formação da estrutura desejada. Após um melhor refinamento pelo método Rietveld, foram obtidos os seguintes parâmetros de rede em Å (3,05; 3,05; 22,91) concordando com o padrão disponível no ICSD (ALLMANN; JEPSEN, 1969) cujos parâmetros foram 3,05; 3,05; 22,81 Å.

Nesse tipo de material, o pico que apresenta maior intensidade refere-se ao plano de difração correspondente a (003). Verifica-se, pela intensidade e largura do pico (003), que a HDL apresenta boa cristalinidade. Os difratogramas encontrados apresentam-se semelhantes aos sugeridos pela literatura (CORNERJO *et al.*, 2000; NAIME FILHO *et al.*, 2008). O padrão de difração apresenta uma estrutura cristalina com fortes reflexões e simetria nos picos (003) e (006), que a caracteriza como estrutura HDL.

3.1.2. Adsorção-dessorção de N₂ a 77 K

A Figura 2.8 representa a isoterma de adsorção de N₂ a 77 K obtida para HDL Mg/Al. Esta se assemelha a uma isoterma do tipo IV.

Figura 2.8 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtida para o HDL.



Fonte: Elaboração do autor.

Uma inclinação acentuada para pequenos valores de P/P_0 indica a presença de microporos associados à mesoporos. A presença de histerese do tipo IV é característica de materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.

A Tabela 2.1 apresenta os dados obtidos para as características texturais do HDL Mg/Al comparados aos obtidos na literatura.

Tabela 2.1 – Características texturais da HDL Mg/Al.

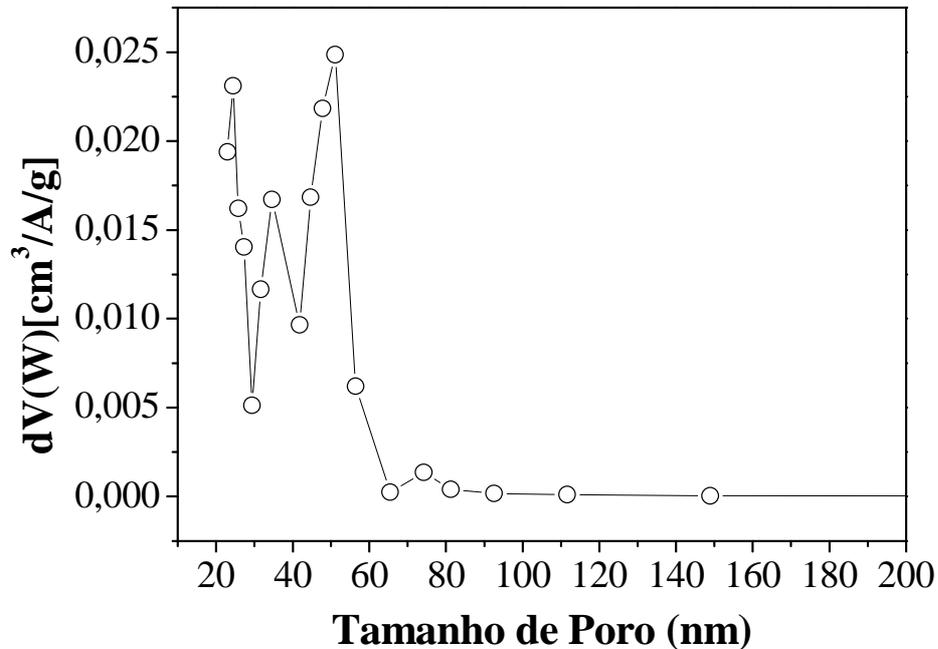
S_{BET}	V_P	D_P
$[m^2/g]$	$[cm^3/g]$	$[nm]$
74,0	0,45	24,0

Fonte: O autor

3.1.3. Distribuição do Tamanho de Poro (DTP)

A Figura 2.9 mostra a distribuição de tamanho de poro obtido pelo modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Figura 2.9 – Distribuição do tamanho de poro do HDL.



Fonte: Elaboração do autor.

Pode se observar na Figura 2.9 uma distribuição com ocorrência de microporos com valores que variaram de 24 a 51 nm. A distribuição mostrou ainda que existem poros que se encontram distribuídos em uma faixa de 65 até 100 nm onde predomina os mesoporos. Comportamento semelhante foi observado por **Boudiaf et al. (2012)** que encontrou poros da ordem de 23 a 30 nm e classificou como bimodal. **Zhou et al. (2011)**, relata que os poros menores refletem poros menores nas nanofolhas.

3.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica útil quando aplicada em forma complementar aos métodos de caracterização que comumente se utilizam nos estudos de minerais argilosos. Um espectro de IR traz informações acerca da estrutura do mineral, a natureza de suas substituições e da água constitucional do mesmo. Na espectroscopia de IR, frequentemente julgam-se importantes as bandas de absorção referentes aos grupos estruturais -OH e todos os demais grupos (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001).

O HDL preparado também foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e o espectro obtido para a amostra antes do processo de adsorção é apresentado na Figura 2.10. Na Figura 2.11 é possível visualizar o FTIR para o adsorvente após a adsorção de RP5.

O espectro apresenta um perfil de HDL de MgAl-CO₃, caracterizado por uma larga banda de absorção a 3400 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos da ligação O-H das moléculas de água nos espaços interlamelares e adsorvidas aos grupos hidroxilas das lamelas. Em materiais argilosos, este fenômeno será dependente do cátion presente nas interlamelas, seu potencial iônico e a energia de hidratação que o material possui (MADEJOVÁ, 2003).

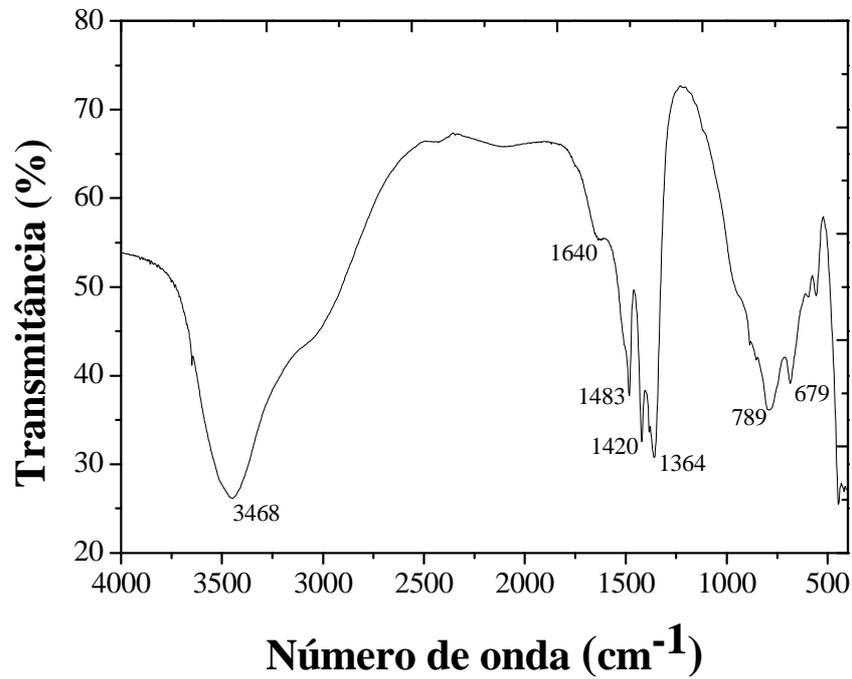
Uma banda de absorção em aproximadamente 1640 cm⁻¹, atribuída às deformações das moléculas de água interlamelar; o pico na região de 1364 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ e 1483 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da espécie carbonato intercalado.

Além disso, o espectro apresenta as bandas características de ligações oxigênio-metal-oxigênio em comprimento de onda menor que 1000 cm⁻¹. Os picos entre 800 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ correspondem ao estiramento das ligações entre magnésio e oxigênio e alumínio e o oxigênio (Mg-O e Al-O) (SILVÉRIO *et al.*, 2008; KLOPROGGE *et al.*, 2004; CORNEJO *et al.*, 2000).

No espectro de FTIR para amostra de HDL com o corante RP5 adsorvido (Figura 2.11), os picos se assemelham aos do FTIR do HDL puro, onde se mantiveram os mesmos com pouca diferenciação nos comprimentos de ondas. Porém, percebeu-se claramente uma redução no tamanho relativo dos picos em relação aos picos da amostra pura de HDL.

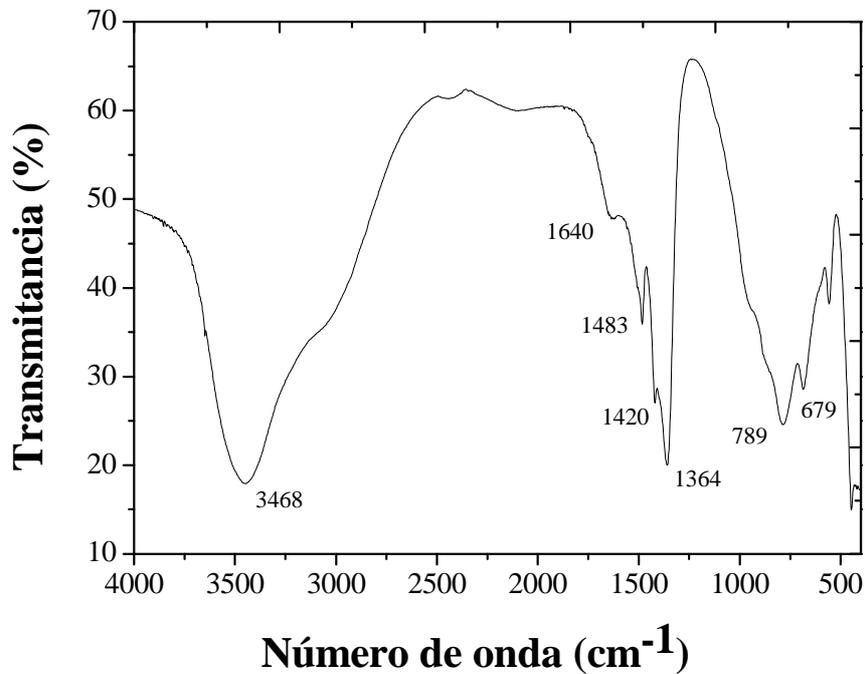
Nos picos que aparecem nas ondas em torno de 1040 cm⁻¹ e 1190 cm⁻¹ observa-se um estiramento destes revelando uma possível interação entre os grupos SO₃ do corante com a superfície lamelar do HDL.

Figura 2.10 - Espectro de infravermelho obtido para amostra de HDL.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 2.11 - Espectro de infravermelho obtido para amostra de HDL após processo de adsorção com RP5.



Fonte: Elaboração do autor.

A banda observada na faixa de 1420 cm^{-1} aparece em menor intensidade. Isso se deve à perda de água adsorvida e de carbonato intercalado. Esse pico de baixa intensidade pode ser referente à ligação C-H e os grupos sulfônicos do corante. Desta forma pode-se inferir que a interação entre tais grupos com o HDL não foi suficientemente forte para alterar significativamente a frequência de vibração da ligação. Esses mesmos fenômenos foram observados por **Guo et al. (2004)**.

A forma de adsorção quer seja na superfície externa como também na interna, pode ser acompanhada por difração de Raios-X. Para entendimento das espécies de corante em solução é preciso um minucioso estudo espectroscópico na região do UV-VIS e que não era o foco deste trabalho.

4. Experimentos de adsorção em Tanques Agitados

4.1. Cinética de Adsorção

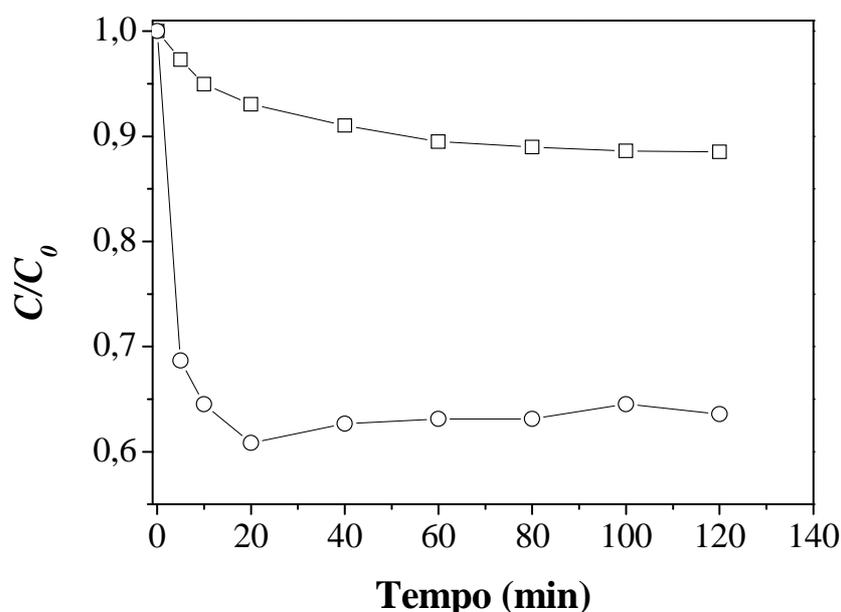
O perfil cinético de adsorção obtido para o corante RP5 e AM em HDL-Mg/Al apresentado na Figura 2.12 mostra a influência do tempo de contato na quantidade de corante adsorvida.

Conforme pode-se constatar na Figura 2.12 a remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e gradualmente decresceu até que o equilíbrio entre as fases líquida e sólida fosse atingido. Pode-se notar que na cinética de adsorção ocorre uma queda brusca da concentração inicial de corante no sobrenadante nos primeiros instantes de contato, quando alcançou o equilíbrio num tempo de aproximadamente 60 minutos. Segundo **Vimonses et al. (2004)**, uma força motriz para a transferência de massa das moléculas de cor da solução para a superfície das partículas pode proporcionar um aumento na adsorção do corante através do deslocamento de equilíbrio durante o processo de interação adsorvente-adsorbato. A migração dos compostos de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração e de sítios ativos entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

O processo de remoção pode ter sido influenciado pelas características dos corantes e do HDL. Outro fator para o comportamento da eficiência é a ocorrência de que no início do processo, há uma grande quantidade de sítios disponíveis para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui devido à presença das forças atrativas e

repulsivas das moléculas dos corantes já adsorvidas, o que pode ter contribuído na diminuição do processo de adsorção nos sítios remanescentes.

Figura 2.12 – Cinética da adsorção de RP5 (O) e AM (□) em HDL. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 9.



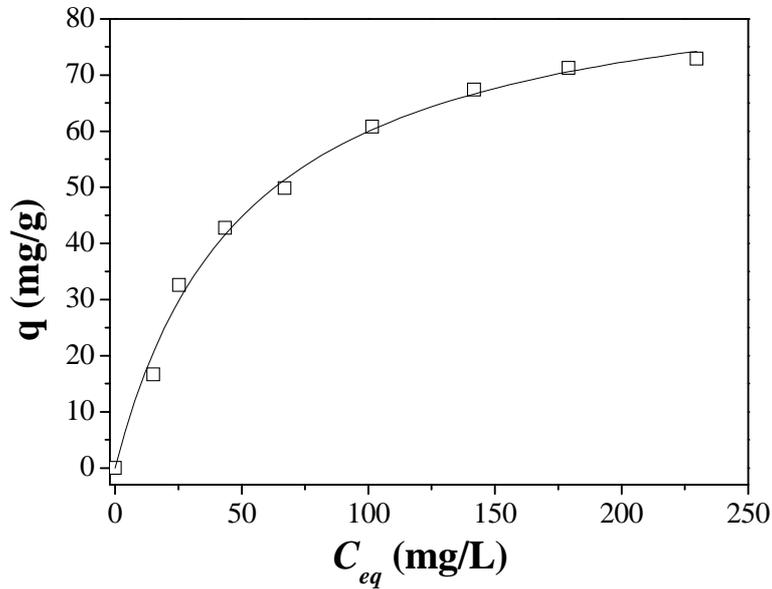
Fonte: Elaboração do autor.

O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito através de fatores, a saber, como: contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorbente; adsorção nos sítios da superfície externa; difusão das moléculas do adsorbato nos poros; adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna. A etapa que frequentemente é determinante é a difusão, entretanto, outro fator preponderante segundo **Srivastava et al. (2005)**, é o mecanismo de adsorção envolvendo adsorbatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga, onde a etapa controladora pode ser a difusão das moléculas da superfície externa até os poros, devido à dificuldade de mobilidade de tais moléculas.

4.3. Isotermas de Adsorção

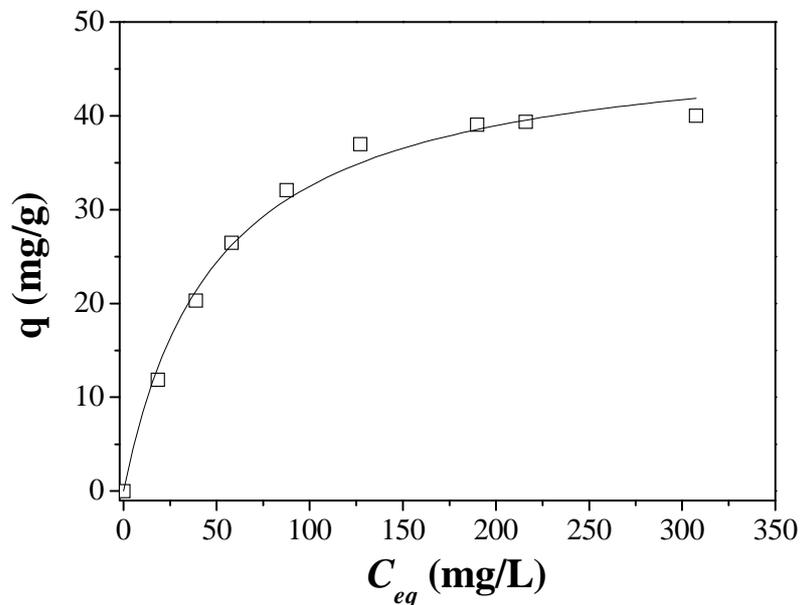
As isotermas obtidas no sistema experimental HDL-RP5-AM, são mostradas nas Figuras 2.13 e 2.14 respectivamente.

Figura 2.13 – Isoterma de adsorção de RP5 em HDL. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 9.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 2.14 – Isoterma de adsorção de AM em HDL. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 9.



Fonte: Elaboração do autor

Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo de isoterma de Langmuir para ambos os corantes, onde os principais parâmetros são mostrados na Tabela

2.2. Com base em uma análise estatística dos valores obtidos para o χ^2 e R^2 , pode-se considerar que o modelo de Langmuir apresentou uma boa correlação aos dados experimentais no qual a afinidade do adsorvente aumenta com a concentração do adsorbato até a saturação. As isotermas obtidas para RP5 e AM mostraram-se de forma favorável ao processo de acordo com os parâmetros de equilíbrio da Tabela 2.2 e segundo a classificação de **Giles et al. (1974) apud Hinz (2001)**, que se baseia na curvatura das isotermas. As quantidades máximas adsorvidas pelo adsorvente foram de 90,88 e 48,64 mg/g, respectivamente para RP5 e AM.

O comportamento das isotermas em favorável e desfavorável determina as características de um processo específico de adsorção. Segundo a classificação de **McCabe et al. (1985); Knaebel, (1999)**, as isotermas favoráveis traduzem-se numa carga de adsorbato relativamente alta nos sólidos, mesmo com uma baixa concentração de solução.

Tabela 2.2 - Ajustes do modelo de Langmuir para o corante RP5 e AM em HDL. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução ($C_0 = 300$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, $T^\circ C$ 22.

Parâmetros de Langmuir	AM	RP5
q_{max} (mg/g)	48,6 ($\pm 1,5$)	90,9 ($\pm 2,9$)
k_L (mg/mL)	0,02 ($\pm 0,002$)	0,02 ($\pm 0,002$)
R^2	0,999	0,999
χ^2	1,68	4,21

Fonte: Elaboração do autor

A interação corante – argila pode ser avaliada também pelos baixos valores de K_L quando se obteve valores similares (0,02) demonstrando uma adsorção reversível que pode favorecer o processo de dessorção. Um valor de K_L elevado significa uma maior afinidade do corante com o adsorvente (**LAKSHMI et al., 2009**)

Pode-se notar que a adsorção do corante aniônico Reativo Preto 5, mesmo sendo uma molécula de peso molecular maior, alcançou maior capacidade de adsorção do que o corante catiônico Azul de Metileno. Níveis de adsorção foram observados para o corante aniônico (RP5) e catiônico (AM) com ambas as espécies obtendo expressivos valores de capacidade de adsorção máxima de 90,88 mg/g para o RP5 e 48,6 mg/g para AM.

Neste estudo, o pH foi ajustado para pH 9 devido a alcalidade do efluente têxtil ao final do processo, para o que foi bastante promissor para o processo de adsorção dos corantes.

Karaouğlu et al. (2010) relata que o pH da solução é um aspecto operacional importante que controla a carga da superfície de adsorvente e também é responsável pelo grau de ionização de materiais em solução. Os HDL podem interagir com os íons por meio de cargas estruturais, que estão localizadas nos planos basais das suas partículas, e por grupos funcionais, com capacidade ácido-base. As cargas estruturais controlam a adsorção, enquanto que os grupos funcionais de arestas que estão em quantidades menores, podem interagir com cátions e ânions, dependendo do ponto de carga zero e pH da solução (**SCHRAMM; KWAK, 1982**). **ÖZCAN et al. (2005)** destaca que materiais compostos por magnésio (Mg) e alumínio (Al), como é o caso da HDL, possuem cargas positivas sobre a superfície. Nos óxidos e hidróxidos da HDL, geram-se cargas positivas ou negativas quando esses estão suspensos em meio aquoso. Estas cargas são proporcionais ao pH da solução. A eficácia do pH da adsorção pode ser explicada pelo fato de que o pH da solução corante pode influenciar significativamente nas carga superficiais do adsorvente, o grau de ionização e especiação do adsorvato podendo favorecer os mecanismos de interação eletrostática e reação química entre o adsorvente e o corante. Isto significa que a capacidade de adsorção pode variar fortemente com o pH.

Porém **Gaini et al. (2009)** no seu estudo de adsorção de indigo carmim em HDL, relata que a quantidade eliminada foi encontrada dependendo da temperatura de calcinação do HDL, da concentração inicial do corante e do tempo de contato de corante-adsorvente, mas não dependeu do pH da solução. **Zhu et al. (2005)** concluíram em seu estudo de adsorção do corante ácido, Brilliant Blue R (BBR), por HDL calcinado e não calcinado que quando o pH inicial das soluções de BBR foi inferior a 8, o pH final da solução após a sorção foi aumentado e estabilizado a 10,6-10,8. O efeito do pH inicial (<8) na remoção do BBR foi insignificante, sugerindo a ocorrência de precipitação/co-precipitação de cations co-existentes de metal (**ZHU et al., 2005**).

4. CONCLUSÃO

O método de coprecipitação a pH variável proporcionou à obtenção de um material do tipo Hidróxido Duplo Lamelar com área superficial de 74 m²/g, diâmetro de poro

de 24 nm e um espaçamento basal que pode ser atraente para retenção de moléculas de corantes. A análise de FTIR mostrou que não ocorre modificação significativa da estrutura após processo de adsorção.

De acordo com os resultados apresentados, as capacidades máximas de adsorção foram bastante expressivas em pH 9 para ambos os corantes, revelando que as formas iônicas dos corantes em solução e a carga elétrica positiva na superfície do HDL não calcinado e seus grupamentos Mg e Al podem interagir com cátions e ânions de acordo com o pH da solução.

Os ajustes das isotermas de equilíbrio de adsorção foram bem representados pelo modelo de Langmuir.

Hidróxidos Duplos Lamelares são adsorventes eficazes para a remoção de várias espécies orgânicas e cor de soluções aquosas. Desta forma, o HDL utilizado neste trabalho mostrou-se promissor para aplicação no tratamento de esgotos têxteis.

5. REFERÊNCIAS

ALLMAN, R.; JEPSEN, H.P. Die Struktur des Hydrotalkits: Neues Jahrb. **Mineral. Monatsh.**, 544, 1969.

AUXILIO, A.R.; ANDREWS, P.C.; JUNK, P.C.; SPICCIA, L.; The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, 81, 103-112, 2009.

BOUDIAF, H. Z.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal** 187, 142– 149, 2012.

BOUHENT, M. M.; DERRICHE, Z.; DENOYEL, R.; PREVOT, V.; FORANO, CLAUDE. Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by Mg_RAlNO₃ layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, 184, 1016–1024, 2011.

CARNES, C.L., KAPOOR, P.N., KLABUNDE, K.J., BONEVICH, J.,. Synthesis, characterization, and adsorption studies of nanocrystalline aluminum oxide and a bimetallic nanocrystalline aluminum oxide/magnesium oxide. **Chemical Materials**, 14 (7), 2922–2929, (2002).

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today**, 2, p. 173-301, 1991.

CHANG, Z.; EVANS, D.G.; DUAN, X.; VIAL, C.; GHANBAJA, J.; PREVOT, V.; DE ROY, M.; FORANO, C. Synthesis of [Zn-Al-Co₃] Layered Double Hydroxides by a

Coprecipitation Method under Steady-State Conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 2766-2777, 2005.

CHOUDARY, B.M., JAYA, V.S., REDDY, B.R., KANTAM, M.L., RAO, M.M., MADHAVENDRA, S.S. Synthesis, characterization, ion exchange, and catalytic properties of nanobinary and ternary metal oxy/hydroxides. **Chemical Materials**, 17 (10), 2740–2743, 2005.

CORNERJO, J.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; ULIBARRI, M.A.; HERMOSI, M.C. Structural changes in phenol-intercalated hydrotalcite caused by heating. **Clay Minerals**, 35, 771–779, 2000.

DORAN, P. M. Bioprocess engineering principles. San Diego, California, USA: Academic Press/Elsevier, 439 p, 1995.

ERICKSON, K.L., BOSTROM, T.E., FROST, R.L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. **Materials Letters**, 59, 226–229, 2005.

EVANS, D.G., DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. **Chemical Communications**, 5, 485–496, 2006.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Layered double hydroxides. *Handbook of Clay Science*. Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. **Developments in Clay Science**, 1, Chapter 13.1. 2006.

GAINI, L. E.; LAKRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, 161, 627–632, 2009.

GÉRARDIN, C., KOSTADINOVA, N., COQ, B., TICHIT, D. LDH nanocomposites with different guest entities as precursors of supported Ni catalysts. **Chemical Materials**, 20, 2086–2094, 2008.

GILES, C. H., D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A.. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm (II). **Journal Colloid and Interface Science**, 47, 766-78, 1974.

GOH, K. H.; LIMA, T. T.; DONG, ZHILI. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, 42, 1343 – 1368, 2008.

GUO, S., D. LI, W. ZHANG, M. PU, D.G. EVANS, X. DUAN. Preparation of an anionic azo pigmentpillared layered double hydroxide and the thermoand photostability of the resulting intercalated material. *Journal Solid State Chemistry*, 177: 4597-4604, 2004.

HE, J., WEI, M., LI, B., KANG, Y., EVANS, D.G., DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides. **Structure Bonding**, 119, 89–119, 2005.

HINZ, CHRISTOPH. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, 99, 225–243, (2001).

HU, Q.; XU, Z.; QIAO, S.; HAGHSERESHT, F.; WILSON, M.; LU, G. Q. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, 308, 191–199, 2007.

KARAOĞLU, M.H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Removal of reactive blue 221 by kaolinite from aqueous solution, **Industrial Engineering Chemistry Research**. 49, (2010), 1534–1540.

KNAEBEL, K. S. Adsorbent selection. **Adsorption Research**, Dublin, OHIO, 1999.

KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N.K. Reactive and Basic Dyes Removal by Sorption onto Chitosan Derivatives. **Journal of Colloid and Interface Science**, 331, 32–39, 2009.

KLOPROGGE, J.T; HICKEY, L; FROST, R.L. FT-Raman and FT-IR Spectroscopy Study of Synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, 35, 967–974, 2004.

LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, 90, 710 – 720, 2009.

LAZARIDIS, N.K., KARAPANTSIOS, T.D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, 37, 3023 – 3033, 2003.

LI, F., DUAN, X. Applications of layered double hydroxides. **Structure Bonding**, 119, 193–223, 2005.

LIU, S., CHEN, D., ZHANG, K., LI, J., ZHAO, N. Production of hydrogen by ethanol steam reforming over catalysts from reverse microemulsion-derived nanocompounds. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 3736–3747, 2008.

LUCRÉDIO, A.F., JERKIEWICKZ, G., ASSAF, E.M. Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions. **Applied Catalysis A: General**, 333, 90–95, 2007.

LUCRÉDIO, A.F., JERKIEWICZ, G., ASSAF, E.M. Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 84, 106–111, 2008.

MADEJOVÁ, J. E KOMADEL, P. Bases line studies of the clay minerals society source clays: Infrared Methods, **Clays and Clay Minerals**, 49, 410, 2001.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral Studies, **Vibrational Spectroscopy**, 31, 1, (2003).

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. Unit operations of chemical engineering, 3^a Ed., McGraw-Hill International Book Company, 1985.

MAS, V., DIEUZEIDE, M.L., JOBBÁGY, M., BARONETTI, G., AMADEO, N., LABORDE, M. Ni(II)–Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor for ethanol steam reforming: activation treatments and kinetic studies. **Catalysis Today**, (2008), 133–135, 319–323.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. *Developments in Clay Science*, 2, Ed. 1, Amsterdam, 2007.

NAIME FILHO, J.F.; SILVÉRIO, F.; REIS, M.J.; VALIM, J.B. Adsorption of Cholate Anions on Layered Double Hydroxides: Effects of Temperature, Ionic Strength and pH. **Journal Materials Science**, 43, 6986-6991, 2008.

NAM, S., TRATNYEK, P.G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. **Water Research** 34, 1837–1845, 2000.

NAMASIVAYAM, C.; SUMITHRA, S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. **Journal of Environmental Management**, 74(3), 207-15, 2005.

ORTHMAN, J., ZHU, H.Y., LU, G.Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, 31, 53-59, 2003.

ÖZCAN, A.S.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 266, 73–81, 2005.

PÉREZ, C.N., MONTEIRO, J.L.F., LÓPEZ NIETO, J.M., HENRIQUES, C.A. Influence of Basic Properties of Mg,Al-Mixed Oxides on their Catalytic Activity in Knoevenagel Condensation between Benzaldehyde and Phenylsulfonylacetonitrile. **Quimica Nova**, 32, 2341-2346, 2009.

RAMÍREZA, E. R., ORTEGA, N. L. G., SOTO, C. A. C., GUTIÉRREZ, M. T. O. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds. **Journal of Hazardous Materials**, 172, 1527–1531, 2009.

REICHLER, W.T., KANG, S.Y., EVERHARDT, D.S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, 101, 352-359, 1986.

RIVES, V. Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Science Publishers, New York, 2001.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders & Porous Solids. Academic Press, San Diego, 1999.

RUTHVEN, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, 1984.

SAIAH, F.B.D., SU, B., BETTAHAR, N. Nickel-Iron Layered Double Hydroxide(LDH): Textural Properties upon Hydrothermal and Application on Dye Sorption. **Journal of Harzadous Materials**, 165, 206-217, 2009.

SAIAH, F.B.D.; SU, B.L.; BETTAHAR, N.; Renoval of Evans Blue by using nickel-iron layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: effect of hydrothermal treatment temperature on textural properties and dye adsorption, **Macromolecular Symposia**, 273, 125-134, 2008.

SCHRAMM, L. L.; KWAK, J. C. T. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. **Clays and Clay Mineral**, 30, 40-48, 1982.

SILVÉRIO, F.; REIS, M.J.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Adsorption of Phenylalanine on Layered Double Hydroxides: Effect of Temperature and Ionic Strength. **Journal of Materials Science**, 43, 434–439, 2008.

SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 272, 89 – 104, 2005.

TAKEHIRA, K., KAWABATA, T., SHISHIDO, T., MURAKAMI, K., OHI, T., SHORO, D., HONDA, M., TAKAKI, K.. Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell type Ni loading on Mg–Al mixed oxide. **Journal of Catalysis**. 231, 92–104, 2005.

THOMAS, W. J., CRITTENDEN, B. Adsorption Technology and Design. Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TSYGANOK, A.I., TSUNODA, T., HAMAKAWA, S., SUZUKI, K., TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T.. Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides. **Journal of Catalysis**, 213, 191–203, 2003.

VACCARI, A. Clays and Catalysis: A Promising Future, **Applied Clay Science**, 14, 161-198, 1999.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis. Today** 41, 53–71, 1998.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, 93, 154 – 168, 2012.

VIMONSES, V.; LEI, S.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials. **Chemical Engineering Journal**, 148, 354-364, 2009.

WEBB, P.A.; ORR JR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

YANG, R.T.; Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, 2003.

ZHAO, Y., LI, F., ZHANG, R., EVANS, D.G., DUAN, X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. **Chemistry of Materials**, 14 (10), 4286–4291, 2002.

ZHOU, J.; YANG, S.; YU, J.; SHU, Z. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. **Journal Hazardous Material** 192, 1114–1121, 2011.

ZHU, M.X.; LI, Y.P.; XIE, M.; XIN, H.Z. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. **Journal Hazardous Materials**, B120, 163–171, 2005.

CAPITULO III

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA PILARIZADA E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais teve um desenvolvimento espetacular nas últimas décadas, tendo como suportes básicos a Física e a Química (CALLISTER JR., 2008). A proposta de trabalhar em forma interdisciplinar é um desafio tanto no campo científico como no desenvolvimento produtivo. Nos últimos tempos tem-se observado o avanço na descoberta de novos materiais de origens diversas, sendo parte baseados em materiais naturais ou transformados de alguma maneira.

Dentre os materiais naturais estão as argilas, as quais vêm sendo utilizadas desde épocas remotas. Nos tempos modernos, as argilas estão incorporadas em numerosos produtos de uso cotidiano através de novas tecnologias de modo que, sem percebermos, desempenham um papel importante em nossas vidas. Portanto, as argilas no solo têm conotações mineralógicas, sendo diferenciadas por meio do tamanho de partícula, com uma granulometria inferior a 2 μm (MURRAY, 2007).

As argilas são constituintes essenciais para grande parte dos solos e sedimentos devido a que em geral são produtos finais da meteorização dos silicatos, que se hidrolisam quando a altas pressões e temperaturas em meio exógeno (BERGAYA *et al.*, 2007).

Dentro do grupo das argilas, as *bentonitas* são rochas formadas majoritariamente por esmectitas, que correspondem ao grupo das argilas laminares, de baixo custo e de diversas aplicações, as quais são abundantes em grande parte do país. As possíveis aplicações das bentonitas são numerosas, dentre elas (MURRAY, 2007): como adsorventes, na engenharia civil, na indústria farmacêutica, catálise, entre outras.

Estruturalmente, as argilas estão formadas principalmente por dois grupos (MEUNIER, 2005): grupos tetraédricos: - principalmente Si^{4+} e ocasionalmente Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} ; grupos octaédricos: - principalmente Al^{3+} e ocasionalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} com certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos de mesmo tipo estão unidos entre si hexagonalmente formando planos

de tetraedros e octaedros. Os filosilicatos, que são os grupos de interesse deste trabalho, podem estar formados por duas camadas: tetraédrica e octaédrica e se denominam bilaminares, 1:1 ou T:O; ou por três capas: uma octaédrica e duas tetraédricas, denominando-se trilaminares, 2:1 ou T:O:T. A unidade formada pela união de uma camada octaédrica com uma ou duas tetraédricas se denomina lâmina (MEUNIER, 2005). A Figura 3.1 ilustra a formação das folhas de um filosilicato.

Se todos os espaços octaédricos estão ocupados, a lâmina se denomina *trioctaédrica*, onde o Mg^{2+} é o íon dominante. Se somente dois terços das posições octaédricas estão ocupadas e o terço restante se encontra vazio, se denomina *dioctaédrica*, onde o Al^{3+} é o cátion octaédrico dominante (MEUNIER, 2005).

O interesse científico que despertam as argilas laminares se deve principalmente a suas propriedades físico-químicas, as quais são únicas entre os minerais naturais, o que converte a argila natural em um material muito versátil. Entre as características principais podemos citar as seguintes (MEUNIER, 2005): formadas por cristais bastante pequenos; capacidade de troca iônica; capacidade de variação em sua composição química interna; podem alojar moléculas no interior de seu espaço interlaminar; a superfície das lâminas apresenta uma atividade química considerável; as mudanças físicas da estrutura laminar, como o inchamento, são reversíveis.

A seleção do material de partida corresponde à necessidade de combinar um material de baixo custo, modificando-o de forma a conferir-lhe propriedades adequadas para sua potencial aplicação em processos de transformações químicas no meio ambiente (MURRAY, 2007).

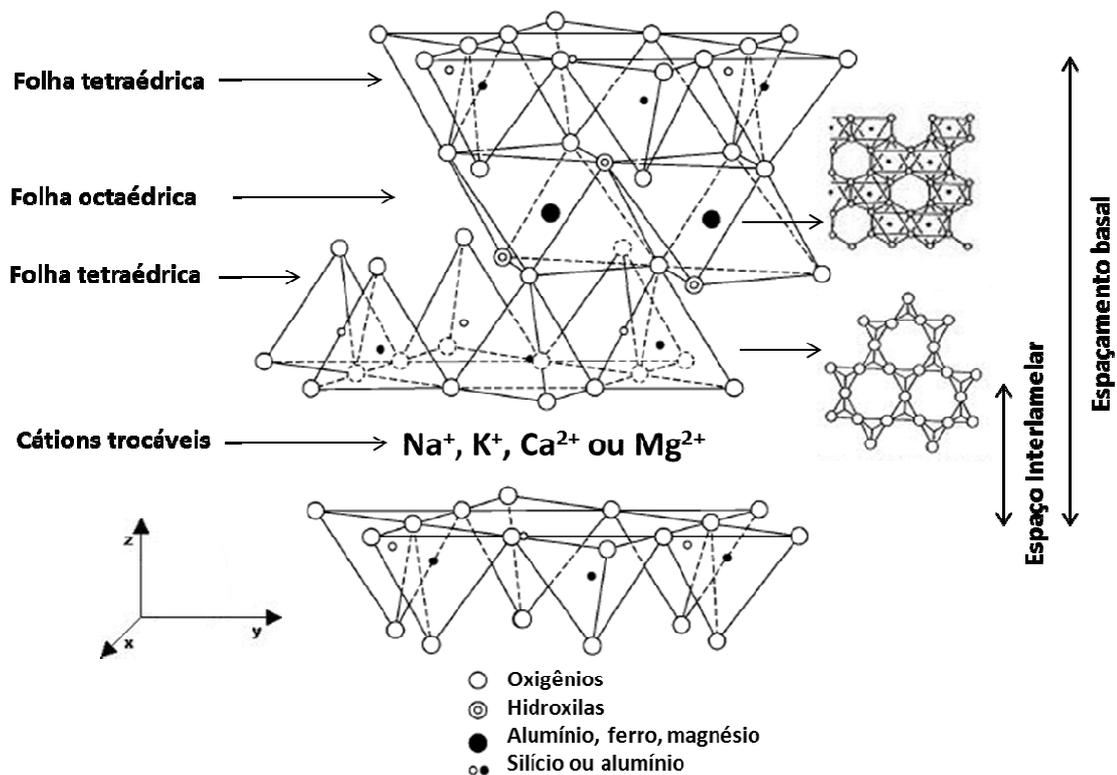
Neste trabalho, como argila natural utilizou-se uma bentonita, que é uma rocha composta fundamentalmente por argilas e, em particular, por montmorillonita. Segundo Bergaya *et al.*, (2007) as montmorillonitas são filosilicatos que formam o subgrupo das esmectitas dioctaédricas. Suas espécies se classificam segundo a composição química das camadas como mostra a Figura 3.1

A adesão de moléculas polares entre as camadas determina uma expansão na direção do eixo (z) ilustrado na Figura 3.1, que é função do tamanho da molécula introduzida. Os cátions de saturação influem fortemente nas propriedades de expansão. As unidades das esmectitas não são neutras, devido à substituição parcial dos íons Al^{3+} por cátions divalentes na posição octaédrica ou substituição parcial dos íons Si^{4+} por Al^{3+} na posição tetraédrica.

Este déficit de carga é a base da elevada capacidade de troca catiônica das esmectitas (BERGAYA *et al.*, 2007).

De acordo com Li *et al.* (2010), a estrutura ideal deste filosilicato consta de uma camada octaédrica de alumínio, entre duas camadas tetraédricas de silício. Os tetraedros compartilham os vértices de suas bases situando no mesmo plano estando o vértice oposto à base da camada octaédrica compartilhando o O^{2-} , de modo que os cátions octaedricamente coordenados fiquem rodeados de $4O^{2-}$ e $2OH^-$. Na outra parte da camada octaédrica se encontra outra camada de tetraedros, também com os vértices compartilhando a camada octaédrica.

Figura 3.1 - Estrutura de uma montmorillonita (adaptado de MURRAY, 2007).



Desta forma, em uma montmorillonita, se pode considerar uma célula unitária formada por 20 oxigênios e quatro grupos OH, com 8 sítios tetraédricos e 6 octaédricos (MURRAY, 2007). Em linhas gerais a fórmula estrutural idealizada de uma montmorillonita a partir da sugerida por Ross; Hendricks (1945) *apud* Bergaya *et al.* (2007) e supondo uma única substituição na camada octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} será:



Onde entre colchetes se apresenta o grupo em posição octaédrica estando somente Si nas posições tetraédricas, M representa os cátions trocáveis presentes (geralmente Ca^{2+} e Na^+), n e o estado de valência do cátion e o número de moléculas de H_2O presentes na hidratação dos cátions ou simplesmente como água interlaminar.

Uma forma de melhorar a aplicação catalítica das bentonitas é aumentar sua superfície específica. Nas últimas décadas, tem evoluído com grande importância à preparação específica das mesmas através da intercalação de oligocations metálicos entre as lâminas das argilas, aproveitando suas propriedades de inchamento na presença de água. Estes cátions hidroximetálicos, depois de um processo de secagem e posterior calcinação, possibilitam a formação de “pilares” que impedem posterior colapso na estrutura. Estes pilares podem conceder-lhes propriedades ácidas adicionais ao material resultante, o qual recebe a denominação de “argila pilarizada” ou PILC (Pillared Clay) (GIL *et al.*, 2011).

A composição das soluções pilarizantes de Al depende fortemente das condições de preparação. O grau de hidrólise ou basicidade da relação (OH/Al) é um importante fator de controle do pH da solução. A hidrólise controlada de sais de Al dá origem a um número de espécies, tais como monómeros $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ e diferentes polímeros (BERGAYA *et al.*, 2007).

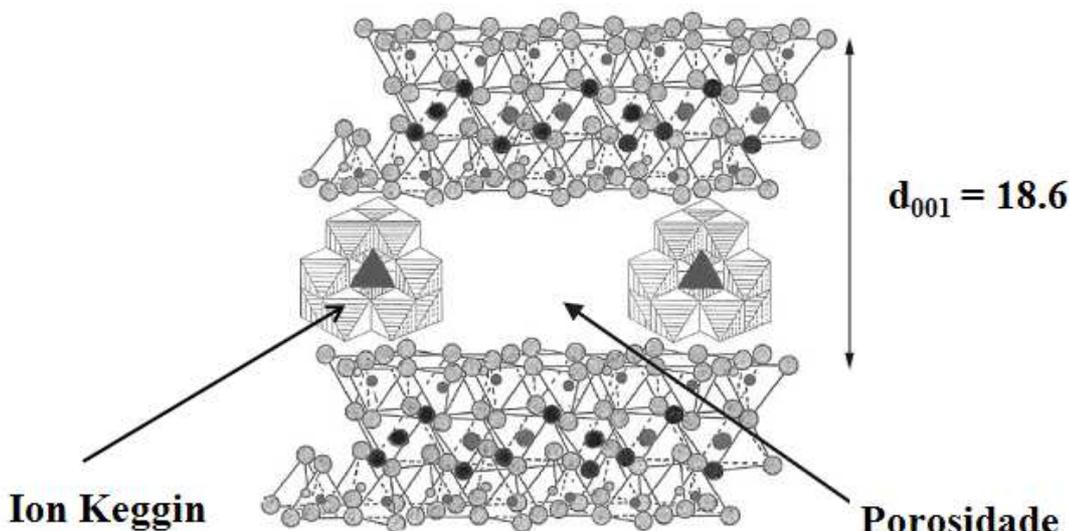
O cation $[Al^{IV}Al^{VI}_{12}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ denotado como (Al₁₃) foi assumido como sendo a espécie de pilarização. Foi na obtenção de materiais pilarizados com Al e a espécie $[Al_{13}(O)_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, que passou-se a conhecer o íon Keggin (Figura 3.2) (KLOPROGGE *et al.*, 2005). A estrutura deste cátion possui um átomo de alumínio central com coordenações tetraédrica, o qual está unido em suas bordas por doze átomos de alumínio com coordenação octaédrica (GIL *et al.*, 2010).

A estrutura dos pilares, entre as lâminas das argilas, é concebida como clusters de alumina, de forma esférica, com um diâmetro de 0,8 nm ou como uma estrutura em forma de coluna de óxido neutro (similar a γ -alumina) (GIL *et al.*, 2010).

A primeira característica comum de argilas PILC é a distância (Δd), separando contíguas camadas após o aquecimento dos minerais de argila intercaladas. Assim, PILC têm uma permanente porosidade e uma maior área de superfície acessível específica (SSA) do que

a argila primitiva. O espaçamento basal da esmectita intercalada com cátions Al Keggin é de cerca de 1,8 nm, correspondendo a Δd de 0.9 nm (Figura 3.2) (GIL *et al.*, 2008).

Figura 3.2 - Estrutura de uma montmorilonita pilarizada com alumínio e seu íon de formação Keggin entre as lamelas (BERGAYA *et al.*, 2007).



De acordo com investigações de **Pergher; Sprung, (2005)** os parâmetros mais importantes que afetam a formação de oligocation assim como as propriedades dos cátions polinucleares, são: concentração de íons metálicos, basicidade do meio (relação OH/M), temperatura de preparação, tempo e temperatura de envelhecimento e método de preparação.

Segundo **Ocelli *et al.* (2000)** a temperaturas superiores a 500 °C, começa a perder-se a estrutura Keggin e se formam blocos de treze átomos de alumínio, em posições octaédricas ou tetraédricas, atendendo em particular o tipo de união que formam entre si os átomos de silício e alumínio com a densidade de sítios ácidos.

Apesar do amplo uso dos materiais a base de Al-PILC, a compreensão das propriedades físico-químicas (estrutural e superficial) e estabilidade térmica das argilas dependem não só do método de preparação, como também das peculiaridades do mineral original de partida (**BERGAYA *et al.*, 2007**).

A aplicação de argilas pilarizadas no controle da poluição em termos de remoção de compostos orgânicos gerais, e corantes em particular, tem recebido uma atenção particular (**BOURAS *et al.*, 2002; ZENG *et al.*, 2005**).

Atualmente o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carbono ativado. Neste sentido,

existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de menor custo que possam ser utilizados, em substituição ao carvão ativado, como adsorventes para a eliminação de corantes têxteis (GIL *et al.*, 2011). Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na utilização de minerais de argila, tais como bentonita, caulinita, diatomita e hidrotalcita para avaliar a sua capacidade de adsorver não apenas os íons inorgânicos, mas também moléculas orgânicas (LI *et al.*, 2011). Em particular, as interações entre os corantes e partículas de argila têm sido extensivamente estudadas (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002).

Capacidade de remoção relativamente boa de argilas naturais para adsorção de azul de metileno tem sido relatada por muitos pesquisadores. Bagane; Guiza (2000) relataram uma capacidade de adsorção de 300 mg/g, e sugeriu que a argila é um bom adsorvente para a remoção azul de metileno, devido à sua área superficial. Almeida *et al.* (2009) estudaram a remoção de azul de metileno de águas residuais sintéticas usando como adsorvente montmorilonita e descreve o material como um adsorvente eficiente.

Vimonses *et al.* (2009) realizaram um estudo cinético e analisou o equilíbrio de isoterma de adsorção do vermelho de congo por materiais argilosos (bentonita, zeolita e caulín) e observaram que comparativamente a bentonita apresentou uma melhor capacidade de adsorção (36 mg/g) podendo a mesma ser utilizado na remoção de cor. Errais *et al.* (2011) estudaram a remoção de um corante aniônico (reativo vermelho 120) por uma argila natural e observaram que a melhor capacidade de adsorção foi obtida em meio ácido e que o material foi eficiente para o processo. Mouzdahir *et al.* (2010) experimentaram a adsorção de azul de metileno de soluções aquosas em uma argila montmorilonita natural e ativada, e concluíram que a ativação térmica e química melhorava a adsorção do corante catiônico obtendo uma capacidade máxima de 500 mg/g.

As argilas naturais modificadas através de pilarização têm recebido uma atenção especial devido ao fato de apresentarem alta área superficial e porosidade, quando comparada com as argilas naturais. Estes materiais possuem maior acidez e menor hidrofobicidade com respeito às argilas naturais, o qual melhora o rendimento em processos de adsorção e catálise, gerando assim sua ampla utilização na remoção de diferentes compostos (SAPAG; MENDIOROZ, 2001). Gil *et al.* (2011) estudaram o efeito da adsorção dos corantes azul de metileno e laranja II em argila pilarizada com alumínio e zircônio na presença de NaCl em concentrações variadas e concluíram que a eficiência do processo é realçada de forma positiva na presença do sal. Errais *et al.* (2011) também estudaram o efeito da força iônica (NaCl 0,1 – 1,0 mol/L) na remoção de um corante aniônico (reativo vermelho 120) por uma argila

natural e constataram uma melhor capacidade adsortiva pelo material atribuído à agregação das partículas de argila na presença do sal.

De acordo com o precedente, o estudo teve como objetivo neste capítulo a síntese, caracterização e aplicação de uma argila pilarizada com alumínio a partir de uma bentonita argentina na remoção de cor remanescente de efluentes têxteis. Estes materiais foram obtidos a partir da preparação separada do agente pilarizante por hidrólise de um sal de alumínio em meio básico estudando sua síntese e sua capacidade de retenção de substâncias coloridas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Corantes

Como adsorbato foram utilizados os corantes Reativo Preto 5 (RP5) e Azul de Metileno (AM) descritos e caracterizados no Capítulo II pelas Figuras 2.3 e 2.4.

2.2. Adsorvente

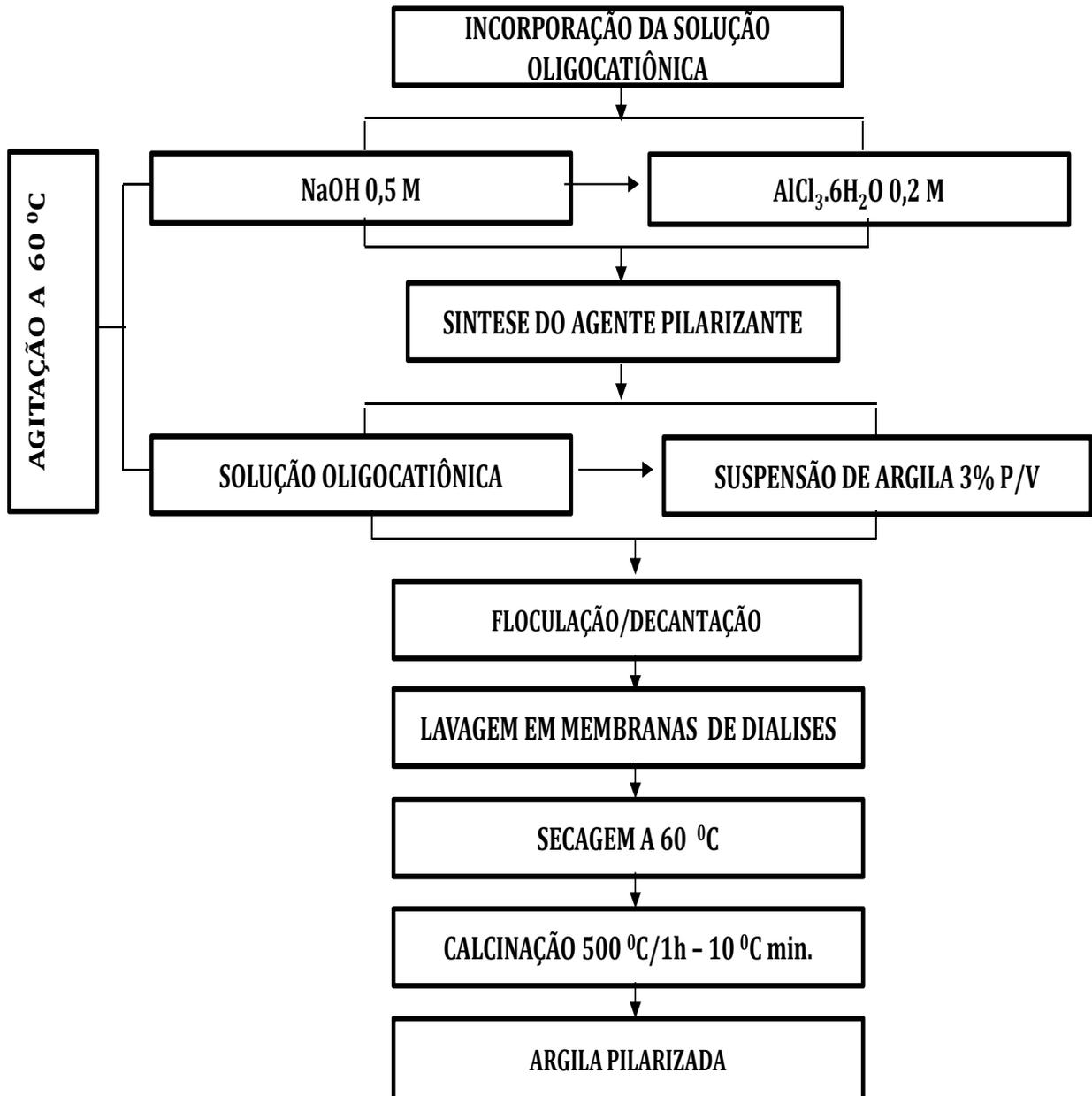
2.2.1. Síntese de Argila Pilarizada

Nesse estudo foi empregada uma argila pilarizada de alumínio (Al-PILC) sintetizada a partir de uma argila natural da região de Cuyo - San Juan - Argentina. A pilarização da argila obedeceu aos métodos recomendados por **Sapag; Mendioroz (2001)** e foi realizada de acordo com o fluxograma da Figura 3.3.

O agente pilarizante foi obtido por hidrólise de uma solução 0,2 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com uma solução de NaOH 0,5 M mantendo uma relação $\text{OH}^-/\text{Al}_3^+ = 2$. As soluções foram agregadas lentamente a 60 °C sob agitação durante 12 horas.

A incorporação da solução oligocacionica foi realizada gota a gota sobre uma suspensão de bentonita 5%. A amostra foi lavada em membranas de diálises (Cellu-Sep H1 18 mm) imersas em água destilada para retirada do excedente de sais de cloretos, logo após foi seca em estufa (Tecnal TE – 394/2) a 60 °C e calcinada em forno mufla da marca Tenal a 500 °C por 2 horas com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 3.3 – Fluxograma de pilarização da argila natural para obtenção de Al-PILC.



Fonte: Elaboração do autor.

2.3. Caracterização Textural e Estrutural

2.3.1. Difração de RX

As propriedades estruturais se desenvolveram mediante difração de raios X (DRX), em um equipamento do tipo RIGAKU – modelo Xpert Pro MPD com radiação $\text{CuK}\alpha$, em uma rampa de 2θ com variação de 2 a 70° , a em intervalo de 0,05 e varredura de $1^\circ/\text{min}$.

2.3.2. Adsorção-desorção de N₂ a 77 K

A caracterização textural foi realizada mediante adsorção-desorção de N₂ a 77 K (Micromeritics, ASAP 2000). As amostras analisadas por adsorção-desorção de N₂ foi desgasada previamente a uma temperatura de 200 °C durante 12 h. A superfície específica (S_{BET}) foi estimada mediante o método de Brunauer, Emmet e Teller, (**BRUNAUER et al., 1938 apud ROUQUEROL**) a pressões parciais entre 0,010 e 0,092; o volume total de poro (V_{TP}) se obteve utilizando a regra de Gurvich (**ROUQUEROL et al., 1999**) a partir da isoterma de adsorção a uma pressão de 0,98. O volume de microporos (V_{μP}) se obteve utilizando o método t-plot (*t* de Boer) em uma faixa de pressões parciais entre 0,2506 e 0,4490, e o volume de mesoporos mediante a diferença entre (V_{TP}) e (V_{μP}).

É comum que materiais mesoporosos apresentem isotermas em que a curva de desorção não é idêntica à curva de adsorção observando-se assim um ciclo que se denomina ciclo de histerese. A histerese aparece na região de formação da multicamada do processo de adsorção e usualmente está associada com a condensação capilar ocorrida nos mesoporos (**ROUQUEROL et al., 1999**). Os ciclos de histerese podem mostrar diferentes formas. As histereses presentes nos materiais estudados foram classificadas de acordo com as normas da IUPAC (**GREGG; SING, 1982**).

2.4. Experimentos de Adsorção em Tanque Agitado

2.4.1. Influência do pH

Nestes ensaios o pH das soluções aquosas foi ajustado pela adição de HCl ou NaOH 1 M (Sigma-Aldrich) para fins de averiguação das interações adsorvente-adsorbato. Para tanto um volume de solução (20 mL) dos corantes com concentrações conhecidas (100 ppm) a diferentes pH (2, 4, 7, 9 e 12) foram colocados em contato com o adsorvente (0,015 g) em frascos de polietileno com capacidade para 50 mL os quais ficaram sob agitação (20 rpm) em um sistema rotatório vertical (Tecnal TE-165) sob influência da temperatura ambiente (22 °C). Após um período de 2 h, alíquotas dos sobrenadantes (2 mL) foram coletadas e submetidas a uma centrifugação a 10000 rpm por 10 min (Microcentrífuga Cientec CT-15000R) e a concentração do sobrenadante foi analisada em espectrofotômetro (Thermo

Scientific Biomatic 3, USA) através das medidas de absorvância. Por meio de um balanço de massa (Equação 2.1), as quantidades adsorvidas foram determinadas.

2.4.2. Cinética e Isotermas de Adsorção

Para a obtenção da influência do tempo de contato e dados de isoterma de equilíbrio de adsorção utilizaram-se os procedimentos mencionados no Capítulo II.

2.4.3. Influência da Força Iônica

No processo de tingimento das fibras têxteis, principalmente com corantes reativos, grandes quantidades de sais são geralmente empregadas (NETPRADIT, 2004). A adição de cloreto de sódio confere à solução uma alta concentração de íons sódio que neutraliza ânions superficiais. Isso faz com que os ânions do corante se aproximem mais intensamente da superfície do adsorvente possibilitando uma maior capacidade de adsorção (MCKAY, 1982). Sendo assim, é imprescindível investigar o efeito de eletrólitos no comportamento do processo de adsorção.

A fim de analisar a influência da força iônica no processo de adsorção, 20 mL de solução corante com concentrações diferentes (25 – 300 ppm) foram adicionadas em tubos de 50 mL contendo 0,015 g de argila e uma massa de sal de NaCl pré calculadas nas proporções molares de 0,0; 0,1 e 0,2 mol/L, para obtenção das isotermas de equilíbrio. Os frascos permaneceram sob agitação durante 120 minutos em um agitador (Tecnal TE-165). Alíquotas foram retiradas do sobrenadante após centrifugação a 10000 rpm por 10 min (Microcentrífuga Cientec CT-15000R) para análise da concentração. As medições ocorreram mediante a absorvância em um espectrofotômetro (Thermo Scientific Biomatic 3, USA) utilizando comprimento de onde obtido através de varredura realizada para cada corante. A quantidade de soluto adsorvido e removida na fase fluida foi quantificada pelo balanço de massa descrito pelas Equações 2.1 e 2.2, demonstradas no Capítulo II. Para descrever o comportamento das isotermas de adsorção, os dados de equilíbrio foram correlacionados com o modelo de Langmuir (L), conforme Equação 2.3 do Capítulo II.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

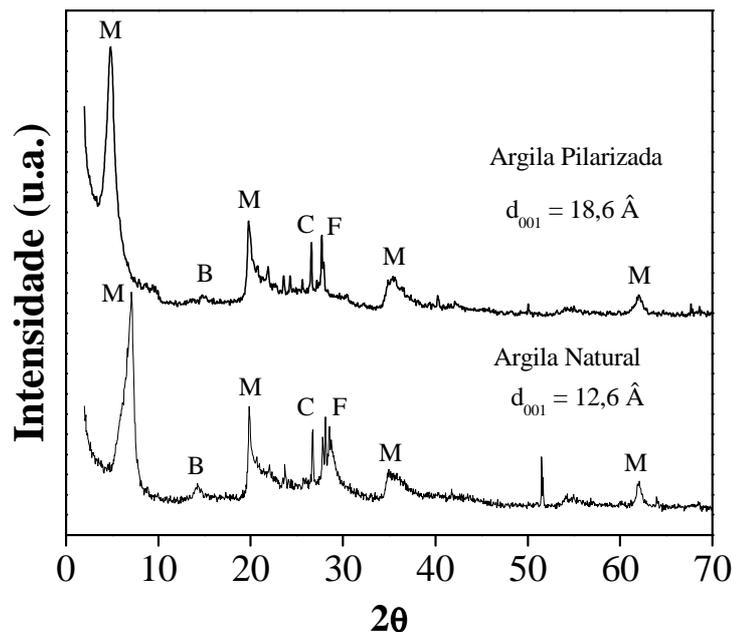
3.1. Caracterização Textural e Estrutural

3.1.1. Difração de Raios-X

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização que permite comprovar se o material argiloso foi pilarizado. Identificaram-se os principais minerais presentes nas argilas e as variações produzidas pelo processo de pilarização. A Figura 3.4 mostra o difratograma de Raios-X das amostras de argila natural e Al-PILC.

Os difratogramas de DRX obtidos para as amostras estudadas permitem observar que houve um substancial aumento do espaçamento basal de $d_{001} = 12,6 \text{ \AA}$ da argila natural para um valor de $d_{001} = 18,6 \text{ \AA}$ para a Al-PILC, com o qual se comprova que o processo de pilarização foi adequado. O espaçamento basal d_{001} é o único em que se observa uma variação importante. No entanto, os demais picos presentes no difratograma da argila pilarizada não foram alterados em comparação com a argila natural, o qual permite inferir que a estrutura do material de partida não foi afetada.

Figura 3.4 - Difratogramas obtidos para as argilas natural e Al-PILC: (M) Montmorilonita, (B) Bohemita, (C) Quartzo, (F) Feldespato.



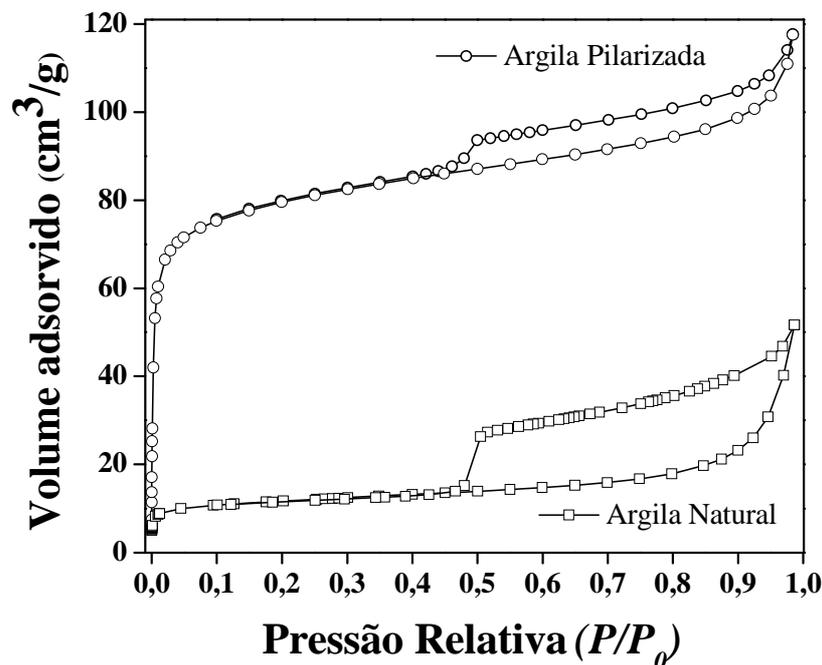
Fonte: Elaboração do autor.

Cabe destacar que o espaçamento basal d_{001} , indica a distância de separação entre uma lâmina e outra, onde especificamente se encontram os pilares. Esta separação depende da natureza, conteúdo de cátions de troca e o estado de hidratação da mesma. A medida de espaçamento basal obtida evidencia a modificação do material pelo uso do processo de pilarização proposto sem alterar a estrutura básica da argila, indicando que a finalidade do método foi alcançada, ou seja, obteve-se expansão das folhas aumentando assim a área de superfície.

3.1.2. Adsorção-dessorção de N_2 a 77 K

A Figura 3.5 representa a isoterma de adsorção de N_2 a 77 K obtida para as argilas natural e Al-PILC.

Figura 3.5 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K para argila natural e argila pilarizada.



Fonte: Elaboração do autor.

As isotermas de N_2 obtidas mostram um comportamento típico de montmorilonitas, com uma isoterma tipo IIb associada a arranjos de estruturas laminares e histerese tipo H3, evidenciando associação de agregados de partículas laminares seguindo a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985). A presença de histerese está ligada ao processo

de preenchimento por condensação capilar. É uma característica típica de materiais de domínio mesoporosos (MARSCH; REINOSO, 2006; AUXILIO *et al.*, 2009). Esse tipo de histerese é característica de materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas, como é o caso das argilas.

De acordo com a classificação BDDT e IUPAC, a isoterma de adsorção correspondente à argila Al-PILC é uma isoterma do tipo IV. O ponto de inflexão presente nessa isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. O volume adsorvido a baixos valores de P/P_0 indica a presença da formação de microporos, evidenciando o processo de formação de pilares.

A presença de histerese tipo H4 caracteriza a associação de poros gerados entre as lâminas. Assim, o paralelismo das isotermas de adsorção – desorção destaca que o material pilarizado manteve a estrutura laminar do material de partida sem que se houvesse produzido interferências com o material pilarizante. A Tabela 3.1 apresenta os dados obtidos para as características texturais da argila natural e para a argila pilarizada de alumínio (Al-PILC).

Tabela 3.1 - Características texturais da argila natural e da argila pilarizada Al-PILC.

<i>Amostras</i>	S_{BET} [m ² /g]	V_{TP} [cm ³ /g]	D_P [nm]
Argila natural	43	0,08	3,7
Al-PILC	306	0,17	1,3

Observa-se um incremento nas propriedades texturais da argila pilarizada em comparação à argila natural. O incremento da superfície específica se deve à geração de microporos pela criação dos pilares. Isto se comprovou através do cálculo do volume de microporos obtido por t-plot. Por sua vez, o volume total de poros também foi incrementado com o processo de pilarização.

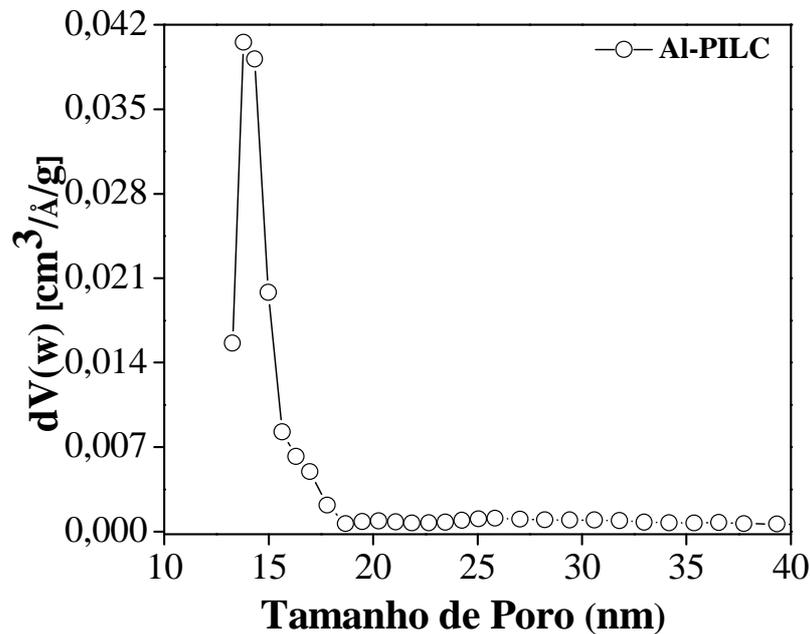
3.1.3. Distribuição do Tamanho de Poro (DTP)

A distribuição de tamanho de poro ou pore size distribution (PSD), foi obtida pelo modelo da Teoria Funcional da Densidade Não Localizada (NLDFIT) que permitiu uma descrição mais detalhada das regiões microporosa e mesoporosa da argila.

Pode ser visto na Figura 3.6, que um pico máximo ocorre a 13 nm como ocorrência de uma expressiva quantidade de microporos na estrutura do material. Esse comportamento pode ser em decorrência e resultado do processo de intercalação, pilarização e temperatura de calcinação, o qual foi evidenciado através de um maior volume adsorvido. A distribuição de tamanho de poros mostrou ainda que existem poros que se encontram distribuídos em toda a faixa que predominam os mesoporos que vai de 20 até 500 Å.

Segundo **Gil; Gandía, (2003)** esses fenômenos mostram uma distribuição típica de tamanho de microporos com uma microestrutura caracterizada por geometrias de poros tipo fenda ou tipo cilíndrico quando se utiliza nitrogênio como adsorbato. Considera ainda que supondo-se que as folhas de argila sejam paralelas umas às outras, sugere-se que a geometria do tipo fenda proporciona uma melhor descrição da microestrutura de PILCs. Em seu estudo os autores encontraram uma PSD com predominância de poros da ordem de 11,8 Å.

Figura 3.6 - Distribuição do tamanho de poro da argila Al-PILC.



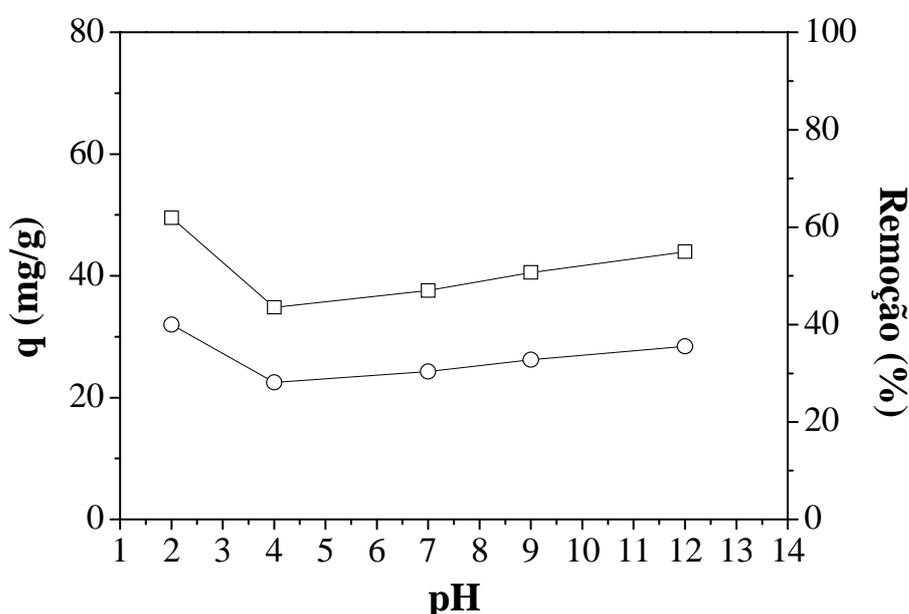
Fonte: Elaboração do autor.

3.2. Experimentos de adsorção em Tanques Agitados

3.2.1. Influência do pH

As Figuras 3.7 e 3.8 mostram o percentual de remoção de cor e a quantidade adsorvida de RP5 e AM pela argila pilarizada em um intervalo de pH de 2 a 12.

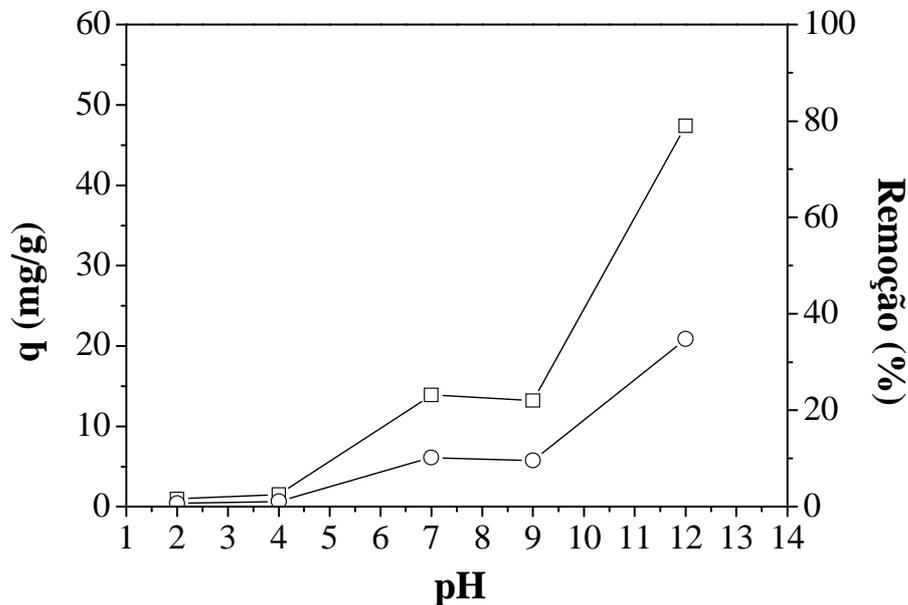
Figura 3.7 – Efeito do pH inicial na adsorção do corante RP5 em Al-PILC: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g PILC; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2; 4; 7; 9 e 12.



Fonte: Elaboração do autor.

Como pode ser visto, as quantidades máximas adsorvidas foram alcançadas a pH 2 para RP5 e pH 12 para MB. Considerando que ambos os corantes pertencem a classes diferentes, ou seja, aniônico (RP5) e catiônico (AM), as cargas dos mesmos em solução podem ter influenciado significativamente para a ocorrência do pH nos sistemas contribuindo para deslocamento de cargas resultando em uma provável interação eletrostática entre os grupos aromáticos, sulfônicos e nitroso dos corantes e grupos hidroxila da Al-PILC. Segundo **Avena et al. (1990)**, as montmorilonitas apresenta um comportamento frente a variações de pH indicando que abaixo do pH_{zpc} o material apresenta maior afinidade por espécies aniônicas, em contrapartida acima deste apresenta maior afinidade por espécies catiônicas. Esse comportamento foi bastante claro neste estudo como mostra as Figuras 3.7 e 3.8.

Figura 3.8 - Efeito do pH inicial na adsorção do corante AM em Al-PILC: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g PILC; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2; 4; 7; 9 e 12.



Fonte: Elaboração do autor.

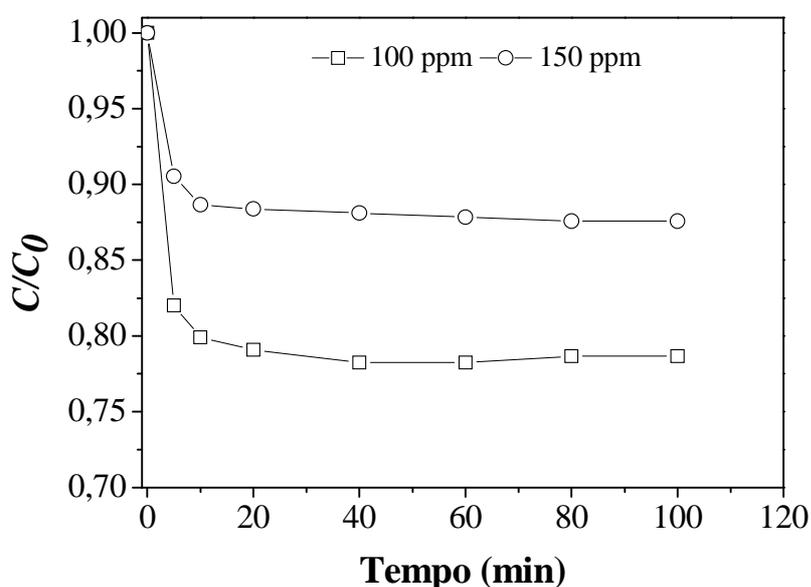
O pH_{zpc} para a argila pilarizada tem sido relatado com valores a cerca de 4,4 - 5,0 (AVENA *et al.*, 2006; MANOHAR *et al.*, 2005; JALIL, 2010; GIL *et al.*, 2011). Considerando um pH_{zpc} de até 5,0 evidenciam-se materiais que possuem capacidade de adquirir carga negativa a baixos valores de pH do meio (AVENA *et al.*, 1990). Desta forma para valores de pH abaixo do pH_{zpc} do adsorvente, a superfície das partículas são carregadas positivamente, diminuindo a adsorção de MB. A um pH acima de 2, uma diminuição gradativa na adsorção ocorre para o corante RB5 devido à repulsão entre as moléculas de corantes aniônicos e a superfície do adsorvente carregado negativamente. De acordo com Lambert; Poncelet, (1997), este comportamento pode ser explicado mediante ao processo de protonação e desprotonação entre os pilares que em meio aquoso, os grupos hidroxilas e moléculas de água associadas serão dependentes do pH do meio, modificando as cargas superficiais do material a diferentes valores de pH.

3.2.2. Cinética de Adsorção

Os perfis cinéticos de adsorção obtidos para os corantes RP5 e AM em Al-PILC ilustrados nas Figuras 3.9 e 3.10, mostram a influência do tempo de contato e do incremento

da concentração na quantidade adsorvida de corante. Para o AM a quantidade adsorvida foi de 38 mg/g correspondente a 44% de remoção do corante para uma concentração de 100 ppm e 42,5 mg/g (21% de remoção) para 150 ppm de corante em solução. Já para o RP5 em uma solução de 100 ppm obteve-se 28 mg/g e 27% de remoção percentual, quando aumentou-se a concentração para 150 ppm alcançou-se 31 mg/g e uma remoção percentual de 15%.

Figura 3.9 – Cinética da adsorção de RP5 em Al-PILC. Condições: 0,015 g PILC; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm e 150 ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2.



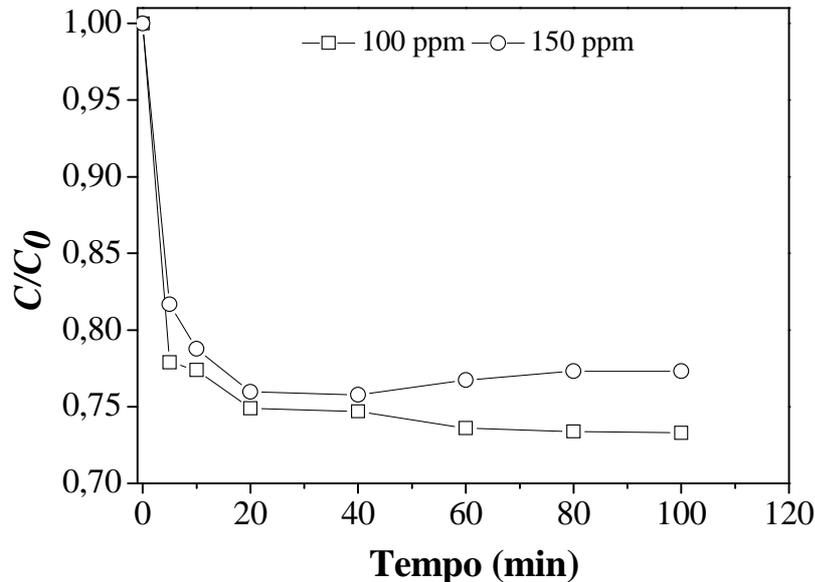
Fonte: Elaboração do autor.

Pode-se notar que na cinética de adsorção dos corantes ocorre uma queda brusca da concentração inicial de corante no sobrenadante nos primeiros instantes de contato atingindo o equilíbrio num tempo de aproximadamente 60 minutos para ambos as substâncias. Fatores como a extensão molecular dos corantes (Tabela 1 – Capítulo I), caráter básico e ácido, migração, colisão, aglomeração das moléculas de corantes em meio aquoso, pode ter ocasionado bloqueio dos sítios do adsorvente até um tempo de equilíbrio e estabilização do sistema. Segundo **Schubert; Levine, (1955) apud Avena et al. (2006)**, soluções aquosas homogêneas de corantes básicos ou catiônicos apresentam características dependentes da concentração e suas variações são atribuídas à formação de agregados.

Observou-se também que a adsorção dos corantes aumenta à medida que a concentração inicial do corante é aumentada. De acordo com **Vimonses et al. (2009)**, um aumento na concentração inicial de corante leva a um aumento do gradiente de massa entre a

solução e o adsorvente e, portanto, ocasiona a transferência de massa das moléculas de cor da solução para a superfície das partículas.

Figura 3.10 – Cinética da adsorção de AM em Al-PILC. Condições: 0,015 g PILC; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm e 150 ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: Elaboração do autor.

Porém avaliando o percentual de remoção dos compostos calculados a partir dos ensaios de cinética, observa-se que a adsorção de corantes diminuiu de 21 a 15% e de 27 a 21%, quando a concentração RB5 e MB é incrementada de 100 a 150 mg/L. Porém o tempo para atingir o equilíbrio dos sistemas permaneceram os mesmos (60 minutos). Comportamento similar foi observado por **Tor; Cengelglu (2006)** na adsorção de vermelho de congo em lama vermelha e concluindo que o tempo para atingir as condições de equilíbrio foi independente das concentrações iniciais do corante. **Voudrias et al. (2002)** avaliaram o comportamento da cinética de adsorção do corante reativo azul 21 por uma bentonita e obtiveram 48% de remoção; o tempo de equilíbrio atingido em seu sistema foi de 72 horas.

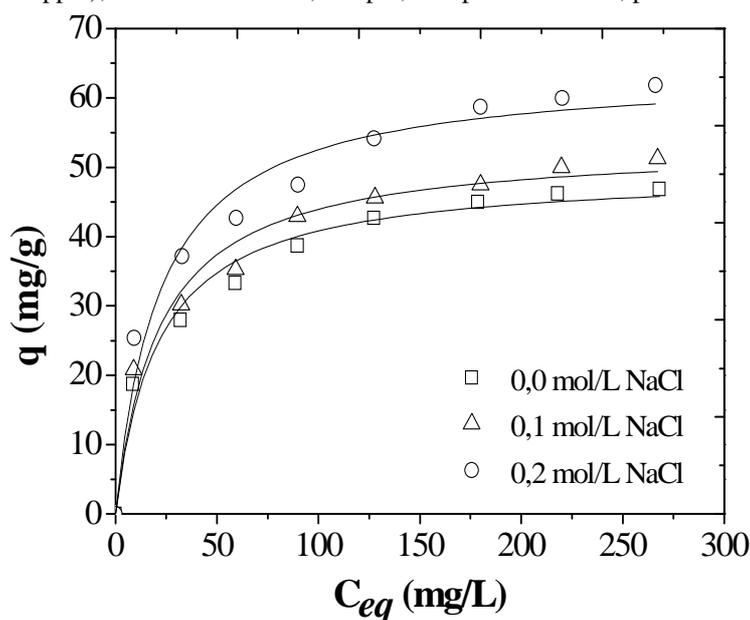
Outro fator significativo no processo de adsorção dos corantes pode ter sido a limitação da taxa de transferência de massa externa para um sistema com baixa mistura. Neste estudo, a adsorção foi realizada em tanques pouco agitados (20 rpm) e o tempo de equilíbrio encontrado nos experimentos de cinética de adsorção (60 min). Assim o tempo de contato de 2 horas estabelecido para os testes, pode não ter sido suficiente para atingir o equilíbrio do sistema, quando poderiam obter-se valores mais elevados para o RP5. **Ip et al. (2009)**

concluíram em seu estudo de adsorção de RP5 em varios adsorventes que o tamanho da molécula e a agitação do sistema foi significativo na influência da transferência de massa no sistema. O autor ressalta que o RP5 por ser uma molécula grande requer um tempo de contato longo para alcançar o equilíbrio. **El-Guendi, (1991)**, afirma que um aumento na velocidade de agitação de um sistema de adosrção sólido-líquido reduz a resistência da camada periférica que cerca a partícula do adsorvente e aumenta a mobilidade do sistema, ocasionando aumento na taxa de adsorção.

3.2.3. Isotermas de Adsorção

As isotermas obtidas nos sistemas experimentais para os corantes RP5 e AM com sob a influência do NaCl e sem adição do sal, são mostradas nas Figuras 3.11 e 3.12.

Figura 3.11 - Isotermas de adsorção de RP5 em função da concentração de NaCl. Condições: 0,015 g PILC; 20 mL solução ($C_0 = 300$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2.

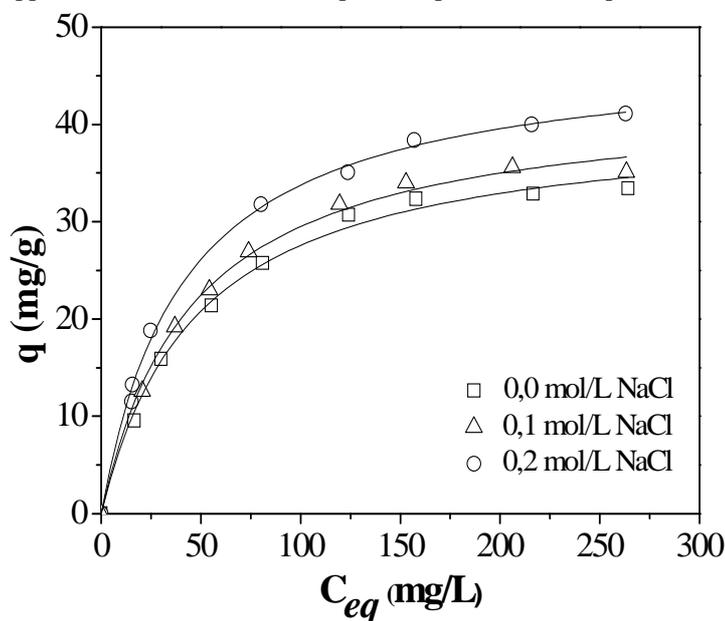


Fonte: Elaboração do autor.

Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo de isoterma de Langmuir, sendo os principais parâmetros calculados apresentados na Tabela 3.2. Conforme descrição da parte experimental e justificativa do uso do sal nos sistemas (seção 2.2), as quantidades máximas adsorvidas pelo material foram consideráveis com adição do sal, quando de acordo com o modelo de Lagmuir alcançou valores de 43 mg/g para 0,1 mol/L e 47,7 mg/g para 0,2 mol/L no processo de adsorção de RP5. Para a remoção de AM obteve-se

valores da ordem de 53 mg/g com 0,1 mol/L e 64 mg/g com 0,2 mol/L, sendo os valores mais expressivos com adição de 0,2 mol/L de NaCl para ambos os corantes.

Figura 3.12 - Isotermas de adsorção de AM em função da concentração de NaCl. Condições: 0,015 g PILC; 20 mL solução ($C_0 = 300$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 3.2 - Ajustes do modelo de Langmuir para os corantes RP5 e AM em Al-PILC e adição de NaCl. Condições: 0,015 g; 20 mL solução ($C_0 = 300$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C.

Parâmetros de Langmuir					
NaCl (mol/L)	Corantes	q_{max} (mg/g)	k_L	R^2	χ^2
0,0	RB5	40,8(±1,0)	0,0207(±0,002)	0,995	0,766
	MB	49,4(±1,8)	0,0476(±0,009)	0,980	5,552
0,1	RB5	43,0(±0,9)	0,0218(±0,001)	0,996	0,659
	MB	53,3(±2,0)	0,0468(±0,009)	0,978	7,117
0,2	RB5	47,7(±0,7)	0,0241(±0,001)	0,997	0,514
	MB	64,0(±2,8)	0,0460(±0,010)	0,972	12,76

Fonte: O autor.

Percebeu-se um aumento na quantidade adsorvida quando a concentração de sal (0,1 a 0,2 mol/L) e de corante (25 a 300 ppm) foi incrementada. É provável que o um aumento no tempo de contato fosse necessário para que o equilíbrio do sistema fosse atingido o que poderia contribuir para valores mais elevados de q_{max} . Percebeu-se também através dos dados que a maior remoção ocorre para o corante AM. Possivelmente o seu caráter catiônico, a

extensão da molécula e as características do adsorvente podem ter facilitado o acesso da molécula aos pilares da argila. Outro indicativo foi também a influência do sal nas cargas do adsorvente contribuindo para uma atração elétrica das cargas do corante.

Com base em uma análise estatística dos valores obtidos para o χ^2 e R^2 , pode-se considerar que o modelo de Langmuir apresentou uma boa adequação aos dados experimentais para ambos os corantes. No entanto, as constantes de ligação foram influenciadas pela adição do eletrólito, onde os valores de k_L obtidos na modelagem de RP5 aumentam com o incremento da concentração do sal, o que revela uma maior interação adsorvente-adsorbato. Este fenômeno deve-se a diminuição do potencial negativo na superfície da argila pilarizada.

Para o azul de metileno, mesmo com uma expressiva quantidade adsorvida, foi observado no processo que, as constantes de afinidade vão diminuindo com a adição de sal, o que pode ter proporcionado à formação de agregados. Outra hipótese a considerar é que o sal neutraliza as cargas negativas da superfície do adsorvente permitindo que o material adsorva mais moléculas catiônicas. Segundo **Vitagliano (1983)**, as constantes de agregação são dependentes do solvente, da temperatura e da força iônica do meio. **Burdett (1983)** relata em seu estudo que as constantes de equilíbrio podem fazer com que muitos corantes apresentem o equilíbrio deslocado no sentido da formação de agregados, mesmo em baixas concentrações (em torno de 10^{-4} mol/L).

Bujdák; Komadel (1997) relatam que as superfícies dos minerais de argila exibem uma forte afinidade com cátions de Azul de Metileno. Os cátions são adsorvidos por meio de permuta iônica, frequentemente acompanhada por aglomeração, onde micelas compostas por três ou mais cátions são orientados via interação em ambos os lados do plano molecular com dois cátions vizinhos na superfície da argila (**BUJDÁK; KOMADEL, 1997**).

No estudo da influência do pH, percebeu-se que a capacidade de adsorção variou com o pH. As Figuras 3.9 e 3.10 (seção 3.2) apresentam os resultados obtidos a diferentes valores de pH. Foi evidente que a cor foi mais removida a um ambiente de pH baixo para RB5 e pH elevado para MB. Considerando que a argila pilarizada é carregada negativamente, o pH pode ter afetado a estrutura química das moléculas de corante e a superfície do adsorvente pela interação dos mesmos, adição do NaCl e ajuste das soluções com HCl e NaOH. As cargas negativas da argila pilarizada em solução aquosa resultante da substituição e agregação isomórfica dos cátions de Al^{3+} e os grupos sulfonados ($-SO_3^-$) na estrutura dos corantes podem interagir por ponte de hidrogênio entre grupos (OH) do adsorvente e os grupos ($-SO_3^-$) –

(N=N) e aromáticos dos corantes. Isso permite inferir que ocorrem outros fenômenos além da interação eletrostática. A influência do pH nas superfícies foram favoráveis a adsorção de anions (RP5) a baixo pH e mais favorável a altos pH na adsorção de cátions (AM).

De acordo com **Lazaridis et al. (2003)**, o pH da solução também é um importante contribuinte iônico que pode influenciar o mecanismo do processo. A medida do potencial zeta poderia revelar a carga superficial do adsorvente em determinado valor de pH, permitindo confirmar as melhores condições para adsorção de cátions ou ânions, porém essa determinação não foi realizada neste estudo. Outro parâmetro importante seria o ponto de carga zero. Segundo **Al-Degs et al. (2000)**, quando o pH do meio for igual ao pHzpc, a superfície do material é neutra. Quando o pH for superior ao pHzpc a adsorção de cátions é favorecida. E para valores de pH inferiores ao pHzpc o sistema favorece a adsorção de ânions. O pHzpc não foi avaliado neste estudo por falta de um método padrão.

Sobre os fenômenos decorrentes na adsorção, segundo **Guaratine; Zenoni, (2000)**, a retenção de corantes por materiais adsorventes envolve varias forças atrativas, como interação iônica, forças de Van Der Walls, pontes de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante uma ou mais forças atuarão no processo de adsorção. Conforme **Schubert; Levine (1955) apud Avena et al. (2006); Burdett (1983)** ressaltam que a agregação de corantes iônicos não pode ser atribuída a um tipo específico de interação. Existe a contribuição de efeitos devidos a forças do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio intermoleculares e interações de elétrons, sendo na maioria das vezes difícil avaliar a contribuição individual de cada uma dessas interações.

Outras considerações são propostas na literatura para descrever o mecanismo de interação entre adsorbato - adsorvente na presença de sais. **Arafat et al. (1999)** reportam que sais dissolvidos em meio aquoso podem influenciar na capacidade de adsorção de muitos compostos orgânicos em materiais adsorventes com cargas negativas, principalmente quando há um incremento na concentração de sal no sistema.

Ip et al. (2009) estudaram a influência do sal, superfície química, diâmetro de poro e área superficial de diferentes adsorventes no processo de adsorção de RP5 e sugerem que os cátions do sal agem diretamente sobre os íons negativos do adsorbato através de duas formas: [1] os cátions do NaCl podem emparelhar-se com o ânion e reduzir a repulsão iônica das moléculas a serem adsorvidas sobre a superfície do adsorvente, ou [2] os cátions da solução salina podem agir como um campo de força (devido a sua carga positiva) entre moléculas negativas adjacentes do adsorbato. **Lazaridis et al. (2003)** reportam que em geral,

a influência iônica deverá ter: [1] forte efeito na química do processos de difusão e [2] também pode alterar as propriedades de equilíbrio do sistema sorbato/sorvente. Quando os dois efeitos prevalecem, eventualmente, compromete o desempenho global do sistema.

Wang; Zhu (2007); Faria et al. (2004); Netpradit et al. (2003), relatam que altos teores de sais em sistemas adsorptivos (>10%) podem acarretar uma diminuição na eficiência do processo em virtude do excessivo número de eletrólitos de carga positiva, podendo ocorrer repulsão entre as cargas do adsorvente e adsorbato. Este comportamento poderia ocorrer em virtude do aparecimento de uma dupla camada elétrica, a qual é formada quando duas fases quimicamente diferentes são colocadas em contato surgindo assim, uma diferença de potencial elétrico na interface. A separação de cargas provoca uma distribuição de íons próxima a superfície originando a dupla camada mencionada pelos pesquisadores.

Gil et al. (2011) estudaram o efeito da adsorção dos corantes azul de metileno e laranja II em argila pilarizada com alumínio e zircônio na presença de NaCl em concentrações variadas (0,0; 0,01 and 0,1 mol/dm³) e concluíram que a eficiência do processo é favorecida na presença do sal, sendo maior eficiência para uma concentração de 0,01 mol/L de NaCl. O q_{\max} encontrado no supracitado estudo foi da ordem de 4,1 mg/g sem a presença do sal e de 8,9 mg/g com 0,01 mol/L de NaCl. Deve-se resaltar que as argilas analisadas em ambos os estudos são de origem diferente. O mineral de argila utilizada por **Gil et al. (2011)**, foi uma montmorilonita natural purificada de Tsukinuno of Japan. Neste estudo foi utilizada uma montmorilonita argentina. As concentrações nos estudos também foram diferenciadas.

Li et al. (2010) avaliaram a influência da presença do NaCl a concentrações variáveis (0,01; 0,05; 0,10 e 0,20) na remoção de corantes não aniônicos (Azul Disperso SLB e Cuba Escarlata R) e aniônicos (Reativo Violeta K-3R e Ácido Azul Escuro 2G) em uma bentonita chinesa e verificaram que a quantidade adsorvida era maior quando a concentração de sal era aumentada. Segundo os autores a adição de NaCl pode facilitar a adsorção tanto dos corantes aniônicos como os não aniônicos. Neste estudo as capacidades alcançadas foram relevantes com obtenção de 44,6 mg/g para os aniônicos e 16,4 mg/g para não aniônicos.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi obtida uma argila pilarizada de alumínio, a partir de uma argila montmorilonita natural, com expressivas características texturais e estruturais. O método de

síntese permitiu a obtenção de um material com área superficial de 306 m²/g, diâmetro de poro de 3,7 e um espaçamento basal de 18,6 Å, permitindo concluir que a modificação foi obtida com sucesso e que o material possui capacidade de armazenamento de poluentes.

A influência do pH nas superfícies foram favoráveis a adsorção de ânions (RP5) a baixo pH e mais favorável a altos pH na adsorção de cátions (AM), caracterizando o mecanismo de atração eletrostática.

Os dados de equilíbrio de adsorção obtidos através da modelagem das isotermas de adsorção foram bem representados pelo modelo clássico de Langmuir.

A adição do NaCl teve um impacto marcante e promoveu uma melhor capacidade de remoção de ambos os corantes RP5 e AM pela argila, podendo a mesma ser considerada um material adsorvente de fácil obtenção e abundância com grande potencial de remoção de cor remanescente de efluentes têxteis.

5. REFERÊNCIAS

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 Interface Science**, 332, 46–53, 2009.

ARAFAT, H. A.; FRANZ, M.; NEVILLE, G. P. Salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. **Langmuir**, 15, 5997 – 6003, (1999).

AUXILIO, A.R.; ANDREWS, P.C.; JUNK, P.C.; SPICCIA, L.; The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, 81, 103-112, 2009.

AVENA, M. J. Acid–Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2006.

AVENA, M. J.; CABROL, R.; DE PAULI, C. P. Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements, **Clays and Clays Minerals**, 38, 356, 1990.

BAGANE, M., GUIZA, S. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. **Annales de Chimie Science Matériaux**, 25, 615–625, 2000.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared clays and clay minerals. Handbook of Clay Science. Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. **Developments in Clay Science**, 1, 393 – 421, 2006.

BOURAS, O.; CHAMI, T.; HOUARI, M.; KHALAF, H.; BOLLINGER, J. C.; BAUDU, M. Removal of sulfacid brilliant pink from aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. **Environmental Technology**, 23, 405 – 411, 2002.

BUJDÁK, J.; KOMADEL, P. Interaction of methylene blue with reduced charge montmorillonite. **The Journal of Physical Chemistry B**, 101, 9065-9068, 1997.

BURDETT, B. C. In aggregation processes in solution; Jones, E. W.; Gormally, J., Eds., Elsevier, Amsterdam, Ch. 10, p 241, 1983.

CALLISTER JR., W.D., Ciência e engenharia dos materiais, uma introdução, 7ª Edição, Ed. Guanabara, 2008.

EL-GUENDI, M.S., ISMAIL, H.M., ATTYIA, K.M.E. Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuffs. **Adsorption Science Technology**, 12, 109–117, 1995.

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

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with diferente surfasse chemistries. **Water Research**, 38, 2043 – 2052, 2004.

GHOSH, D., BHATTACHARYYA, K.G., Adsorption of methylene blue on kaolinite, **Applied Clay Science**, 20, 295–300, 2002.

GIL, A.; ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, 168, 1232–1040, 2011.

GIL, A.; KORILLI, S. A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. **Applied Clay Science**, 52, 97 -105, 2011.

GIL, A. J.; KORILI, S. A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A. Pillared clays and related catalysts. Dordrecht : Springer, 2010.

GIL, A.; KORILLI, S. A.; VICENTE, M. A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalytic. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, 50, 152 – 221, 2008.

GIL, A.; GANDÍA, L. M. Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77K and carbon dioxide adsorption at 273K. **Chemical Engineering Science**, 58, 3059 – 3075, 2003.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity, second ed., Academic Press, New York, 1982.

GUARATINI C. C. I.; ZANONI M.V. B. Corantes têxteis. **Quím. Nova**, 23, 71-78, 2000.

IP, A. W.M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, 157, 434–442, 2010.

JALIL, M. E. R. Desarrollo de arcillas pilareadas con Al a partir de una bentonita natural de la Norpatagonia Argentina para la remoción de tiabendazol. (Tesis Magister). Laboratorio de Ciencias de Superfícies y Medios Porosos, Universidad Nacional de San Luis, San Luis – Argentina, 2010.

KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. V.; FROST, R. L. A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. **Environmental Geology**. 47, 967 – 981, 2005.

LAMBERT, J. F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestation: **Topics in Catalysis** 4 – 43, 1997.

LAZARIDIS, N.K., KARAPANTSIOS, T.D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, 37, 3023–3033, 2003.

LI, Q.; YUE, Q. Y.; SUN, H. J.; SU, Y.; GAO, B. Y. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. **Journal Environmental Management**, 91, 1601-1611, 2010.

MACKAY, G. Adsorption of dyestuffs from aqueous solution with activated carbon I: equilibrium and batch contact time studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 32, 759 – 772, 1982.

MANOHAR, D. M.; NOELITE, B. F.; ANIRUDHAN, T. S. Removal of vanadium (IV) from aqueous solutions by adsorption process with aluminum-pillared bentonite, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 44, 6676, 2005.

MARSCH, H.; REINOSO, F.R.; Activated carbon; Elsevier, 2006.

MEUNIER, A. Clays. Springer Science, Berlim, 2005.

MOUZDAHIR, Y. E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R. GIL, A.; KARELI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. **Desalination**, 250, 335 – 338, 2010.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. Developments in Clay Science, 2, Ed. 1, Amsterdam, 2007.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P. TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, 270, 255 – 261, 2004.

OCCELLI, M.L., AUROUX, A., RAY, G.J. Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminium. II. NMR and microcalorimetry results. **Microporous and Mesoporous Materials**, 39, 43–56, 2000.

PERGHER, S.B.C.; SPRUNG, R. pillarization of a Brazilian clay with aluminium polyhydroxocations: preparation, Characterization and catalytic properties **Quimica Nova**, 28, 777-782, 2005.

RABINOWITCH, E. AND EPSTEIN, L. F. Polymerization of dye stuffs in solution-Thionine and methylene blue. **Journal of the American Chemical Society**. 63, 69-78, 1941.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; Adsorption by Powders & Porous Solids. Academic Press, San Diego, 1999.

SAPAG, K.; GIRÓN, R.L.; MENDIOROZ, S. Proper stability in porous media based in a natural clay, **Granular Matter**, 3, 131-135, 2001.

SCHUBERT M. & LEVINE A. A qualitative theory of metachromasy in solution. **Journal of the American Chemical Society**, 77, 4197 – 4201, 1955.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J. AND SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. 57, 603-619, 1985.

TOR, A.; CENGELÖGLU, Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. **Journal of Hazardous Materials, B**, 138, 409–415, 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**, 148, 354-364, 2009.

VITAGLIANO, V. In aggregation processes in solution; Jones, E. W.; Gormally, J., Eds., Elsevier, Amsterdam, Ch. 11, p 271, 1983.

VOUDRIAS, E., FYTIANOS, K., BOZANI, E. Sorption - desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials. **Global Nest: The International Journal**, 4, 75-83, 2002.

WANG, S., ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, 75, 306 - 314, 2007.

ZENG, X. Q.; LIU, W. P. Adsorption of Direct Green B on mixed hydroxyl-Fe-Al pillared montmorillonite with large basal spacing. **Journal Environmental Science**, 17, 159 – 162, 2005.

CAPITULO IV

CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES

1. INTRODUÇÃO

Carbonos ativados são os adsorventes mais antigos usados na indústria. São largamente usados na potabilidade de água de consumo e no tratamento de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores (**LEGROURI *et al.*, 2005; REINOSO, 1995**).

O carbono ativo é um material com uma elevada área superficial e alta porosidade (**TANCREDI *et al.*, 2004**). Por isso suas propriedades são, essencialmente, atribuídas a essas características essenciais que lhes confere uma excelente estrutura porosa através do tamanho dos poros dos mesmos (**LEGROURI *et al.*, 2005**). A distribuição do tamanho dos poros dos materiais a base de carbonos depende do tipo de material precursor e da técnica de ativação (**LEGROURI *et al.*, 2005**). A ativação de um carbono pode envolver técnicas de tratamento térmico, com a presença de agentes químicos, como por exemplo, ácido sulfúrico ou pela gaseificação controlada e vapor de água (**REINOSO, 1995**).

Grande parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. É no processo de ativação que a proporção da área superficial aumenta através da oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carbono pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g, podendo chegar a 1200 m²/g (**GURSES, 2003**).

Os carbonos ativados são materiais carbonosos cuja porosidade está relacionada com a textura e se refere tanto aos poros como aos espaços ou interstícios entre as partículas (**SING, 1986**). A porosidade é uma característica muito importante para avaliar o desempenho de um carbono ativado como material adsorvente.

Os carbonos ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e na forma pó, que de acordo com o tamanho e a forma dos poros têm suas aplicações específicas (**SRINIVASAKANNAN *et al.*, 2004**).

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a estrutura porosa de um material pode ser classificada, de acordo com a dimensão dos poros, em macro, meso, micro e ultramicroporosa. Desta forma, os carbonos ativados podem conter micro (diâmetro menor que 20 Å), meso (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetro maior que 500 Å) em sua estrutura, sendo a proporção relativa variável de acordo com o precursor e processo de obtenção (**BANSAL; GOYAL, 2005**).

De modo geral, quase todos os compostos com elevado teor de carbono podem ser transformados em carbonos ativados (**ISMADJI, 2005**). São exemplos desses materiais: ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de coco, casca de babaçu, madeiras, caroço de frutas, carbonos minerais, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos. Porém, na prática, deve-se optar por materiais que apresentem alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de componentes inorgânicos. Na seleção da matéria-prima devem-se observar também características como a facilidade de ativação, disponibilidade, baixo custo e baixa degradação no armazenamento. Além da seleção da matéria-prima, a escolha do carbono ativado depende também das funcionalidades da superfície para determinadas aplicações (**DABROWSKI, 2005**).

Carbonos ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise da matéria precursora e a ativação propriamente dita.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que é melhorada pela ativação posterior. Parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria (**MENENDEZ-DIAZ; MARTIN-GULLON, 2006**).

A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É uma etapa fundamental na qual é promovido o aumento da porosidade do carbono. O objetivo principal do processo de ativação visa o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) conferindo assim uma configuração requerida para uma dada aplicação. Há dois tipos de ativação utilizados no processo de industrialização: ativação química ou física (**MENENDEZ-DIAZ AND MARTIN-GULLON, 2006**).

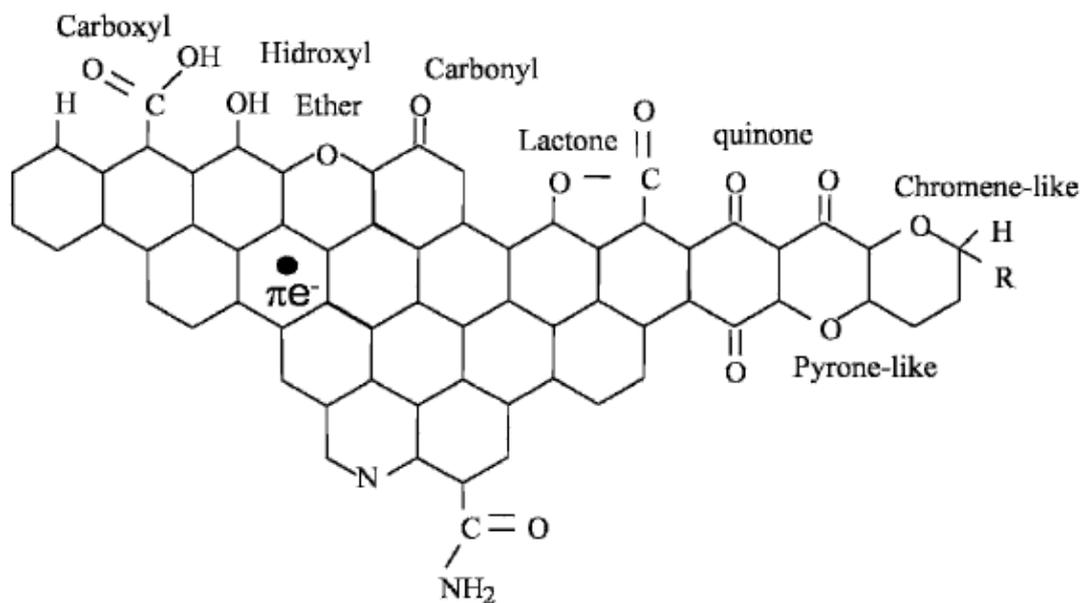
Na ativação física o carbono é ativado mediante gaseificação parcial por CO₂ e/ou vapor de H₂O (AZARGOHAR *et al.*, 2005). Devido ao menor tamanho das moléculas de água em relação às de gás carbônico, ocorre um acesso mais fácil aos microporos e uma taxa de reação maior, o que faz com que a ativação física por vapor seja a preferida neste caso (AZARGOHAR *et al.*, 2005). Com a penetração das moléculas de vapor no interior dos microporos o volume dos mesmos aumenta, aumentando deste modo a área superficial do carbono.

Em relação à ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas antes da pirólise, que pode ser o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, dentre outros (GURSES *et al.*, 2005). A ativação química pode alterar significativamente as características do carbono produzido. Este processo resulta em uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos, sendo este tipo de ativação muito usada para a produção de carbonos usados no tratamento de água (GURSES *et al.*, 2005). Neste sentido, a ativação com cloreto de zinco é a que se tem mostrado mais eficaz, sendo a substância mais usada industrialmente (GURSES *et al.*, 2005). A partir da impregnação do carbono, cada agente proporciona um determinado efeito na superfície do material durante a etapa de pirólise. O cloreto de zinco favorece o craqueamento na fase líquida, trabalhando como um agente desidratante que conduz a uma maior aromatização do material durante a pirólise. O ácido fosfórico afeta a decomposição pela pirólise, desidratando o material e favorecendo a hidrólise ácida (ROZADA *et al.*, 2005).

De um modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carbonos assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carbonos com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção em fase líquida (FOGLER, 1998).

Além da superfície física de um carbono ativado, outro fator muito importante é a química da superfície de um carbono. Em sua estrutura está quimicamente ligada uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio além de componentes inorgânicos. Na base da estrutura se encontram os átomos de carbonos insaturados com altas concentrações de pares de elétrons que exercem papel importante na interação dos átomos de oxigênio e representam forte influência na superfície química do carbono, determinando adsorção física ou química (MENENDEZ-DIAZ AND MARTIN-GULLON, 2006). A Figura 4.1 mostra os principais grupos funcionais que podem aparecer na superfície dos CA.

Figura 4.1 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carbonos (BANDOSZ, 2006).



Como um material anfótero, a superfície dos carbonos exhibe grupos ácidos e básicos que controlam seu comportamento de acordo com o meio. Os átomos de carbono das bordas do plano basal podem ser combinados em proporções variáveis com heteroátomos diferentes, gerando diversos grupos superficiais, como mostrados na Figura 4.1.

Segundo **Menendez-Diaz; Martin-Gullon (2006)**, na superfície do carbono existem radicais ácidos e básicos. Os ácidos estão associados à superfície com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas efetuando troca de cátions.

Os sítios de superfície associados com grupos funcionais representam uma pequena proporção da superfície total. No entanto, pequenas variações na natureza química de um carbono ativado podem produzir mudanças importantes na sua capacidade de adsorção. A importância dos grupos de superfície reside no fato de que sua presença ou ausência pode ter um efeito importante sobre a interação de carbonos com adsorbatos diferentes (**BANDOSZ, 2006**).

Carbonos ativados têm sido frequentemente estudados no sentido de averiguar o potencial de remoção de contaminantes. Uma atenção maior tem sido dispensada aos carbonos a base de materiais de baixo custo que tem sido investigados como adsorventes potenciais por diversos pesquisadores, entre estes, carbonos a partir de resíduos agrícola

(BANAT *et al.*, 2007; FERRERO, 2007; GUPTA *et al.*, 2009), carbonos ativos a base de resíduos de bambu, osso animal e turfa (IP *et al.*, 2009).

Rodríguez *et al.* (2009) utilizaram um carbono ativado comercial como adsorvente na remoção do corante aniônico Orange II (OII), e corante catiônico azul de metileno (AM), a partir de soluções aquosas. Experimentos foram conduzidos para estudar o efeitos da temperatura (30-65 °C), a concentração inicial de adsorbato (300-500 mg/L) e pH (3,0-9,0). Isotermas de equilíbrio de adsorção e cinética foram investigadas pelos autores. Os dados experimentais de equilíbrio foram analisados pelo modelo de Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich-Peterson. Os melhores resultados foram obtidos com o modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir. Segundo os pesquisadores o carbono ativado foi eficaz como adsorvente para MB e OII a partir de soluções aquosas.

Sharma; Uma (2010) investigaram carbono ativado a partir de resíduo agroindustrial (casca de arroz, na presença de ZnCl₂). O carbono ativado avaliado exibiu natureza microporosa e mesoporoso com uma área de superfície significativa de 180,50 m².g⁻¹. A adsorção de azul de metileno (AM) a partir de suas soluções aquosas foi estudada. Os pesquisadores observaram que a remoção de corante aumentou de 82,75 para 93,20% com a diminuição da concentração inicial de MB de 100 para 60 mg/L. O tempo de equilíbrio foi de 100 min, aproximadamente similar ao presente estudo. Uma maior remoção foi obtida, de 86,75 para 99,83% com o aumento da dose de adsorvente de 0,40 a 0,60 g. A remoção do azul de metileno também foi aumentada de 93,20 para 99,16% com o aumento da temperatura de 30 a 50 a 60 °C.

Dutta *et al.* (2011) estudaram carbonos ativados e modificados derivados de aparas de madeira de Acácia na adsorção de azul de metileno. Os carbonos foram ativados utilizando-se ácidos fosfórico, clorídrico, sulfúrico e nítrico. A capacidade de adsorção do carbono preparado foi posteriormente comparada com a capacidade de adsorção do carbono preparado por ativação por micro-ondas e verificou-se que o carvão ativado desenvolvido por ativação com ácido fosfórico teve uma capacidade de adsorção mais elevada para o azul de metileno. O estudo da adsorção de azul de metileno foi realizado por variação de vários parâmetros como a influência das concentrações iniciais de corantes, velocidade de agitação, tamanho de partícula adsorvente e temperaturas. A remoção máxima de azul de metileno foi alcançado a uma velocidade de agitação de 2000 rpm e um tamanho de partícula de 100 a 250 mesh. A capacidade de adsorção do carbono ativado por ácido fosfórico foi de 250 mg.g⁻¹. A capacidade de adsorção do adsorvente preparado foi comparado com diferentes adsorventes

comercialmente disponíveis porém o adsorvente proposto obteve uma eficiência de remoção máxima para o azul de metileno.

Mui et al. (2010) investigaram a remoção de corantes em carbono ativado mesoporoso a partir de resíduos de borracha de pneu. Este estudo avaliou o efeito de condições diferentes de ativação e temperatura sobre a porosidade do carbono ativado produzido. Os estudos experimentais mostraram que o tratamento com ácido nítrico para resíduos de pneus foi capaz de desenvolver áreas de superfície elevadas (acima de 1000 m²/g) que foram comparáveis aos produtos comerciais. Eles também demonstraram volume de mesoporos elevado de até 0,855 cm³/g, o que mostrou-se favorável para a adsorção de moléculas de corante. Os carbonos preparados foram testados quanto à sua capacidade de adsorção de dois corantes ácidos e um corante básico (ácido azul 25, amarelo ácido 117 e azul de metileno) o que promoveu uma melhor capacidade de adsorção para o azul de metileno e azul ácido 25.

O propósito deste estudo foi investigar a capacidade de adsorção de um carbono comercial na eficiência de remoção dos corantes Reativo Preto 5 (RP5), Ácido Azul 25 (AA25), Azul de Metileno (AM) e Reativo Vermelho 120 (AV120) de solução aquosa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Corantes

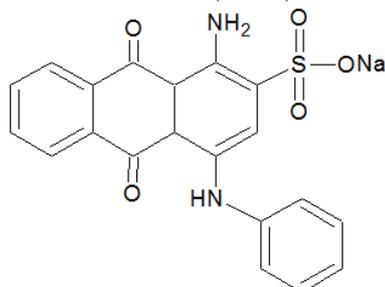
Como adsorbatos foram utilizados os corantes Azul de Metileno (AM), Reativo Preto 5 (RP5) e Ácido Azul 25 (AA25). As estruturas e características dos corantes AM e RP5 estão ilustradas no Capítulo II. Todos os corantes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA).

O corante AA25 é um corante da classe dos corantes ácido aniônico e sua classe química é do tipo antraquinona que apresenta fórmula molecular C₂₀H₁₃N₂NaO₅S e massa molar de 416,38 g/mol. É um corante orgânico, solúvel em água e com detecção de UV-visível na faixa de 605 nm. A Tabela 4.2 apresenta a estrutura molecular do corante AA25.

Para todos os corantes foram obtidas curvas de calibração com base nos resultados da absorbância determinados no espectrofotômetro Thermo Scientific Biomate 3

(USA). A partir dessa curva obteve-se a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

Figura 4.2 – Estrutura química do corante Ácido Azul 25 (AA25).



Fonte: <http://www.chemblink.com/products/12225-25-1.htm>

2.2. Adsorvente

Nesse estudo foi empregado um carbono ativado comercial do tipo CAG 1240 de marca Norit Plus de fabricação holandesa.

2.2.1. Ativação Térmica do Carbono Ativado

Para dar início às corridas experimentais, fez-se um tratamento térmico em forno mufla microprocessado da marca Tecnal, com elevação da temperatura programada até 140 °C, com uma velocidade de 2 °C/min, por um período de 2 horas, à pressão atmosférica, para remoção principalmente da umidade e de possíveis contaminantes. Logo após o carbono ativado foi esfriado em dessecador.

2.3. Caracterização Textural

2.3.1. Adsorção-Dessorção de N₂ a 77 K

Nesta etapa foram realizadas análises de adsorção de N₂ a 77 K em um equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument (Figura 4.3) visando obter as propriedades texturais.

A área superficial foi determinada usando-se a teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (**BRUNAUER *et al.*, 1938 *apud***

RUTHVEN, 1984). As distribuições dos diâmetros de poros foram obtidas correlacionando os valores de volume dessorvido em função da pressão relativa (P/P_0) nos algoritmos propostos por Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET *et al.*, 1951 *apud* ROUQUEROL *et al.*, 1999). Os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH. As isotermas foram classificadas de acordo com Brunauer, Deming, Deming e Teller que associa a forma das isotermas de adsorção de uma determinada molécula sonda, usualmente o N_2 a 77 K, o qual especifica as dimensões e características dos poros no sólido.

Figura 4.3 - Equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument para caracterização de sólidos porosos por adsorção-dessorção de N_2 .



Fonte: O autor.

2.4. Experimentos de Adsorção em Tanque Agitado

2.4.1. Cinética e Isotermas de Adsorção

Para a obtenção da influência do tempo de contato e concentração inicial de corante, seguiu-se a metodologia descrita no Capítulo II. Os experimentos desta etapa do estudo foram realizados a pH 12, considerando os altos valores de pH (8.0 – 14) do efluente têxtil segundo Verma *et al.* (2012).

2.5. Modelagem e Simulação da Cinética de Adsorção em Tanques Agitados

2.5.1. Determinação do Coeficiente de Difusão

A partir do conhecimento das isotermas de adsorção, os perfis de concentração transientes obtidos nos ensaios de cinética de adsorção foi possível estimar numericamente a difusividade no poro e o coeficiente de transferência de massa externo, empregando o método heterocedástico e o modelo de difusão no poro, conforme procedimento descrito por **Luna et al. (2011)** e **Skidmore (1990)** em que descrevem o comportamento de adsorção em sistemas de tanques agitados e leito fixo levando em consideração a transferência de massa na película líquida e a difusão nos poros da partícula.

A equação da continuidade intra-partícula e as condições iniciais (CI) e condições de contorno (CC) são dadas por:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_f \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2\partial c_i}{r\partial r} \right) - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.1)$$

em que c_b e c_i são as concentrações na fase líquida e no interior dos poros das partículas, respectivamente; q é a concentração de corante adsorvida pela partícula, ε_p é a porosidade das partículas; D_{ef} é o coeficiente de difusão no poro; e k_f é o coeficiente de transferência de massa externo; t é a coordenada de tempo e r é a coordenada radial.

Condições iniciais e de contorno:

$$\text{CI:} \quad t = 0, \quad c = c_0, \quad c = 0, \quad q = 0 \quad (4.2)$$

$$\text{CC 1:} \quad r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (4.3)$$

$$\text{CC 2:} \quad r = R, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = \left(\frac{k_f}{D_{ef}} \right) (c_b - c_i) \quad (4.4)$$

sendo c_b a concentração global de corante na fase líquida, k_f é o coeficiente de transferência de massa através da película líquida e R é o raio da partícula.

A relação entre q e c foi descrito segundo o modelo de Langmuir conforme apresentado pela Equação 4.5:

$$q^* = \frac{q_{\max} k_L c_{eq}}{1 + k_L c_{eq}} \quad (4.5)$$

A transferência de massa de corante presente na fase líquida para a fase sólida é descrita da seguinte forma:

$$r = R, \quad \frac{dc_i}{dt} = -\left(\frac{3k_f v}{RV}\right)(c - c_i) \Big|_{r=R} \quad (4.6)$$

$$\text{CI:} \quad t = 0, \quad c = c_0 \quad (4.7)$$

Em que v é o volume do adsorvente e V o volume de líquido.

A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros utilizados para estimativa dos parâmetros de transporte de massa com seus respectivos valores de entrada no modelo. Este modelo encontra-se implementado e em utilização com sucesso em trabalhos do grupo de pesquisa, conforme apresentado por **Luna et al. (2011)**.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na modelagem da cinética de adsorção de corantes em tanques agitados.

Parâmetro	Abreviatura	Unidade	Valor
Porosidade	ϵ_p	Adimensional	0,48
Diâmetro da partícula	D_p	μm	355
Raio da partícula	R	cm	1,78E-02
Densidade aparente da partícula	D_{ap}	g/mL	2,24
Volume de adsorvente	V_a	cm^3	6,70E-03
Volume de solução	V_L	cm^3	20

Fonte: O autor

As Equações (4.1) a (4.7) foram resolvidas numericamente em software comercial gPROMS utilizando rotina de otimização adequada. Os dados de adsorção obtidos no perfil

de concentração transiente foram utilizados juntamente com o modelo descrito acima com a finalidade de estimar os parâmetros de transferência de massa k_f e D_p .

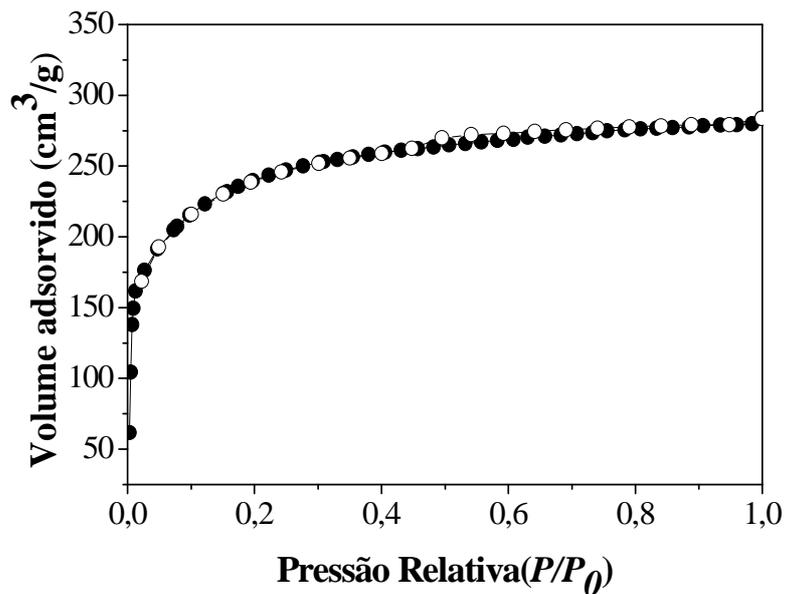
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características Textural

3.1.1. Adsorção-Dessorção de N_2 a 77 K

A Figura 4.4 representa a isoterma de adsorção - dessorção de N_2 a 77 K. A Tabela 4.2 apresenta os dados obtidos para a caracterização textural do carbono ativado.

Figura 4.4 - Isotherma de adsorção de N_2 a 77K.



Fonte: O autor.

Tabela 4.2 - Características texturais do carbono ativado NORIT 1240.

S_{BET} [m^2/g]	V_{TP} [m^2/g]	D_p [nm]
688	0,422	2,4

Fonte: Elaboração do autor.

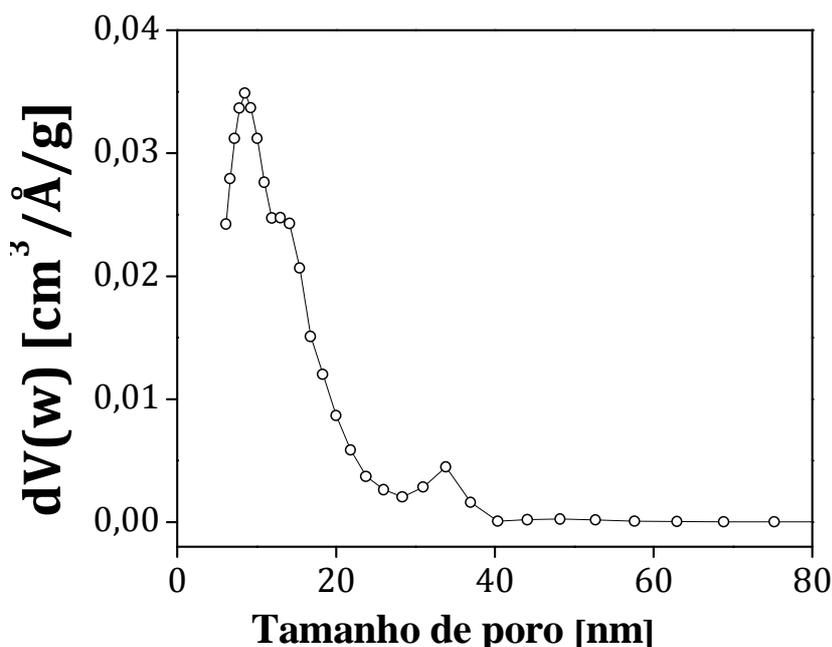
Analisando a Figura 4.4, pode-se afirmar que de acordo com a classificação BDDT a isoterma de adsorção correspondente ao carbono ativado estudado é do tipo I sem a presença de histerese, o que caracteriza a presença de microporos no material, ou seja, neste, o tamanho dos poros excede um pouco o diâmetro molecular do adsorbato. A isoterma do carbono evidencia que a baixas pressões relativas há adsorção de um volume considerável de gás, indicativo da presença de microporos.

3.1.2. Distribuição do Tamanho de Poros – DTP

A distribuição dos tamanhos de poros segundo o método BJH é mostrada na Figura 4.5 onde se observa que a maior parte da estrutura do carbono da Norit é constituída por microporos. É possível verificar uma uniformidade na distribuição dos poros permitindo inferir que esse material apresenta grande quantidade de poros na faixa de 1 a 10 nm.

Em uma análise criteriosa realizada por **Luna et al. (2011)** os resultados das isotermas de adsorção de N_2 indicaram várias regiões distintas de adsorção correspondente à formação de mono e multicamadas, da condensação capilar do adsorbato no interior dos poros e da adsorção em multicamadas sobre a superfície externa do sólido.

Figura 4.5 – Distribuição do tamanho de poros do carbono ativado Norit-1240.



Fonte: O autor.

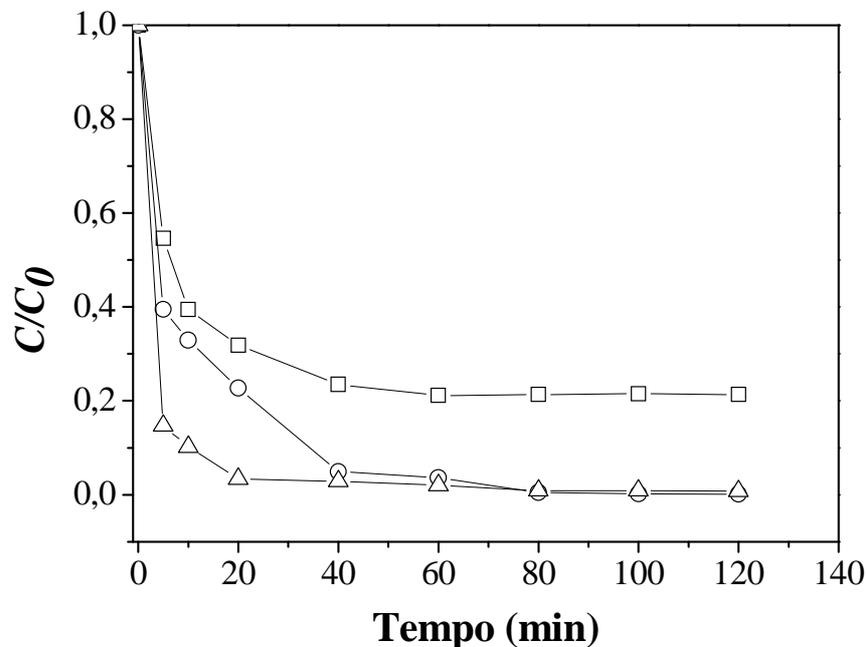
3.2. Experimentos de Adsorção em Tanque Agitado

3.2.1. Cinética da Adsorção

Os perfis cinéticos de adsorção obtidos para os corantes RB5, AM e AA25 ilustradas na Figura 4.6 demonstram a influência do tempo de contato na quantidade de corante adsorvida. Para ambos os sistemas de adsorção de corantes foram mantidas todas as condições experimentais.

Conforme se pode constatar na Figura 4.6, a remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e gradualmente decresceu até que o equilíbrio fosse atingido. A quantidade adsorvida foi significativa próxima ao equilíbrio, quando se observa pouca variação nos valores adsorvidos, o que pode se inferir a constante de equilíbrio no sistema. Pode-se notar que as cinéticas de adsorção dos corantes seguem um comportamento similar, com uma queda brusca da concentração inicial de corante no sobrenadante nos primeiros instantes de contato, alcançando-se o equilíbrio num tempo de aproximadamente 60 minutos.

Figura 4.6 - Curvas cinéticas dos corantes RB5 (\square), AM (O), AA25 (Δ) em CA. Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: O autor.

A adsorção acelerada no início do processo deve-se a uma maior quantidade de sítios ativos no início do experimento, o qual vai diminuindo ao longo do tempo e que pode proporcionar forças repulsivas das moléculas já adsorvidas para as moléculas recalitrantes, assim diminuindo a capacidade de adsorção.

Segundo **Wang; Zhu, (2007)**, a adsorção de corantes em carbono é rápido no tempo inicial de contato e então fica lenta sugerindo a saturação do adsorvente com o aumento do tempo de contato. Os autores ressaltam ainda que carbonos ativados apresentam um comportamento da cinética de adsorção semelhante para diferentes tipos de corantes.

Na cinética de adsorção em carbono obteve-se valores da ordem de 128 mg/g correspondente a 79 % de remoção para o RP5. Em contrapartida os valores para AA25 e AM foram de 213 mg/g correspondendo a 46% de remoção e de 203 mg/g para uma remoção de 65%, respectivamente ao final de 2 horas de processo. Uma possível justificativa desse comportamento pode está ligado ao tamanho das moléculas. Os corantes de maior extensão molecular como é o caso do RP5 podem requerer um maior tempo de contato e uma maior agitação do sistema (>20 rpm) para alcançar maiores níveis de remoção.

De acordo com **Sun; Xiangjing, (1997)**, a primeira etapa da adsorção (migração das moléculas de corante da solução para a superfície do adsorvente) pode ser afetada pela concentração do corante e pela agitação. Os autores consideram que a segunda etapa da adsorção (difusão do corante pela camada limite para a superfície do material adsorvedor) é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira etapa (adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente) é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

Para os ensaios de cinética as concentrações dos corantes não foram variadas, as quais foram mantidas em aproximadamente 100 mg/L. **Walker; Weatherley, (1999)**, reporta em seu estudo, que a taxa difusional foi independente da concentração de soluto. Os autores ressaltam que fenômenos como: a colisão entre moléculas de corante em concentrações elevadas aumentam a resistência difusional dentro da partícula; a aglomeração das moléculas de corante pode causar o bloqueio dos poros menores dentro da estrutura do carbono.

O comportamento das curvas cinéticas foram silmihares as reportadas por **Allen et al. (1988)** estudando corantes ácidos em turfa. Segundo os pesquisadores essas curvas apresentaram-se de forma típicas governadas pelo coeficiente de transferência de massa externo e a difusividade no sólido. No entanto **Allen et al. (1988)** observaram em seu estudo que o coeficiente de transferência foi independente de todas as variáveis do sistema, exceto a

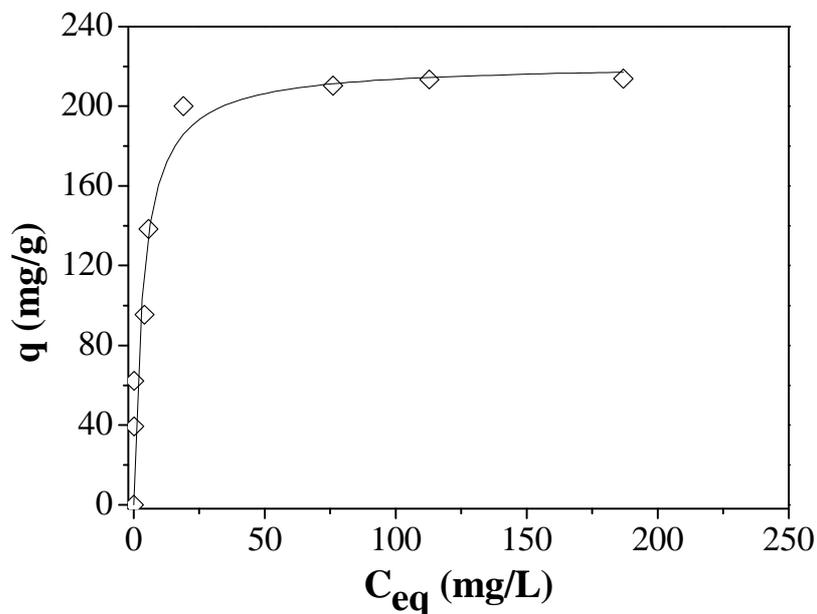
agitação. Os autores concluíram que a agitação afetou a transferência de massa externa em virtude do seu efeito sobre a turbulência e a formação da espessura da película envolvente as partículas.

Nos ensaios de cinética logo foi possível visualizar a afinidade dos corantes com o adsorbente através das quantidades adsorvidas e percentual de remoção obtido, principalmente para os corantes AA25 e AM, que pode ser característico da difusão acelerada no sólido, interação e ligação das moléculas às paredes dos poros adsorventes, reduzindo assim a taxa de migração molecular.

3.2.2. Isotermas de Adsorção

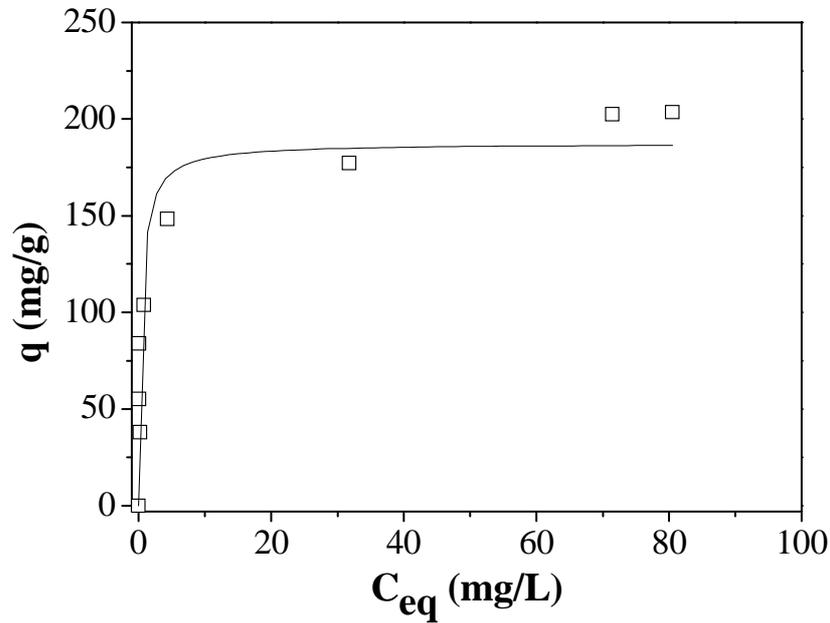
As isotermas obtidas no sistema experimental são mostradas nas Figuras 4.7 a 4.9 para os corantes AA25, AM e RP5, respectivamente. Os dados experimentais foram correlacionados com os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, cujos ajustes são mostrados na Tabela 4.3.

Figura 4.7 - Isoterma de adsorção do corante ácido Azul Ácido 25 (AA25). Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



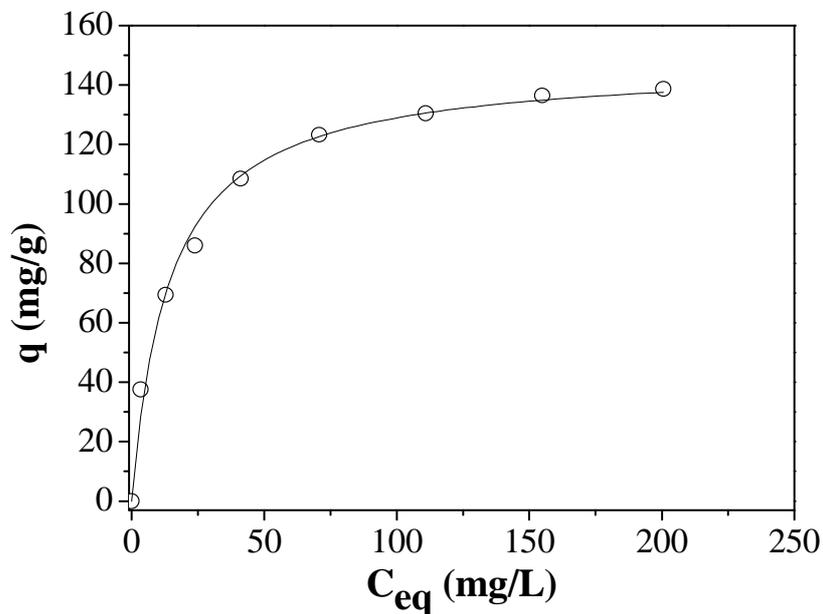
Fonte: O autor.

Figura 4.8 - Isoterma de adsorção do corante catiônico Azul de Metileno (AM). Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: O autor.

Figura 4.9 - Isoterma de adsorção do corante aniônico Reativo Preto 5 (RP5). Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: O autor.

As isotermas obtidas mostraram-se de forma favorável ao processo de acordo com a classificação de **Giles et al. (1974) apud Hinz (2001)** e as quantidades máximas adsorvidas

pelo carbono ativado foram elevadas, com valores da ordem de 147,2 mg/g para RP5; 187,4 mg/g para MB e 221,2 mg/g para AA25, respectivamente. Esses valores podem ser atribuídos as características do carbono contidos na Tabela 4.3. Os resultados da caracterização para o adsorvente nos mostram que o carbono ativado possui características que favorecem o processo, entre estas a elevada área superficial e porosidade.

Tabela 4.3 - Ajustes do modelo de Langmuir para adsorção dos corantes RB5, AA25, AM e RV120 em carbono ativado. Condições: 0,015 g; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C.

Parâmetros de Langmuir	RP5	MB	AA25
$q_{\max}(\text{mg/g})$	147,25 ($\pm 3,36$)	187,45 ($\pm 15,6$)	221,24 ($\pm 16,0$)
$k_L(\text{mg/L})$	0,070 ($\pm 0,007$)	2,25 ($\pm 1,055$)	0,28 ($\pm 0,109$)
R^2	0,99	0,87	0,92
χ^2	18,8	837,1	658,8

Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento das formas de isotermas apresentadas confere uma isoterma de afinidade do carbono aos corantes, com adsorção rápida seguindo uma pseudo-plataforma. A rápida e acentuada ascensão observada logo no início da curva de adsorção indica uma forte interação entre o adsorvente e o adsorbato, constatados pelos valores de K_L . Segundo **Moreno-Castilla (2004)** esse comportamento das curvas indica que na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos ocorre com maior velocidade à adsorção e, acontece com facilidade a acomodação das moléculas dos corantes na superfície dos carbonos. Segundo **Draoui et al. (1999)** a forma da pseudo-plataforma é obtida a partir da baixa concentração remanescente depois da primeira fase do processo de adsorção.

A capacidade de adsorção dos corantes RP5, AM e AA25 foi bem diferenciada devido às suas características peculiares e classes distintas, onde a capacidade de adsorção do AA25 foi superior aos demais. A menor quantidade adsorvida do RP5 ocorreu provavelmente devido à presença da maior quantidade de grupamentos negativos em suas extremidades. Corantes com moléculas extensas (tamanho molecular elevado), como o RP5, podem bloquear alguns sítios ativos de superfície e poros disponíveis para a penetração do corante.

Conforme **WONG et al. (2003)** uma diferença de comportamento de adsorção entre os corantes pode ser atribuída ao tamanho molecular e suas características. Comparando os tamanhos moleculares dos corantes, AA25 aparece como menor molécula depois do AM.

Assim, é possível que o menor corante possa acessar mais profundamente o interior do carbono ativado com menor impedimento estérico. As mesmas observações foram feitas no sistema experimentado por **Chan et al. (2012)** para os corantes azul ácido 25 e amarelo ácido 117 na adsorção em carbonos ativados a partir de pneu. No estudo os autores perceberam uma melhor adsorção para o AA25. **Chan et al. (2012)** estimaram o tamanho da molécula do corante azul ácido 25 com dimensões que vão desde uma largura de $1,25E+01$ (Å); $1,02E+01$ (Å) de profundidade e $2,53E+00$ (Å) de espessura. **Chan et al. (2012)** ressaltam que na adsorção de moléculas geralmente o tamanho de poros do adsorvente deve ser de 1,7 a 2 vezes a dimensão do adsorbato.

O tamanho de poro do carbono adsorvente utilizado nesse estudo possui um diâmetro médio de poro de $16,8$ Å. Tomando como referência o tamanho da molécula de RP5 (779 Å) obtido por **Dávila-Jiménez et al. (2005)**, pode-se inferir uma molécula extensa para assimilação nos poros do carbono estudado. **Ip et al. (2010)** também dimensionaram através de modelagem o tamanho do corante RP5 e encontraram o tamanho da molécula com um comprimento de 30 Å e uma altura de $8,6$ Å, o que denota ser uma molécula grande comparada as moléculas de AM e AA25.

Hoda et al. (2006), consideraram o número de anéis aromáticos para estimar o tamanho das quatro moléculas de corantes utilizadas em seu estudo e considerou ainda que existe uma relação estreita entre o tamanho das moléculas de corante e o tamanho de poro dos adsorventes. Considerando essa estimativa os corantes utilizados nesse estudo obedecem a seguinte ordem de grandeza de forma decrescente de quantidade de anéis aromáticos: RP5>AA25>AM.

Outro fator preponderante a considerar é que o carbono ativado utilizado trata-se de um carbono betuminoso acidificado com consideráveis grupos funcionais que podem favorecer a interação e ligação das moléculas de corante em sua superfície, elevada área superficial e porosidade, contribuindo para ocorrência de altos níveis de sítios ácidos ativos.

Segundo **Ip et al. (2010)**, os grupos carboxílicos e grupos fenólicos que estão presentes nos carbonos ativados podem ser responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio com moléculas de corante. Ressalta ainda que grupos funcionais na molécula de corante podem formar pontes de hidrogênio, entre estes se incluem os grupos $-NH_2$; $-S=O$; $-O-H$. Os autores consideram ainda que mais de um sítio de adsorção nos carbonos pode ser ocupado pelos corantes em virtude da ocorrência de íons sulfonato na estrutura. **Attia et al. (2006)** atribuiu a responsabilidade da diferenciação de quantidades adsorvidas entre varias

espécies de corante em carbono ativo as estruturas químicas dos mesmos, pela sua constituição química com a presença de grupos sulfônicos e azóicos na cadeia ramificada lateral impedindo a difusão na estrutura porosa interna do adsorvente.

Outro fator importante em estudos de adsorção é o efeito da acidez ou basicidade do meio (**ROYER et al., 2010; VAGHETTI et al., 2009**). Diversas espécies podem apresentar-se de forma diferente, dependendo do pH do meio e do adsorvente usado. O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influência na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução e podem modificar a estrutura do corante. Mudanças no pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos dos carbonos (**WANG et al., 2010**).

Os níveis de adsorção obtidos a pH 12 neste estudo foram bastantes consideráveis, uma vez que a remoção de corantes hidrolisados de efluentes têxteis são bastantes complexos. Dados da literatura aborda o ponto de carga zero (pH_{Zpc}) do carbono como fator preponderante para o processo. **Segundo Machado et al., (2011)** o pH_{Zpc} dos carbonos estão na ordem de valores que variam entre 6,8 e 7,3. Para valores de pH menor do que o pH_{Zpc} os carbonos apresenta carga superficial positiva (**CALVETE et al., 2009; OFOMOJA; HO, 2007**). Porém **Jankowska et al. (1991)**, destacam que a superfície de carbonos tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. E reforça ainda que o tratamento de carbonos através de acidificação dá ao carbono um poder de trocador catiônico. O carbono utilizado nesta pesquisa (Norit GAC 1240) foi obtido por tratamento químico através de acidificação, segundo as especificações técnicas. O que pode ter favorecido uma expressiva quantidade adsorvida do corante catiônico azul de metileno, de baixa solubilidade.

Lee, (2006); Nouri, (2004) destacam em seus trabalhos que, na adsorção de corantes, a capacidade do carbono ativado é maior quanto maior for à aromaticidade e o tamanho molecular e quanto menor a polaridade da cadeia do corante. Os autores avaliaram adsorção de corantes reativos (Laranja 16 e Preto 5) em uma instalação experimental em escala laboratorial. Um carbono ativado a partir de casca de coco foi utilizado. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção do corante Laranja 16 foi maior do que a de Preto 5. Os autores constataram que a capacidade de adsorção do carbono ativado foi dependente do pH da solução e solubilidade dos corantes.

Acredita-se que o principal mecanismo de adsorção nos processos foi às interações dispersivas entre os elétrons deslocados nos planos superficiais do carbono e os electrons livres das moléculas de corante sendo principalmente responsáveis os anéis aromáticos e ligações de hidrogênio. As mesmas considerações foram feitas por (ORFAO *et al.*, 2006; CASTILLA, 2004, HODA *et al.*, 2006).

Pela complexidade do processo é possível que as moléculas de corante sejam adsorvidas sobre a superfície do carbono caracterizando e predominando uma adsorção física por forças de Van der Waals provocada por leves deslocamento de cargas ou até mesmo mecanismos diferenciados de acordo com as moléculas. Al-Degs *et al.* (2007), estudaram a adsorção de três diferentes corantes reativos (Azul 2, Vermelho 4 e Amarelo 2) em carvão ativado. Segundo esses autores a interação eletrostática não foi o único mecanismo da adsorção de corantes. Wang *et al.* (2010) observaram um comportamento bastante peculiar em seu estudo de adsorção de corantes básicos (Verde Malaquita e Rodamina B) em carbono ativado, quando ambos os corantes apresentaram pH preferencial no processo de adsorção. Segundo os autores o corante Verde Malaquita foi melhor adsorvido a pH 12, enquanto que a espécie Rodamina B foi melhor adsorvida a pH 2. Faria *et al.* (2004), também observou que a interação eletrotática não era o único mecanismo envolvido em seu estudo de adsorção de classes distintas de corante (aniônicos e catiônicos) em carbono ativado.

3.3. Modelagem e Simulação da Cinética de Adsorção em Tanques Agitados

3.3.1. Determinação do Coeficiente de Difusão

A modelagem e simulação da adsorção em tanques agitados foram realizadas com base nos dados dos ensaios cinéticos, os quais foram realizados com concentrações iniciais de 100 ppm para o Azul Ácido 25 (AA25) e para o Reativo Preto 5 (RP5) e 80 ppm para o Azul de Metileno (MB).

A Tabela 4.4 relaciona os resultados obtidos a partir da estimação utilizando o modelo de difusão no poro. Os valores da difusividade obtidos foram encontrados para uma faixa entre 10^{-4} a 10^{-6} cm²/s, intervalo geralmente reportados para a difusividade em fase líquida para adsorventes macroporosos (RUTHVEN, 1984).

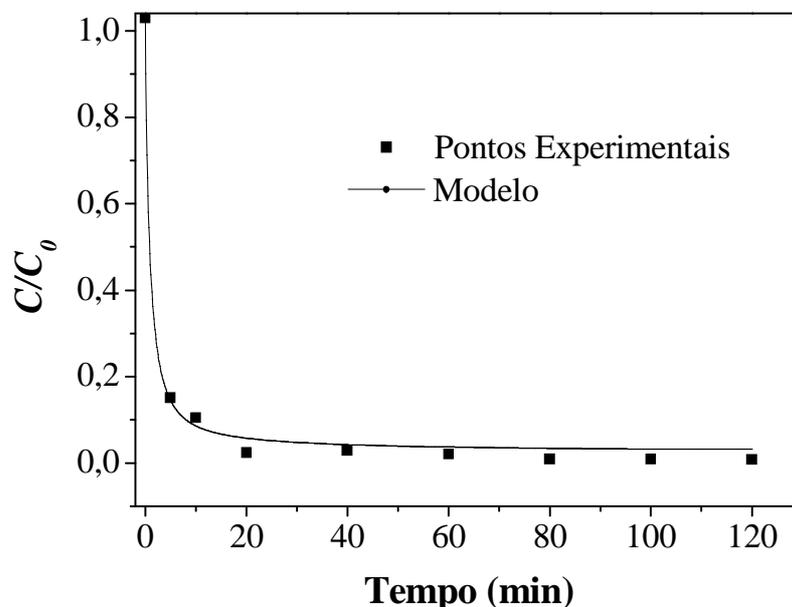
Tabela 4.4 – Valores de D_{ef} e k_f estimados.

Corante	D_{ef} (cm ² /s)	k_f (cm/s)
AA25	1,56E-04	1,44E-01
RP5	1,32E-04	7,60E-02
MB	7,80E-04	5,12E-01

Fonte: O autor

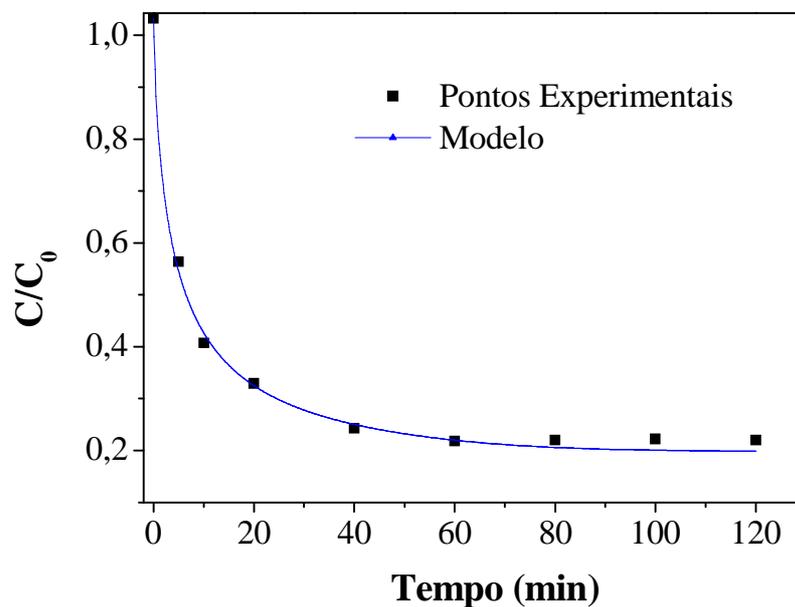
De acordo com as Figuras 4.10, 4.11 e 4.12, o modelo apresentou um ajuste satisfatório aos dados experimentais cujos valores encontrados são apresentados na Tabela 4.5. O comportamento das curvas foram similares aos reportados por **Allen *et al.* (1988)** estudando adsorção de corantes ácidos em turfa, entre estes o azul ácido 25, objeto de estudo desta pesquisa. De acordo com os pesquisadores essas curvas apresentam uma forma típica de processos governados pelo coeficiente de transferência de massa externo e a difusividade no sólido.

Figura 4.10 – Modelagem da simulação da cinética de adsorção do corante AA25 em carbono ativado. Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



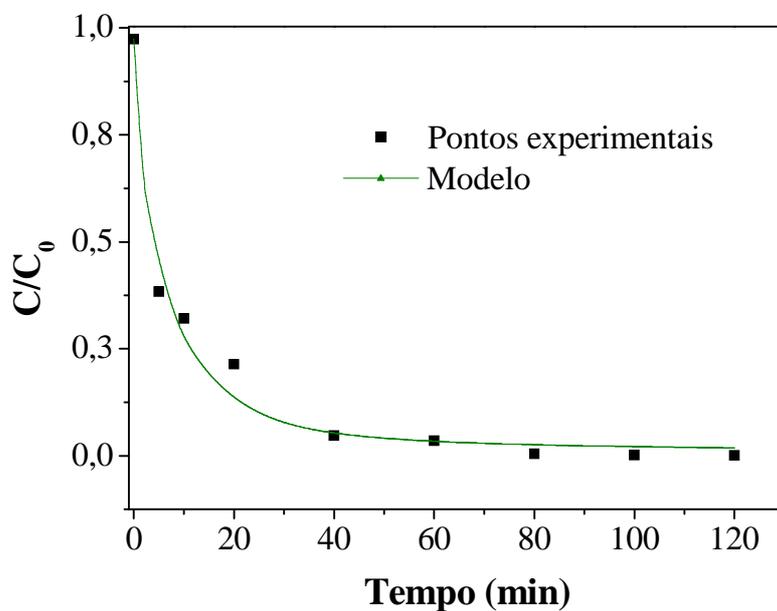
Fonte: Elaboração do autor.

Figura 4.11 - Modelagem da simulação da cinética de adsorção do corante RP5 em carbono ativado. Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 4.12 - Modelagem da simulação da cinética de adsorção do corante AM em carbono ativado. Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: Elaboração do autor.

A Tabela 4.5 relaciona os valores de D_{ef} reportados na literatura para estudos realizados com AA25 em variados tipos de carbonos ativados.

Tabela 4.5 – Coeficiente de difusão para AA25 em comparação com diferentes tipos de adsorventes reportados na literatura.

Adsorventes	D_{ef} (cm ² /s)	Modelo	Referência
Carbono ativado	1,56E-04	Modelo de difusão no poro	Este trabalho
Carbono ativado	2,00E-09	Modelo de difusão homogênea	McKay, (1984)
Bagaço de cana-de-açúcar	1,50E-09	Modelo de difusão homogênea	Allen, (1988)
Bagaço da cana-de-açúcar	6,00E-09	Modelo de difusão homogênea	McKay, (1998)

Fonte: O autor

Outros trabalhos atualmente disponíveis no estudo de remoção de corantes em carbono ativados, utilizando tanques agitados, estão os autores relacionados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Estudos atuais utilizando modelos cinéticos na remoção de corante em carbono ativado.

Modelos utilizados	Referências
Pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula.	Cardoso et al. (2011)
Pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Bangham.	Rodriguez et al. (2009)
Pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula.	Machado et al. (2011)
Pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula.	Ip et al. (2010)

Fonte: Elaboração do autor.

Os estudos relacionados não contemplam o mecanismo de transporte de massa dos corantes, o que permite averiguar que a abordagem atual traz poucas informações a cerca dos fenômenos de difusão. Desta forma o comparativo restringe-se a poucos dados disponíveis na literatura, sendo estes em grande parte modelos impiricos com informações insuficientes na predição dos fenômenos de transporte de massa.

Analisando e relacionando os fenômenos difusionais com as capacidades máximas adsorvidas pode-se destacar o expressivo valor obtido na adsorção do corante AA25 que foi da ordem de 221,3 mg/g revelando um elevado valor de difusividade efetiva, o que evidencia uma propícia redução aos efeitos de resistência a transferência de massa ocasionando uma melhor acessibilidade da molécula do corante aos sítios adsorptivos do material. **MacKay (1998)** estudando a adsorção de AA25 em bagaço de cana de açúcar obteve uma capacidade bastante inferior (40 mg/g), o que permite averiguar uma difusividade bastante reduzida em comparação aos valores reportados por este trabalho.

Segundo **Walker; Weatherley, (1999)** quanto maior a adsorção maior será a taxa de difusão intrapartícula. Os autores destacam ainda que a taxa de adsorção e a magnitude da difusão são dependentes da natureza do processo de adsorção, sendo característica de um processo de fisissorção uma taxa com magnitude de $10^{-2} - 10^{-5}$ (cm²/s) e para sistemas de quimissorção $10^{-5} - 10^{-13}$ (cm²/s). Desta forma pode-se perceber através dos valores de difusão obtidos que os sistemas estudados estão enseridos em processos regido por fisissorção.

Para o corante RP5 com a menor capacidade de retenção (147 mg/g), é possível que o tamanho molecular possa ter interferido no processo de difusão, justificando o menor grau de adsorção comparado as demais moléculas, uma vez que, moléculas extensas podem bloquear sítios ativos da superfície e os poros disponíveis do adsorvente dificultando a penetração do corante. Outro fator importante que pode influenciar positivamente na capacidade de adsorção é a velocidade de agitação. Neste estudo o sistema experimental foi submetido a uma baixa agitação (20 rpm), o que pode ter desfavorecido a adsorção do corante RP5.

Segundo **Ip et al. (2010)**, a taxa de adsorção pode ser limitada pela transferência de massa externa para um sistema com mistura pobre, baixa concentração de adsorbato, alta afinidade de adsorvente a partículas pequenas. **Ip et al. (2010)**, propôs em seu estudo de remoção de reativo preto 5 em carbonos ativados, que a taxa de adsorção foi governada pela difusão intrapartícula na estrutura dos poros. O autor assume ainda que a difusão é extremamente rápida, controlada por resistência do filme externo e/ou transporte de massa com difusão intrapartícula e que o corante RP5 por ser uma molécula grande requer um tempo de contato maior para alcançar o equilíbrio.

4. CONCLUSÃO

A caracterização permitiu concluir que o carbono ativado possui atraentes características texturais que podem influenciar na adsorção de moléculas de corante, quando apresentou uma área de superfície de 688 m²/g e um diâmetro de poro de 2,4 nm.

Os corantes foram adsorvidos em ordem de quantidade máxima adsorvida obedecendo à seguinte sequência por quantidade removida AA25>AM>RP5. Esse comportamento permitiu concluir que as características químicas, solubilidade e tamanho molecular dos corantes foram fatores contribuinte para as quantidades adsorvidas.

No processo de adsorção foi possível concluir que o mecanismo de interação eletrostática não é o único, uma vez que a química de superfície do adsorvente e dos adsorbatos desempenharam papel determinante nos processos.

Os valores de difusão foram da ordem 10⁻² - 10⁻⁵ cm²/s. Os valores de coeficiente de difusão efetivo obtido a partir do modelo numérico de difusão no poro foram razoáveis para representar os fenômenos difusionais. O modelo proposto representou bem os dados de cinética de adsorção.

As isotermas de adsorção foram bem representadas pelo modelo de Langmuir com demonstrando um comportamento favorável ao sistema proposto.

O carbono ativado estudado demonstrou ser um adsorvente capaz de remover cor de efluentes aquosos.

5. REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; WALKER, G.M. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: equilibrium isotherm studies in single and multisolite systems. **Chemical Engineering Journal**, 128, 163–167, 2007.

ALLEN, S. J., MCKAY, G., KHADER, K. Y. H. The adsorption of acid dye onto peat from aqueous solution solid diffusion model. **Journal Colloid Interface Science**, 126 (2), (1988), 517-524.

ATTIA, A. A.; RASHWAN, W. E.; KHEDR, S. A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. **Dyes and Pigments**, 69, 128 – 136, 2006.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A.K. Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials** v.85, 219–225, 2005.

BANAT, A. F.; SUBIELA, V.; QIBLAWEY, H. Site selection for the installation of autonomous desalination systems (ADS). **Desalination**, 203, 410–416, 2007.

BANDOSZ, T.J. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface Science and Technology, The City College of New York, New York, USA, v. 7. 2006.

BANSAL, R. C. GOYAL, M. Activated carbon adsorption. Taylor & Francis Group, LLC. 2005.

CALVETE, T.; LIMA, E.C.; CARDOSO, N.F.; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution – kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, **Chemical Engineering Journal**, 155, (2009), 627–636.

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, 269, 92–103, 2011.

CHAN, O. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, (2012).

DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. **Chemosphere**, 58, 1049-1070, 2005.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; PELÁEZ-CID, A. A. Adsorption Interaction Between Natural Adsorbentes and Textile Dyes in Aqueous Solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 254, 107-114, 2005.

DUTTA, M., MISHRA, S., KAUSHIK, M., BASU, J. K. Application of various activated carbons in the adsorption removal of methylene blue from aqueous solution. **Research Journal of Environmental Sciences** 5 (9), 741-751, 2011.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research** 38, 2043–2052, 2004.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal Hazardous Materials**, 142, 144–152, 2007.

FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 3 rd ed., Prentice – Hall PTR, 1998.

GILES, C. H., D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm (II). **Journal of Colloid and Interface Science**, 47, 766-78, 1974.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, 90, 2313–2342, 2009.

GÜRSES, A., YALÇIN, M., SOZBILIR M., DOGAR C. The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. **Fuel Processing Technology**, 81, 57-66, 2003.

GÜRSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials B**, 131, 254–259, 2005.

HINZ, CHRISTOPH. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma** 99, 225–243, 2001.

HODA, N.; BAYRAM, E.; AYRANCI, E. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. **Journal of Hazardous Materials B**, 137, 344–351, 2006.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, 157, 434–442, 2010.

IP, A.W.M.; BARFORD, J.P.; MCKAY, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **Journal of Colloid and Interface Science**, 337, 32–38, 2009.

ISMADJI, S., SUDARYANTO, Y., HARTONO, S.B., SETIAWAN, L.E.K., AYUCITRA, A., Activated carbon form char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization, **Bioresource Technology**, 96, 1364-1369, (2005).
JANKOWSKA, H. Active Carbon, Ellis Horwood, New York, 1991.

LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, H. Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for the Maximum Removal of Reactive Dyes. **Dyes and Pigments**, 69, 196-203, 2006.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials B**, 118, 259 – 263, 2005.

LUNA, F. M. T.; ARAÚJO, C. C. B.; VELOSO, C. B.; SILVA, I. J. ; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L. Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons. **Adsorption**, 17, 937-947, 2011.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; FERNANDES, T. H. M.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CALVETE, T; FAGAN, S. B. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 192, 1122 – 1131, (2011).

MACKAY, G. Application of Surface Diffusion Model to the Adsorption of Dyes on Bagasse Pith. **Adsorption**, 4, 361-372, 1998.

MACKAY, G. Mass transfer processes during the adsorption of solutes in aqueous solutions in batch and fixed bed adsorbers. **Chemical Engineering Research and Design**, 62, 135-243, 1984.

MENENDEZ-DIAZ, J. A. AND MARTIN-GULLON, I. Types of carbon adsorbents and their production. In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 7. Bandosz, T.J. (Ed.). Elsevier, Academic Press, New York, 2006.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, 42, 83-94, 2004.

MUI, E. L. K.; CHEUNG, W. H.; VALIX, M.; MCKAY, GORDON. Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. **Microporous and Mesoporous Materials**, 130, 287-294, 2010.

NOURI, S. HAGHSERESTH, F. Research on the BET Surface Area and Packing of Molecules on the Activated Carbon. **Adsorption**, 10, 69-77, 2004.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y.S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, **Journal Hazardous Materials**, 139, 356-362, 2007.

ORFAO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons – influence of pH. **Journal Colloid Interface Science**, 296, 480-489, 2006.

RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J.; OVEJERO, G.; MESTANZA, MARÍA. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, 172, 1311-1320, 2009.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; IN: PATRICK JR. W. (Ed.). Porosity in carbons: characterization and applications, Cap: 10, Londres: Edward Arnold, 1995.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; Adsorption by powders & porous solids. Academic Press, San Diego, 1999.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; MACEDO, T. R.; AIROLDI, C. Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for removal of methylene blue from aqueous solutions. Kinetic and equilibrium studies, **Separation Science Technology**, 45, 129-141, 2010.

ROZADA, F.; OTERO, M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A.I. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: production and optimization. **Journal of Hazardous Materials B124**, 181-191, 2005.

RUTHVEN, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.

SHARMA, Y.C.; UMA; Optimization of parameters for adsorption of methylene blue on a low-cost activated carbon, **Journal Chemical Engineering**, 55, 435-439, 2010.

SKIDMORE, G. L.; CHASE, A. H. Two-component protein adsorption to the cation exchanger S Sepharose®FF. **Journal of Chromatography**, 505, 329-347, 1990.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, 57, 603–619, 1986.

SRINIVASAKANNAN, C.; ABU BAKAR, M.Z. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. **Biomass and Bioenergy**, 27, 89 – 96, 2004.

SUEN, S. Y. A comparison of isotherm and kinetic models for binary-solute adsorption to affinity membranes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 65, 249–257, 1996.

SUN, G.; XIANGJING, X. U. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, **Industrial Engineering Research**, 36, 808-812, 1997.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MÖLLER, F.; PÍRIZ, J.; PLADA C.; CORDERO T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, 279, 357–363, 2004.

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DA CUNHA, B. M.; CARDOSO, N.F.; BRASIL, J.L.; DIAS, S.L.P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, **Journal Hazardous Materials**, 162, 270–280, 2009.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, 93, 154 – 168, 2012.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R.. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. **Water Research**, 33, 1895-1899, 1999.

WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, C. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination** 254, 68–74, 2010.

WANG, S. e ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, 75, 306 – 314, 2007.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan, **Langmuir** 19, 7888–7894, 2003.

CAPITULO V

ESTUDO COMPARATIVO

1. INTRODUÇÃO

A Eficiência de um material é um aspecto importante como entendido pelos estudos relatados nesta pesquisa, mas é de suma importância a comparação destes em relação a algum adsorvente padrão ou algum outro que se aproxime do material sob investigação.

Geralmente, um adequado adsorvente para a adsorção de corante deve satisfazer vários requisitos: (i) eficientes para a remoção de uma grande variedade de corantes, (ii) de capacidade elevada e taxa de adsorção, (iii) uma elevada seletividade para diferentes concentrações e (iv) tolerante de uma vasta gama de parâmetros de águas residuais (CRINI, 2006).

Cada adsorvente tem suas características físicas e químicas, tais como porosidade, área superficial e resistência física, bem como vantagens e desvantagens inerentes ao tratamento de efluentes. Além disso, as capacidades de adsorção de adsorventes variam, dependendo das condições experimentais (Tabela 5.3). Portanto, a comparação do desempenho de adsorção é difícil de realizar. No entanto, foi observado a partir desta pesquisa que materiais não-convencionais pode ter potencial como adsorventes facilmente disponível.

Como destacado nos capítulos anteriores os adsorventes utilizados neste estudo foram um carbono ativado comercial, uma argila pilarizada e um hidróxido duplo lamelar, os dois últimos sintetizados nos laboratórios da Universidade Federal do Ceará e Universidad Nacional de San Luis - Argentina.

Os corantes utilizados foram um corante catiônico (AM) com estrutura particularmente pequena, e três corantes aniônicos (AA25, RP5, RV120) que em particular são bastante diferenciados por sua extensão molecular, número de grupos funcionais e grupos aromáticos. Desta forma, neste capítulo serão discutidos e comparados os resultados obtidos na remoção dos corantes azul de metileno e reativo preto 5 pelos três materiais propostos.

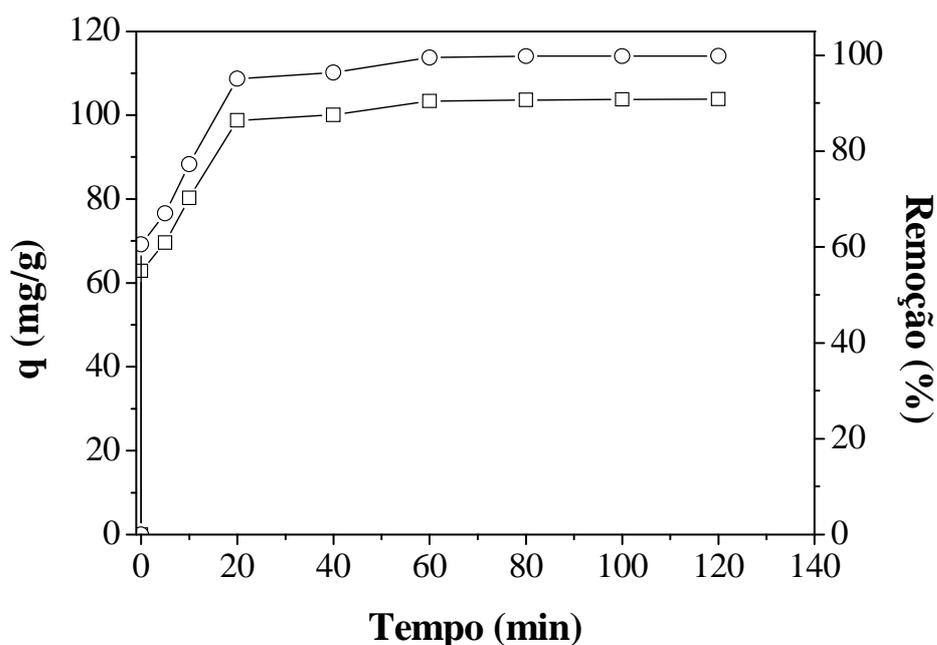
2. COMPARAÇÃO ENTRE AS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO

As Figuras 5.1 a 5.6 mostram as quantidades adsorvidas e o percentual de remoção obtidos e analisados a partir dos ensaios de cinética obtidos para os corantes Azul de Metileno (AM) e Reativo Preto 5 (RP5) para fins comparativos do comportamento e eficiência dos processos confrontados à aplicação dos materiais propostos neste estudo. Observou-se que as remoções percentuais dos corantes atingiram 99,9% CA-AM; 79% CA-RP5; 57% HDL-RP5; 11,5% HDL-AM e 27% PILC-AM; 21% PILC-RP5, sendo mais representativos os percentuais alcançados pelo CA com ambos os corantes.

Na Tabela 5.1 estão representados os valores correspondentes aos resultados encontrados para capacidade máxima de adsorção nos ensaios de equilíbrio de adsorção, assim como os parâmetros representativos obtidos segundo o modelo de Langmuir para os três adsorventes e os corantes RP5 e AM.

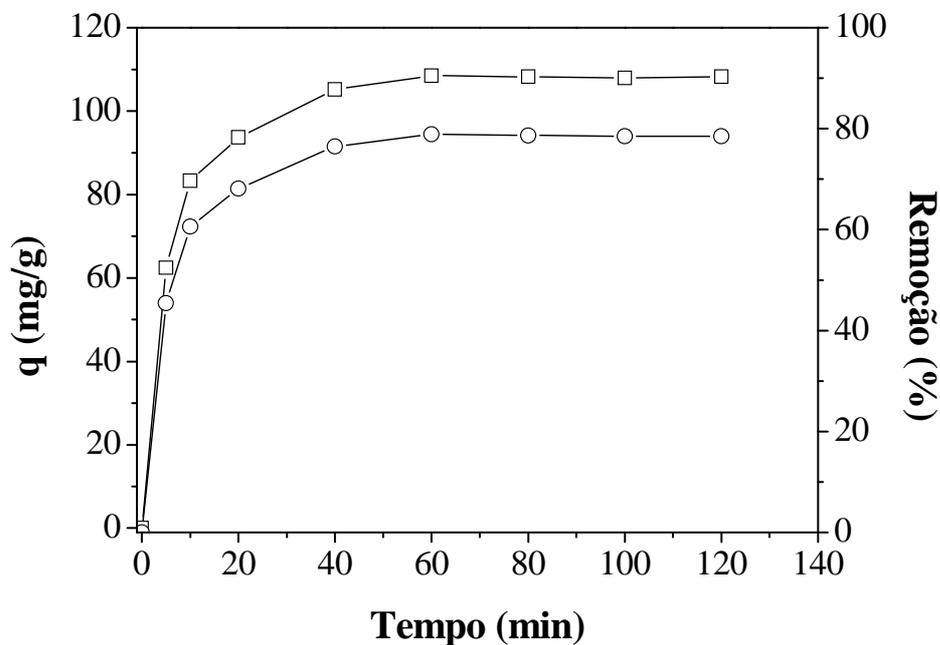
A Tabela 5.2 apresenta as características texturais obtidas para os três adsorventes utilizados nos processos de adsorção. As características de todos os adsorventes foram obtidas por adsorção-dessorção de N₂ a 77 K.

Figura 5.1 – Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante AM em CA: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g ; 20 mL solução (C₀ = 100 ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



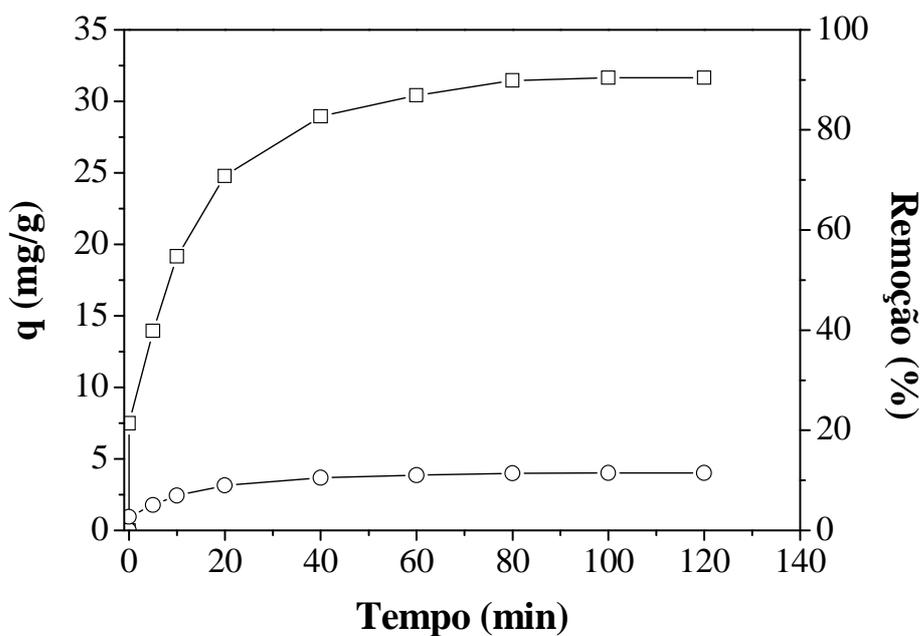
Fonte: O autor.

Figura 5.2 – Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante RP5 em CA: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



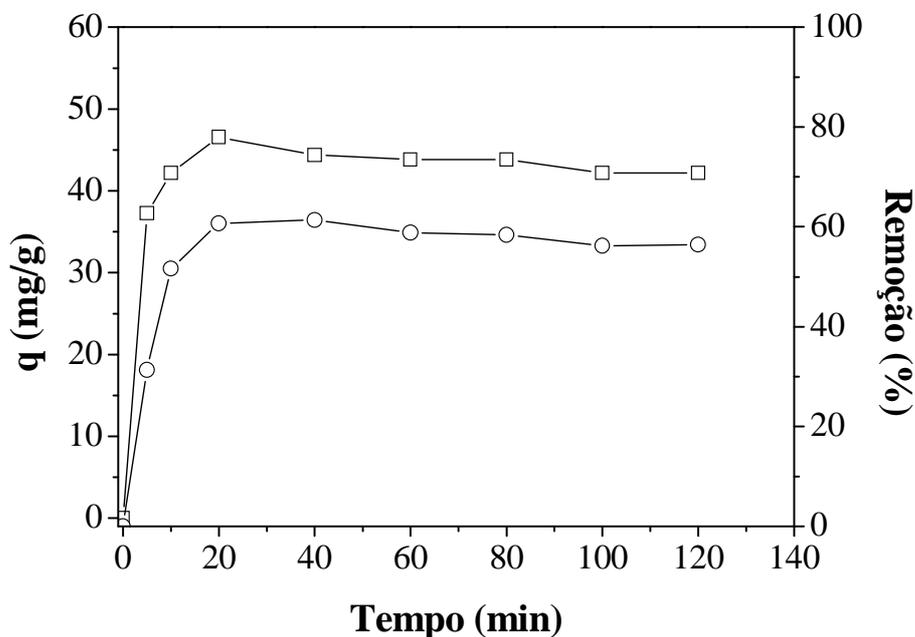
Fonte: O autor.

Figura 5.3 – Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante AM em HDL: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 9.



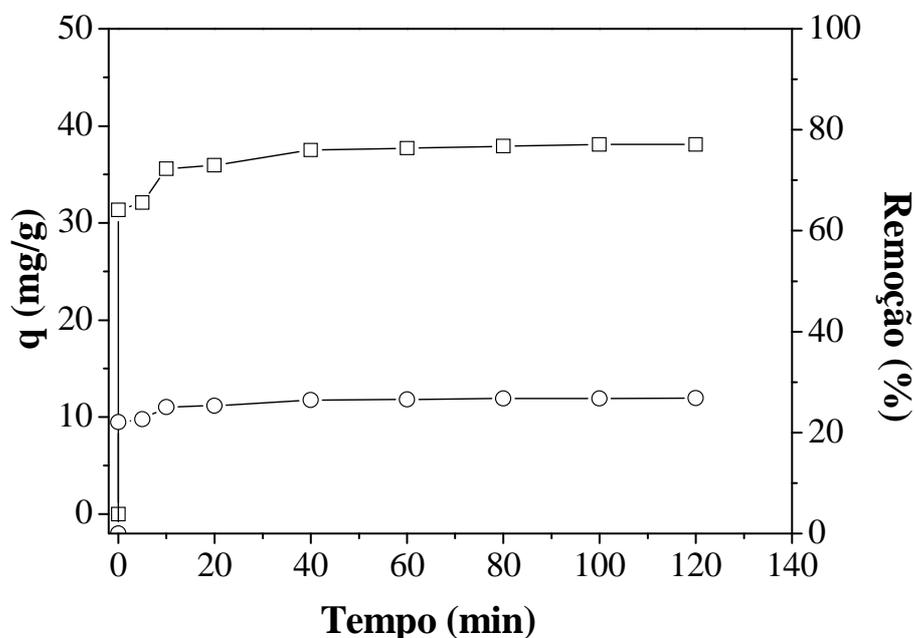
Fonte: O autor.

Figura 5.4 – Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante RP5 em HDL: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 9.



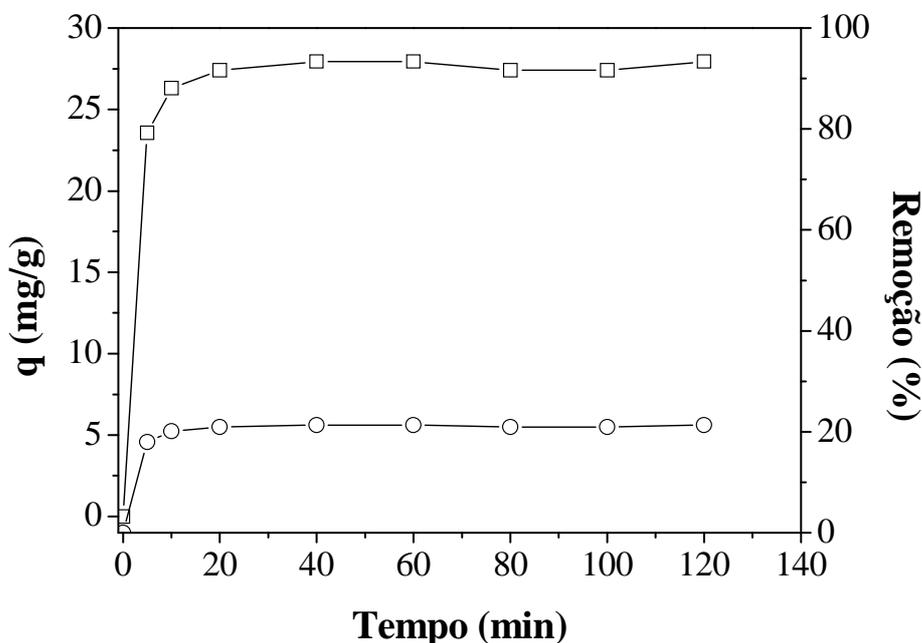
Fonte: O autor.

Figura 5.5 – Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante AM em PILC: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução ($C_o = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 12.



Fonte: O autor.

Figura 5.6 – Quantidade adsorvida e percentual de remoção do corante RP5 em PILC: (O) Remoção %; (□) quantidade adsorvida. Condições: 0,015 g HDL; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2.



Fonte: O autor

No sistema utilizando CA, o processo ocorreu em um valor de pH igual a 12 para ambos os corantes, considerando a alcalinidade do efluente têxtil real ao final do processo. Os resultados indicam que o processo de adsorção dos corantes são favoráveis em valores de pH alcalino, o que permite inferir que uma quantidade maior de grupos funcionais da superfície, como grupos carboxílicos e fenólicos, encontram-se dissociados, resultando assim em uma afinidade expressiva pelos cátions (AM). Desta forma se explica o efeito favorável ao processo de adsorção AM em carbono ativado, comparado ao RP5. Na sequência de capacidade adsorvida ficou o HDL seguido da argila pilarizada, ambos apresentando uma baixa adsorção para o azul de metileno, o que pode ser em função da sua baixa solubilidade.

O comportamento das formas de isotermas apresentadas (Capítulos II, III e IV), confere uma isoterma de afinidade do carbono aos corantes em relação aos demais adsorventes, com adsorção rápida seguindo uma pseudo-plataforma.

Mediante o modelo de Langmuir, os principais parâmetros envolvidos na adsorção dos corantes (Tabela 5.1), principalmente os valores “ q_{max} ” e “ K_L ” confere a afinidade dos materiais pelos íons dos corantes, destacando uma maior quantidade adsorvida

pelo carbono ativado, uma vez esperado, em virtude de suas características químicas, texturais e estruturais.

Tabela 5.1 - Ajustes do modelo de Langmuir para adsorção dos corantes RP5 e AM nos três adsorventes. Condições: 0,015 g; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C.

Carbônio Ativado - CA				
	$q_{max}(mg/g)$	k_L	R^2	χ^2
RP5	147,2 ($\pm 3,36$)	0,07 ($\pm 0,007$)	0,999	18,80
AM	187,4 ($\pm 15,6$)	2,25 ($\pm 1,055$)	0,879	837,1
Hidróxido Duplo Lamelar – HDL				
	$q_{max}(mg/g)$	k_L	R^2	χ^2
RP5	90,88 ($\pm 2,90$)	0,02 ($\pm 0,002$)	0,994	4,210
AM	48,64 ($\pm 1,52$)	0,02 ($\pm 0,002$)	0,993	1,680
Argila Pilarizada – Al-PILC				
	$q_{max}(mg/g)$	k_L	R^2	χ^2
RP5	40,8($\pm 1,071$)	0,02($\pm 0,002$)	0,995	0,766
AM	49,4($\pm 1,840$)	0,05($\pm 0,009$)	0,980	5,552

Fonte: O autor

Desta forma, em ordem crescente de capacidade, pode-se relacionar que RP5 foi adsorvido por CA>HDL>PILC. Da mesma forma ocorreu para o corante AM. Vale ressaltar que o corante RP5 foi mais bem adsorvido pela HDL comparado a argila Al-PILC, devido aos graus de ionização de ambos. Em linhas gerais, as isotermas de corantes em carbono mostram-se favoráveis ao processo, indicando que o carbono ativado retém significativas quantidades de corante e podem ser usado no tratamento final de efluentes. Em contrapartida conforme ficou demonstrado, esses sólidos sintetizados e derivados de argilas minerais constituem bons adsorventes para corantes orgânicos em solução. Por outro lado a natureza dos processos interativos entre argilas e corantes necessita de maiores investigações. Segundo **Neumann et al. (1996)** diferentes mecanismos envolvem a reação das argilas com corantes orgânicos entre elas: adsorção na superfície externa na forma de monômeros ou dímeros, intercalação dos corantes na forma de monômeros, troca iônica com o íon interlamelar e formação de complexo.

O diferencial das capacidades de adsorção obtidas nesta pesquisa pelos materiais adsorventes propostos e em relação aos resultados obtidos por outros autores (Tabelas 5.3) foram influenciados pelas características peculiares dos adsorventes (área superficial, diâmetro de poro) relacionados na Tabela 5.2, e dos adsorbatos (aniônicos e catiônicos). De acordo com **TABAK *et al.* (2010)**, os mecanismos de adsorção de compostos orgânicos por argilas são relacionados com sua química de superfície e propriedades estruturais dos solutos.

Tabela 5.2 - Propriedades texturais dos adsorventes estudados em um comparativo com dados da literatura.

ADSORVENTES	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _P (nm)	Referência
CA	688	0,42	2,40	Este trabalho
	180	2,70	3,16	Yogesh <i>et al.</i> (2010)
	793	0,49	4,40	Ip <i>et al.</i> (2010)
Al-PILC	306	0,08	3,70	Este trabalho
	272	0,14	0,67	Gil <i>et al.</i> (2011)
	336	0,52	6,30	Sapag (1997)
HDL	74,0	0.56	24,9	Este trabalho
	123	0.82	26,6	Auxilio <i>et al.</i> (2009)
	100	0.50	30,0	Lazaridis <i>et al.</i> (2003)

Fonte: O autor

Como podem ser observadas na Tabela 5.2 as características texturais do carbono ativado se destacam em relação aos demais adsorventes, seguido pela argila pilarizada que apresentou aproximadamente metade da sua área superficial. Enquanto isso o HDL apresentou expressivas características, uma vez que, não foi submetido ao processo de calcinação, o qual poderia expandir seu espaçamento basal e conseqüentemente sua área superficial. Os resultados obtidos para as características foram próximos aos encontrados por **Yogesh *et al.* (2010)**; **Ip *et al.* (2010)**; **Gil *et al.* (2011)**; **Sapag (1997)**; **Auxilio *et al.* (2009)**; **Lazaridis *et al.* (2003)**.

A Tabela 5.3 compara os resultados obtidos neste estudo com uma variedade de trabalhos que investigaram carbonos ativadas entre outros materiais na remoção de corantes. Na Tabela 5.3 pode-se destacar o trabalho de **Raposo *et al.* (2009)** que utilizou um carbono ativado comercial na adsorção de azul de metileno e alcançou um valor da ordem de 276 mg.g⁻¹, enquanto que neste estudo o CA da mesma marca (Norit) atingiu uma capacidade de

187,4 mg.g⁻¹. Porém devem-se considerar os diferentes parâmetros operacionais dos processos.

Tabela 5.3 – Comparativo da capacidade de adsorção de corantes em argilas e carbonos ativados

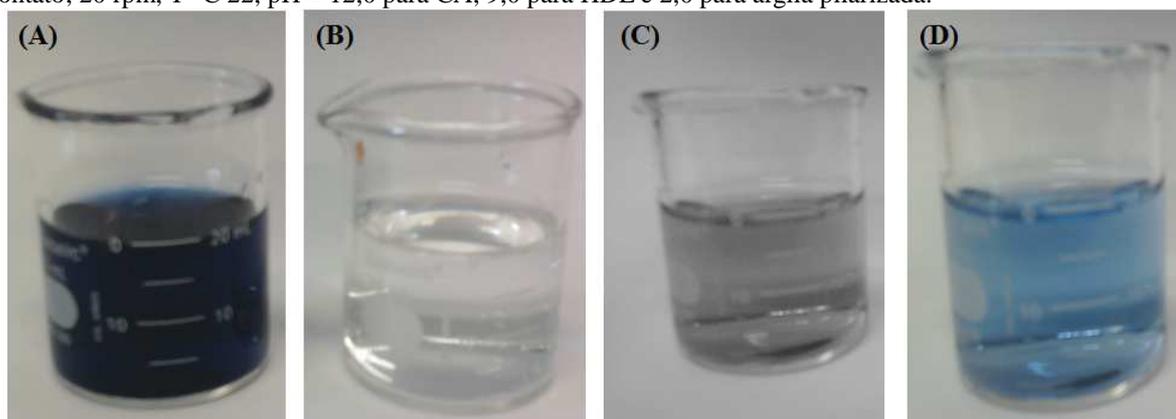
Adsorvente	Adsorbato	q_{max}	Referencias	
Argilas Aniônica e Catiônica				
HDL	Azul de Metileno	48,6 mg.g ⁻¹	Este estudo	
	Reativo Preto 5	90,9 mg.g ⁻¹		
Al-PILC	Azul de Metileno	49,4 mg.g ⁻¹		
	Reativo Preto 5	40,8 mg.g ⁻¹		
Hidrotalcita	Reativo Amarelo 208	47,8 mg.g ⁻¹		Lazaridis et al. (2003)
Argila Ativada	Azul Básico 69; Vermelho Básico 22.	585; 488,4 mg.g ⁻¹		El-Guendi et al. (1995)
Bentonita	Azul Básico 9; Vermelho Básico 2	274 - 1667 mg.g ⁻¹	Ozacar; Sengil (2006); Hu et al. (2006)	
Argila natural	Azul Básico 9	6,3 – 300 mg.g ⁻¹	Bagane; Guiza (2000); Gurses et al. (2004)	
Kaolinita-NaOH	Azul de Metileno	20,49 mg.g ⁻¹	Ghosh; Bhattacharyya (2002)	
Argila mineral Fibrosa	Azul de Metileno	85 mg.g ⁻¹	Hajjaji et al. (2006)	
Montmorillonite	Azul de Metileno	289,2 mg.g ⁻¹	Almeida et al. (2009)	
HDL Fe(III)/Cr(III)	Azul de Metileno	22,8 mg.g ⁻¹	Namasivayam; Sumithra (2005)	
Carbano Ativado				
Carbano (Norit) Ativado	Azul de Metileno	187,4 mg.g ⁻¹	Este estudo	
	Reativo Preto 5	147,2 mg.g ⁻¹		
Carbano (Norit) Ativado	Azul de Metileno	276 mg.g ⁻¹	Raposo et al. (2009)	
Carbano (Merck) Ativado	Reativo Preto 5	58,8 mg.g ⁻¹	Eren; Acar (2006)	
Carbano (bamboo, animal, turfa) ativado osso	Reativo Preto 5	545,2 mg.g ⁻¹ 156,5 mg.g ⁻¹ 7,0 mg.g ⁻¹	Ip et al. (2009)	
Outros Materiais				
Resíduos de casca de coco	Azul de Metileno	70,92 mg.g ⁻¹	Hameed et al. (2009)	
Quitosana	Acido Azul 25	77,4 mg.g ⁻¹	Martel et al. (2001)	

Fonte: O autor

Em contrapartida os valores obtidos na adsorção do RP5 foram bem superiores aos encontrados por **Eren; Acar (2006)** utilizando um carbono ativado da Merck. Outro destaque relevante deve ser dado aos valores alcançados pelos carbonos ativados obtidos a partir de fontes de baixo custo (bamboo, osso animal, turfa) utilizados no estudo de **Ip et al. (2009)** para adsorção do corante RP5, obtendo valores de q_{max} de até $545,2 \text{ mg.g}^{-1}$ pelo carbono obtido a partir de resíduos de bamboo.

Este estudo possibilitou averiguar a inquestionável capacidade do carbono para a remoção de componentes cromóforos de efluentes industriais (Figura 5.7). A Figura 5.7 mostra as soluções corantes antes e após os processos de adsorção comparados com a argila pilarizada e o HDL que conferiu a segunda melhor capacidade de adsorção ao estudo.

Figura 5.7 - Adsorção de RP5 em carbono ativado, HDL e argila pilarizada: (A) Solução RP5 antes do processo; (B) Efluente final após adsorção em carbono; (C) Efluente final após adsorção em HDL; (D) Efluente final após adsorção em argila pilarizada. Condições: 0,015 g adsorvente; 20 mL solução ($C_o = 300 \text{ ppm}$); 2 horas de contato; 20 rpm, $T^\circ \text{ C } 22$, $\text{pH} = 12,0$ para CA; 9,0 para HDL e 2,0 para argila pilarizada.



Fonte: Elaboração do autor.

Devem-se considerar também os diferentes níveis de adsorção nas argilas, influenciados pelos processos interativos distintos ligados às características peculiares dos corantes aniônico (RP5) e catiônico (AM) assim como das argilas que obedecem as mesmas designações HDL (aniônica) e PILC (catiônica).

Avaliando a Tabela 5.3 observa-se que os valores obtidos pelo HDL foram similar aos encontrados por **Lazaridis et al. (2003)** estudando a adsorção de um corante reativo. Por outro lado **Namasivayam; Sumithra (2005)** utilizaram um HDL Fe(III)/Cr(III) calcinado conseguindo uma capacidade de $22,8 \text{ mg.g}^{-1}$ para azul de metileno. Neste estudo o HDL não calcinado a base de Mg/Al possibilitou aproximadamente o dobro da capacidade ($48,6 \text{ mg.g}^{-1}$) obtida por **Namasivayam; Sumithra (2005)**. Para a argila pilarizada os valores encontrados

neste estudo foram inferiores aos encontrados por **Ozacar; Sengil (2006); Hu et al. (2006); Almeida et al. (2009)** estudando uma bentonita e uma montmorilonita na remoção de corantes básicos, o que pode está relacionado a classe química dos corantes.

Neste estudo, as argilas aniônica (HDL) e catiônica (Al-PILC) obedecem a fenômenos diferenciados de adsorção física e química, sendo influenciados pela tipologia do corante, do pH do meio, características químicas das argilas conferidos aos processos e parâmetros operacionais envolvidos na síntese. Porém foi possível averiguar que o mecanismo predominante foi à atração eletrostática nos processos envolvendo corante – AL-PILC. Já para o HDL – corantes é possível que ligações de Van Der Waals com forças atrativas de curto alcance entre grupos químicos em contato e leve deslocamento de cargas tenham regido o processo.

De acordo com **Liu; Zhang, (2007)**, a adsorção de corantes básicos em argilas, é feita por adsorção física ou troca iônica. Adicionando o corante na argila em suspensão ocorre inicialmente uma troca irreversível do corante pelos cátions já existentes na argila até atingir a CTC (Capacidade de Troca Catiônica) da argila. O corante em excesso seria adsorvido fisicamente na argila já saturada em relação a sua CTC e o resultado seria a adsorção irreversível do corante na superfície da argila por um processo de troca iônica.

Um estudo sobre a agregação do azul de metileno em montmorilonitas com densidades de cargas diferentes foi realizado por **Bujdák (2001), Bujdák; Komadel (1997)** os quais consideraram que o corante se agrega na dupla camada das partículas carregadas e que as moléculas do corante são adsorvidas de acordo com as cargas na superfície das partículas de argila.

No presente estudo também foi possível averiguar fenômenos distintos nos processos de adsorção de RP5 e AM em Al-PILC quando da adição de NaCl a diferentes concentrações. O estudo mostrou que a adição de eletrólitos como NaCl provoca uma diminuição da repulsão eletrostática entre as cargas residuais existentes nas folhas da argila devido ao efeito da força iônica. Os parâmetros das isotermas obtidas para os corantes AM e RP5 sem a adição de eletrólito foram correlacionados na Tabela 5.1. Nas isotermas de adsorção (Capítulo II) pode se observar rápida ascensão observada logo no início da curva do processo indicando uma forte interação entre o adsorvente e o adsorbato. Essa forte interação pode ser constatada pelos valores obtidos para as constantes de ligação do modelo de adsorção de Langmuir utilizado neste trabalho. Essa característica foi bem pronunciada pelos

valores das constantes de dissociação (K) confirmando a afinidade e interação dos corantes com a superfície e o seio do adsorvente.

German e Flury, (2000) realizaram um estudo sobre sorção do corante Azul Brillante em três argilas de origens diferentes para avaliar e testar o efeito químico da força iônica, através do espectro da adsorção do corante em solução aquosa. A adsorção característica do Azul Brillante não promoveu variação para nos espectros obtidos para soluções de diferentes forças iônicas. Contudo, quando o corante entra em contato com as argilas ocorrem variações na isoterma de adsorção e a afinidade da adsorção do corante parece ser correlacionada positivamente com o conteúdo das argilas. **Ketelsen; Meyerwindel, (1999)** relataram uma correlação positiva forte entre a capacidade máxima de adsorção e os conteúdos das argilas. A influência da força iônica do meio demonstrou não ser afetado pelo tipo de cátion (Ca^{2+}) presente, porém a adsorção aumenta quando a força iônica da solução aumenta.

Diante do exposto são imprescindíveis os estudos sobre os fenômenos decorrentes das interações de corantes em suas diversas classes com determinados tipos de materiais adsorventes, os quais proporcionam processos de adsorção e remoção de compostos orgânicos de forma diferenciada devido as suas características peculiares, podendo esses mecanismos serem de difícil identificação, uma vez que, para entender bem os processos envolvidos é necessário determinar as propriedades químicas das espécies adsorvidas, sua localização na superfície dos adsorventes e sítios superficiais, que grupos funcionais do soluto interagem com a superfície e sua dinâmica molecular.

3. CONCLUSÃO

Neste estudo perceberam-se o domínio de interações químicas e físicas, possíveis reações ácido-base, fenômenos de transferência de cargas e de massa. Foi possível entender que em grande parte do estudo o tamanho das moléculas, suas polaridades e cargas determinaram as interações com as superfícies dos adsorventes.

Embora a quantidade retida nas argilas adsorventes não possa ser integralmente comparada com a do carbono, observou-se que, o projeto pode ser interessante, principalmente envolvendo as argilas naturais de fácil obtenção e os materiais modificados a partir destas.

Os resultados obtidos nas cinéticas e isotermas de adsorção ajudaram a elucidar os fenômenos envolvidos e determinar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes, mesmo que a análise de comparação do desempenho de cada um seja difícil e criteriosa, devido à utilização de diferentes condições experimentais (temperatura ambiente, qualidade da água, e desvios operacionais que se incluem manipulação e equipamentos).

Segundo os dados apresentados neste estudo, os adsorventes analisados, principalmente o carbono ativado pode adsorver promissora e corantes têxteis.

4. REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M.I.; KHRAISHEH, M.A.; AHMAD, M.N.; ALLEN, S.J.. Effect of surface area, micropores, secondary micropores and mesopores volumes of activated carbons on reactive dyes adsorption from solution. **Separation Science and Technology**, 39, 97–111, 2004.

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 Colloid Interface Science**, 332, 46–53, 2009.

AUXILIO, A.R.; ANDREWS, P.C.; JUNK, P.C.; SPICCIA, L.; The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, 81, 103-112, 2009.

BAGANE, M., GUIZA, S. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. **Annales Chimie Science Matériaux**, 25, 615–625, 2009.

BUDJÁK, J.; KOMADEL, P. Interaction of methylene blue with reduced-charge montmorillonite. **Journal Physical Chemistry B**, 101, 9066-9068, 1997.

BUDJÁK, J.; Methylene blue interaction with reduced-charge smectites. **Clays and Clay Minerals**, 49, 244-252, 2001.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97, 1061–1085, 2006.

DRAOUI, K.; DENOYEL, R.; CHGOURA, M.; ROUQUEROL, J.. Adsorption of Paraquat on Minerals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 58, 597-606, 1999.

LIMA, E.C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; DA CUNHA, B.M.; PAVAN, F.A.; BENVENUTTI, E.V.; VESES, R.C.; AIROLDI, C. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, 155, 536–550, 2008.

EL-GUENDI, M.S., ISMAIL, H.M., ATTYIA, K.M.E. Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuffs. **Adsorption Science Technology**, 12, 109–117, 1995.

EREN, Z; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, 194, 1–10, 2006.

GERMAN-HEINS, J., FLURY, M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength, **Geoderma**, 97, 87-101, 2000.

GHOSH, D., BHATTACHARYYA, K.G., Adsorption of methylene blue on kaolinite, **Applied Clay Science**, 20, 295–300, 2002.

GIL, A.; ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, 168, 1232–1040, 2011.

GURSES, A., KARACA, S., DOGAR, C., BAYRAK, R., ACIKYILDIZ, M., YALCIN, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. **Journal Colloid Interface Science**, 269, 310–314, 2004.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, 90, 2313–2342, 2009.

HAJJAJI, M., ALAMI, A., EL BOUADILI, A., Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals, **Journal Hazardous Materials B**, 135, 188–192, 2006.

HAMEED, B.H., MAHMOUD, D.K., AHMAD, A.L., Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (Cocos nucifera) bunch waste, **Journal Hazardous Materials**, 158, 65–72, 2009.

HU, Q.H., QIAO, S.Z., HAGHSERESHT, F., WILSON, M.A., LU, G.Q. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 45, 733–738, 2006.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, 157, 434–442, 2010.

IP, A.W.M.; BARFORD, J.P.; MCKAY, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **Journal of Colloid and Interface Science**, 337, 32–38, 2009.

KAVITHA, D., NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**, 98, 14–21, 2007.

KETELSEN, H.; MEYER-WINDEL, S. Adsorption of brilliant blue FCF by soils, **Geoderma**, 90, 131-145, 1999.

LAZARIDIS, N.K., KARAPANTSIOS, T.D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, 37, 3023–3033, 2003.

LIU, P.; ZHANG, L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. **Separation and Purification Technology**, 58, 32–39, 2007.

MARTEL, B., DEVASSINE, M., CRINI, G., WELTROWSKI, M., BOURDONNEAU, M., MORCELLET, M. Preparation and sorption properties of a beta-cyclodextrin-linked chitosan derivative. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 39, 169–176, 2001.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, 42, 83-94, 2004.

NAMASIVAYAM C, SUMITHRA S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. **Journal Environmental Management**, 74(3), 207-15, 2005.

NEUMANN, M.G.; SCHIMITT, C.C; GESSNER, F. Time Dependent Spectrophotometric Study of the Intercalation of Basic Dyes with Clays II: Thiomine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites. **Journal Colloid Interface Science**, 177, 165-167, 1996.

OZACAR, M., SENGIL, I.A. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. **Journal Environmental Management**, 80, 372–379, 2006.

RAPOSO, F., DE LA RUBIA, M.A., BORJA, R., Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. **Journal Hazardous Materials**, 165, 291–299, 2009.

SAPAG, M. K. Nuevos catalizadores basados em argillas pilareadas para la sintese de Fischer – tropsch: Tesis Doctoral. Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, 1997.

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. **Bioresource Technology**, 97, 1618-1625, 2006.

TABAK, A.; BALTAS, N.; AFSIN, B.; EMIRIK, M.; CAGLAR, B.; EREN, E. Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, 85, 1199–1207, 2010.

YOGESH, C. SHARMA, UMA. Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon. **Journal Chemical Engineering Data**, 55, 435–439, 2010.

WU, CHUNG-HSIN. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, 144, 93 – 100, 2007.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES GERAIS

1. CONCLUSÕES

Os métodos de síntese utilizados levaram à obtenção de materiais adsorventes com expressivas propriedades texturais e estruturais com áreas superficiais em torno de 306 m²/g e diâmetro de poro de 4,6 nm para argila pilarizada e 125 m²/g e diâmetro de poro igual a 17,9 nm para o HDL. Um espaçamento basal compatível para a retenção das moléculas orgânicas de corante também foi conferido aos materiais sintetizados.

Não houve modificação estrutural no HDL com adsorção de RP5 analisada através da técnica de FTIR. Os demais corantes adsorvidos nos processos não foi investigado por FTIR.

O HDL removeu e assimilou bem os corantes AM e RP5 em meio alcalino (pH = 9). Os corantes AA25, AM e RP5 foram bem adsorvidos a pH 12 pelo carbono ativado. O que permite concluir que esses materiais podem remover cor de efluentes têxteis com alta alcalidade. Já a argila pilarizada adsorveu o corante AM a pH 2 e RP5 a pH 12, devido ao mecanismo de interação eletrostática. Como argila pilarizada tem cargas negativas, adsorve melhor o corante aniônico a pH 2 e o corante catiônico a pH 12.

As relações entre os grupos funcionais dos adsorventes e a estrutura química dos corantes ocorreram em virtude de que em carbono os sítios foram ocupados devido a íons sulfonados e azoicos formando pontes de hidrogênio com os grupos carboxílicos e fenólicos do carbono. Já a argila pilarizada carregada negativamente é possível à relação ocorrendo com grupos hidroxilas do adsorvente e grupos aromáticos dos corantes. Enquanto que para o HDL os grupamentos magnésio e alumínio carregado positivamente podem interagir com cátions e ânions dependendo do ponto de carga zero.

As remoções percentuais dos corantes para um volume de 20 mL de solução corante com concentração inicial de 100 ppm em 0,015 g de adsorvente, atingiram 79% CA-RP5; 99,9% CA-AM; 57% HDL-RP5; 11,5% HDL-AM e 27% PILC-AM; 21% PILC-RP5, confirmando a superioridade do carbono ativado, provavelmente devido a uma maior área superficial disponível.

Para todos os estudos de adsorção realizados, o equilíbrio foi atingido em torno de 60 minutos, nas mesmas condições de operação, revelando baixa resistência à transferência de massa similar para os três adsorventes estudados, mesmo os materiais apresentando tamanho de partícula diferente. As características químicas dos adsorbatos e tamanho das moléculas também contribuíram para os fenômenos difusionais.

O efeito da concentração inicial mostrou que um aumento em C_0 promoveu um aumento em q_{max} e também no tempo necessário para atingir o equilíbrio.

A adição de NaCl no sistema argila pilarizada para remoção de AM e RP5, contribuiu para uma maior quantidade adsorvida. A adição do sal a baixas concentrações (<2,0 mol/L) não interfere no processo de adsorção, pois neutraliza as cargas do adsorvente contribuindo para uma maior acessibilidade do corante aos sítios do adsorvente.

O corante aniônico ácido azul 25 foi o que melhor foi adsorvido pelo CA seguido do corante azul de metileno, em virtude suas solubilidades e tamanho molecular. Já a argila pilarizada adsorveu melhor o AM, enquanto que o HDL removeu expressivamente o corante RP5 apesar de possuir uma maior massa molecular provavelmente devido à interação entre grupos funcionais do corante e os do HDL. Porém o carbono ativado apresentou os maiores níveis de remoção, o qual já se era esperado, uma vez que os carbonos apresentam grandes áreas superficiais e são indiferentes ao caráter do composto orgânico. Na sequência de capacidade de remoção foram o HDL e argila pilarizada.

Os valores obtidos para a difusividade dos corantes RP5, AM e AA25 em carbono ativado foram elevados (10^{-3} a 10^{-4} cm²/s), quando comparados aos encontrados na literatura. A difusão ocorrida está relacionada com as características dos adsorventes e das moléculas de corante. Os valores são compatíveis com o mecanismo de difusão molecular, característico de materiais com microporo.

Os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de equilíbrio com a equação de Langmuir apresentaram altos índices de correlação.

O modelo de difusão no poro implementado pelo método heteroscedástico ajustou bem os resultados de cinética da adsorção em tanques agitados.

Obteve-se com êxito materiais adsorventes através de síntese laboratorial e a partir de matéria-prima natural (PILCS). Esses materiais somados aos carbonos ativados demonstraram um bom comportamento como adsorvente de corantes têxteis de efluentes aquosos;

O estudo contribuirá para a implementação de novas tecnologias na descontaminação de efluentes têxteis, uma vez que fundamentalmente agregará dados compatíveis aos reportados na literatura, aportando desta maneira um estudo adicional nos efeitos do pH das soluções aquosas contendo corantes, na cinética e equilíbrio de adsorção, podendo contribuir na estimação de tempos de equilíbrio, de detenção hidráulica, otimizando os processos e viabilizando a estruturação da ampliação de escala de processo.

Este estudo possibilitará com grande importância ampliar o estudo de aplicação de materiais adsorventes como carbonos ativados, argilas naturais e modificadas principalmente como aporte aos estudos relacionados às problemáticas ambientais.

1.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Após as conclusões as seguintes recomendações podem ser consideradas:

- Estudo de síntese, modificação dos materiais avaliados na obtenção de outros materiais adsorventes derivados como: argilas pilarizadas com variações na proporção argila/alumínio, argilas acidificadas, organofílicas, HDL calcinados e intercalados com outros cations;
- Estudo da utilização de materiais adsorventes a base de resíduos, visando à minimização destes no meio ambiente, materiais de baixo custo para a viabilidade econômica do processo tais como resíduos da agroindústria e biomassa;
- Determinar o potencial zeta dos adsorventes bem como o ponto de carga zero para melhor elucidar os mecanismos que regem o fenômeno de adsorção;
- Estudar a aplicação do processo de adsorção para outros corantes de diferentes classes e de diferentes massas molares;
- Realizar estudo de adsorção de efluentes reais provenientes dos processos têxteis ou efluentes advindos de outros sistemas de tratamento com cor remanescente;
- Estudar o sistema dinâmico através de leitos fixos adsorvedores na remoção de cor de soluções aquosas e posterior estudo de efluentes reais da indústria têxtil, com os adsorventes estudados na presente dissertação;

- Realizar estudo de viabilidade técnico – econômico do uso e da obtenção dos materiais adsorventes contemplando as regenerações dos mesmos assim como o destino final quando da impossibilidade de regeneração.
- Avaliar a combinação entre processos de tratamento de efluentes têxteis e os processos de adsorção como etapa de polimento.