

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**ARGILAS MONTMORILONITAS NATURAIS E
MODIFICADAS COM SURFACTANTE APLICADAS
NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO E P-
NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDRESSA DOS SANTOS

GUARAPUAVA-PR

2010

ANDRESSA DOS SANTOS

**ARGILAS MONTMORILONITAS NATURAIS E MODIFICADAS COM
SURFACTANTES APLICADAS NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO E P-
NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química aplicada, área de concentração em Físico-química, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2010

ANDRESSA DOS SANTOS

**ARGILAS MONTMORILONITAS NATURAIS E MODIFICADAS COM
SURFACTANTES APLICADAS NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO E P-
NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Físico-química, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em de de

Prof(a). Dr(a). Nome Completo do Membro da Banca – Sigla da Instituição onde atua

Prof(a). Dr(a). Nome Completo do Membro da Banca – Sigla da Instituição onde atua

Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida
Orientador

GUARAPUAVA-PR
2010

*A minha família, em
especial os meus pais,
Wanderley e Maria e
meu irmão, Clizeverton.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente á Deus e aos meus anjos da guarda que me transmitiram muita força e paciência.

Aos meus pais e irmão pela confiança, paciência, tolerância e incentivo nas horas em que mais precisei.

Ao meu Orientador Professor Doutor Carlos Alberto Policiano Almeida e ao Co-orientador Professor Doutor Fauze Jacó Anaissi pela amizade, conhecimento, incentivo, paciência e pela realização de mais uma etapa.

A todos dos professores do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada que contribuíram para a construção do meu conhecimento.

A todos os meus colegas da Pós-Graduação e da Graduação que estiveram comigo em todas as horas. Em especial as grandes amigas e companheiras Ellen, Pilonetto e Joyce, aos meus “irmãos” Filipe, Fernando e João Paulo.

A todos os amigos dos Laboratórios do CIMPE. Em especial aos colegas do LISE, pelo desenvolvimento e apoio desde trabalho e pelos momentos de descontração.

A todos os grandes amigos que me apoiaram e tiveram paciência, que sempre estarão no meu coração.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	i
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	v
Lista de Equações.....	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
2.1. Objetivo geral.....	04
2.2. Objetivos específicos.....	04
2.2.1. Estudo da adsorção do azul de metileno em argilas <i>in natura</i> (ASAT e ASV).....	04
2.2.2. Caracterização das argilas organofílicas.....	04
2.2.3. Estudo da adsorção do azul de metileno e do p-nitrofenol em argilas organofílicas.	05
3. REFERÊNCIA TEÓRICA.....	06
3.1. Histórico de adsorção.....	06
3.2. Conceitos	06
3.3. Adsorventes alternativos na adsorção de corante e compostos fenólicos.....	07
3.3.1. Argilas bentonitas montmorilonitas.....	07
3.3.2. Argilas organofílicas.....	08
3.4. Equilíbrio físico-químico de adsorção.....	09
3.4.1. A isoterma de Langmuir.....	09
3.4.2. A isoterma de Freundlich.....	10
3.5. Cinética de Adsorção.....	11
3.5.1. Pseudo primeira-ordem.....	11
3.5.2. Pseudo segunda-ordem.....	12
3.6. Fatores que afetam a adsorção.....	13
3.6.1. Concentração inicial do adsorvato e o tempo de contato.....	13

3.6.2. Temperatura.....	13
3.6.3. O pH do meio.....	14
3.6.4. Concentração do eletrólito.....	14
3.6.5. Dosagem do adsorvente.....	14
3.6.6. Quantidade de surfactante.....	15
3.7. Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	15
3.8. Características físico-químicas dos adsorvatos.....	16
3.8.1. Azul de metileno.....	16
3.8.2. P-nitrofenol.....	17
3.9. Espectroscopia no UV-Visível.....	18
3.10. Espectroscopia no Infravermelho.....	19
3.11. Espectroscopia Raman.....	19
3.12. Análise termogravimétrica.....	19
3.13. Difração de raio-X.....	20
3.14. Microscopia eletrônica de varredura acoplado com sistema de energia dipersiva.....	20
4. MATERIAS E MÉTODOS.....	21
4.1. Local do experimento.....	21
4.2. Materiais.....	21
4.2.1. Argilas <i>in natura</i>	21
4.2.2. Adsorvatos.....	21
4.2.3. Surfactante.....	21
4.2.4. Equipamentos.....	22
4.3. Métodos	23
4.3.1. Soluções dos adsorvatos.....	23
4.3.2. Preparação das argilas organofílicas.....	24
4.3.3. Procedimento do processo de adsorção.....	25
4.3.3.1. Rotina experimental para determinação do efeito do pH.....	27
4.3.3.2. Rotina experimental para determinação do efeito da presença de eletrólitos.....	27
4.3.3.3. Rotina experimental para determinação do efeito da dosagem do adsorvente.....	27
4.3.3.4. Rotina experimental para determinação do efeito da quantidade de surfactante.....	28

4.3.4. Caracterização do material.....	28
4.3.4.1. IV.....	28
4.3.4.2. RAMAN.....	28
4.3.4.3. TG/DTG/DTA.....	29
4.3.4.4. DRX.....	29
4.3.4.5. MEV/EDS.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1. Estudo da adsorção do AM em argilas <i>in naturas</i> (ASAT e ASV).....	30
5.1.1. Efeito do tempo de contato.....	30
5.1.2. Efeito da concentração inicial.....	32
5.1.3. Estudo cinético.....	34
5.1.4. Parâmetros de ativação.....	37
5.1.5. Isotermas de adsorção.....	39
5.1.6. Estudo termodinâmico.....	42
5.1.7. Caracterização das argilas <i>in natura</i> antes e após a adsorção do AM.....	44
5.1.7.1. Espectroscopia no infravermelho.....	44
5.1.7.2. Espectroscopia Raman.....	46
5.2. Caracterização das argilas organofílicas.....	48
5.2.1. Espectroscopia no infravermelho.....	48
5.2.2. Espectroscopia Raman.....	50
5.2.3. Análise termogravimétrica.....	52
5.2.4. Difração de raio-X.....	57
5.2.5. MEV/EDS.....	59
5.3. Estudo da adsorção do AM e do PNF em argila organofílicas.....	62
5.3.1. Efeito da quantidade de surfactante na adsorção do AM.....	62
5.3.2. Efeito da quantidade de surfactante na adsorção do PNF.....	64
5.3.3. Efeito do tempo de contato.....	66
5.3.4. Efeito da concentração inicial de PNF.....	68
5.3.5. Efeito do pH.....	70
5.3.6. Efeito da concentração do eletrólito.....	72
5.3.7. Efeito da dosagem da massa do adsorvente.....	74

5.3.8. Estudo cinético.....	76
5.3.9. Parâmetros de ativação.....	79
5.3.10. Isotermas de adsorção.....	81
5.3.11. Parâmetros termodinâmicos	84
5.3.12. Caracterização das argilas organofílicas antes e após a adsorção do AM e PNF.....	86
5.3.12.1. Espectroscopia no Infravermelho.....	86
6. CONCLUSÕES.....	88
7. REFERÊNCIAS.....	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>A</i>	fator de frequência de Arrhenius
<i>AM</i>	azul de metileno
<i>AM5E</i>	agitador mecânico de 5 eixos
<i>ASAT</i>	argila sódica Argel T
<i>ASV</i>	argila sódica Volclay
<i>C₀</i>	concentração inicial (mg L ⁻¹)
<i>C_e</i>	concentração no equilíbrio (mg L ⁻¹)
<i>C_t</i>	concentração no tempo (mg L ⁻¹)
<i>CMC</i>	concentração micelar crítica
<i>CTAB</i>	brometo de cetiltrimetilamônio
<i>CTC</i>	capacidade de troca catiônica (eq g ⁻¹)
<i>DRX</i>	difração de raios-X
<i>E_a</i>	energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
<i>f</i>	fração da capacidade de troca catiônica
<i>ΔG^o</i>	energia livre de Gibbs padrão (kJ mol ⁻¹)
<i>h</i>	constante de Planck
<i>ΔH^o</i>	entropia padrão (kJ mol ⁻¹)
<i>IV</i>	espectroscopia no infravermelho
<i>k_b</i>	constante de Boltzmann
<i>K_F</i>	constante de Freundlich (L g ⁻¹)
<i>K_L</i>	constante de Langmuir (L mg ⁻¹)
<i>K_L'</i>	constante de Lagmuir (L mol ⁻¹)
<i>K_c</i>	constante de equilíbrio calculado (L g ⁻¹)
<i>k₁</i>	constante cinética de pseudo primeira-ordem (s ⁻¹)
<i>k₂</i>	constante cinética de pseudo segunda-ordem (g mg ⁻¹ h ⁻¹)
<i>k₂'</i>	constante cinética de pseudo segunda-ordem (g mol ⁻¹ s ⁻¹)
<i>m</i>	massa do adsorvente (g)
<i>m_{argila}</i>	massa da argila (g)
<i>m_{cátion}</i>	massa do surfactante equivalente a fração de CTC (g)
<i>MEV/EDS</i>	microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva

$MM_{cátion}$	massa molar do surfactante (g mol^{-1})
n	parâmetro empírico de Freudlich
PNF	p-nitrofenol
q_e	quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
$Q_{máx}$	capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1})
q_t	quantidade adsorvida no tempo (mg g^{-1})
R	constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
r_L	coeficiente de correlação de Langmuir
r_F	coeficiente de correlação de Freudlich
r_1	coeficiente de correlação de pseudo primeira-ordem
r_2	coeficiente de correlação de pseudo segunda-ordem
$RAMAN$	espectroscopia Raman
ΔS°	entropia padrão ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
T	temperatura ($^\circ\text{C}$ ou K)
t	tempo (h)
$TG/DTG/DTA$	análise diferencial termogravimétrica
$UV-Vis$	espectroscopia no ultravioleta
V	volume da solução (L)
X	mol de carga por equivalente (mol eq^{-1})

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Uso de corante têxtil deixa Rio Bauru vermelho em julho de 2009.....	01
Figura 3.1	Estrutura da montmorilonita.....	08
Figura 3.2	Estrutura molecular do AM.....	16
Figura 3.3	Espectro de absorção no UV-Vis do AM.....	17
Figura 3.4	Formula estrutural do PNF.....	17
Figura 3.5	Espectro de absorção no UV-Vis do PNF.....	18
Figura 4.1	Estrutura molecular do CTAB.....	22
Figura 4.2	Aparelho AM5E.....	22
Figura 4.3	Curva de calibração da solução aquosa do AM.....	23
Figura 4.4	Curva de calibração da solução aquosa do PNF.....	24
Figura 4.5	Fluxograma da rotina experimental.....	26
Figura 5.1	Efeito do tempo de contato na adsorção do AM, pH 5,0, em diferentes concentrações iniciais a 25°C em (a) ASAT e (b) ASV.....	31
Figura 5.2	Efeito da concentração inicial da adsorção do AM a 25°C, pH 5,0, em (a) ASAT e (b) ASV.....	33
Figura 5.3	Gráfico de Arrhenius para (a) ASAT e (b) ASV.....	38
Figura 5.4	Isotermas de adsorção do AM em ASAT em três temperaturas.....	40
Figura 5.5	Isotermas de adsorção do AM em ASV em três temperaturas.....	40
Figura 5.6	Gráfico de van't Hoff para (a) ASAT e (b) ASV.....	42
Figura 5.7	Espectros no IV para (a) AM, (b) ASAT e (c) ASAT-AM.....	45
Figura 5.8	Espectros no IV para (a) AM, (b) ASV e (c) ASV-AM.....	45
Figura 5.9	Espectros Raman para (a) ASAT e (b) ASAT-AM.....	47
Figura 5.10	Espectros Raman para (a) ASV e (b) ASV-AM.....	47
Figura 5.11	Espectros no IV para (a) ASAT e (b-f) ASAT intercalada com diferentes quantidade de CTAB.....	49
Figura 5.12	Espectros no IV para (a) ASV e (b-f) ASV intercalada com diferentes quantidade de CTAB.....	49
Figura 5.13	Espectros Raman para ASAT e ASAT/100CTC.....	51
Figura 5.14	Espectros Raman para ASV e ASV/200CTC.....	51
Figura 5.15	Curvas termogravimétricas da (a) CTAB, (b) ASAT, (c) ASV, (d)	

	ASAT/100CTC e (e) ASV/200CTC.....	53
Figura 5.16	Difratogramas de raios-X da ASAT e ASAT/100CTC.....	58
Figura 5.17	Difratogramas de raios-X da ASV e ASV/200CTC.....	58
Figura 5.18	Micrografias eletrônicas de varredura da ASAT, ASAT/100CTC e ASAT/200CTC na ampliação de 1 000x e 2.000x.....	60
Figura 5.19	Micrografias eletrônicas de varredura da ASV, ASV/100CTC e ASV/200CTC na ampliação de 1 000x e 2.000x.....	61
Figura 5.20	Efeito da concentração inicial do CTAB na adsorção do AM, pH 5,0, em (a) ASAT e (b) ASV organofílicas a 25°C.....	63
Figura 5.21	Efeito da concentração inicial do CTAB na adsorção do PNF, pH 5,0 – 6,5, em (a) ASAT e (b) ASV organofílicas a 25°C.....	65
Figura 5.22	Efeito do tempo de contato na adsorção do PNF, pH 5,0 – 6,5, em diferentes concentrações inicial a 25°C em (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.....	67
Figura 5.23	Efeito da concentração inicial na adsorção do PNF, pH5,0 – 6,5, em (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.....	69
Figura 5.24	Espectro de absorção no UV-Vis do PNF em diferentes pH's.....	70
Figura 5.25	Efeito da força iônica na adsorção do PNF em (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.....	73
Figura 5.26	Efeito da dosagem da (a) ASAT/100CTC e da (b) ASV/200CTC na adsorção do PNF a 25°C.....	75
Figura 5.27	Gráfico de Arrhenius para (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.....	80
Figura 5.28	Isotermas de adsorção do PNF em ASAT/100CTC em três temperaturas...	82
Figura 5.29	Isotermas de adsorção do PNF em ASV/200CTC em três temperaturas.....	82
Figura 5.30	Gráfico de van't Hoff para (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.....	84
Figura 5.31	Espectros no IV para (a) AM, (b) ASAT/100CTC e (b) ASAT/100CTC-AM.....	86
Figura 5.32	Espectros no IV para (a) PNF, (b) ASAT/100CTC e (b) ASAT/100CTC-PNF.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Dados Cinéticos de adsorção do AM em ASAT nas três temperaturas.....	35
Tabela 5.2	Dados Cinéticos de adsorção do AM em ASV nas três temperaturas.....	36
Tabela 5.3	Dados do Equilíbrio de adsorção do AM em ASAT nas três temperaturas..	41
Tabela 5.4	Dados do Equilíbrio de adsorção do AM em ASV nas três temperaturas....	41
Tabela 5.5	Parâmetros Termodinâmicos de adsorção do AM em ASAT.....	43
Tabela 5.6	Parâmetros Termodinâmicos de adsorção do AM em ASV.....	43
Tabela 5.7	Temperaturas inicial e final e as porcentagens de massa perdida para cada evento da análise termogravimétrica.....	56
Tabela 5.8	Porcentagem da composição de elementos.....	59
Tabela 5.9	Resultado do experimento da adsorção do PNF em ASAT/100CTC e em ASV/200CTC em diferentes pH's.....	71
Tabela 5.10	Dados Cinéticos de adsorção do PNF em ASAT/100CTC.....	77
Tabela 5.11	Dados Cinéticos de adsorção do PNF em ASV/200CTC.....	78
Tabela 5.12	Dados de equilíbrio da adsorção do PNF em ASAT/100CTC.....	83
Tabela 5.13	Dados de equilíbrio da adsorção do PNF em ASV/200CTC.....	83
Tabela 5.14	Parâmetros termodinâmicos de adsorção do PNF em ASAT/100CTC.....	85
Tabela 5.15	Parâmetros termodinâmicos de adsorção do PNF em ASV/200CTC.....	85

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1	Equação do modelo de Langmuir.....	10
Equação 3.2	Equação linearizada do modelo de Langmuir.....	10
Equação 3.3	Equação do modelo de Freundlich.....	10
Equação 3.4	Equação linearizada do modelo de Freundlich.....	11
Equação 3.5	Equação do modelo de pseudo primeira-ordem.....	12
Equação 3.6	Equação integrada do modelo de pseudo primeira-ordem.....	12
Equação 3.7	Equação do modelo de pseudo segunda-ordem.....	12
Equação 3.8	Equação integrada do modelo de pseudo segunda-ordem.....	12
Equação 3.9	Equação de Arrhenius.....	13
Equação 3.10	Equação da energia livre de Gibbs 1.....	15
Equação 3.11	Equação da energia livre de Gibbs 2.....	15
Equação 3.12	Equação de van't Hoff.....	16
Equação 3.13	Equação da constante de equilíbrio calculada.....	16
Equação 3.14	Equação de Beer-Lambert.....	18
Equação 4.1	Equação da fração da capacidade de troca catiônica.....	24
Equação 4.2	Equação da quantidade de adsorvato adsorvida no tempo.....	25
Equação 4.3	Equação da lei de Bragg.....	29

RESUMO

Nome do autor: Andressa dos Santos. Título da dissertação: Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante usadas na adsorção do Azul de Metileno e P-nitrofenol em solução aquosa.

Corantes e compostos fenólicos são substâncias amplamente usadas em diversas indústrias, tais com as têxteis, alimentícias, petrolíferas entre outras. Essas indústrias enfrentam problemas na remoção dessas substâncias, em seus efluentes, devido estabilidade de suas moléculas. Muitos adsorventes alternativos vêm sendo estudados na remoção dos corantes em soluções aquosas. O presente trabalho investigou a eficiência da remoção do corante Azul de Metileno (AM) e do composto fenólico p-nitrofenol (PNF) na ASAT e ASV *in natura* e modificada com surfactante catiônico CTAB. Os efeitos do tempo de contato e da concentração inicial dos adsorvatos na adsorção foram analisados, sendo que o primeiro não influenciou e o segundo apresentou-se diretamente proporcional à quantidade adsorvida. Os dados experimentais na adsorção do AM em argilas *in natura* ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo da isoterma de Langmuir. A capacidade de adsorção máxima foi de 288,18 mg g⁻¹(ASAT) e de 291,54 mg g⁻¹ (ASV) a 60°C. Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo de adsorção endotérmico, favorável e espontâneo. Os dados experimentais na adsorção do PNF em argilas organofílicas ajustaram-se ao modelo de pseudo segunda-ordem e ao modelo de Freundlich. Apresentou uma capacidade adsortiva, obtidas na concentração de 400 mg L⁻¹, para ASAT/100CTC de 272,75 mg g⁻¹ e para ASV/200CTC de 239,91 mg g⁻¹ a 25°C. Parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção do PNF é de processo reversível, exotérmico e não-espontâneo. Fatores que afetam a adsorção foram estudados tais como: pH, força iônica, dosagem do adsorvente e temperatura. A inserção do CTAB nas argilas e a adsorção dos adsorvatos foram confirmadas na caracterização do material por Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia Raman, Análise Termogravimétrica, Difração de Raios-X e MEV/EDS.

Palavras-Chave: Adsorção, Azul de metileno, P-nitrofenol, Montmorilonitas.

ABSTRACT

Author's Name: Andressa dos Santos. Title: Natural and modified montmorillonite clay with surfactant used in the adsorption of methylene blue and P-nitrophenol in aqueous solution.

Dyes and phenolic compounds are substances widely used in various industries such as textile, food, oil and others. These industries have found problems in removing these substances in wastewater mainly because the stability of their molecules. Many alternative adsorbents have been studied in the removal of dyes from aqueous solutions. This study investigated the efficiency of removal of the methylene blue dye (MB) and the p-nitrophenol (PNF) phenolic compound in ASAT and ASV raw and modified with the cationic surfactant CTAB. The effects of contact time and initial concentration of adsorbate on the adsorption were analyzed. The first one had no influence on adsorption and the second one was directly proportional to the amount adsorbed. The experimental data concerning the adsorption of MB on clay in nature was adjusted to the kinetic model of pseudo-second order model and the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity was 288.18 mg g⁻¹ (ASAT) and 291.54 mg g⁻¹ (ASV) at 60 ° C. The thermodynamic parameters indicated an endothermic adsorption process, favorable and spontaneous. The experimental data on the adsorption of PNF in organoclay was adjusted to the model of pseudo second-order model and Freundlich isotherm. The adsorption capacity was observed and obtained at a concentration of 400 mg L⁻¹, for ASAT/100CTC of 272.75 mg g⁻¹ and ASV/200CTC of 239.91 mg g⁻¹ at 25 ° C. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption was a reversible process, exothermic and non-spontaneous. Factors affecting the adsorption were studied such as pH, ionic strength, adsorbent dosage and temperature. The insertion of CTAB on clay and the adsorption adsorbate were confirmed on the characterization of the material by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and SEM / EDS.

Keywords: Clay, methylene blue, p-nitrophenol, monmorillonite

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento industrial, os recursos naturais vêm se tornando cada vez mais escassos, resultando em legislações ambientais mais rígidas. Desta forma tornou-se de extrema importância para países industrializados a adequação aos parâmetros ambientais [1].

Os maiores setores consumidores de água doce disponível são a agricultura e as indústrias, sendo o setor têxtil responsável por quinze por cento da água consumida na atividade industrial. A maior parte é utilizada no processo de tingimento (52%), seguido pelos processos de preparação (41%), refrigeração (6%) e acabamento (1%) [1,2].

Devido à maior exigência na prática racional dos recursos naturais por parte dos órgãos ambientais, as indústrias têxteis buscam modernizar seus equipamentos e utilizar produtos e processos ecologicamente corretos.

Essas indústrias são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes em efluentes devido à ineficiência das técnicas de tingimento, como por exemplo, na adsorção pelas fibras [3].

A presença de corantes em efluentes é facilmente perceptível, mesmo em concentrações baixas [2,3,4-10], como mostra a Figura 1. Além do aspecto visual, a coloração da água pode, igualmente, inibir a fotossíntese e afetar o equilíbrio do ecossistema aquático [2-4,6].



Figura 1.1. Uso de corante têxtil deixa Rio Bauru vermelho em julho de 2009. Fonte: http://www.94fm.com.br/editorias_noticia.asp?nomeEditoria=Bauru&idNoticia=2755&titulo=Uso+de+corante+t%EAxtil+deixa+Rio+Bauru+vermelho+nesta+ter%E7a-feira%3B+veja+foto

Alguns corantes podem acarretar problemas ambientais muito sérios por serem

persistentes e xenobióticos. O aparecimento de aminas tóxicas (carcinógenas) devido à degradação anaeróbia incompleta dos sedimentos pelas bactérias [2,3-9,11] é motivo de preocupação. Com isso, percebeu-se a necessidade de um tratamento efetivo de efluentes antes da descarga dos corantes em rios e lagos [2-4]. Um tratamento adequado possibilitaria a reutilização da água em outros processos como enxágue e limpezas, podendo gerar grande economia para a indústria [2,4].

Outro problema ambiental é o descarte de compostos fenólicos devido ao rápido crescimento da indústria química e petroquímica. Águas subterrâneas e superficiais estão sendo contaminadas por diversos produtos químicos (orgânicos e inorgânicos), como metais pesados, corantes (como visto anteriormente) e compostos fenólicos [12]. O p-nitrofenol (PNF), composto nitroaromático tóxico, é amplamente utilizado como intermediário na síntese de plásticos, tintas, pesticidas, couro, etc [13]. A existência desse poluente no meio ambiente tornou-se motivo de grande preocupação nos últimos anos devido ao aumento da quantidade de descarga gerada pelas indústrias. A utilização de água contaminada provoca à degeneração de proteínas, a erosão do tecido, a paralisia do sistema nervoso central e também danifica o fígado, rim e pâncreas no organismo humano [12]. A remoção do PNF de efluentes é fundamental, a fim de proteger a saúde pública e o meio ambiente. [12-18]

Métodos convencionais de tratamento de efluentes, como coagulação, floculação e osmose reversa nem sempre são eficazes e apresentam desvantagens econômicas [4-6,11,19].

Atualmente, um grande desenvolvimento nos processos de adsorção, que consiste na transferência de massa de uma fase fluída para a superfície de um sólido, permite que essa técnica seja aplicada com eficiência e economia no tratamento de efluentes têxteis.

O carvão ativado é o material que mais se destaca para esse fim por possuir certas características especiais, como elevada área superficial, estrutura de microporos, elevada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial. No entanto, seu emprego é limitado em função do elevado custo. É necessário, portanto, buscar materiais alternativos e de baixo custo para serem utilizados industrialmente como adsorventes [4,5,10].

Diversas vantagens como disponibilidade abundante, baixa toxicidade [20], alto potencial de troca iônica [21], além do baixo custo, proporcionam que as argilas naturais sejam utilizadas como adsorvente alternativo no tratamento de águas residuárias. As argilas comerciais possuem uma capacidade de remoção eficiente, porém limitada devido a sua característica hidrofílica. Na área da pesquisa, a modificação superficial de argilas bentonitas

tem recebido muita ênfase, uma vez que permite ampliar a aplicabilidade das argilas e gerar novos materiais e técnicas [22,23].

O foco principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma abordagem viável na preparação de argilas organofílicas a partir de argilas montmorilonitas naturais (ASAT e ASV) na remoção do corante catiônico azul de metileno e do composto fenólico p-nitrofenol. A inserção de sal orgânico (brometo de cetiltrimetilamônio) nas argilas pode favorecer o surgimento de novas características e propriedades. A formulação correta dessas argilas naturais viabiliza seu emprego como adsorvente de corantes catiônicos, aniônicos e compostos fenólicos, além de ser alternativa eficaz e de baixo custo no tratamento de águas residuárias.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho propõe o estudo da adsorção do corante azul de metileno e do composto fenólico p-nitrofenol em solução aquosa utilizando como adsorvente argila sódica montmorilonita natural e modificada com o sal de brometo de cetil trimetil amônio.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Estudo da adsorção do Azul de Metileno em argilas *in natura* (ASAT e ASV).

Estudar os fatores que influenciam na quantidade adsorvida tais como o tempo de contato, a concentração do adsorvato e a temperatura;

Analisar a cinética de adsorção do processo através das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens;

Analisar o equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas através das isotermas de Langmuir e Freundlich e calcular seus respectivos parâmetros;

A partir da equação de Arrhenius calcular a energia de ativação de adsorção, E_a , do sistema;

Calcular os parâmetros termodinâmicos ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} e ΔG°_{ads} utilizando a equação de van't Hoff;

Caracterizar as argilas naturais antes e após o processo de adsorção do AM por Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman (RAMAN).

2.2.2. Caracterização das argilas organofílicas.

Caracterizar as argilas naturais e organofílicas por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman (RAMAN), Análise Diferencial Termogravimétrica (TG/DTG/DTA), Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS) acoplado.

2.2.3. Estudo da adsorção do azul de metileno e do p-nitrofenol em argilas organofílicas.

Estudar os fatores que influenciam na quantidade adsorvida e na velocidade de adsorção, tais como a quantidade de surfactante, o tempo de contato, a concentração inicial do adsorvato, o pH, a força iônica, a massa do adsorvente e a temperatura.

Analisar a cinética de adsorção do processo através das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

Analisar o equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas através das isotermas de Langmuir e Freundlich e calcular seus respectivos parâmetros.

A partir da equação de Arrhenius calcular a energia de ativação de adsorção, E_a , do sistema.

Calcular os parâmetros termodinâmicos ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} e ΔG°_{ads} utilizando a equação de van't Hoff.

Caracterizar as argilas organofílicas antes e após o processo de adsorção do PNF por Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman (RAMAN).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Histórico de adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, que era liberado quando submetido ao aquecimento [2,4,24,25].

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos [19].

3.2. Conceitos

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se sobre uma superfície ou interface [26]. O processo ocorre em uma interfase entre duas fases, formada por um dos sistemas: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, ou líquido-sólido [2].

No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida [2]. A substância adsorvida é denominada adsorvato e o material suporte, que adsorve, é denominado adsorvente ou substrato [2]. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente [2].

Dessorção é o fenômeno oposto da adsorção. Esse processo ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção como a mudança de temperatura ou a mudança na fase fluída do sistema [2].

Classificam-se os fenômenos adsorptivos, quanto às interações existentes, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A **adsorção química**, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre uma efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida,

irreversibilidade e envolvimento de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química) [10]. Por este motivo, este tipo de adsorção é favorecido por um aumento de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes [10].

A **adsorção física**, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno quase sempre reversível e onde se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, conhecidas como forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias são relativamente baixas e o equilíbrio é rapidamente atingido [10].

3.3. Adsorventes alternativos utilizados em adsorção de corantes e de compostos fenólicos.

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsorvativa significativa deve apresentar uma grande área superficial específica o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsorvativas dependem da distribuição de tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares [11].

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativado, sílica-gel e alumina – apresentam áreas superficiais específicas entre 200-1000 m² g⁻¹, e uma ampla faixa de distribuição de tamanho de poros, enquanto que as peneiras moleculares apresentam tamanho de poros da ordem de grandeza molecular, definido pela estrutura cristalina, e que praticamente não varia [11].

Pirita, sabugo de milho, turfa, serragem e argila são alguns dos muitos adsorventes alternativos pesquisados em substituição ao carvão [2]. O baixo custo desses adsorventes é um dos grandes motivos para o amplo estudo que vêm sendo desenvolvido.

3.3.1. Argilas bentonitas montmorilonitas.

As bentonitas são argilas residuais formadas pela alteração *in situ* de cinzas

vulcânicas, depositadas em lagos salinos ou ambientes marinhos. Geralmente ocorrem intercaladas entre sedimentos lacustre ou marinho, que serve para preservar a estrutura montmorilonítica do argilomineral predominante [27]. No grupo das bentonitas encontram-se as argilas montmorilonitas que apresentam as menores partículas presentes em um argilomineral [28]. As argilas montmorilonitas pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1 cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular: são finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando em contato com a água. Entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias onde residem cerca de 80% dos cátions trocáveis, exercendo a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, e 20% se encontram nas superfícies laterais [29], como mostrados na Figura 3.1.

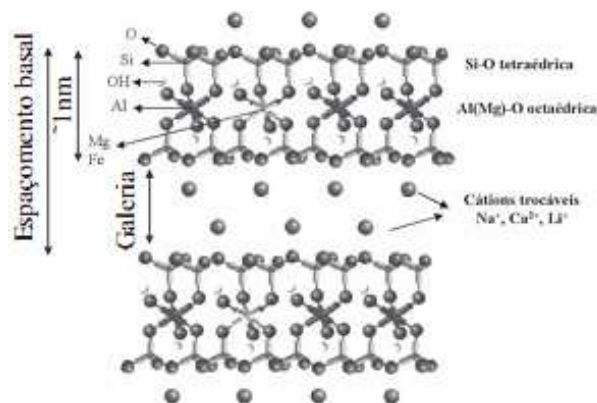


Figura 3.1. Estrutura da montmorilonita.

3.3.2. Argilas organofílicas

Argilas organofílicas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas sobre a intercalação desse material tiveram início na década de 1920. A inserção de moléculas orgânicas permite que ocorra expansão entre as lamelas da argila, mudando sua natureza hidrofílica para a hidrofóbica ou organofílica proporcionando diversas aplicações para as mesmas. A natureza organofílica é capaz de reduzir a energia superficial e torna a argila mais compatível com compostos orgânicos, derivados de fenóis, e o aumento no espaçamento basal pode facilitar a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas [29].

3.4. Equilíbrio físico-químico da adsorção

A distribuição do adsorvato entre a fase fluída e a fase adsorvida envolve um equilíbrio que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente representados na forma de isotermas, que são gráficos da variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluída, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente. A informação obtida através dessa análise é importante na determinação da quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo (como para reciclagem de águas industriais, purificação de substâncias, entre outros) e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo [30,31].

Os modelos mais utilizados para tratamento dos dados das isotermas são aqueles desenvolvidos por Langmuir e Freundlich. No entanto, outras equações também são encontradas, como Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) e Peterson, entre outras. Dentre essas equações, apenas as isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas nesse trabalho.

3.4.1. A isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir foi usada, inicialmente, para adsorção de moléculas de um gás em superfícies metálicas. Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção [19,31,32].

A isoterma de Langmuir é válida levando-se em consideração a adsorção em monocamada na superfície de um adsorvente contendo um número finito de sítios [2,4,27,28,32]. O modelo de Langmuir segue as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente por sítios ativos definidos e localizados.
- Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie (monocamada).
- A energia liberada pela espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende de outras espécies presentes em sítios vizinhos.

A quantidade de adsorvato adsorvida no modelo de Langmuir pode ser expressa por:

$$q_e = \frac{QK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

onde q_e (mg g^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) representam a quantidade de adsorvato adsorvida e a concentração do adsorvato no equilíbrio, respectivamente; Q (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorvato adsorvida; K_L (L g^{-1}) é a constante de Langmuir e está relacionada à adsorvidade do adsorvato.

As constantes K_L e Q podem ser estimadas através da linearização (Equação 3.2) da equação de Langmuir (Equação 3.1) [2,4,27,28,32].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.2)$$

3.4.2. A isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvida e a concentração do corante na solução. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida, e propõe a Equação 3.3. A isoterma de Freundlich é uma equação empírica e apresenta falhas em sistemas de adsorção de elevadas concentrações [2,4,27,28,33].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Na equação acima, K_F $\{[\text{mol g}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{-1/n}]\}$ e n são os parâmetros empíricos de Freundlich.

A equação linearizada da isoterma de Freundlich (Equação 3.4) é obtida aplicando o logaritmo na Equação 3.3. Na Equação 3.4 o coeficiente angular da reta corresponde a $1/n$ (com valor entre 0 e 1 e está relacionado a heterogeneidade da superfície) [2] e o coeficiente linear corresponde a $\ln K_F$. O valor de K_F obtido é uma indicação da capacidade de adsorção. O valor de n deve ser sempre maior do que 1; estando ele em um intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável [2,4,27,28,33].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

A aplicabilidade desta isoterma é restrita a um intervalo de concentração limitado [2,4,27,28,33].

A avaliação do melhor ajuste dos dados é feita aplicando as equações de Langmuir e Freundlich, na forma linear, e verificando o valor do coeficiente de correlação, r . O modelo que apresentar valor de r mais próximo a 1 descreve melhor o processo de adsorção [2].

3.5. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é o estudo do processo da adsorção com o tempo, em superfícies sólidas. Nela podem estar envolvidas as seguintes etapas: (1) difusão de moléculas da solução para os espaços da interface – a difusão externa; (2) difusão de moléculas na superfície externa – difusão superficial; (3) difusão de moléculas no interior dos poros – difusão intrapartícula; (4) interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, ou seja, adsorção interna [2,31].

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento na concentração do adsorvato na solução pode acelerar a difusão do mesmo para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida através da isoterma de equilíbrio. A segunda etapa do processo da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante; a terceira etapa geralmente é considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes micro porosos [9,31].

O estudo da velocidade de adsorção de uma espécie em um adsorvente é realizado por meio de modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais. Entre esses modelos destacam-se a equação de pseudo primeira-ordem, conhecida como a equação de Lagergren, a equação de pseudo segunda-ordem (equação de Ho) e a difusão intrapartícula [2].

3.5.1. Pseudo primeira-ordem

A equação de Lagergren foi a primeira equação aplicada a adsorção em sistemas

líquido/sólido baseada na capacidade de adsorção. É considerada um dos modelos cinéticos mais utilizados na adsorção de soluto em uma solução líquida [2,31,34]. A equação diferencial do modelo de pseudo primeira-ordem pode ser representada por:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3.5)$$

Integrando essa equação nas condições limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q = q$ para $t = t$, temos:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

onde q (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida no momento t (h) e k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem (h^{-1}).

A partir do gráfico $\ln(q_e - q)$ versus t , determina-se o coeficiente angular $-k_1$ e o coeficiente linear $\ln q_e$. Com a linearização da reta é possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do coeficiente de correlação [19], r .

3.5.2. Pseudo segunda-ordem

A equação da cinética de pseudo segunda-ordem de Ho, baseada na capacidade de adsorção, pode ser representada por [2,35,36]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (3.7)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo segunda-ordem. Integrando a Equação (3.7) em condições limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q = q$ para $t = t$, temos:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

os valores de k_2 e q_e podem ser obtidos pela equação da reta a partir do gráfico t/q versus t .

3.6. Fatores que afetam a adsorção

3.6.1. Concentração inicial do adsorvato e o tempo de contato

Variando a concentração inicial da solução do adsorvato e fixando a massa do adsorvente, determina-se a quantidade máxima de corante que pode ser adsorvida. Quando a adsorção e a dessorção de moléculas da espécie estudada ocorrem simultaneamente e na mesma proporção, ou seja, as quando as moléculas são adsorvidas e dessorvidas na mesma velocidade, dizemos que o sistema atinge o equilíbrio [2].

Um aumento nas concentrações iniciais das soluções deve provocar um aumento no tempo necessário para atingir o equilíbrio [2]. Através do gráfico da quantidade adsorvida versus o tempo de adsorção, esse efeito pode ser otimizado.

3.6.2. Temperatura

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato [2,37]. Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato [37].

A velocidade de vários processos físicos e químicos aumenta consideravelmente com a temperatura [2], essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção [2]. Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção. A energia de ativação do processo é resultado do gráfico de $\ln k_{ads}$ versus $(1/T)$ conforme a Equação 3.9, de Arrhenius.

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.9)$$

Onde k_{ads} (s^{-1} ou $g \text{ mol}^{-1} s^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção; A é o fator de frequência de Arrhenius; E_a é a energia de ativação da adsorção; R é a constante dos gases

ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). A inclinação da reta $\ln k_{ads}$ versus $(1/T)$ fornece o valor de $-E_a/R$. O valor da energia de ativação pode ser interpretado por duas formas: valores na faixa de $5 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ são características de adsorção física; na faixa $40 - 800 \text{ kJ mol}^{-1}$, de adsorção química [2]

3.6.3. O pH do meio

O pH é, normalmente, um importante parâmetro no processo de adsorção. A alteração do pH do sistema pode provocar uma mudança na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização das moléculas do adsorvato influenciando a capacidade de remoção das espécies em solução. Isso pode ser explicado por dois mecanismos possíveis: (i) atração eletrostática entre o adsorvato carregado positivamente e o adsorvente, carregado negativamente; (ii) a reação química entre o adsorvato e adsorvente [38].

3.6.4. Concentração do eletrólito

A presença de sal inorgânico na solução pode ter dois efeitos opostos. Se as interações eletrostáticas entre o sal e as moléculas do adsorvato forem opostas, a quantidade adsorvida deve diminuir com o aumento na concentração de íons na solução [37].

Por outro lado, a presença do sal na solução provoca um aumento no grau de dissociação das moléculas do adsorvato, facilitando a protonação. A quantidade adsorvida aumenta à medida que as moléculas dissociadas do adsorvato (os íons livres) se aderem, eletrostaticamente, à superfície sólida [37].

3.6.5. Dosagem do adsorvente

O efeito da dosagem do adsorvente é analisado variando a massa do adsorvente e fixando os demais fatores, tais como a concentração inicial, a temperatura e o pH. O aumento na dosagem aumenta a área superficial total e, conseqüentemente, aumenta o número de sítios ativos disponíveis [39].

A eficiência na remoção pode ser atribuída ao aumento ou a diminuição da dosagem do adsorvente. Alguns dos sítios ativos do adsorvente podem se manter insaturados durante o

processo. A interação interpartículas tais como agregação, resultante de alta concentração do adsorvente pode interferir na quantidade adsorvida. Isso provoca uma diminuição na área total da superfície do adsorvente, diminuindo a quantidade de sítios ativos disponíveis [40].

3.6.6. Quantidade de surfactante.

A quantidade de surfactante usado na modificação da argila (hidrofílicas para hidrofóbicas) pode provocar um efeito significativo. Isso se deve a mudança na estrutura da argila posterior à intercalação do surfactante. Quanto maior a quantidade de sal quartenário de amônio maior é o espaçamento entre as lamelas da argila. Essa quantidade atinge um limite até a substituição total dos cátions trocáveis nas galerias [41] ou até a formação de micelas [42].

3.7. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

A fim de melhor compreender o mecanismo da adsorção, é importante calcular os parâmetros termodinâmicos [24,25]: energia livre padrão de Gibbs, ΔG_{ads}^0 , entalpia padrão, ΔH_{ads}^0 e entropia padrão, ΔS_{ads}^0 .

A energia livre padrão de Gibbs da adsorção pode ser estimada a partir da Equação (3.10) ou pela Equação (3.11)

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K \quad (3.10)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \quad (3.11)$$

onde ΔG_{ads}^0 (J mol⁻¹) é a energia livre padrão de Gibbs, K é a constante de equilíbrio da adsorção e ΔH_{ads}^0 (kJ mol⁻¹) e ΔS_{ads}^0 (J mol⁻¹ K⁻¹) são a entalpia e entropia padrão, respectivamente [24,25].

Os valores ΔH_{ads}^0 da e ΔS_{ads}^0 podem ser encontrados a partir da Equação 3.12 de van't Hoff.

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} \quad (3.12)$$

O gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ é uma linha reta, onde os coeficientes angular e linear fornecem os valores da ΔH_{ads}^0 e ΔS_{ads}^0 [24,25], respectivamente.

O valor da constante de equilíbrio pode ser obtido a partir das equações da isoterma de Langmuir (K_L) [24,25] ou calculado (K_c) de acordo com a Equação 3.13 [43].

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \frac{m}{L} \quad (3.13)$$

Os parâmetros termodinâmicos calculados para um processo de adsorção permitem estimar se a reação é exotérmica ou endotérmica, favorável ou não favorável e o comportamento do grau de liberdade das espécies adsorvidas [24,25]. Um valor negativo para a entalpia indica adsorção exotérmica, ou seja, liberação de calor no processo. O valor positivo para entropia indica um aumento no grau de desordem do sistema, ou seja, o sistema como um todo apresenta espécies com maior grau de liberdade [2].

3.8. Características físico-químicas dos adsorvatos

3.8.1. Azul de Metileno

O Azul de Metileno (AM), um dos adsorvatos usado neste trabalho, tem massa molar igual a 373,92 g mol⁻¹. É um corante básico, de fórmula molecular C₁₆H₁₈N₃SCl e *color index* igual a C.I. 52015. É um corante orgânico monovalente e sua estrutura está representada na Figura 3.2.

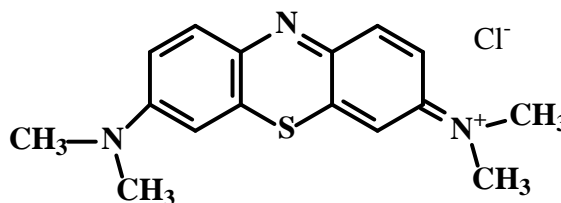


Figura 3.2. Estrutura molecular do AM.

As moléculas de AM podem ganhar ou perder prótons em meio aquoso. As moléculas

estariam protonadas ou desprotonadas dependendo do pH da solução. Em pH entre 1 e 11 as moléculas de AM encontram-se em solução como AMH^+ .

A absorbância máxima de uma solução de AM ocorre no comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$, mostrada no espectro de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis) da Figura 3.3.

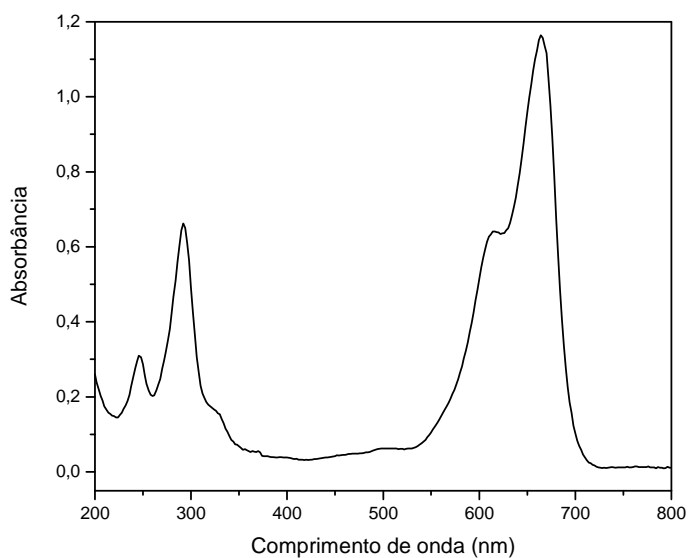


Figura 3.3. Espectro de absorção no UV-Vis do AM. Solução de concentração igual a $6,13 \text{ mg L}^{-1}$ e pH igual a 5,00.

3.8.2. P-nitrofenol

O PNF possui massa molar de $139,11 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula estrutural ionizada e não ionizada mostrada na Figura 3.4.

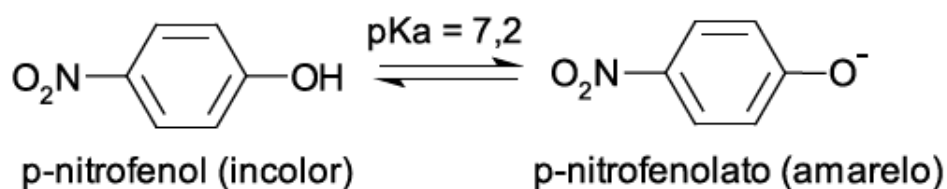


Figura 3.4. Fórmula estrutural do PNF.

O PNF é um derivado de compostos fenólicos, contendo um grupo nitro. Ele é um indicador ácido-base porque em pH ácido a solução da estrutura não ionizada é incolor, e em pH básico a solução da estrutura ionizada é amarelada. O ponto de fusão do PNF está na faixa de 113 a 114 °C, e o ponto de ebulição é 279 °C [44]. O p-nitrofenol tem um pico de absorvância máxima no comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}} = 320$ nm em pH ácido, e outro em $\lambda_{\text{máx}} = 400$ nm em pH básico. A Figura 3.5 mostra o espectro de absorção no UV-Vis.

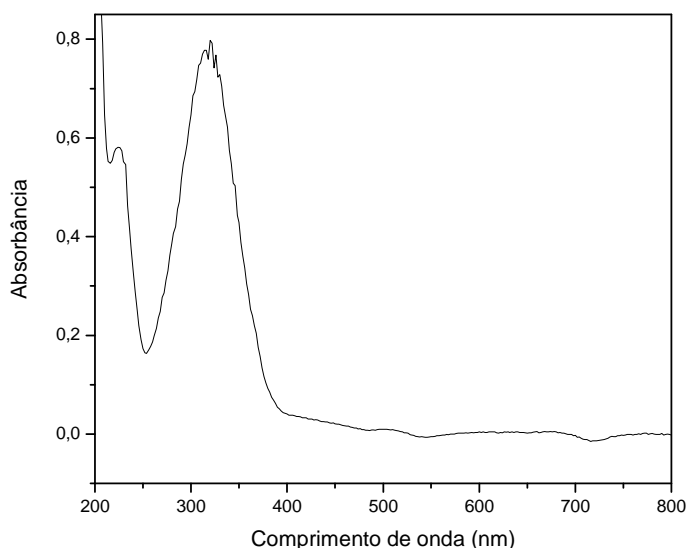


Figura 3.5. Espectro de absorção no UV-Vis do PNF. Concentração da solução igual a 11,67 mg L⁻¹ e pH 5,0-6,5 (água deionizada).

3.9. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

O método utilizado para determinar a concentração de substâncias que absorvem luz visível ou ultravioleta em solução é a espectrofotometria. A Equação 3.14 é denominada lei de Beer-Lambert e mostra que a absorvância de uma solução é diretamente proporcional ao comprimento do caminho óptico e a concentração do soluto [26]. Em concentrações elevadas a lei não é obedecida.

$$A = \varepsilon b c \quad (3.14)$$

Onde A é a absorvância; ε (L mol⁻¹cm⁻¹) é a absorvidade molar; b (cm) é o caminho óptico; c (mg L⁻¹) é a concentração do soluto [26].

3.10. Espectroscopia no infravermelho (IV)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível; as vibracionais na região do infravermelho; e as rotacionais na região de microondas [45].

A condição para que ocorra a absorção da radiação no infravermelho é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros [45].

O espectro de infravermelho de um composto químico é uma propriedade físico-química característica e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos [45].

3.11. Espectroscopia Raman (RAMAN)

O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz que incide sobre uma molécula, com deslocamento do comprimento de onda devido à interação da vibração das moléculas com os fótons incidentes. O espalhamento Raman, determinado prioritariamente pela estrutura da molécula, é extremamente sensível a sua simetria e excelente para determinar vibrações moleculares. A espectroscopia vibracional Raman é complementar a de infravermelho, e a maior diferença é que a Raman depende de mudança na polarização das moléculas, enquanto espectroscopia de infravermelho depende das mudanças do seu momento dipolar [46].

3.12. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

Análises térmicas são técnicas usadas para medir a dependência das propriedades físicas de uma substância em relação à variação da temperatura. Dentre essas técnicas a termogravimetria é a mais utilizada [2,47].

Na termogravimetria, variações na massa de uma amostra são medidas com o aumento

da temperatura, da ambiente até 1200°C, em atmosfera de nitrogênio ou ar. As alterações são registradas como curva TG. A curva TG diferenciada com o tempo, origina a curva DTG. A curva DTG apresenta melhor visualização das mudanças que são detectadas [2,47]. A curva DTA detecta a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmicos e exotérmicos, reversível ou irreversível, etc [47].

3.13. Difração de raio-X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento [48].

Quando os raios X atingem um material eles podem espalhar-se elasticamente, sem perda de energia, pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios X altera sua trajetória após a colisão com o elétron, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portando, como centro de emissão de raios X [48].

3.14 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com sistema de energia dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura, em tons de cinza, representa o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhamentos emitidos pelo material analisado [49].

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de energia dispersiva (EDS - Electron Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X das amostras, com a emissão de raios X característicos [49].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local do experimento

A parte experimental foi realizada na Universidade Estadual do Centro-Oeste no prédio do CIMPE - Laboratório de Ciências Interficiais e Eletroquímica, coordenado pelos Professores Mauro Chierici Lopes e Carlos Alberto Policiano Almeida, e Laboratório multiusuários. Algumas amostras foram caracterizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, e no C2Nano – Centro de Nanociência e Nanotecnologia César Lattes no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas-SP.

4.2. Materiais

4.2.1. Argilas *in natura*

Duas argilas foram utilizadas nesse trabalho: a argila sódica natural Argel T (ASAT), de composição química SiO₂ 63,0 %, Al₂O₃ 18,0 %, Fe₂O₃ 4,0 %, MgO 3,0 %, CaO 2,0 %, Na₂O 2,5 % e TiO₂ <1,0 %; e a argila sódica natural Volclay SPV (ASV), de composição química SiO₂ 63,0 %, Al₂O₃ 21,0 %, Fe₂O₃ 4,0 %, CaO < 1,0 %, Na₂O 3,0 % e TiO₂ < 1,0 % (Boletim técnico fornecido pela BUNTECH TECNOLOGIA EM INSUMOS LTDA – São Paulo/SP). As argilas foram padronizadas na granulometria de > 150 µm.

4.2.2. Adsorvatos.

Neste trabalho foram utilizados como adsorvatos, o AM (Nuclear) e o PNF (Vetec - Química Fina).

4.2.3. Surfactante

O surfactante utilizado nos experimental foi o sal brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Sigma Life Science). O CTAB é constituído por 16 carbonos em cadeia (formando

uma cauda) e um grupo trimetil amina quaternária, com uma carga +1 (Figura 4.1).

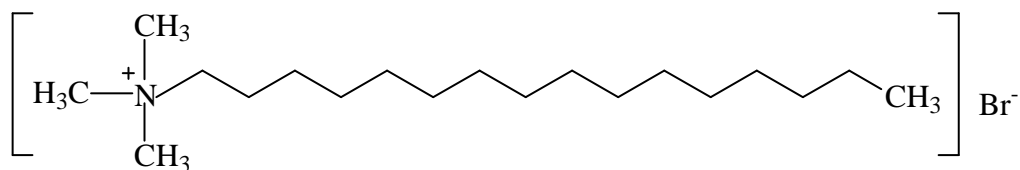


Figura 4.1. Estrutura molecular do CTAB.

4.2.4. Equipamentos

Um pHmetro W3B pH METER/BEL Engineering foi utilizado nas medidas de pH e uma balança analítica F2A104N/Celtac para medida das massas.

Medidas de absorvâncias foram feitas utilizando um espectrofotômetro UV/Visiber Spectrophotometer 50BIO/Varian, no comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ para o AM e $\lambda_{\text{máx}} = 320 \text{ nm}$ para o PNF. Utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e capacidade de 3,5 mL.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador mecânico de cinco eixos (AM5E), onde cinco soluções são agitadas, simultaneamente (Figura 4.2). As soluções foram mantidas em frascos de vidro termostatizados por meio de um banho termostatizado (521/3D – Nova Ética). O equipamento AM5E foi idealizado e construído especialmente para este tipo de estudo.



Figura 4.2. Aparelho AM5E.

4.3. Método

4.3.1. Soluções dos adsorvatos

A partir de uma solução estoque AM, 2.000 mg L^{-1} , preparada com água ultra pura, foram feitas diluições para 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg L^{-1} . Essas soluções não foram tamponadas e um volume de 50 mL para cada concentração foi utilizado na realização dos experimentos.

Uma solução estoque de PNF, 2.000 mg L^{-1} foi preparada utilizando água ultra pura e posteriormente feitas as diluições para 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 e 1500 mg L^{-1} . Assim como feito para o AM, um mesmo volume de 50 mL foi usado na realização dos experimentos. Essas soluções também não foram tamponadas.

Curvas de calibração das soluções estoques de AM (Figura 4.3) e PNF (Figura 4.4) foram elaboradas para determinação da absorvidade molar (ϵ), levando-se em consideração a equação de Beer-Lambert. Os valores de ϵ foram de $189,21 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $68,20 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, para o AM e PNF, respectivamente.

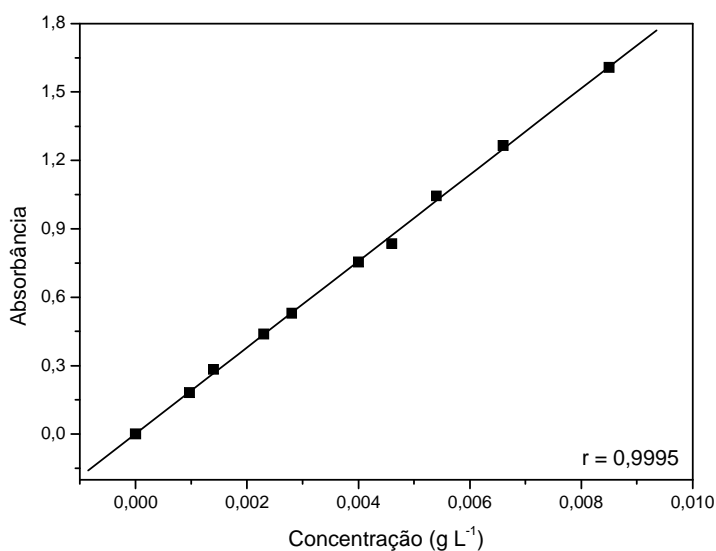


Figura 4.3. Curva de calibração da solução aquosa do AM, 2.000 mg L^{-1} , pH 5,00 no $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$.

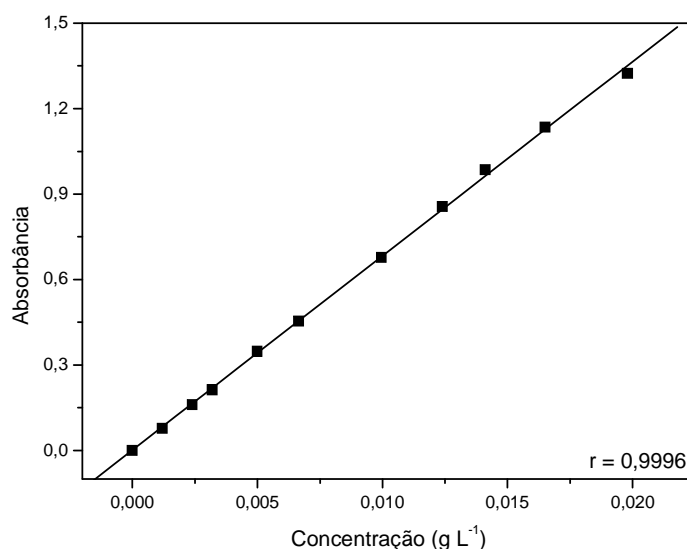


Figura 4.4. Curva de calibração da solução aquosa do PNF, 2.000 mg L⁻¹, pH 5,5 no $\lambda_{\text{máx}} = 320$ nm.

4.3.2. Preparação das argilas organofílicas

As argilas ASAT e ASV foram modificadas empregando o surfactante CTAB, onde ocorreu a troca de cátions sódio (Na⁺) por cátions de amônio quaternário. Diferentes porcentagens da capacidade de troca catiônica (CTC) da ASAT e da ASV foram empregadas, de acordo com o procedimento descrito por Aicha Khenifi et.al. [23]. A quantidade de cátions orgânicos adicionados às argilas foi determinada pela Equação 4.1.

$$f = \frac{m_{\text{cátion}}}{CTC \cdot m_{\text{argila}} \cdot MM_{\text{cátion}} \cdot X} \quad (4.1)$$

Onde f é a fração da capacidade de troca catiônica; $m_{\text{cátion}}$ é a massa do surfactante equivalente a fração de CTC (g); CTC é a capacidade de troca catiônica (eq g⁻¹); m_{argila} é a massa da argila (g); $MM_{\text{cátion}}$ é a massa molecular do surfactante (g mol⁻¹); X é o mol de carga por equivalente (mol eq⁻¹).

Na preparação de argila organofílica, a massa de 1,0 g de argila foi dispersa em 100 mL de água deionizada, e o sistema foi agitado por 24 horas. Em seguida, 100 ml de uma solução de CTAB de massa equivalente a 25, 50, 100, 200 e 300 % do CTC de cada argila foi adicionada, e novamente agitada por 4 horas (para ASAT: 0,152 g, 0,304 g, 0,608 g, 1,216 g e

1,824 g; ASV: 0,098 g, 0,196 g, 0,392 g, 0,784 g e 1,176 g)..As soluções de CTAB foram mantidas em ultrason, previamente à adição ao sistema contendo argila em suspensão em água. Os produtos obtidos foram lavados com 1000 mL de água deionizada, secos a 60°C, moídos e peneirados na granulometria de 150 µm.

4.3.3. Procedimento no processo de adsorção

Os estudos de adsorção seguiram a rotina apresentada no fluxograma da Figura 4.5. Inicialmente foi transferido um volume de 50 mL de solução do adsorvato para os 5 frascos do aparelho AM5E. As soluções alcançaram o equilíbrio térmico após 10 minutos, sob agitação mecânica constante de 450 rpm. Após a estabilidade térmica o adsorvente foi acrescentado em cada frasco contendo a solução.

Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 0,1 mL das soluções foram retiradas por um período médio de 4 horas para o AM e 2 horas para o PNF. Em seguida essas alíquotas foram diluídas, homogeneizadas e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis. A medida de absorvância foi realizada na faixa de 0,2 a 1,2 para que não houvesse comprometimento nos resultados, com desvios da lei de Beer-Lambert. Quando a absorvância da solução atingia valores abaixo de 0,2, a alíquota não era diluída e um volume de 3 mL era retirado, centrifugado a 2000 rpm por 10 minutos, analisado e retornava ao frasco no menor tempo possível. A quantidade de adsorvato adsorvida no tempo foi calculada usando a Equação 4.2:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (4.2)$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); C_o e C_t são as concentrações (mg L^{-1}) das soluções inicial e no tempo t , respectivamente; V é o volume da solução (L); m é a massa do adsorvente (g).

Ao fim dos experimentos de adsorção, as soluções foram descartadas em frascos apropriados. As amostras de adsorvente contendo o AM e PNF adsorvido foram filtradas a vácuo e secas a temperatura ambiente. Em seguida o material foi acondicionado em frascos estoque para posterior análise.

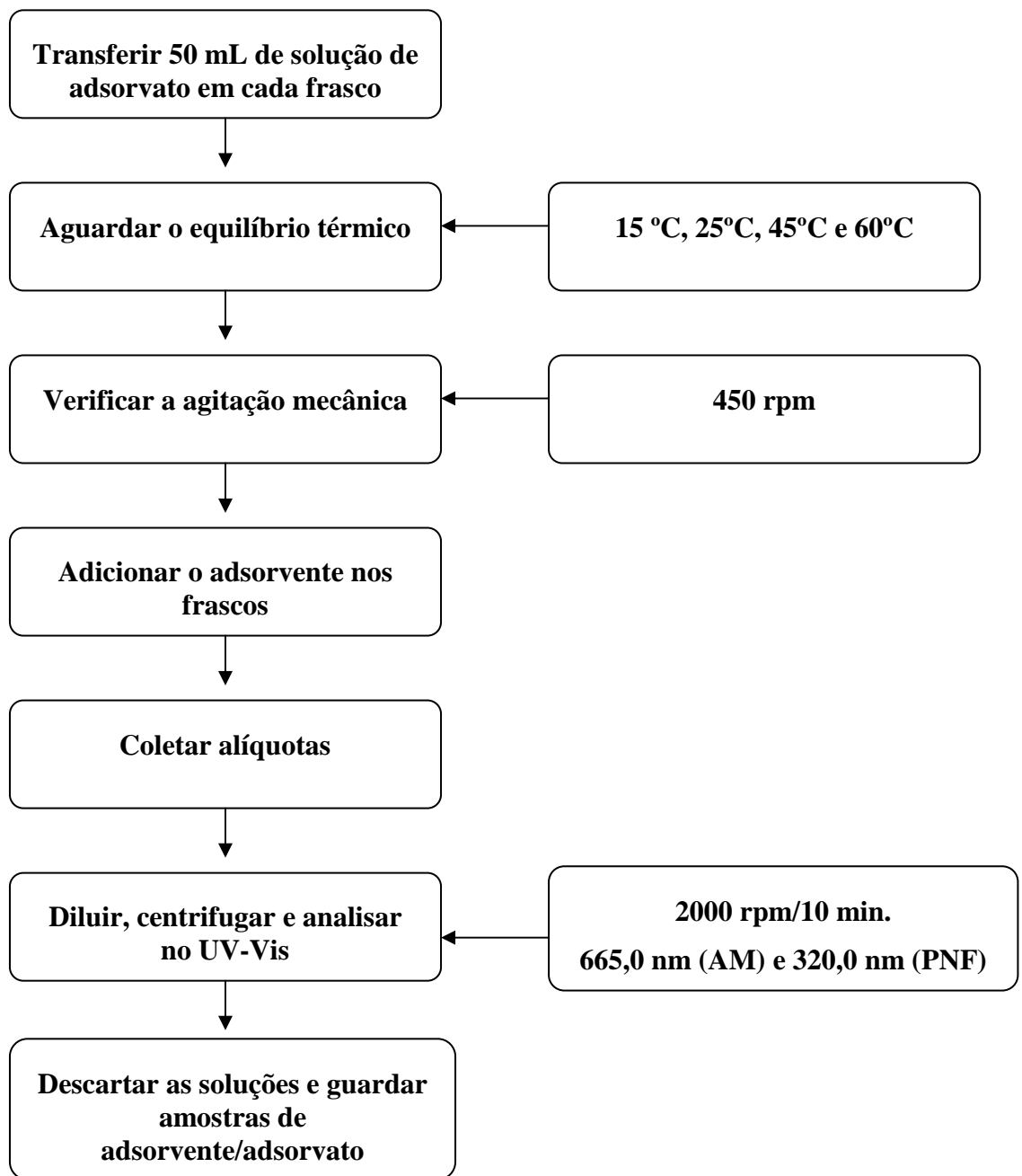


Figura 4.5. Fluxograma da rotina experimental.

Para o estudo dos fatores que influenciam no processo de adsorção, foram realizados experimentos, variando apenas um fator, como a concentração inicial do adsorvato, o tempo de contato, o pH, a massa do adsorvente e a temperatura, enquanto os demais permaneceram constantes, para a obtenção das melhores condições de remoção do adsorvato pelo adsorvente.

A rotina experimental é a mesma citada anteriormente, para todos os experimentos que foram executados neste trabalho.

4.3.3.1. Rotina experimental para determinação do efeito do pH

Cinco soluções contendo PNF na concentração de 400 mg L^{-1} foram preparadas e seus pH's foram ajustados a 2, 4, 8, 10, 12, e uma solução contendo apenas água ultra pura (pH 5,0 – 6,5). Os pH's foram ajustados com soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico na concentração de 1 mol L^{-1} e/ou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Essas soluções de PNF contendo 0,1 gramas de argila organofílica foram mantidas sob agitação por um período de 2 horas à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e agitação constante em 450 rpm. Alíquotas de 0,10 mL foram retiradas em $t = 0$ e $t = 2\text{h}$, diluídas analisadas no espectrofotômetro UV-VIS.

4.3.3.2. Rotina experimental para determinação do efeito da presença de eletrólitos

Para o estudo da presença de eletrólitos foram preparadas soluções de KCl nas concentrações 0,01; 0,1; 1,0 e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de uma solução estoque $4,54 \text{ mol L}^{-1}$. A adsorção foi realizada utilizando 0,1 g de argilas organofílicas a temperatura de 25°C , agitação de 450 rpm e pH da água ultra pura (5,0 – 6,5), fixando-se a concentração inicial da solução do PNF em 400 mg L^{-1} . As diluições das alíquotas foram feitas com as soluções de KCl. O branco foi feito com água ultra pura, pois não houve qualquer tipo de interferência do KCl na absorvidade da solução.

4.3.3.3. Rotina experimental para determinação do efeito da dosagem do adsorvente

Foi fixada a concentração inicial da solução de PNF em 400 mg L^{-1} , temperatura de 25°C , agitação em 450 rpm e pH 5,0-6,5 (água ultra pura). A quantidade de adsorvente utilizado nesse experimento foi de 0,01; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 g. As alíquotas foram retiradas em

tempos pré-estabelecidos, diluídas em água ultra pura e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

4.3.3.4. Rotina experimental para determinação do efeito da quantidade de surfactante

As concentrações iniciais das soluções de AM e PNF foram fixadas em 800 mg L⁻¹ e 600 mg L⁻¹, respectivamente. A agitação mecânica foi mantida em 450 rpm, temperatura a 25°C e pH água ultra pura (5,0 – 6,5). Variou-se a quantidade de surfactante usada para a modificação da argila montmorilonita de 25% à 300% (5 soluções), detalhada na seção 4.3.2. A massa de adsorvente usada foi de 0,1 g para cada solução de 50 mL.

4.3.4. Caracterização do material

4.3.4.1. IV

As amostras das argilas *in natura*, das argilas *in natura* com AM adsorvido, das argilas modificadas com surfactante, das argilas organofílicas com AM adsorvido, e das argilas organofílicas com PNF adsorvido foram analisadas no espectrofotômetro de infravermelho (pastilhas de KBr) de marca Thermo Electron Corporation Nicolet IR 200 FT-IR com transformada de Fourier, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e 64 scans. O equipamento está localizado no CIMPE, laboratório de multiusuários, *campus* CEDETEG da UNICENTRO, Guarapuava-Pr.

4.2.4.2. RAMAN

As amostras de argilas *in natura* com AM adsorvido e argilas organofílicas com PNF adsorvido foram analisadas no espectrofoômetro RFS 100 FT- Raman Spectrometer da marca Bruker, na região de 4000 a 80 cm⁻¹ com potência de feixe de 200 mV. Na obtenção dos espectros foram feitas 256 scans. O equipamento utilizado encontra-se no LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, UFSCar em São Carlos-SP.

4.3.4.3. TG/DTG/DTA

Análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento da Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA em atmosfera inerte, com rampa de aquecimento na temperatura entre 30-1200°C e variação de 10°C/minuto. As amostras das argilas, antes e após a modificação com CTAB, e o surfactante foram analisadas. O equipamento utilizado encontra-se no CIMPE, laboratório de multiusuários, *campus* CEDETEG da UNICENTRO, Guarapuava-Pr.

4.3.4.4. DRX

Amostras de argilas antes e após a modificação foram analisadas no X-Ray Difratometer da marca Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), variando-se 2θ de 3° a 40°. O espaçamento basal foi determinado a partir da Equação da Lei de Bragg, Equação 4.3.

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (4.3)$$

Onde n é o número inteiro de ondas ($n = 1, 2, 3, \dots$); λ é o comprimento de onda; d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência.

O equipamento utilizado encontra-se no LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, UFSCar em São Carlos-SP.

4.3.4.5. MEV/EDS

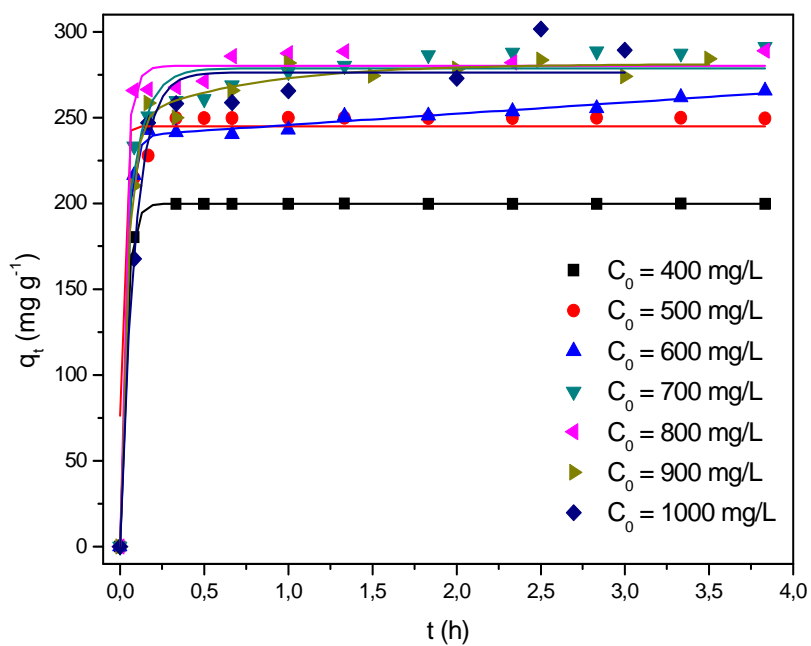
A morfologia e a composição superficial do adsorvente foram analisadas usando um JSM, modelo 5900LV Scanning Electron Microscope, equipado com um Electron Dispersive Spectrometer (EDS). Esse equipamento encontra-se no C2Nano – Centro de Nanociência e Nanotecnologia César Lattes no Laboratório Nacional de Luz Sincronon (LNLS), Campinas-SP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

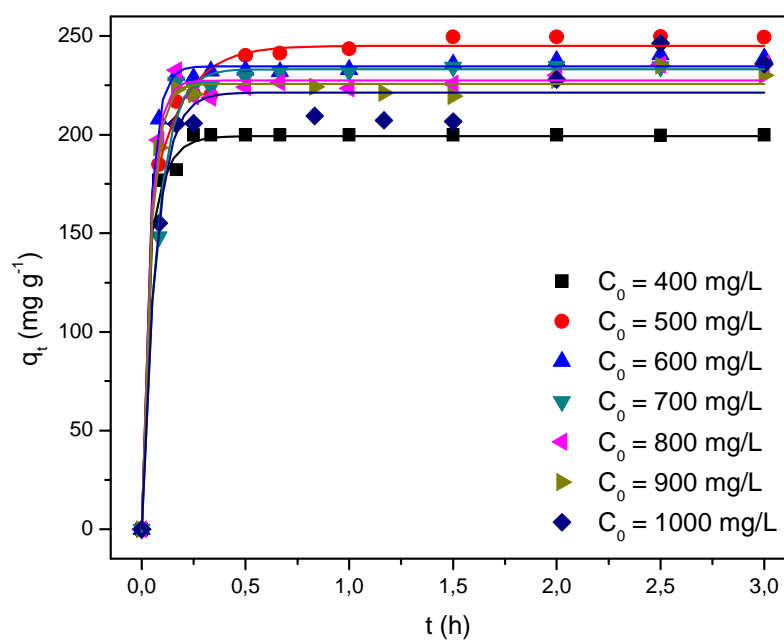
5.1. Estudo da adsorção do Azul de Metileno em argilas *in naturas* (ASAT e ASV).

5.1.1. Efeito do tempo de contato

Como pode ser visto na Figura 5.1 (a) e (b), o tempo de contato não provocou influencia significativa quando houve mudança na concentração inicial. Os sistemas alcançaram o equilíbrio em torno de 0,5 hora para todas as concentrações (400 – 1000 mg L⁻¹), ou seja, a adsorção do AM foi rápida e efetiva [51]. Resultados semelhantes foram obtidos nas temperaturas de 45°C e 60°C. A quantidade de AM adsorvida no tempo (q_t) foi obtida a partir da Equação 4.2.



(a)

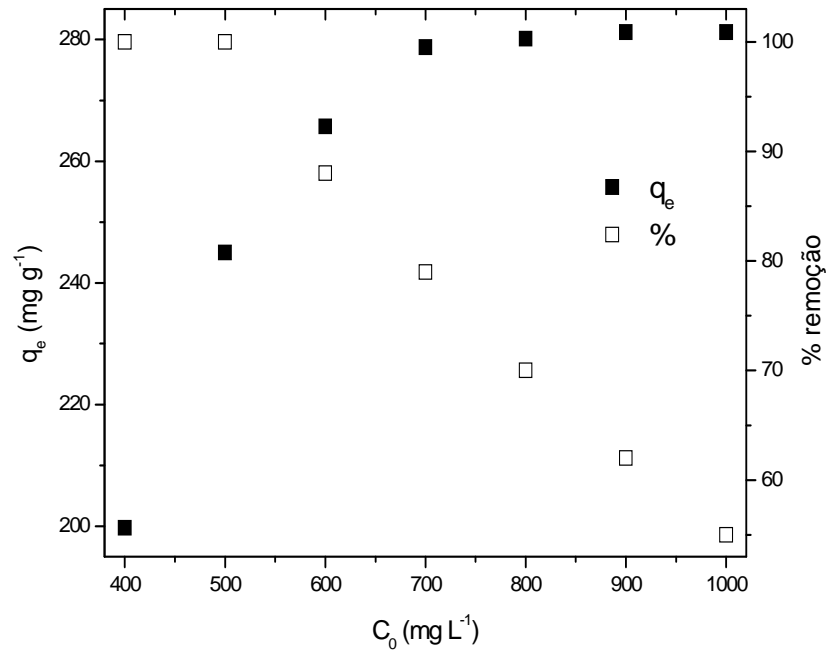


(b)

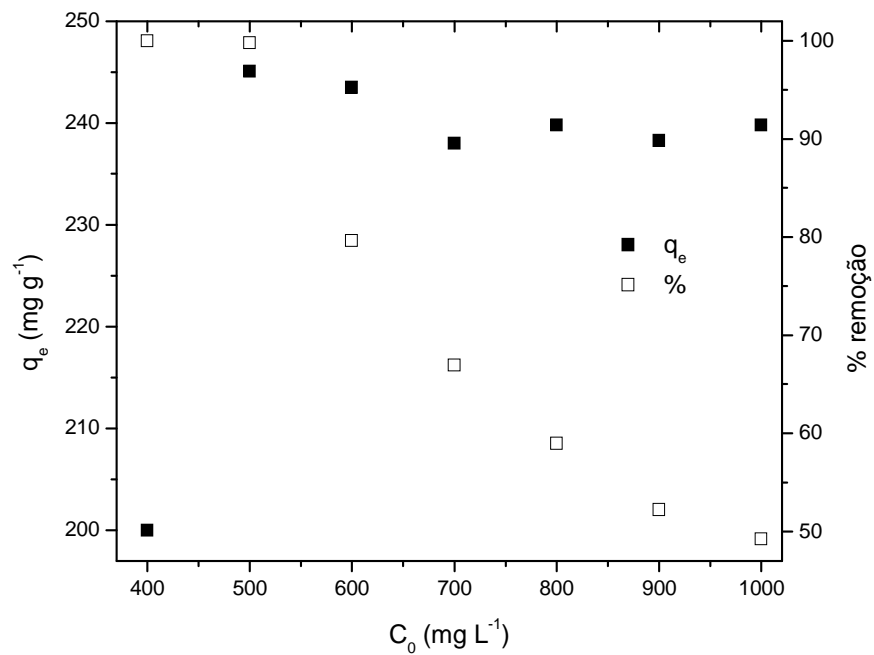
Figura 5.1. Efeito do tempo de contato na adsorção do AM, pH 5,0, em diferentes concentrações a 25 °C em (a) ASAT e (b) ASV.

5.1.2. Efeito da concentração inicial

A quantidade de AM adsorvida, a 25°C, aumentou com o aumento da concentração inicial, conforme mostrado na Figura 5.2 (a) e (b), até a saturação do adsorvente, quando, então, permaneceu constante. Um efeito contrário ocorreu com a porcentagem de adsorção (diminuiu com o aumento da concentração inicial). Em baixas concentrações de AM, os sítios ativos do adsorvente são ocupados sem o impedimento gerado pela competição entre as moléculas do AM por espaços na superfície. Nos pontos de 400 e 500 mg L⁻¹, em ambas as argilas, as porcentagens de remoção foram de 100%, pois as moléculas do corante foram atraídas e adsorvidas com facilidade pelos sítios ativos. Entretanto, em elevadas concentrações essa competição aumenta devido à presença de outras moléculas já adsorvidas nas vizinhanças. As moléculas vão sendo atraídas pelos sítios ativos disponíveis com mais dificuldade, devido ao impedimento estérico. Além disso, pode existir a formação de aglomerados de moléculas de AM aumentando sua estrutura e dificultando a adsorção nos sítios ativos das argilas [52-54]. A capacidade máxima de adsorção da ASAT foi de 281 mg g⁻¹ e de ASV igual a 239,23 mg g⁻¹ a 25°C, indicando que a ocupação total dos sítios ativos disponíveis ocorreu a partir da $C_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$ para ASAT e $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$ para ASV, ocasionando a saturação do adsorvente. Em temperaturas mais elevadas (45°C e 60°C) o comportamento observado no efeito da concentração inicial foi semelhante ao obtido em 25°C, com valores da capacidade de adsorção máxima distintos.



(a)



(b)

Figura 5.2. Efeito da concentração inicial na adsorção do AM à 25°C, pH 5,0, em (a) ASAT e (b) ASV.

5.1.3. Estudo cinético

As constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem (k_1) e pseudo segunda-ordem (k_2) foram encontradas através das Equações 3.6 e 3.8. Os coeficiente de correlação de pseudo-primeira e segunda ordens, r_1 e r_2 , respectivamente, da ASAT e ASV encontram-se nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Os valores dos coeficientes de correlação de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, Tabela 5.1, encontram-se nas faixas de 0,63 – 0,99 e 0,99 – 1,00, respectivamente, para as três temperaturas para ASAT. Na Tabela 5.2, os valores de r_1 e r_2 ficaram na faixa de 0,50 – 0,90 e 0,99 – 1,00, respectivamente, para ASV, também para as três temperaturas. Os dados experimentais de ASAT e ASV ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem, conforme mostra os valores de r_2 , os quais ficaram mais próximos a 1.

Tabela 5.1. Dados Cinéticos de adsorção do AM em ASAT em três temperaturas.

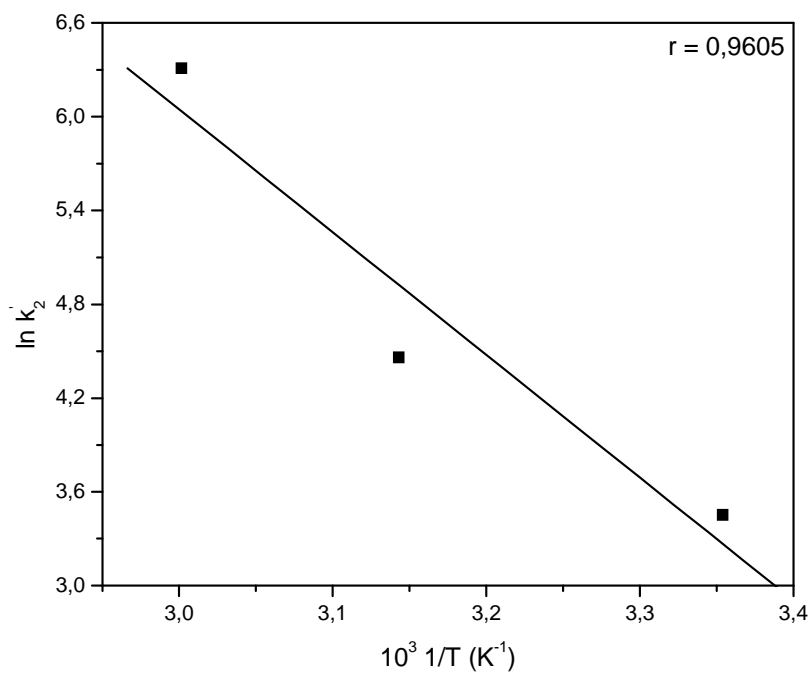
<i>T</i> (°C)	<i>C</i> ₀ (mg L ⁻¹)	<i>q</i> _e (mg g ⁻¹)	Modelo Cinético			
			Pseudo 1° Ordem		Pseudo 2° Ordem	
			<i>k</i> ₁ (h ⁻¹)	<i>r</i> ₁	10 ² <i>k</i> ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	<i>r</i> ₂
25	400	199,7	10,12	0,9500	30,41	0,9999
	500	245,0	15,25	0,9598	20,06	0,9999
	600	265,6	0,62	0,9740	4,98	0,9997
	700	278,7	23,79	0,9530	7,33	0,9998
	800	280,1	5,67	0,9002	11,03	0,9999
	900	281,2	1,51	0,9467	6,98	0,9999
	1000	281,2	1,44	0,9235	3,48	0,9996
45	400	198,6	4,94	0,9389	83,22	0,9999
	500	249,2	17,59	0,9876	59,06	0,9999
	600	270,1	3,04	0,9307	12,36	0,9999
	700	291,6	7,29	0,8961	19,92	0,9999
	800	293,2	4,70	0,9616	22,09	0,9999
	900	293,1	14,67	0,9665	6,75	0,9993
	1000	293,0	2,29	0,9402	6,57	0,9997
60	400	196,7	6,90	0,9962	529,50	0,9999
	500	249,7	17,16	0,9824	523,84	0,9999
	600	285,8	1,99	0,9488	3,50	0,9996
	700	295,6	17,23	0,9976	4,55	0,9998
	800	287,2	1,96	0,9621	12,95	0,9999
	900	294,2	13,77	0,9209	15,37	0,9999
	1000	287,5	6,20	0,9866	2,90	0,9999

Tabela 5.2. Dados Cinéticos de adsorção do AM em ASV nas três temperaturas.

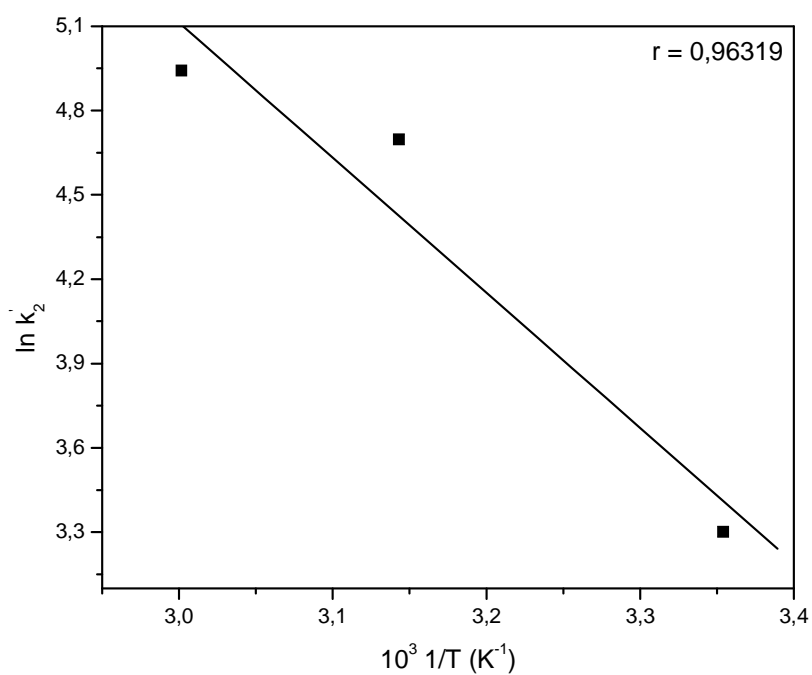
<i>T</i> (°C)	<i>C</i> ₀ (mg L ⁻¹)	<i>q</i> _e (mg g ⁻¹)	Modelo Cinético			
			Pseudo 1º Ordem		Pseudo 2º Ordem	
			<i>k</i> ₁ (h ⁻¹)	<i>r</i> ₁	10 ² <i>k</i> ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	<i>r</i> ₂
25	400	200,0	14,08	0,9382	26,12	0,9999
	500	245,1	5,06	0,9370	11,25	0,9999
	600	243,5	0,48	0,9989	17,71	0,9999
	700	238,0	9,40	0,8352	11,60	0,9886
	800	239,8	0,59	0,9752	10,08	0,9998
	900	238,3	0,30	0,9982	15,86	0,9999
	1000	239,8	0,83	0,9644	4,13	0,9992
45	400	200,0	9,62	0,9550	105,54	0,9999
	500	249,5	3,49	0,9942	21,93	0,9999
	600	264,0	0,42	0,9997	8,96	0,9998
	700	290,7	3,62	0,9953	11,91	0,9999
	800	291,1	14,44	0,9545	6,89	0,9999
	900	258,3	4,42	0,9506	5,14	0,9995
	1000	262,4	3,71	0,9350	9,37	0,9995
60	400	200,0	30,72	0,92477	134,72	0,9998
	500	250,0	3,81	0,88330	8,20	0,9994
	600	291,1	2,92	0,95521	3,72	0,9996
	700	290,4	4,24	0,96334	6,18	0,9998
	800	291,9	3,06	0,97725	5,23	0,9998
	900	254,3	0,47	0,99994	17,31	0,9999
	1000	259,1	0,85	0,98926	8,16	0,9997

5.1.4. Parâmetros de ativação

O valor de E_a foi encontrado através do gráfico $\ln k_2'$ versus $1/T$, como mostra a Figura 5.3 (a) e (b). O coeficiente angular da reta forneceu o valor de $-E_a/R$ e o coeficiente linear o valor $\ln A$. O valor da energia de ativação encontrado foi de $65,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Figura 5.3a), mostrando que a adsorção do AM pela ASAT possui uma barreira potencial correspondente a quimissorção. Na Figura 5.3b o valor da energia de ativação encontrado foi de $39,97 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando uma interação do tipo física entre moléculas do AM e sítios ativos de ASV.



(a)



(b)

Figura 5.3. Gráfico de Arrhenius para (a) ASAT e (b) ASV.

5.1.5. Isotermas de adsorção

Os gráficos das isotermas de adsorção da ASAT e da ASV, em três temperaturas, estão representados pelas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. Os valores das constantes de equilíbrio, K_L e K_F , dos modelos de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação, r_L e r_F , foram determinados a partir da análise dos gráficos das equações linearizadas. Os dados de equilíbrio de adsorção estão apresentados na Tabela 5.3 (ASAT) e 5.4 (ASV).

O melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido pela isoterma de Langmuir (valores de r_L mais próximos a 1,00) implicando na formação de uma monocamada de AM na superfície da ASAT e da ASV. Isso ocorre devido à distribuição regular dos sítios ativos, uma vez que o modelo de Langmuir assume uma superfície homogênea.

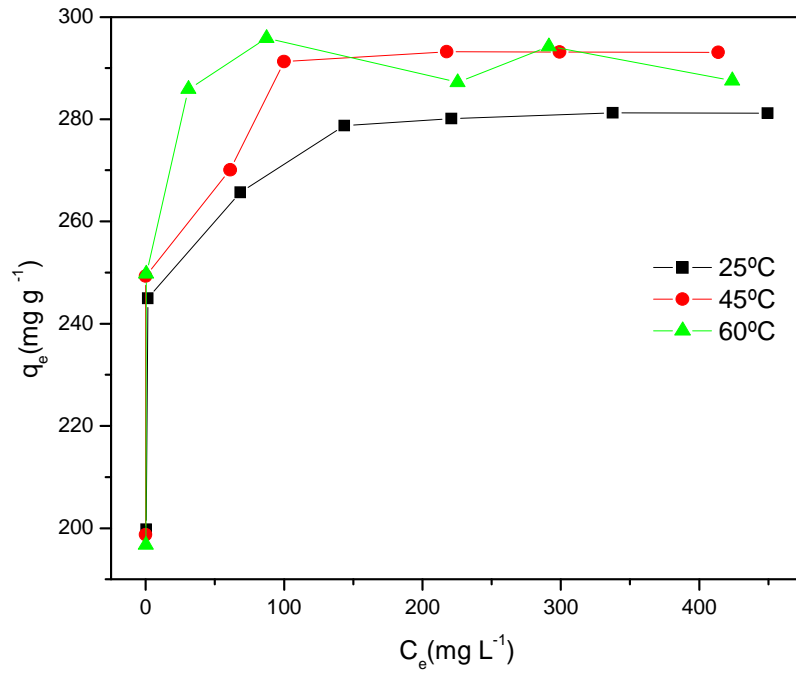


Figura 5.4. Isothermas de adsorção do AM em ASAT em três temperaturas.

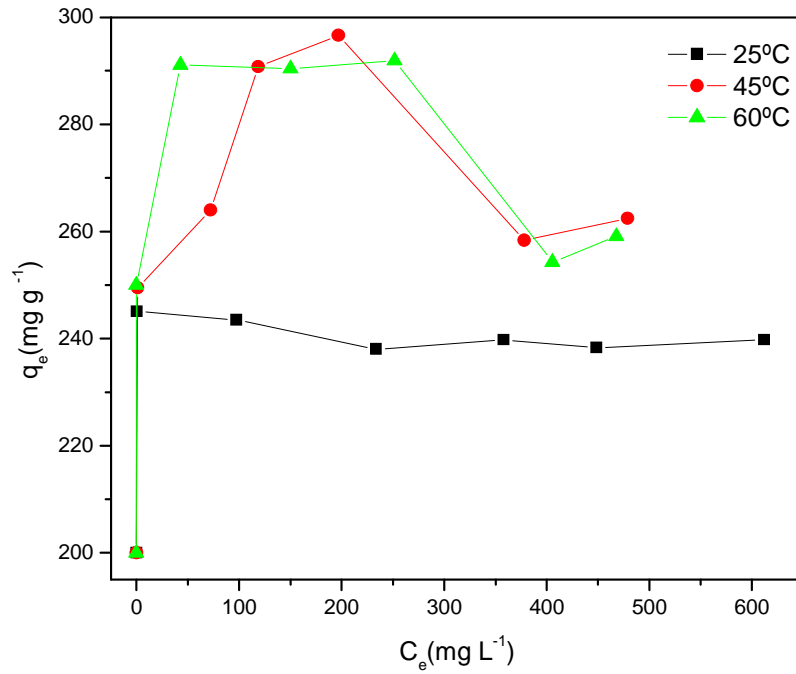


Figura 5.5. Isothermas de adsorção do AM em ASV em três temperaturas

Tabela 5.3. Dados do Equilíbrio de Adsorção do AM em ASAT em três temperaturas.

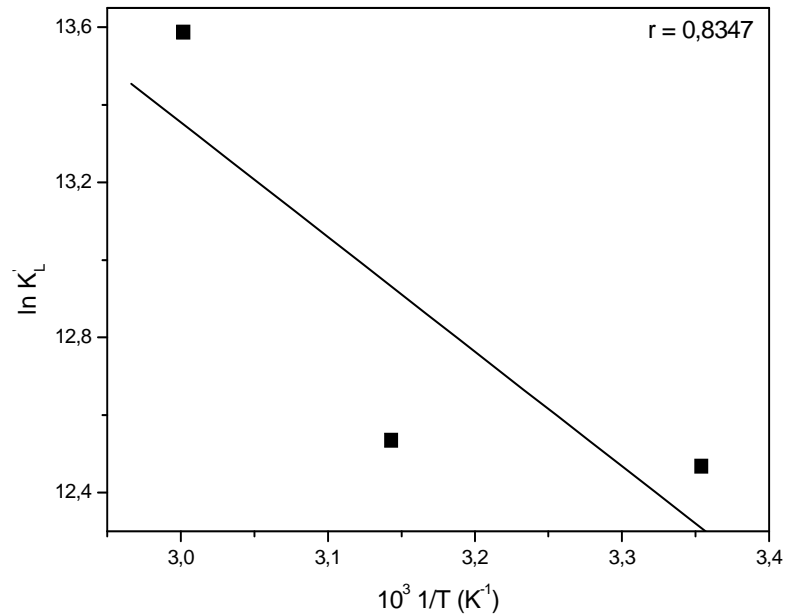
Dados de Equilíbrio	25°C	45°C	60°C
K_L (L mg ⁻¹)	0,69	0,74	2,12
Q (mg g ⁻¹)	281,69	285,71	288,18
r_L	0,9999	0,9999	0,9989
K_F (L g ⁻¹)	249,51	313,43	283,48
$1/n$	0,04	0,03	0,04
r_F	0,9293	0,8920	0,8614

Tabela 5.4. Dados do Equilíbrio de Adsorção do AM em ASV em três temperaturas.

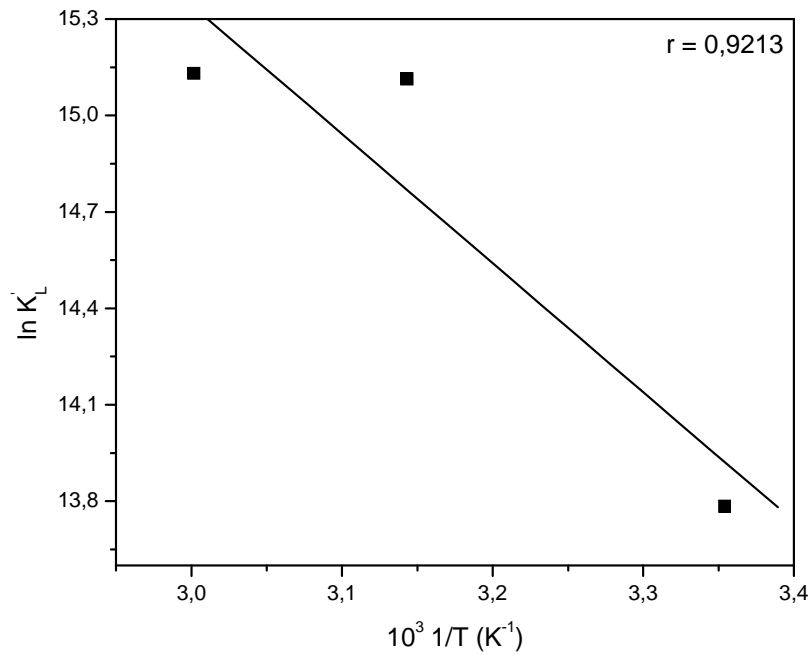
Dados de Equilíbrio	25°C	45°C	60°C
K_L (L mg ⁻¹)	2,59	9,79	9,96
Q (mg g ⁻¹)	239,23	291,54	291,54
r_L	0,9999	0,9999	0,9999
K_F (L g ⁻¹)	205,04	257,49	285,56
$1/n$	0,03	0,03	0,03
r_F	0,9386	0,7135	0,5900

5.1.6. Estudo termodinâmico

A Figura 5.6 (a) e (b) mostra o gráfico de van't Hoff ($\ln K_L'$ versus $1/T$) da ASAT e ASV, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.6. Gráfico de van't Hoff da (a) ASAT e da (b) ASV.

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção do AM em ASAT (Tabela 5.5) e em ASV (Tabela 5.6) foram obtidos a partir do gráfico $\ln K_L'$ versus $1/T$, de acordo com a Equação 3.12.

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 os valores positivos de ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} indicam, respectivamente, uma adsorção de natureza endotérmica [55] e um aumento do grau de liberdade da espécie adsorvida [56,57]. Os valores negativos de ΔG°_{ads} indicam um processo espontâneo.

Tabela 5.5 Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção do AM em ASAT.

Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção				
<i>T</i> (°C)	<i>K_L'</i> (L mmol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
25	259			-55,06
45	277	24,58	184,77	-58,76
60	796			-61,53

Tabela 5.6. Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção do AM em ASV.

Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção				
<i>T</i> (°C)	<i>K_L'</i> (L mmol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
25	9,68			-67,85
45	36,60	33,38	227,70	-72,41
60	37,24			-75,82

5.1.7. Caracterização das argilas *in natura* antes e após a adsorção do AM.

5.1.7.1. Espectroscopia no infravermelho.

Os espectros de infravermelho da ASAT e da ASV, antes e após a adsorção do AM, são mostrados nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente. Em ambas as figuras aparecem bandas semelhantes, por se tratarem de argilas bentonitas sódicas.

Uma banda estreita e fraca na região de 3650 cm^{-1} e bandas largas na região 3445 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento dos grupos OH ligados a íons de Mg, Al ou Si localizados na superfície das argilas [58], e ao estiramento da ligação O-H da molécula de água adsorvida na superfície da argila [2] (Figuras 5.7b e 5.8b), respectivamente. A banda fraca em 2926 cm^{-1} indica vibrações simétrica e assimétrica de C-H dos grupos CH_2 do corante [59,60]. Pequenos ombros nas regiões de 1649 cm^{-1} (Figura 5.7a e 5.8a) e 1640 cm^{-1} (Figura 5.7c e 5.8c) são indicativos da deformação do NH_2 das moléculas de AM [58,60]. Também foram observadas bandas em 1593 cm^{-1} (Figura 5.7a e 5.8a) e em 1601 cm^{-1} (Figuras 5.7c e 5.8c) relativas às vibrações de C-C do anel aromático [2]. Bandas em 1243 cm^{-1} (Figuras 5.7b, 5.7c, 5.8b e 5.8c) se referem ao estiramento da ligação Si-O [58,59], enquanto as bandas acentuadas em 1038 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação Si-O-Si de ambas as figuras [2,58]. A vibração do estiramento da ligação C-N [59] pode ser vista em 878 cm^{-1} nas Figuras 5.7a, 5.7c, 5.8a e 5.8c.

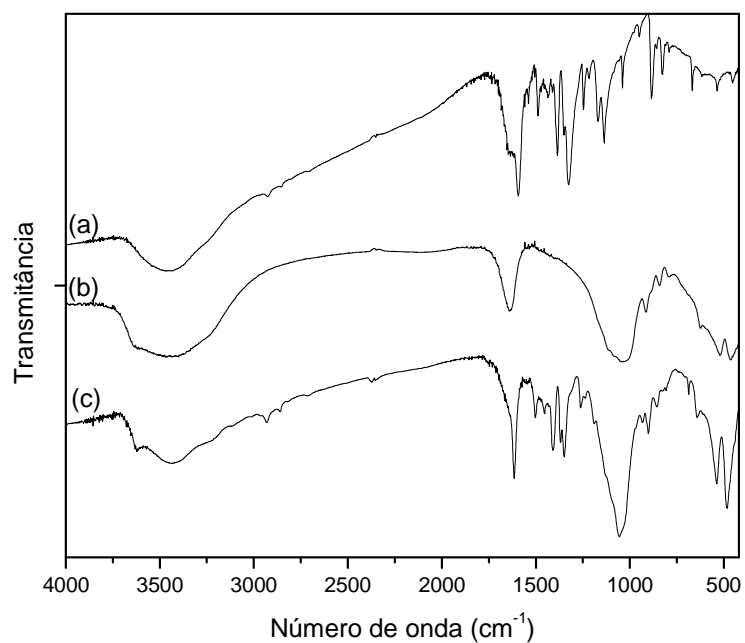


Figura 5.7. Espectros no IV para (a) AM, (b) ASAT e (c) ASAT-AM.

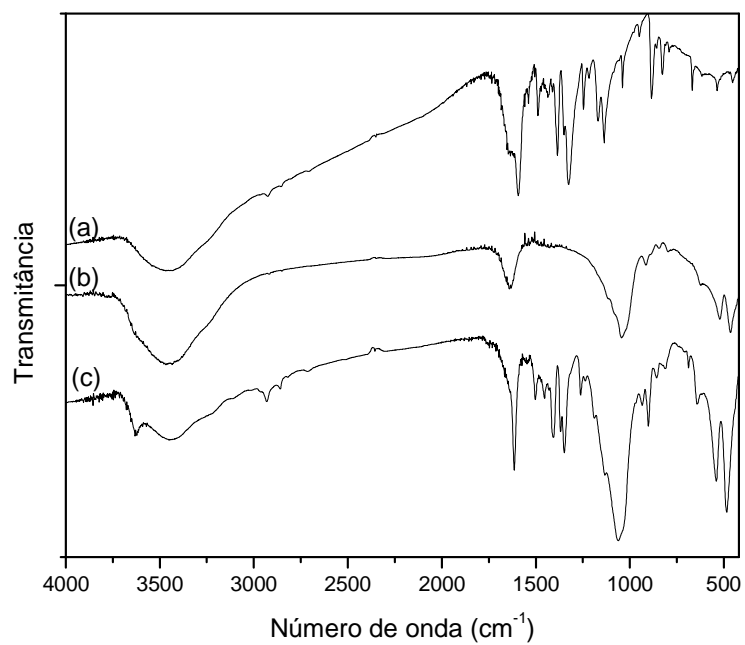


Figura 5.8. Espectros no IV para (a) AM, (b) ASV e (c) ASV-AM.

5.1.7.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman confirmaram a adsorção do AM nas superfícies das argilas ASAT (Figura 5.9) e ASV (Figura 5.10), complementando a análise de IV..

Nos espectros das argilas contendo AM adsorvido foram identificados picos mais definidos que se referem à molécula do corante. Picos intensos em 1624 cm^{-1} e 1396 cm^{-1} correspondem à deformação angular das ligações N-H e C-H, respectivamente. A deformação axial da ligação C-N corresponde ao pico de intensidade média próximo a 1184 cm^{-1} [61], confirmando assim a adsorção efetiva das moléculas de corante em ambas as argilas.

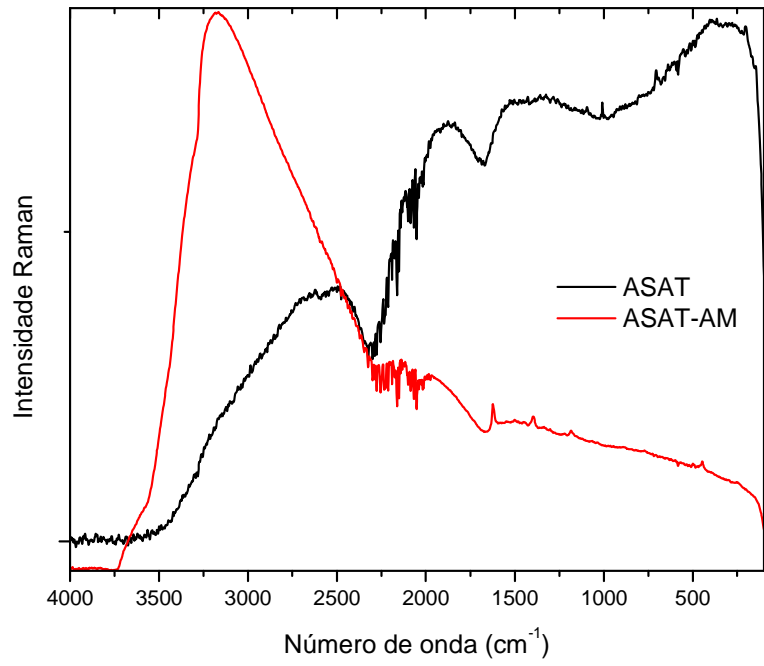


Figura 5.9. Espectros Raman para (—) ASAT e para (—) ASAT-AM.

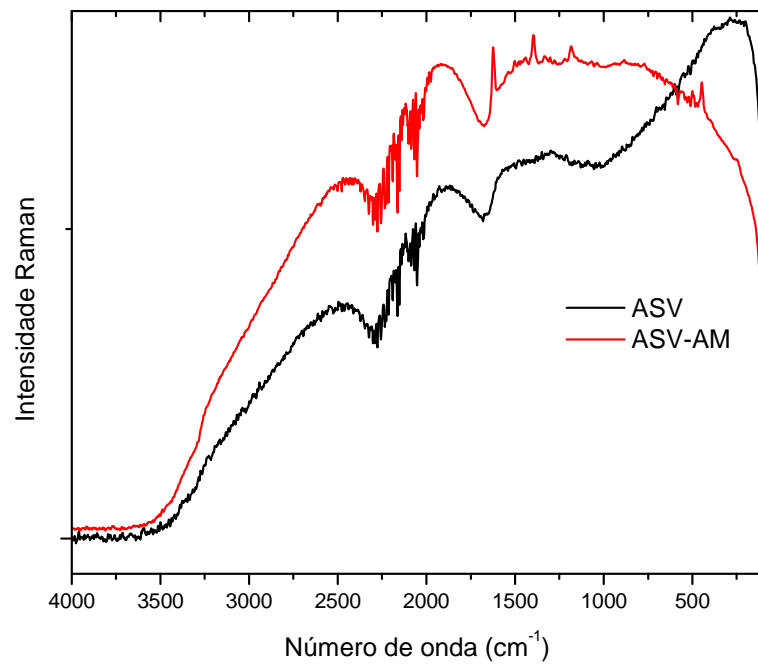


Figura 5.10. Espectros Raman para (—) ASV e para (—) ASV-AM.

5.2. Caracterização das argilas organofílicas.

5.2.1. Espectroscopia no infravermelho

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam, respectivamente, espectros de IV da ASAT e ASV. Os espectros correspondem às argilas *in natura* e modificadas com CTAB em diferentes concentrações (25, 50, 100, 200 e 300 % CTC das argilas).

Os resultados mostram variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos CH₂ do sal orgânico em função da densidade, empacotamento e comprimento de cadeia. Bandas observadas em 3629 e 3420 cm⁻¹ referem-se ao estiramento vibracional dos grupos silanol (Si-OH) [58] e as vibrações das ligações HO-H da água adsorvida [2] na superfície das argilas, respectivamente. A diminuição da intensidade das bandas na região de 1640 cm⁻¹ (estiramento de O-H da água adsorvida) está relacionada com o aumento da quantidade de CTAB intercalado [62,63]. Nos espectros de b a f das Figuras 5.11 e 5.12 aparecem bandas acentuadas e levemente deslocadas em 2923 e 2848 cm⁻¹ referentes às vibrações simétricas e assimétricas da ligação C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do CTAB [29]. A intercalação foi mais nítida através do aumento da intensidade da banda na região de 1480 cm⁻¹, correspondente às ligações C-C atribuídas ao CTAB [29,63]. As bandas na região de 1039 e 630 cm⁻¹ correspondem ao estiramento vibracional da ligação Si-O e Si-O-Mg, Mg-OH, respectivamente [29,63].

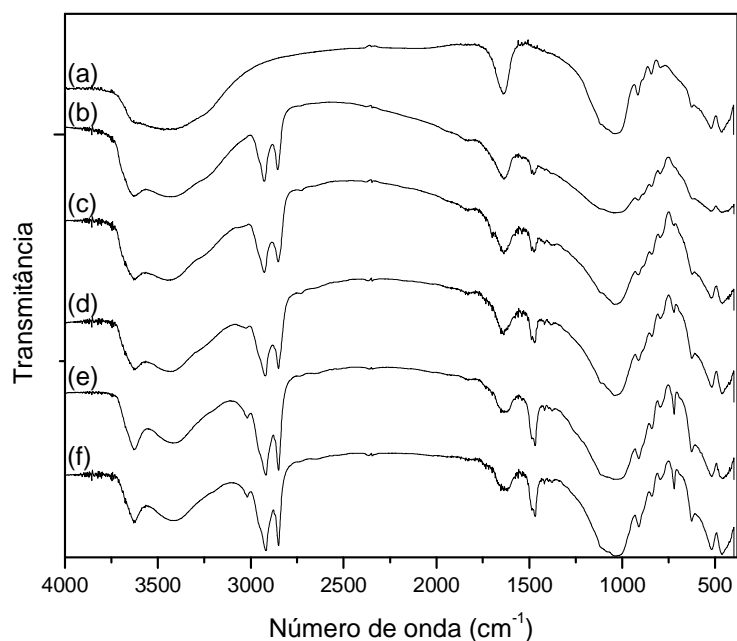


Figura 5.11. Espectros no IV para (a) ASAT e (b-f) ASAT intercalada com diferentes quantidades de CTAB: (b) 25%CTC, (c) 50%CTC, (d) 100%CTC, (e) 200%CTC e (f) 300% CTC.

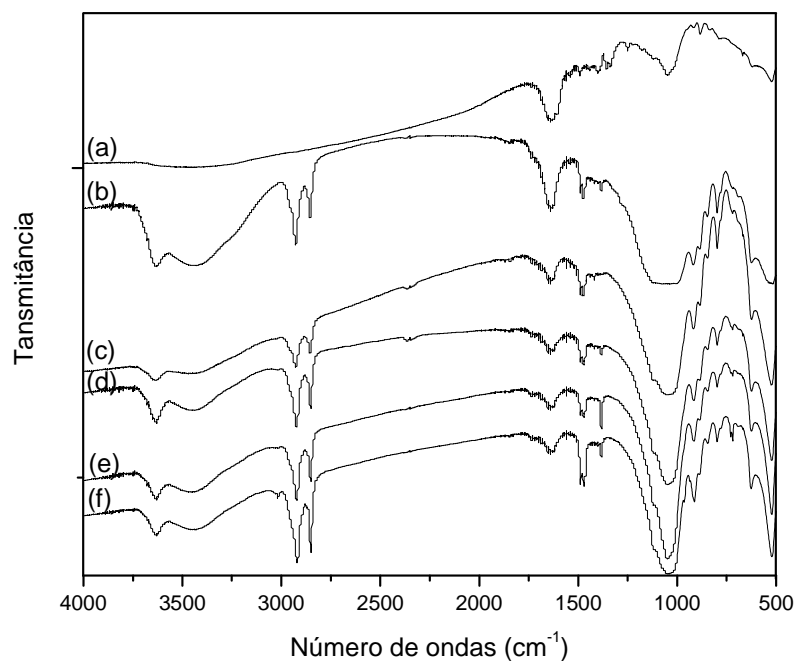


Figura 5.12. Espectros no IV para (a) ASV e (b-f) ASV intercalada com diferentes quantidades de CTAB: (b) 25%CTC, (c) 50%CTC, (d) 100%CTC, (e) 200%CTC e (f) 300% CTC.

5.2.2. Espectroscopia Raman

As argilas modificadas também foram analisadas por meio da espectroscopia Raman. Nas Figuras 5.13 (ASAT e ASAT/100CTC) e 5.14 (ASV e ASV/200CTC) estão mostrados os espectros Raman.

Os espectros das Figuras 5.13 e 5.14 das argilas modificadas apresentaram picos semelhantes, os quais confirmam a presença do surfactante contido nas lamelas das argilas. Bandas intensas em 2882 e 2850 cm^{-1} representam deformações simétricas e assimétricas dos grupos CH_2 e CH_3 . Picos com pouca intensidade em 1440 cm^{-1} indicam vibração da ligação C-C do CTAB e em 1295 cm^{-1} , correspondentes a deformação angular da ligação C-H.

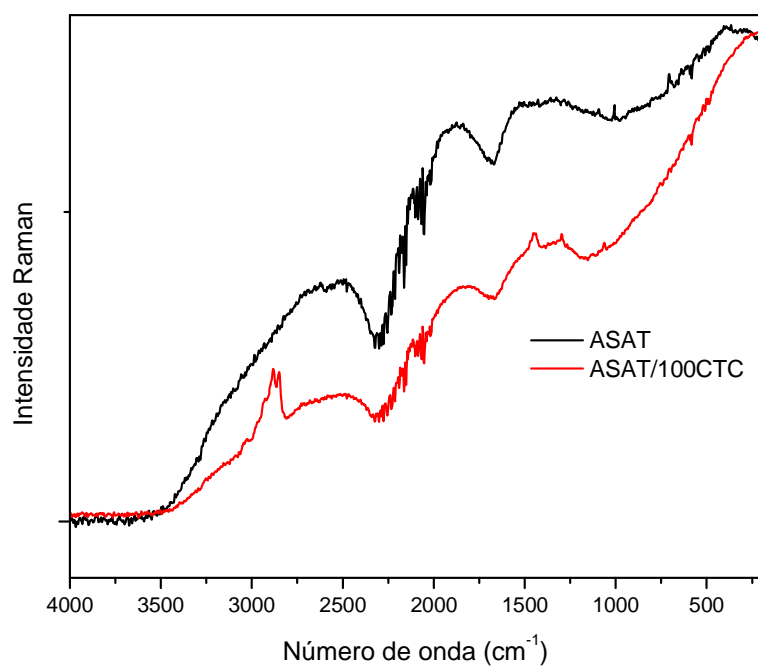


Figura 5.13. Espectro Raman para (—) ASAT e para (—) ASAT/100CTC.

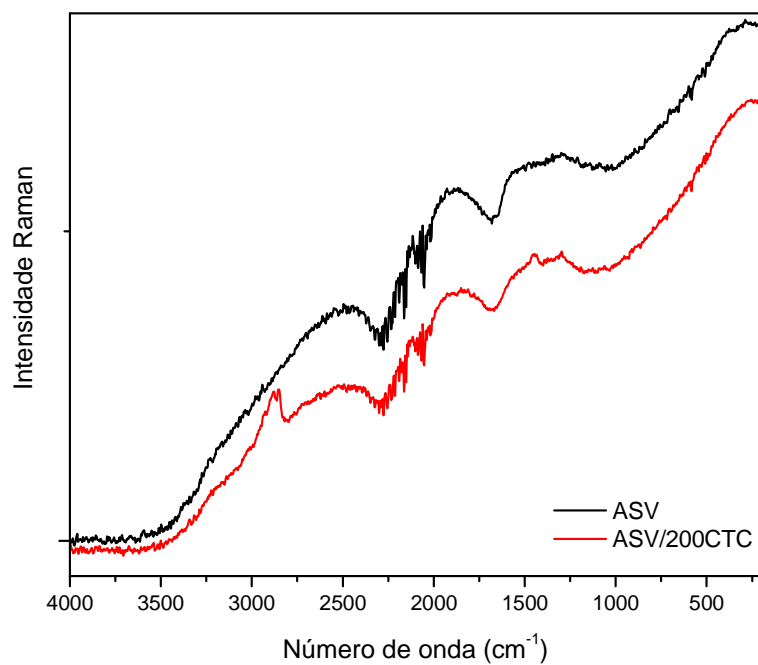


Figura 5.14. Espectros Raman para (—) ASV e para (—) ASV/200CTC.

5.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica avalia a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado e também as etapas de desidratação e decomposição da argila [29,64]. A Figura 5.15 apresenta curvas termogravimétricas (DTG, TG e DTA) do CTAB, ASAT, ASV e as argilas modificadas com CTAB: ASAT/100CTC e ASV/200CTC (argilas modificadas que obtiveram maior capacidade adsortiva). Os termogramas da ASAT e ASAT/100CTC apresentam picos semelhantes, com pequenos deslocamentos, devido à intercalação do sal orgânico. O mesmo ocorre para a ASV e ASV/200CTC.

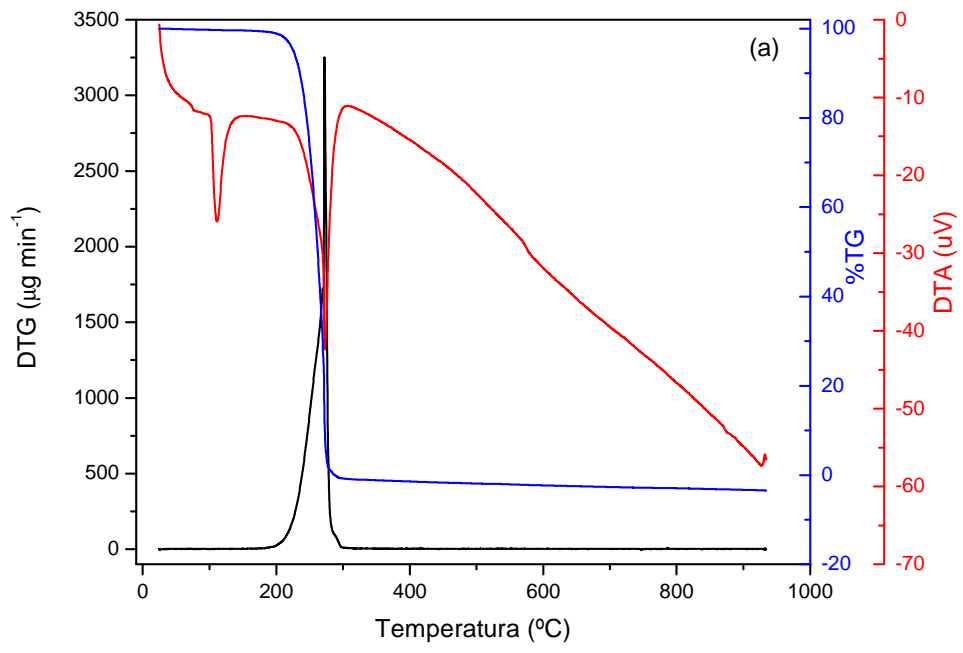
O termograma do surfactante CTAB (Figura 5.15a) mostra dois picos endotérmicos. O primeiro pico, em 110°C na curva DTA, sem perda de massa, é referente à possível transição de fase; o segundo pico, em 273 °C indica a decomposição total do surfactante [65].

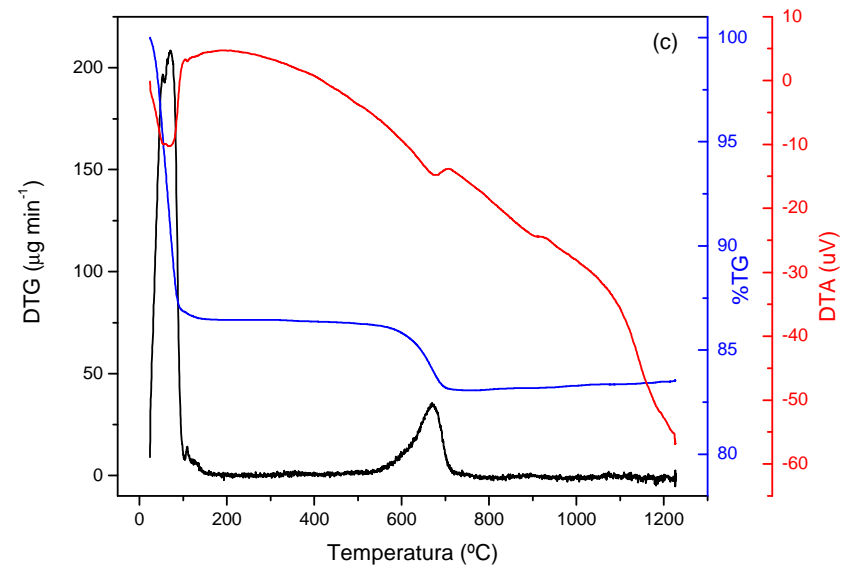
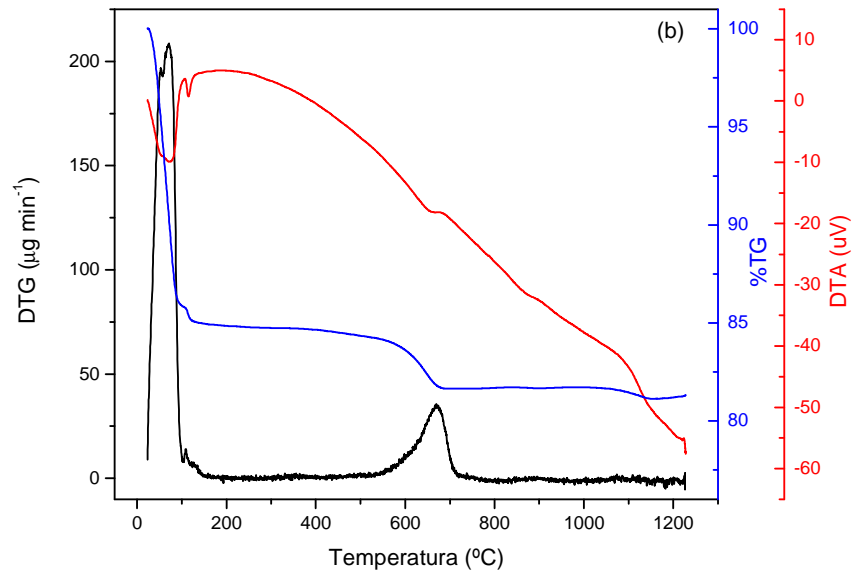
Picos endotérmicos foram identificados na curva de DTA para as argilas *in natura* (Figura 5.15 (b) e (c)) e correspondem a absorção de energia para perda de água da superfície, perda de água do retículo cristalino e dehidroxilação. A ruptura do retículo cristalino de cada argila ocorre em 890°C para ASAT e 930°C para ASV (pico exotérmico).

As curvas DTA das Figuras 5.15 (d) e (e) mostraram picos endotérmicos nas etapas da perda de água, na decomposição do surfactante (incorporado nas argilas) e na dehidroxilação. Um pico exotérmico, de grande intensidade, foi identificado em torno de 328°C (ASAT/100CTC) e 370°C (ASV/200CTC), provavelmente devido a perda da parte orgânica do CTAB, do grupo trimetilamônio. Outro pico exotérmico, de baixa intensidade, em 927°C (ASAT/100CTC) e 970°C (ASV/200CTC) se deve ao rompimento do retículo cristalino [64,65],

A intercalação do surfactante aumentou a estabilidade térmica e a estabilidade do retículo cristalino das argilas, porém a perda de OH⁻ ocorreu em temperaturas mais baixas, diminuindo o número de sítios ativos disponíveis.

Algumas das etapas (Tabela 5.7) foram identificadas nos termogramas de todas as amostras, num intervalo de temperatura e porcentagem de massa perdida.





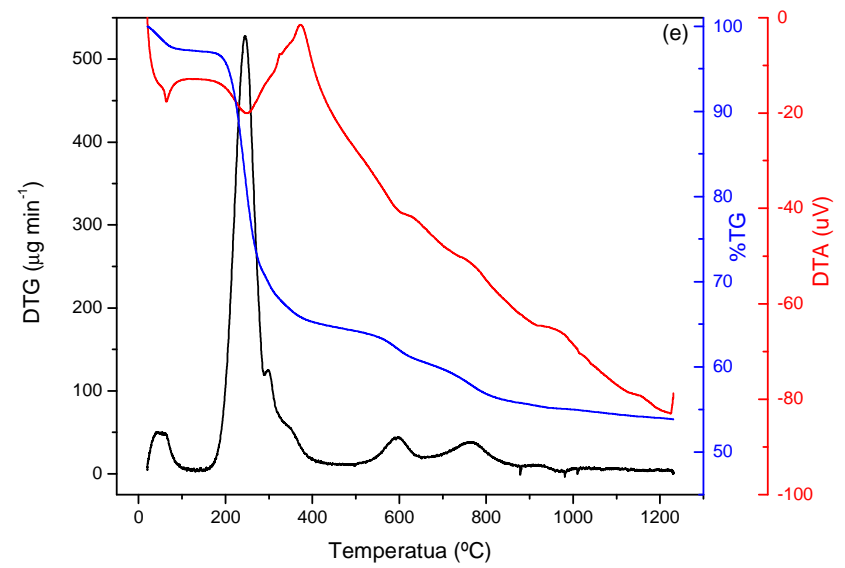
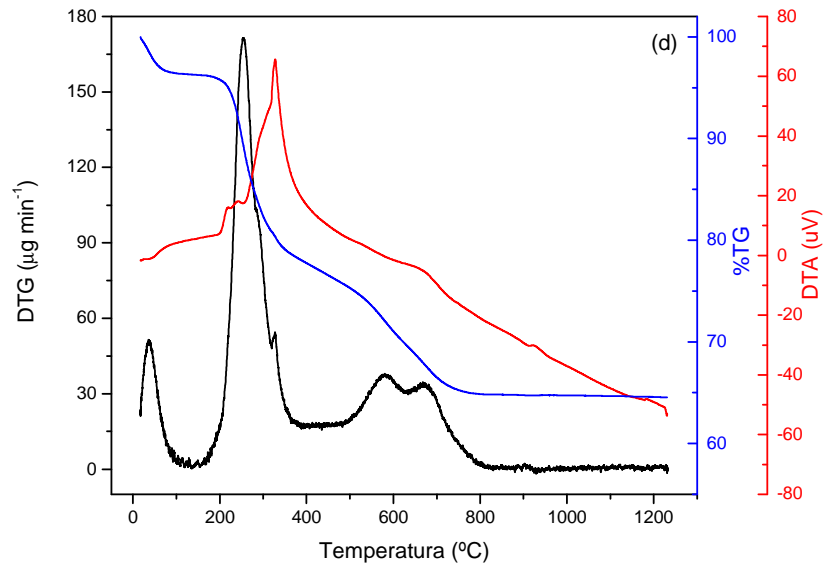


Figura 5.15. Curvas termogravimétricas da (a) CTAB, (b) ASAT, (c) ASV, (d) ASAT/100CTC e (e) ASV/200CTC.

Tabela 5.7. Temperatura inicial e final e as porcentagens de massa perdida para cada evento da análise termogravimétrica.

<i>ETAPAS</i>	<i>AMOSTRAS</i>									
	<i>CTAB</i>		<i>ASAT</i>		<i>ASV</i>		<i>ASAT/100CTC</i>		<i>ASV/200CTC</i>	
	$T_i - T_f$ (°C)	%	$T_i - T_f$ (°C)	%	$T_i - T_f$ (°C)	%	$T_i - T_f$ (°C)	%	$T_i - T_f$ (°C)	%
<i>Perda de água</i>	---	---	23-91	14	24-92	13	17-95	4	20-110	3
<i>Perda de água do retículo cristalino</i>	---	---	93-120	1	23-132	1	---	---	---	---
<i>Decomposição do surfactante</i>	200-297	100	---	---	---	---	180-490	21	167-400	32
<i>Dehidroxilação</i>	---	---	524-675	4	537-702	3	495-778	11	500-874	9

5.2.4. Difração raio-X

A Figura 5.16 mostra difratogramas da ASAT e da ASAT/100CTC. Os resultados mostram que houve modificação significativa na estrutura da argila após a intercalação do surfactante nas lamelas. O difratograma da ASAT apresenta picos que indicam uma estrutura parcialmente cristalina; já o difratograma da ASAT/100CTC mostra uma estrutura mais amorfa. A fase não estequiométrica $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [66] foi identificada na ASAT, porém, e não observada na ASAT/100CTC. O mesmo ocorre para fase do Alumínio Silicato ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$) [67], onde o pico observado em $28,6^\circ$ foi identificado na ASAT, e não observado na ASAT/100CTC. Os resultados mostram que após a modificação o aumento no espaçamento basal foi devido ao deslocamento $d(002)$. O espaçamento basal calculado para ASAT foi de $12,375 \text{ \AA}$ e para a ASAT/100CTC foi de $19,111 \text{ \AA}$. Esse aumento indica a intercalação do surfactante entre as lamelas da argila.

Os difratogramas da ASV e da ASV/200CTC estão apresentados na Figura 5.17. O difratograma da ASV apresenta estrutura de natureza parcialmente cristalina. Porém, após a modificação, ASV/200CTC torna-se menos cristalino. No difratograma da ASV é identificado um pico referente à fase do Alumínio Silicato, em $28,4^\circ$, e um pico referente à fase TiO_2 (rutilo). No entanto esses picos não são observados na ASV/200CTC [68]. Os valores dos espaçamentos basais foram de $12,800 \text{ \AA}$ para ASV e $18,866 \text{ \AA}$ para ASV/200CTC, o que indica a modificação da argila ao introduzir o surfactante entre as lamelas.

O aumento no espaçamento basal nas argilas modificadas é atribuído à intercalação do surfactante CTAB nas lamelas das argilas, com um arranjo de duas camadas, a qual possui uma espessura de cerca de 7 \AA [69].

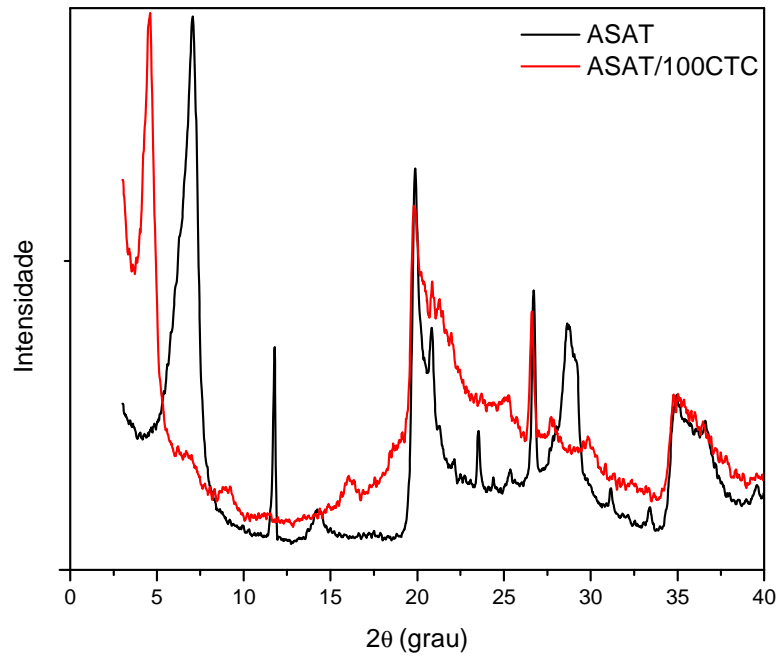


Figura 5.16. Difratoqramas de raios-X da ASAT (—) e da ASAT/100CTC (—).

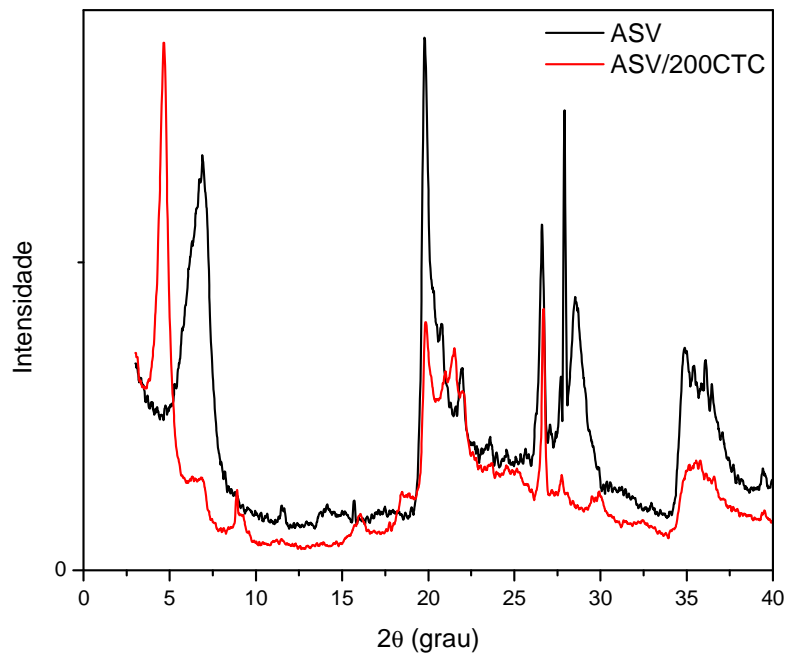


Figura 5.17. Difratoqramas de raios-X da ASV (—) e da ASV/200CTC (—).

5.2.4. MEV/EDS

A Tabela 5.8 mostra a composição da superfície das argilas *in natura* e modificadas com CTAB, determinadas a partir de EDS. Os elementos sódio e cálcio não foram determinados após a inserção do surfactante, entretanto o cloro foi encontrado, mas em baixas proporções. O silício e o alumínio aumentaram depois da modificação.

Tabela 5.8. Porcentagem da composição de elementos.

<i>AMOSTRA</i>	<i>ELEMENTOS (% COMPOSIÇÃO)</i>							
	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Cl
ASAT	39,89	2,09	1,49	10,18	40,26	1,13	4,94	---
ASAT/100CTC	26,32	---	1,93	13,92	46,60	---	8,65	2,57
ASAT/200CTC	25,29	---	1,81	19,07	45,03	---	8,68	0,13
ASV	30,99	0,97	3,05	9,04	26,35	2,70	26,89	---
ASV/100CTC	34,86	---	0,94	13,89	43,92	---	6,23	0,16
ASV/200CTC	29,90	---	1,31	14,83	45,91	---	7,88	0,17

A morfologia da ASAT (Figura 5.18a) e a morfologia da ASV (Figura 5.19a) mostram uma textura superficial não lisa e com escamas, características de argilas lamelares.

Após a modificação (Figura 5.18b) a ASAT apresenta fragmentos de tamanho maiores. Com o aumento da quantidade de surfactante (Figura 5.18c) a superfície da argila apresenta uma camada que obstrui os poros, com provável formação de micelas [12].

A ASV modificada, Figura 5.19b mostra fragmentos equivalentes e um aumento de poros na superfície. O aumento da concentração do surfactante (Figura 5.19c) aumenta a obstrução dos poros, porém de forma não significativa [41].

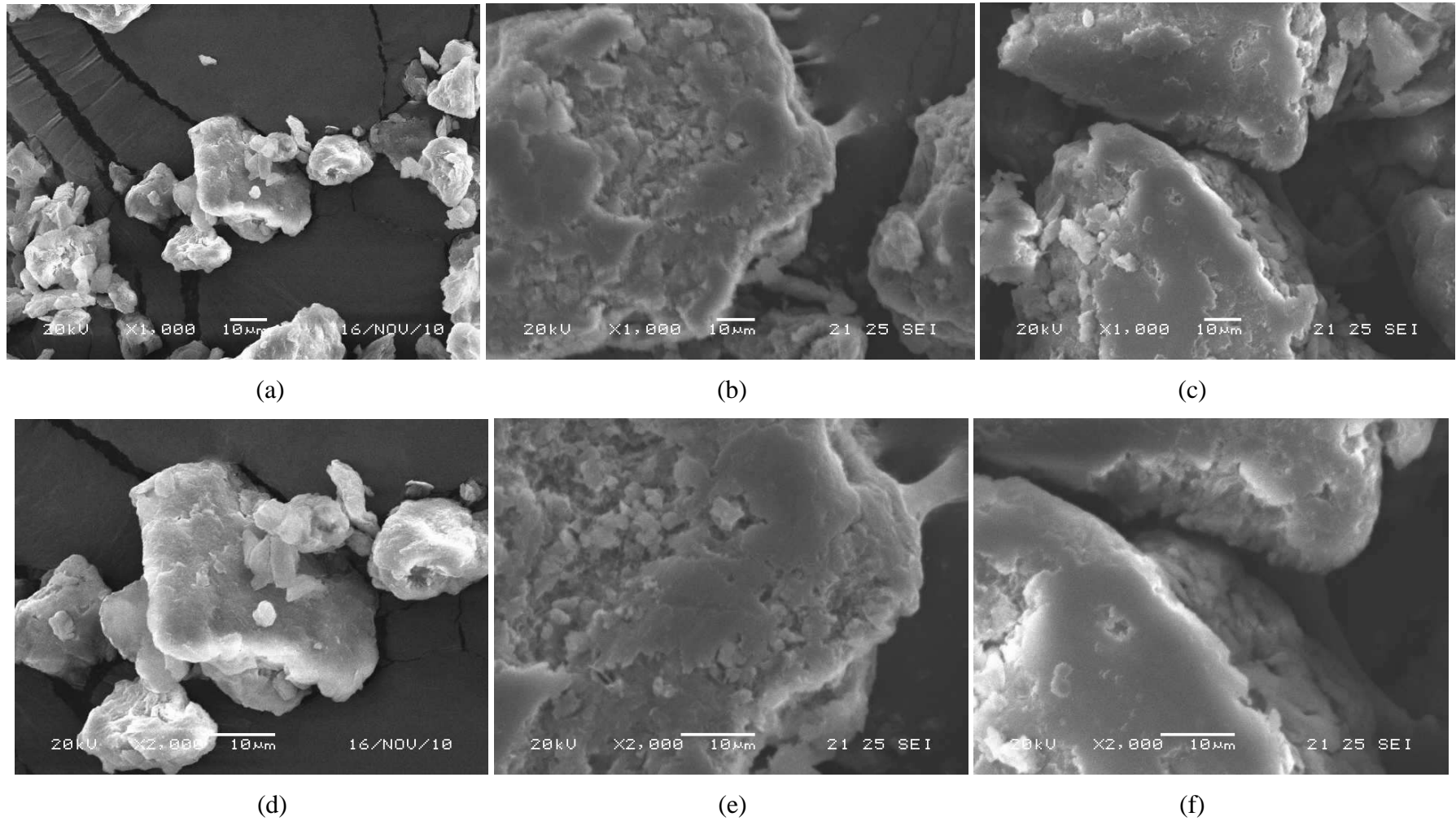


Figura 5.18. Micrografia eletrônica de varredura: (a) e (d) ASAT; (b) e (e) ASAT/100CTC; (c) e (f) ASAT/200CTC. Ampliação de 1000x (a – c) e de 2000x (d – f).

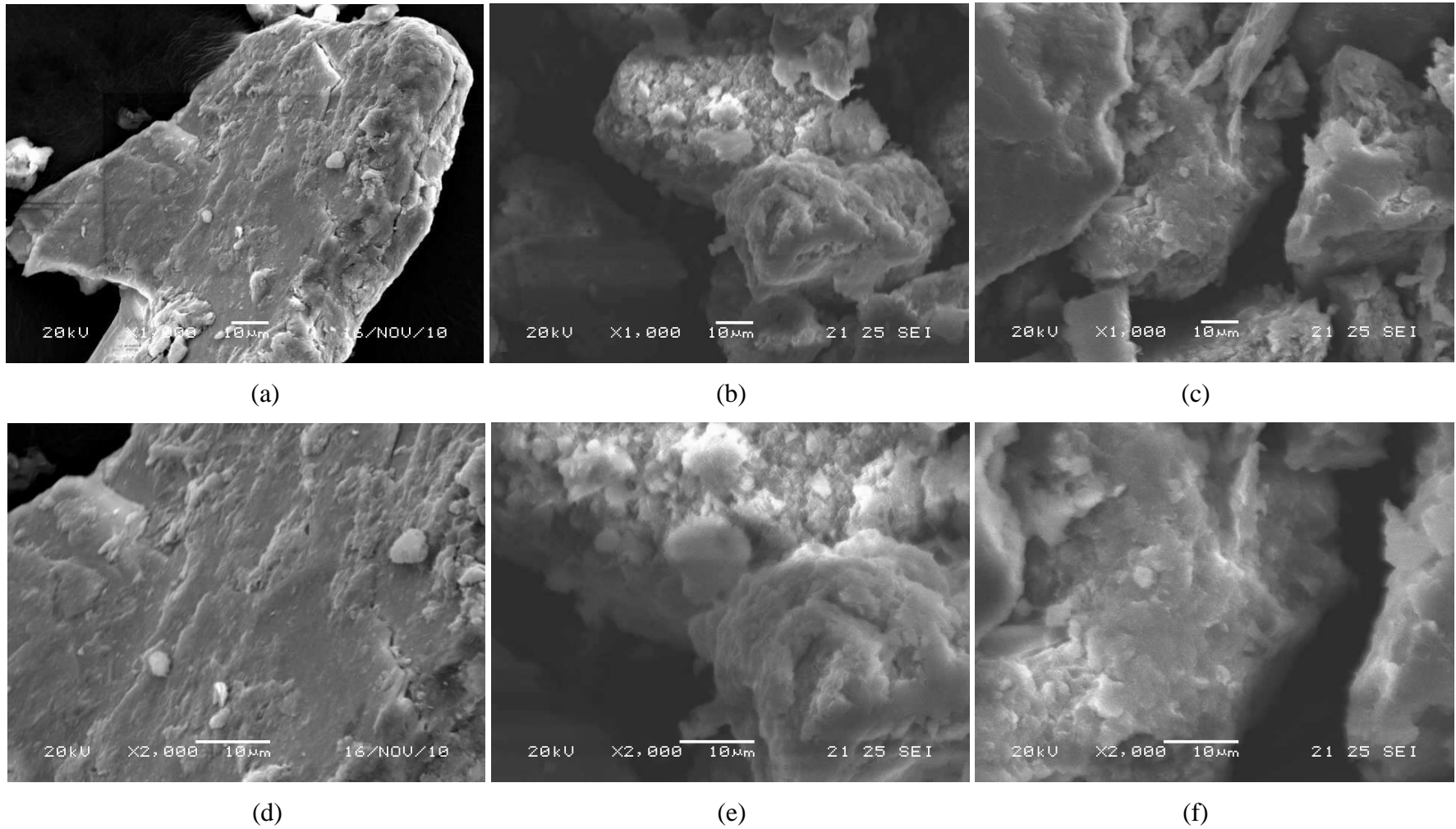


Figura 5.19. Microscopia eletrônica de varredura: (a) e (d) ASV; (b) e (e) ASV/100CTC; (c) e (f) ASV/200CTC. Ampliação de 1000x (a – c) e de 2000x (d – f).

5.3. Estudo da adsorção do AM e do PNF em argilas organofílicas.

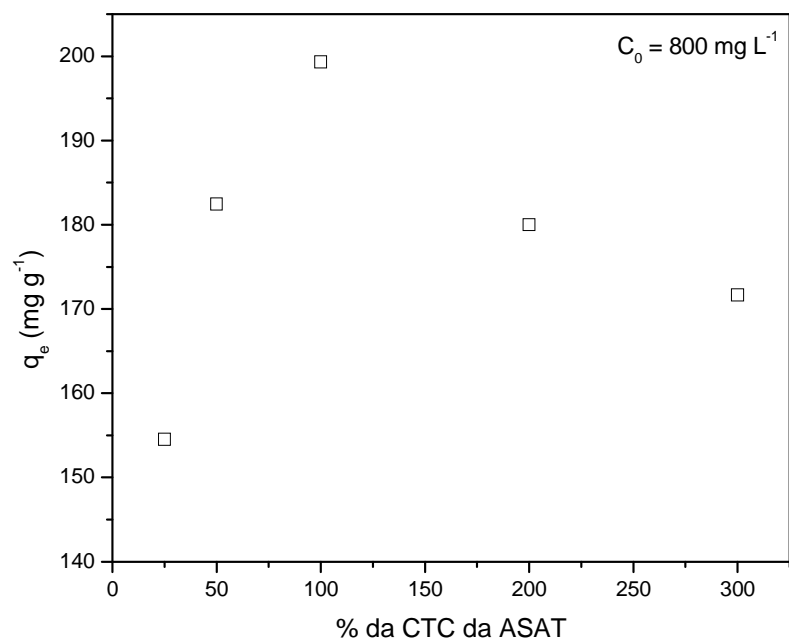
5.3.1. Efeito da concentração do surfactante na adsorção do AM.

As quantidades de AM adsorvidas no equilíbrio pela ASAT e ASV modificadas com diferentes concentrações de CTAB, estão apresentadas nas Figuras 5.20 (a) e (b), respectivamente.

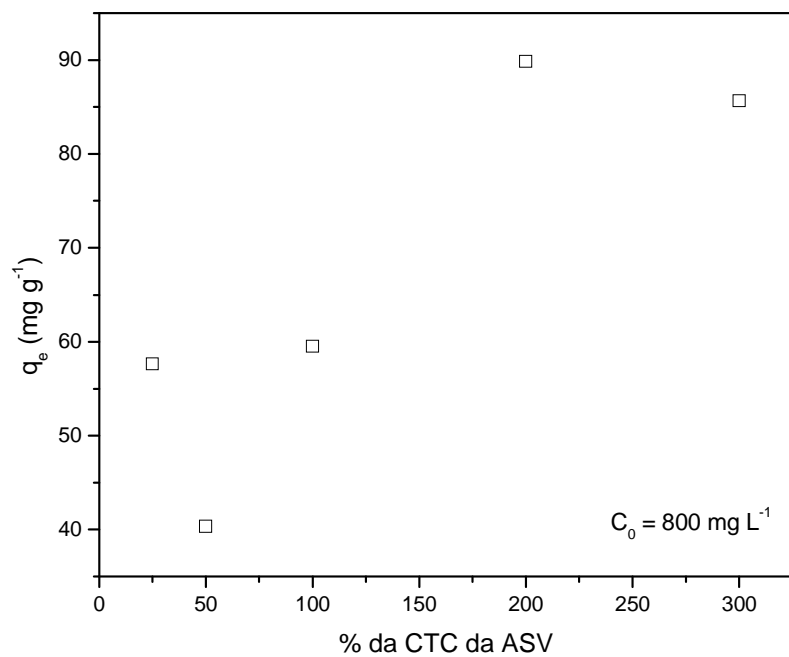
Como se observa nas figuras, a presença do surfactante catiônico provoca um efeito importante na adsorção do AM pelas argilas organofílicas. Na Figura 5.20a pode ser observado que a presença de CTAB em concentrações superiores a 200% de CTC da ASAT provoca a diminuição da quantidade de AM adsorvida devido ao excesso do sal orgânico, ou seja, ocorre, provavelmente, a formação de micelas em solução que solubilizam as moléculas de AM, impedindo sua adsorção. O mesmo ocorre com ASV (Figura 5.20b) em concentrações de CTAB superiores a 300% de CTC da ASV. Quando o surfactante é completamente intercalado nas lamelas da argila, a adsorção do AM é mais efetiva; onde esse aumento depende da hidrofobicidade da superfície da argila [23]. A diminuição da quantidade adsorvida do AM com o aumento da concentração de CTAB no equilíbrio, acima de sua concentração micelar crítica (CMC), ocorre devido à solubilização do AM em micelas na fase aquosa [42].

A adsorção do AM em argilas organofílicas não foi tão eficiente quanto se esperava. A quantidade de AM adsorvida pela ASAT, a 25°C, na concentração inicial de 800 mg L⁻¹ foi de 239,80 mg g⁻¹; a maior quantidade de AM pela ASAT organofílica (100% CTC), nas mesmas condições, foi de 199,24 mg g⁻¹. Em ASV a quantidade de AM adsorvida, nas mesmas condições da ASAT, foi de 239,8 mg g⁻¹ e em ASV organofílica (200% CTC) foi de 89,84 mg g⁻¹.

Houve a necessidade de um estudo de um novo adsorvato (poluente), que tivesse afinidade com argilas com característica hidrofóbica, e pela literatura, optou-se pelo composto fenólico p-nitrofenol (PNF) [42,70-76].



(a)



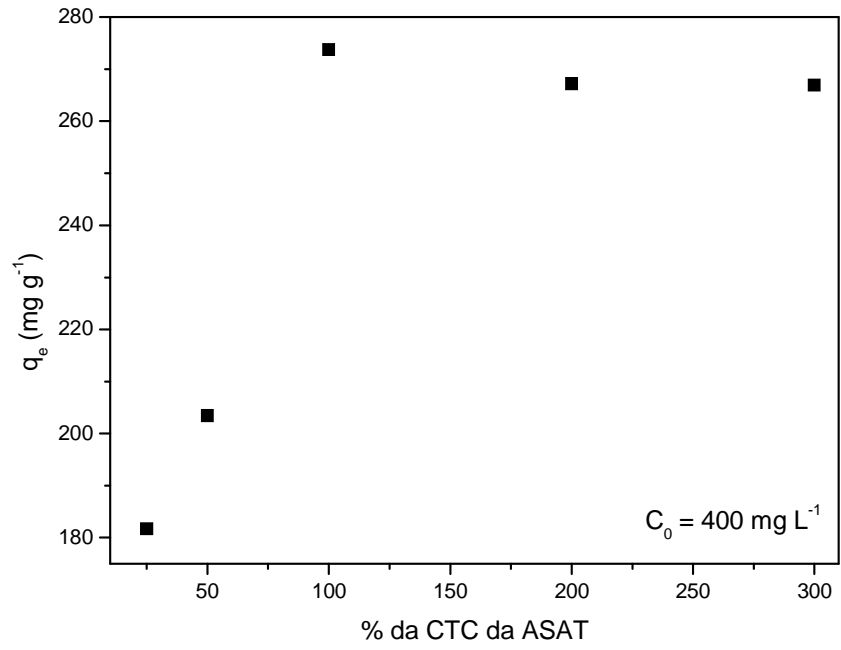
(b)

Figura 5.20 Efeito da concentração do CTAB na adsorção do AM, pH 5,0 – 6,5, em (a) ASAT e (b) ASV organofílicas a 25°C.

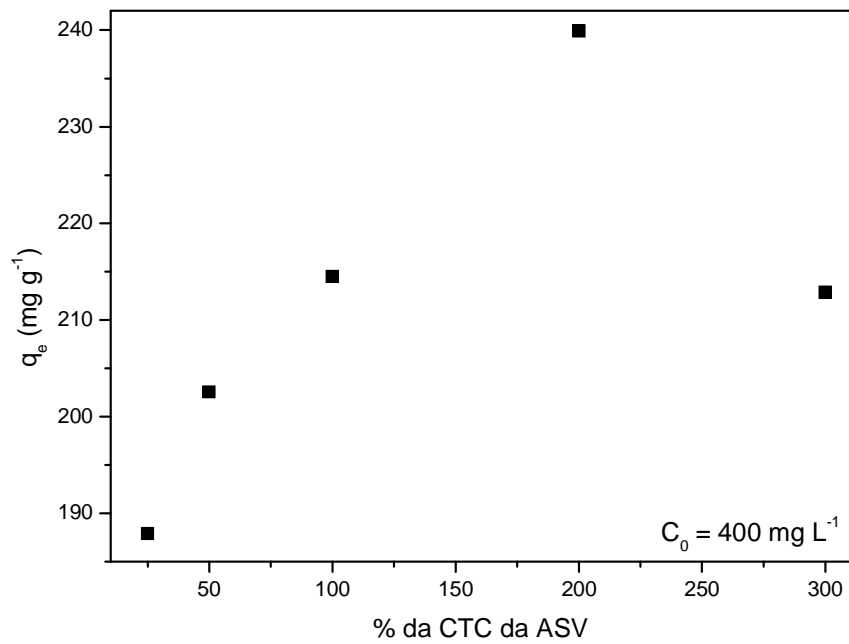
5.3.2. Efeito da concentração do surfactante na adsorção do PNF

As Figuras 5.21 (a) e (b) mostram o efeito da concentração do surfactante na adsorção do PNF pelas argilas organofílicas ASAT e ASV, respectivamente. Ambas as argilas organofílicas tiveram o mesmo resultado ao comparado com a adsorção do AM. A maior quantidade adsorvida de PNF em ASAT modificada foi de 273,75 mg g⁻¹ na concentração de CTAB de 100% de CTC, e para a ASV modificada a maior quantidade adsorvida foi de 239,91 mg g⁻¹ em 200% de CTC. Acima dessas concentrações do surfactante ocorre uma possível formação de micelas devido ao excesso de sal orgânico, o qual solubiliza as moléculas de PNF na fase aquosa, diminuindo a interação das argilas organofílicas com o adsorvato e, conseqüentemente, diminui a quantidade adsorvida [23,42].

A partir dos resultados obtidos, a ASAT modificada com CTAB 100% de CTC (ASAT/100CTC) e a ASV modificada com CTAB 200% de CTC (ASV/200CTC) passaram a ser usadas nos experimentos seguintes.



(a)



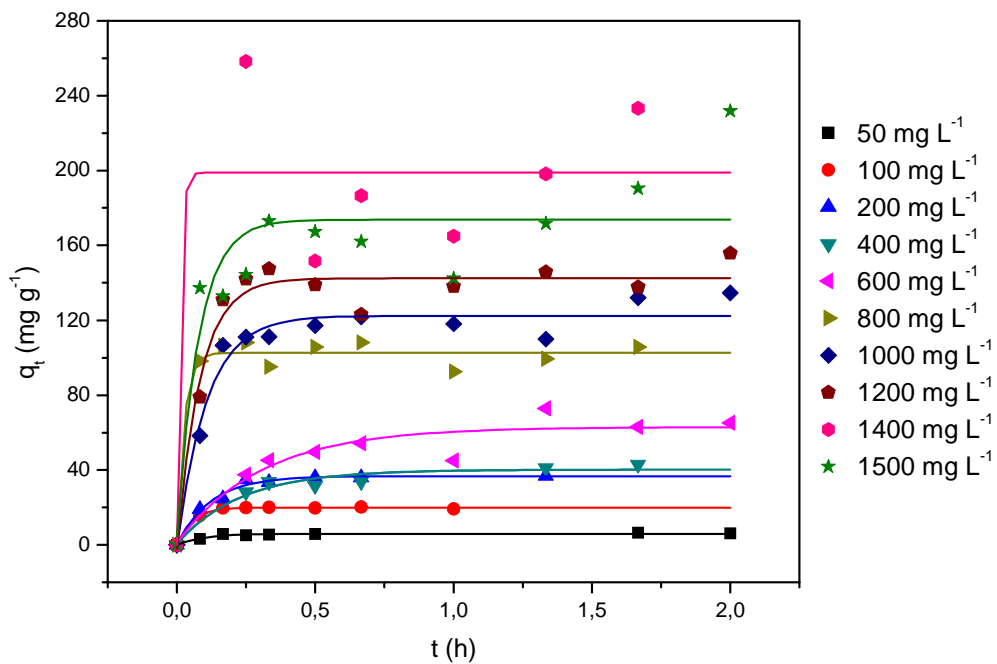
(b)

Figura 5.21. Efeito da concentração do CTAB na adsorção do PNF, pH 5,0 – 6,5, em (a) ASAT e (b) ASV organofílica a 25°C.

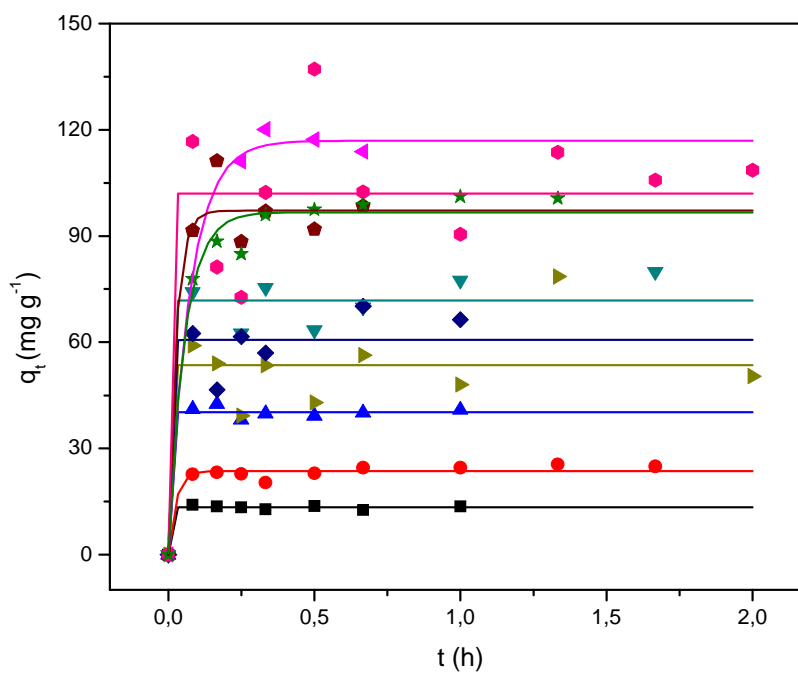
5.3.3. Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato na adsorção do PNF em diferentes concentrações em ASAT/100CTC e ASV/200CTC estão apresentados na Figura 5.22 (a) e (b), respectivamente.

A remoção do PNF em diferentes concentrações iniciais, em ambas as argilas organofílicas não foi significativa pelo tempo de contato. Os dados indicaram que a quantidade de PNF adsorvida aumentou até que o sistema atingisse o equilíbrio em aproximadamente 0,25 hora para todas as concentrações (50 – 1500 mg g⁻¹), ou seja, a adsorção do PNF em ASAT/100CTC e ASV/200CTC foi eficaz. A adsorção aumenta acentuadamente durante um curto período de tempo e diminui gradualmente quando o equilíbrio é atingido [77]. O mesmo comportamento foi encontrado em outras temperaturas, 15°C e 45°C.



(a)



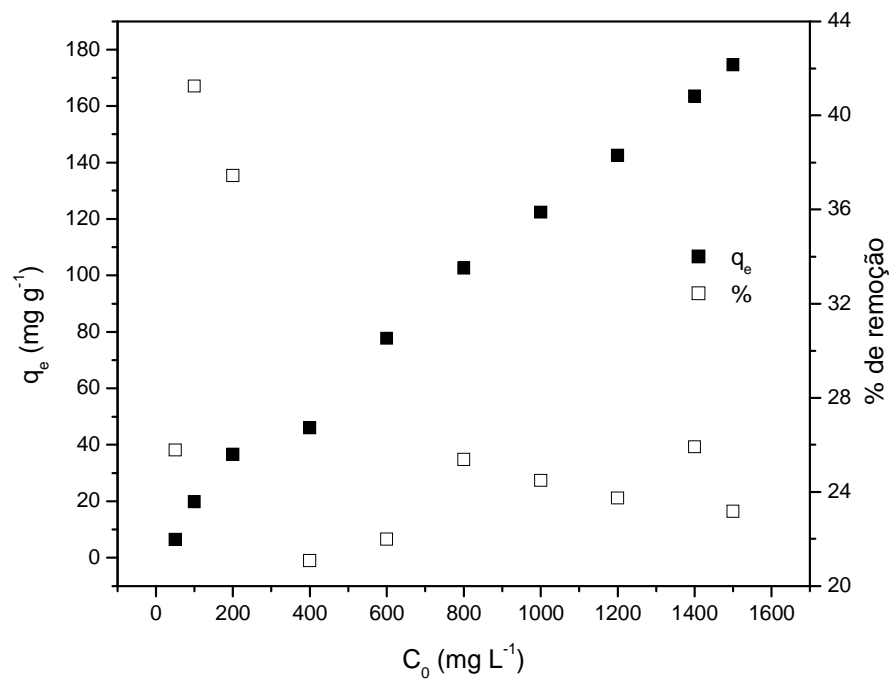
(b)

Figura 5.22. Efeito do tempo de contato na adsorção do PNF, pH 5,0 – 6,5 em diferentes concentrações a 25 °C em (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.

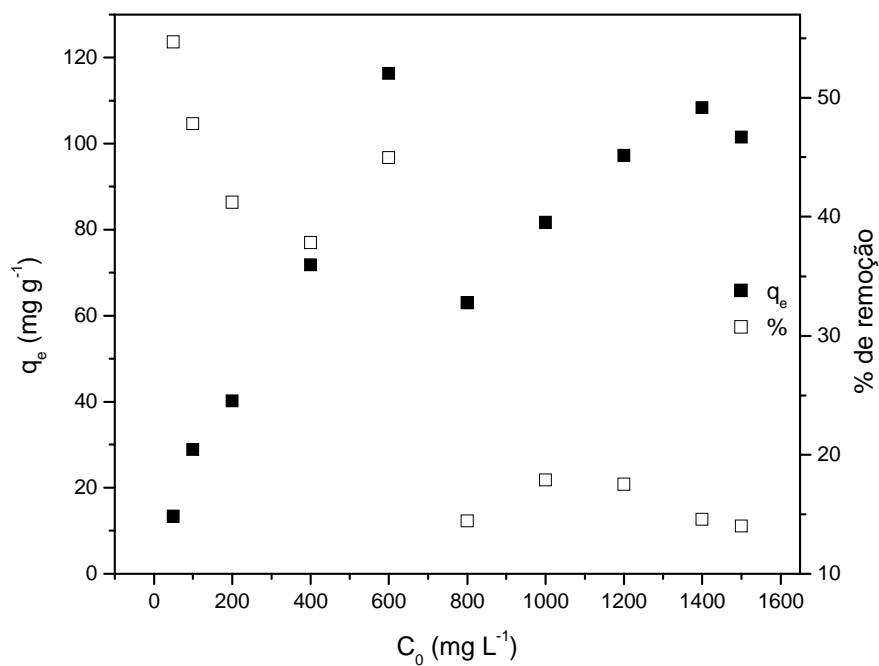
5.3.4. Efeito da concentração inicial do PNF.

As Figuras 5.23 (a) e (b) mostram o efeito da concentração inicial na adsorção do PNF em ASAT/100CTC e ASV/200CTC, respectivamente.

A quantidade de PNF adsorvida aumentou com o aumento da concentração inicial, entretanto, a porcentagem de remoção diminuiu. Em baixas concentrações a ASAT/100CTC e a ASV/200CTC tiveram uma porcentagem de remoção significativa, em torno de 40% e 50%, respectivamente, pois as moléculas de PNF foram atraídas pelos sítios ativos disponíveis na superfície das argilas sem nenhum tipo de impedimento. Com o aumento da concentração a porcentagem de remoção diminuiu até permanecer constante, a partir de 400 mg L⁻¹ para ASAT/100CTC em torno e 800 mg L⁻¹ para ASV/200CTC. Esse efeito pode estar relacionado ao aumento na competitividade das moléculas pelos espaços disponíveis e também devido ao impedimento estérico, em consequência da presença de outras moléculas já adsorvidas em sítios vizinhos. O comportamento observado para o efeito da concentração inicial foi o mesmo em outras temperaturas (15°C e 45°C)



(a)



(b)

Figura 5.23. Efeito da concentração inicial na adsorção do PNF, pH 5,0 – 6,5, em (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC a 25°C.

5.3.5. Efeito do pH

Os espectros de absorção no UV-Vis do p-nitrofenol nos pH's 2, 4, 8, 10, 12 e no pH da água deionizada (5.0 – 6.5) estão representados pela Figura 5.24.

Dois comprimentos de onda se destacaram na Figura 5.24. Em pH ácido a absorbância máxima ocorre em torno de 315,0 nm, caracterizado por sua estrutura não ionizada. Já em pH básico o comprimento de onda característico pela estrutura ionizada ocorre em torno de 400,0 nm. O PNF é um indicador ácido-base, pois em soluções alcalinas apresenta coloração fortemente amarela e em soluções ácidas é incolor.

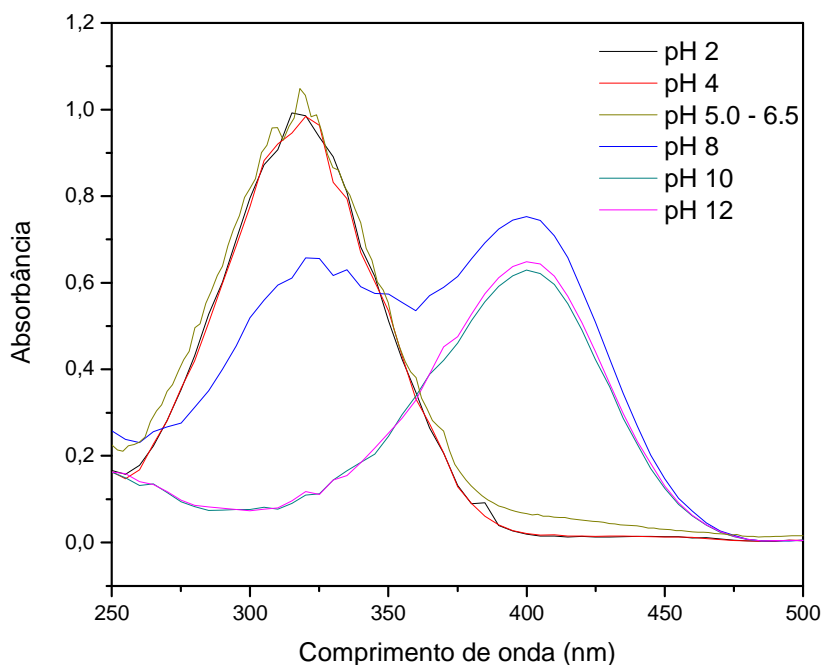


Figura 5.24. Espectro de Absorção no UV-Vis do PNF em diferentes pH's.

A Tabela 5.9 apresenta valores de absorbância de uma solução de PNF (sem a presença das argilas organofílicas) e após a adsorção em um tempo de 2 horas (adsorção do PNF em ASAT/100CTC e em ASV/200CTC, separadamente) em diferentes pH's.

Na ASAT/100CTC, após 2 horas de adsorção nos pH's 2, 4 e 5.0 – 6.5, o decréscimo da absorbância foi muito significativo. Isto ocorre devido a interação íon-dipolo entre a superfície da argila organofílica com as moléculas de PNF não ionizadas, semelhante à interação de Van der Waals em soluções ácidas [15]. Ocorre também a formação de ligações

de hidrogênio entre a hidroxila do PNF e as carboxilas presentes na superfície modificada. Já em soluções básicas a diferença de absorvância foi pequena devido à troca aniônica entre ASAT/100CTC e a molécula ionizada do PNF, deixando a superfície do adsorvente sem carga ou não-iônica por causa da saída dos hidrogênios lábeis de seus íons quartenário de amônio [15]. A maior remoção do PNF foi em pH da água deionizada (5.0-6.5), devido a maior diferença entre as absorvâncias na realização do experimento. O mesmo comportamento ocorreu em ASV/200CTC e o pH foi de 5.0 – 6.5.

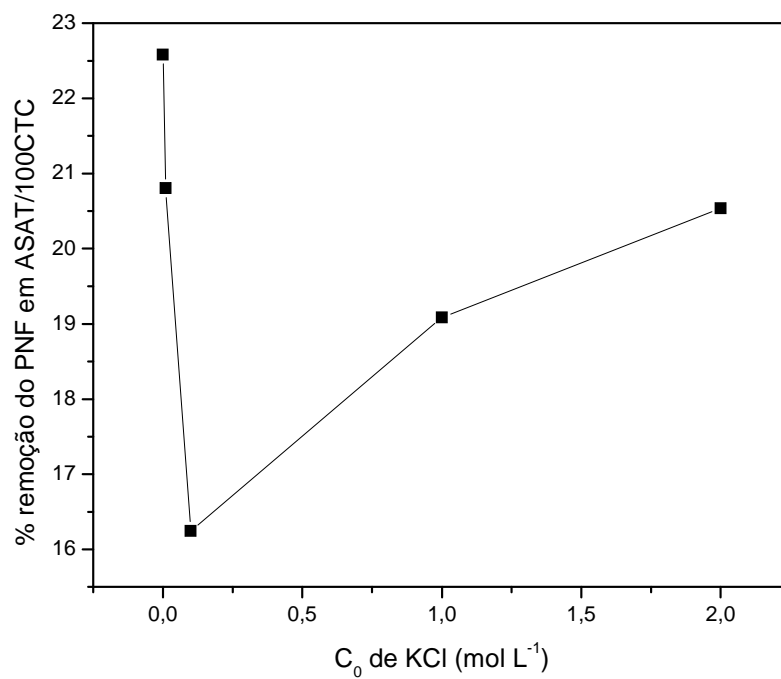
Tabela 5.9. Resultado do experimento da adsorção do PNF em ASAT/100CTC e em ASV/200CTC em diferentes pH's

<i>pH</i>	<i>t = 0 hr.</i>	<i>t = 2 hrs</i>	
		<i>ASAT/100CTC</i>	<i>ASV/200CTC</i>
	<i>Absorvância_{máxima}</i>		
2	0,909	0,771	0,876
4	0,975	0,708	0,920
5.0 – 6.5	1,048	0,798	0,697
8	0,753	0,590	0,414
10	0,629	0,555	0,453
12	0,648	0,549	0,507

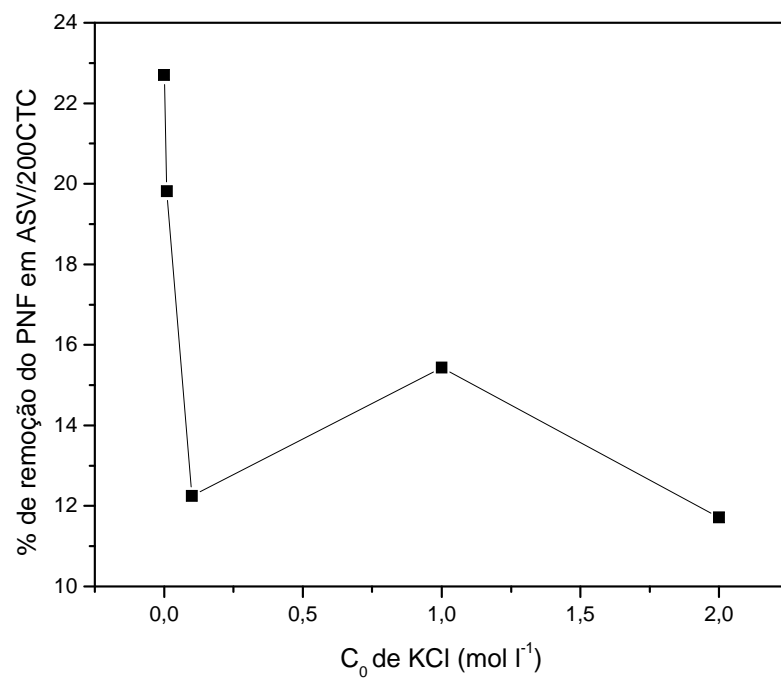
5.3.6. Efeito da concentração do eletrólito

Efluentes industriais contêm vários tipos de eletrólitos, que podem influenciar no processo de adsorção. Com isso, é importante avaliar os efeitos da força iônica na remoção do PNF em soluções aquosas. O efeito da presença do cloreto de potássio na adsorção do PNF em ASAT/100CTC e em ASV/200CTC são apresentados pelas Figuras 5.25 (a) e (b), respectivamente.

Os estudos de adsorção foram realizados adicionando cinco concentrações de KCl que variaram de 0 a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em ambas as argilas organofílicas, o aumento da concentração do sal resultou em uma diminuição da adsorção do PNF, pois os sítios ativos disponíveis do adsorvente podem ter sido ocupados pelas moléculas do eletrólito, assim as moléculas de PNF são impedidas de serem adsorvidas na superfície da ASAT/100CTC (Figura 5.25a) e da ASV/200CTC (Figura 5.25b) [12].



(a)



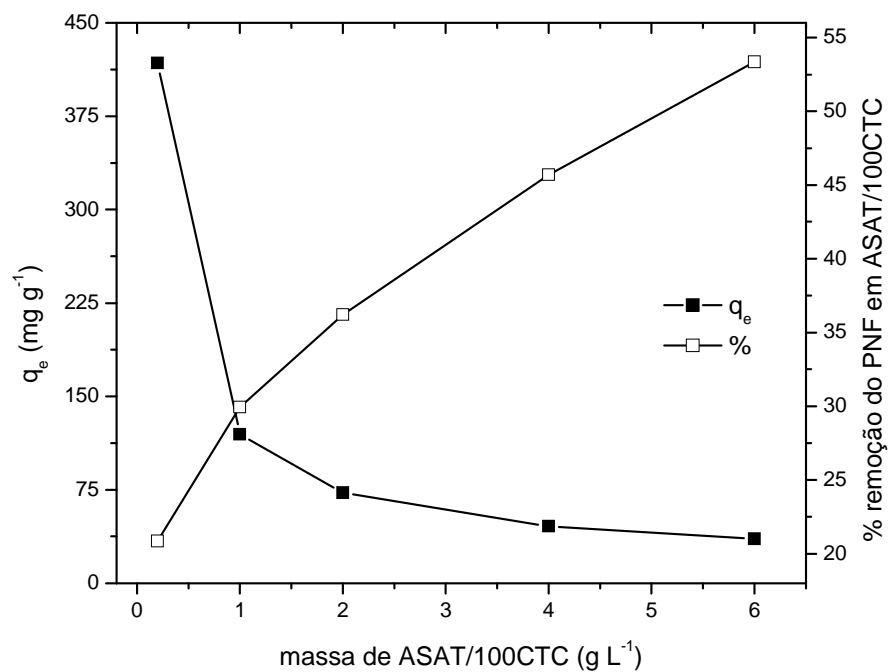
(b)

Figura 5.25. Efeito da força iônica na adsorção do PNF em (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC.

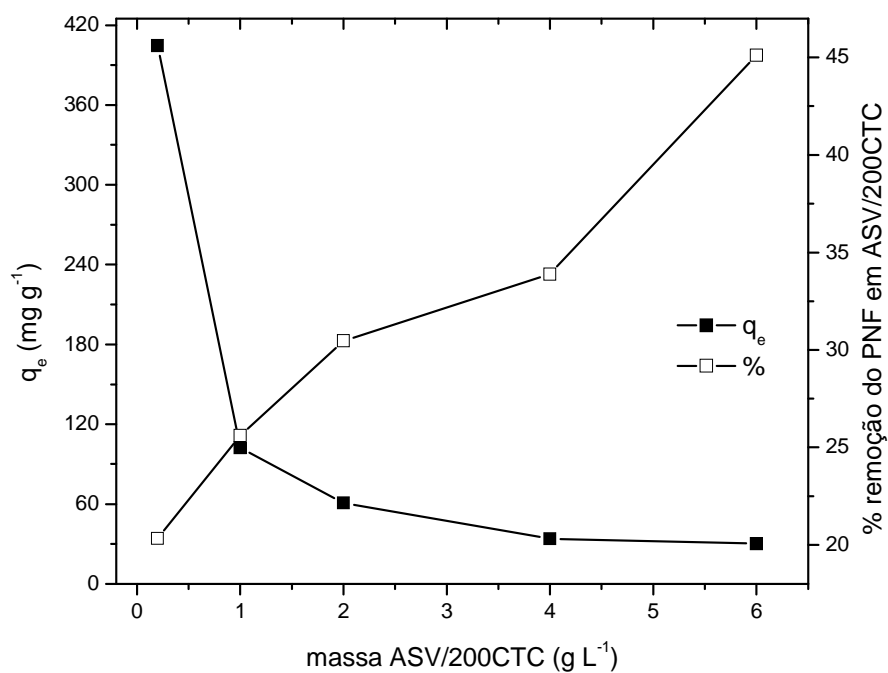
5.3.7. Efeito da dosagem da massa do adsorvente

As Figuras 5.26 (a) e (b) mostram o efeito da dosagem da ASAT/100CTC e da ASV/200CTC, respectivamente, na adsorção do PNF.

Com o aumento da massa das argilas organofílicas, de 0,2 para 6,0 g L⁻¹, a quantidade de adsorção de PNF no equilíbrio diminuiu de 417,56 para 35,56 mg g⁻¹ (Figura 5.26a) e 404,55 para 30,06 mg g⁻¹ (Figura 5.26b), enquanto que a porcentagem de remoção aumentou. Esse aumento se deve ao aumento na disponibilidade de sítios ativos com o aumento da massa do adsorvente. A diminuição da quantidade adsorvida de PNF no equilíbrio em ASAT/100CTC e em ASV/200CTC pode ser atribuído aos agregados de partículas das argilas organofílicas com o aumento da dosagem, ou seja, a área superficial total do adsorvente diminuiu e o caminho de difusão das moléculas de PNF aumentou por isso a diminuição na adsorção do composto fenólico em argilas organofílicas [12].



(a)



(b)

Figura 5.26. Efeito da dosagem da (a) ASAT/100CTC e da (b) ASV/200CTC na adsorção do PNF a 25°C.

5.3.8. Estudo cinético.

O estudo cinético de adsorção foi realizado aplicando as Equações 3.6 e 3.8 que se referem aos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente. Este estudo baseia-se em definir em qual modelo o processo de adsorção do PNF em ASAT/100CTC e em ASV/200CTC ajusta-se melhor. Os resultados obtidos são apresentados em três temperaturas: 15°C, 25°C e 45°C.

Os dados cinéticos da adsorção do PNF em ASAT/100CTC, encontrados a partir da linearização, estão apresentados na Tabela 5.10. Os coeficientes de correlação ficaram na faixa de 0,6796 – 0,9853 para r_1 e 0,9670 – 0,9990 para r_2 . O ajuste dos dados experimentais seguiram o modelo de pseudo segunda-ordem, indicando que a adsorção, nas três temperaturas depende da quantidade adsorvida num tempo qualquer.

A Tabela 5.11 apresenta os dados cinéticos da adsorção do PNF em ASV/200CTC, nas três temperaturas. Os valores dos coeficientes de correlação, r_1 e r_2 , confirmaram o melhor ajuste dos dados experimentais pela equação de pseudo segunda-ordem.

Tabela 5.10. Dados cinéticos de adsorção do PNF em ASAT/100CTC.

<i>T</i> (°C)	<i>C</i> ₀ (mg L ⁻¹)	<i>q</i> _e (mg g ⁻¹)	Modelo Cinético			
			Pseudo 1º Ordem		Pseudo 2º Ordem	
			<i>k</i> ₁ (h ⁻¹)	<i>r</i> ₁	10 ² <i>k</i> ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	<i>r</i> ₂
15	50	12,75	7,52	0,9632	199,85	0,9998
	100	23,30	6,80	0,9995	161,73	0,9999
	200	37,58	8,20	0,9471	51,49	0,9991
	400	69,65	9,54	0,9372	36,74	0,9997
	600	89,83	29,95	0,9492	7,98	0,9952
	800	120,73	1,80	0,9058	5,74	0,9990
	1000	158,00	1,32	0,9990	2,75	0,9998
	1200	167,74	3,05	0,8979	16,93	0,9993
	1400	196,75	3,23	0,9337	3,07	0,9996
	1500	202,58	8,54	0,9436	4,34	0,9994
25	50	6,54	3,11	0,9801	167,63	0,9998
	100	19,85	30,08	0,9869	82,57	0,9996
	200	36,65	4,49	0,9717	21,31	0,9992
	400	46,03	0,94	0,9999	10,00	0,9992
	600	77,66	1,12	0,9810	7,81	0,9992
	800	102,66	101,15	0,9999	48,78	0,9998
	1000	122,41	3,09	0,9012	8,74	0,9991
	1200	142,46	28,08	0,9598	6,05	0,9917
	1400	163,48	39,33	0,9999	1,27	0,9952
	1500	174,65	2,70	0,9966	12,95	0,9992
45	50	17,1	2,30	0,7873	168,62	0,9839
	100	16,72	31,72	0,9350	250,47	0,9999
	200	25,75	42,79	0,9929	500,37	0,9997
	400	43,84	15,12	0,9241	72,57	0,9997
	600	54,18	1,50	0,9999	39,07	0,9999
	800	105,45	211,04	0,8890	42,70	0,9999
	1000	106,37	90,50	0,8947	21,90	0,9990
	1200	111,98	4,23	0,9999	14,65	0,9996
	1400	120,31	101,15	0,9999	24,73	0,9999
	1500	123,04	12,27	0,9591	5,69	0,9994

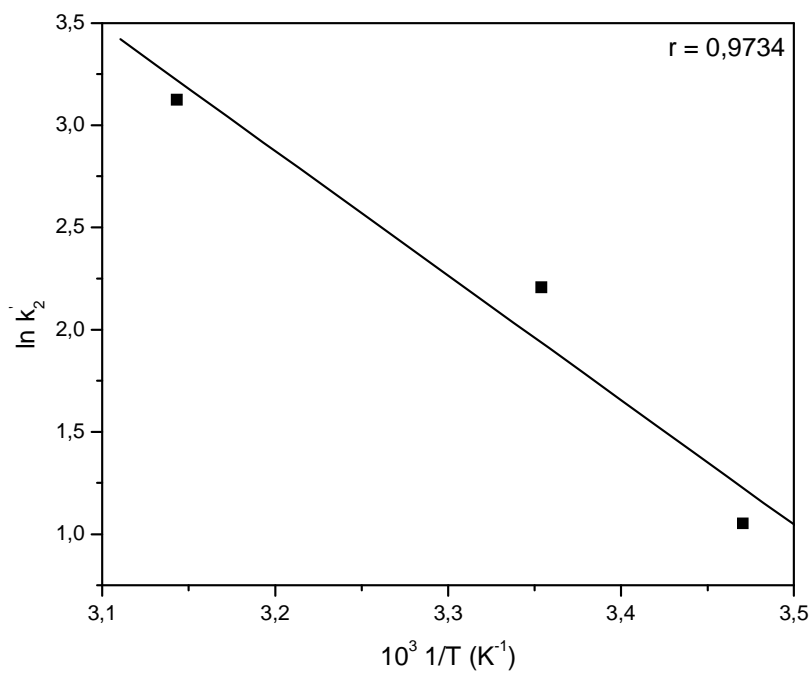
Tabela 5.11. Dados cinéticos de adsorção do PNF em ASV/200CTC.

<i>T</i> (°C)	<i>C</i> ₀ (mg L ⁻¹)	<i>q</i> _e (mg g ⁻¹)	Modelo Cinético			
			Pseudo 1º Ordem		Pseudo 2º Ordem	
			<i>k</i> ₁ (h ⁻¹)	<i>r</i> ₁	10 ² <i>k</i> ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	<i>r</i> ₂
15	50	9,97	1,57	0,9999	83,34	0,9998
	100	18,64	5,65	0,9681	12,12	0,9932
	200	23,1	2,50	0,9972	2,38	0,8929
	400	13,81	3,91	0,9455	10,49	0,9981
	600	56,8	1,76	0,9910	118,36	0,9998
	800	62,27	29,02	0,9045	2,87	0,9900
	1000	75,05	0,02	0,8220	207,24	0,9999
	1200	54,83	1,83	0,9985	0,49	0,9313
	1400	103,52	12,30	0,9741	1,76	0,8932
	1500	111,53				
25	50	13,36	0,46	0,9988	56,26	0,9993
	100	28,91	41,65	0,9999	22,80	0,9991
	200	40,22	6,58	0,8640	7,57	0,9993
	400	71,75	21,67	0,6428	7,79	0,9997
	600	116,87	0,35	0,9594	16,50	0,9999
	800	62,98	4,18	0,8695	3,60	0,9944
	1000	81,67	16,94	0,4545	4,49	0,9955
	1200	97,18	5,40	0,9629	7,45	0,9999
	1400	108,32	3,98	0,9997	25,87	0,9999
	1500	101,45				
45	50	11,91	2,69	0,9820	162,62	0,9999
	100	15,93	2,43	0,9744	109,27	0,9999
	200	26,75	0,22	0,9541	79,19	0,9997
	400	114,68	3,02	0,9080	39,92	0,9999
	600	37,2	3,06	0,9037	2,762	0,9977
	800	67,18	139,09	0,9824	2,39	0,9997
	1000	43,15	80,90	0,9747	63,29	0,9980
	1200	54,73	4,36	0,9890	15,28	0,9983
	1400	87,82	8,29	0,9410	1,03	0,9433
	1500	23,97	1,57	0,9999	83,34	0,9998

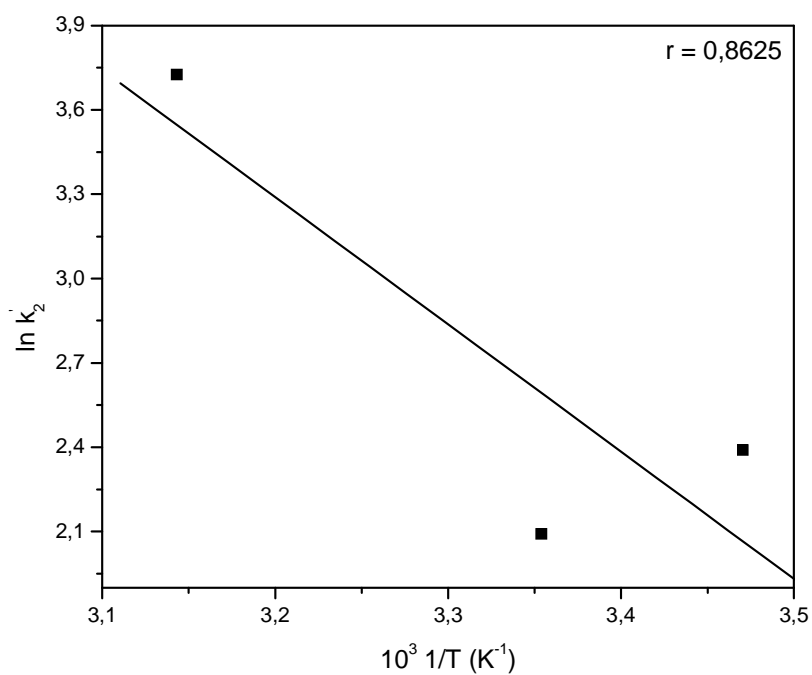
5.3.9. Parâmetro cinético

Usando a Equação de Arrhenius (3.9) e as constantes de velocidade de pseudo segunda-ordem em cada temperatura, foi possível obter a energia de ativação (E_a), que estima o tipo de adsorção. As Figuras 5.27 (a) e (b) mostram os gráficos de Arrhenius para ASAT/100CTC e ASV/200CTC, respectivamente.

O valor obtido de E_a em ASAT/100CTC foi de 50,66 kJ mol⁻¹, o que indica que a adsorção possui uma barreira potencial alta, ou seja, corresponde a quimissorção. O valor encontrado de E_a para ASV/200CTC foi de 37,62 kJ mol⁻¹, foi correspondente a uma fissorção, devido à baixa barreira potencial [15], comportamento esse também encontrado nas suas respectivas argilas naturais (sem modificação).



(a)



(b)

Figura 5.27. Gráfico de Arrhenius para (a) ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC

5.3.10. Isotherma de adsorção

Os gráficos das isotermas de adsorção, em três temperaturas, da ASAT/100CTC e da ASV/200CTC estão representados pelas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente. As Tabelas 5.12 (ASAT/100CTC) e 5.13 (ASV/200CTC) mostram os dados de equilíbrio na adsorção do PNF nas argilas modificadas. Os valores das constantes de equilíbrio K_L e K_F , dos modelos de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação, r_L e r_F , foram obtidos a partir da análise dos gráficos das isotermas linearizadas.

Os dados experimentais ajustaram-se melhor a isoterma de Freundlich, ou seja, valores de r_F mais próximos a 1, indicando que a adsorção do PNF, em ambas as argilas organofílicas, tratam-se de uma superfície heterogênea. O modelo de Freundlich assume a adsorção infinita de um adsorvato na superfície de um adsorvente [2]. Além disso, $1/n$ diminui com o aumento da temperatura, o que implica que a magnitude da força de adsorção tenha esse comportamento. A constante K_F também diminui com o aumento da mesma, o que aponta que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura.

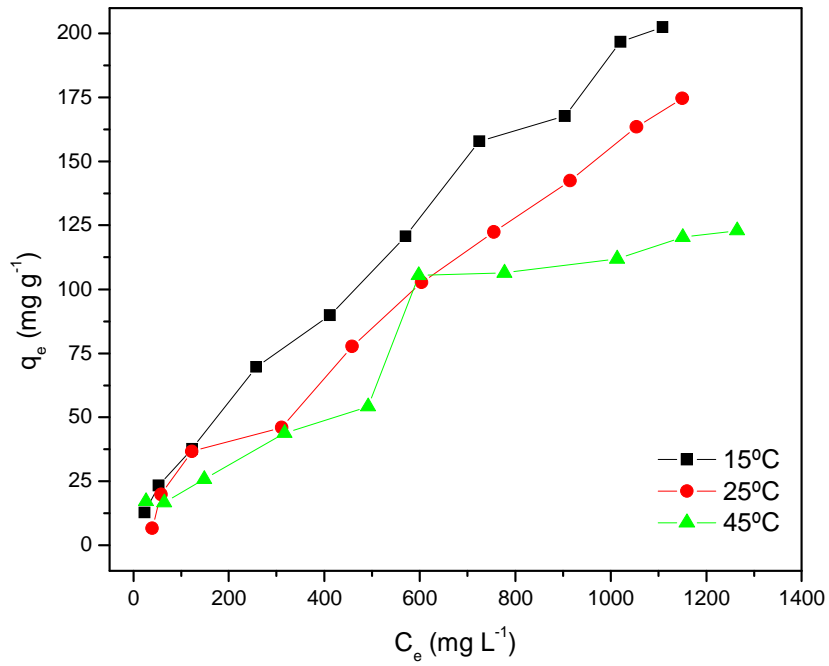


Figura 5.28. Isothermas de adsorção do PNF em ASAT/100CTC em três temperaturas

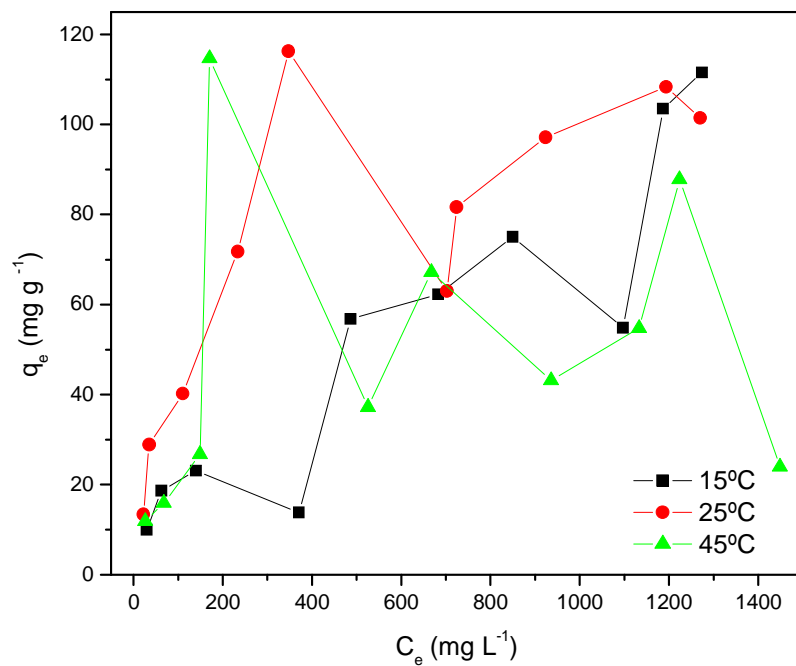


Figura 5.29. Isothermas de adsorção do PNF em ASV/200CTC em três temperaturas

Tabela 5.12. Dados de equilíbrio da adsorção do PNF em ASAT/100CTC em três temperaturas

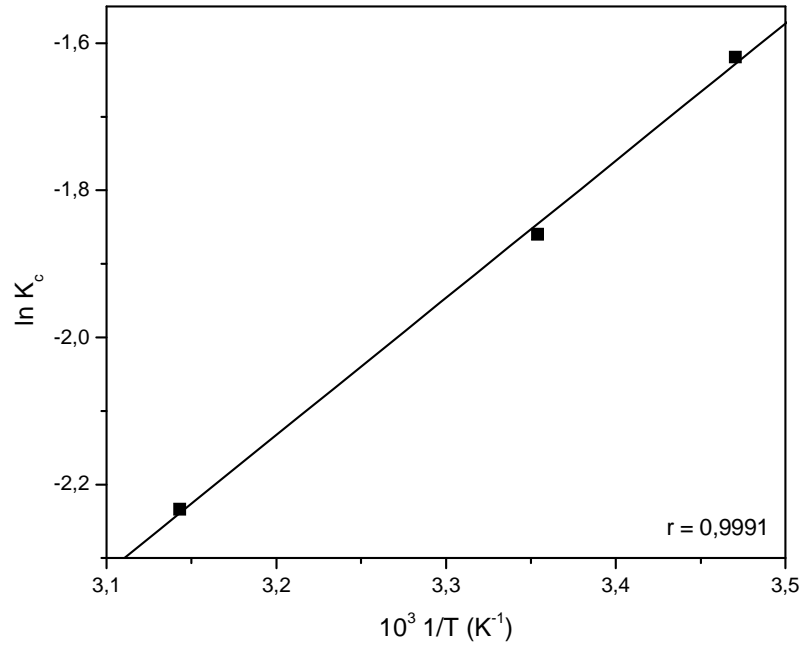
Dados de Equilíbrio	15°C	25°C	45°C
K_L (L mg ⁻¹)	1,05.10 ⁻³	4,5.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻³
Q (mg g ⁻¹)	358,42	483,09	194,17
r_L	0,9667	0,6319	0,8459
K_F (L g ⁻¹)	2,25	1,33	0,63
$1/n$	0,69	0,70	0,69
r_F	0,9966	0,9973	0,9940

Tabela 5.13. Dados de equilíbrio da adsorção do PNF em ASV/200CTC em três temperaturas

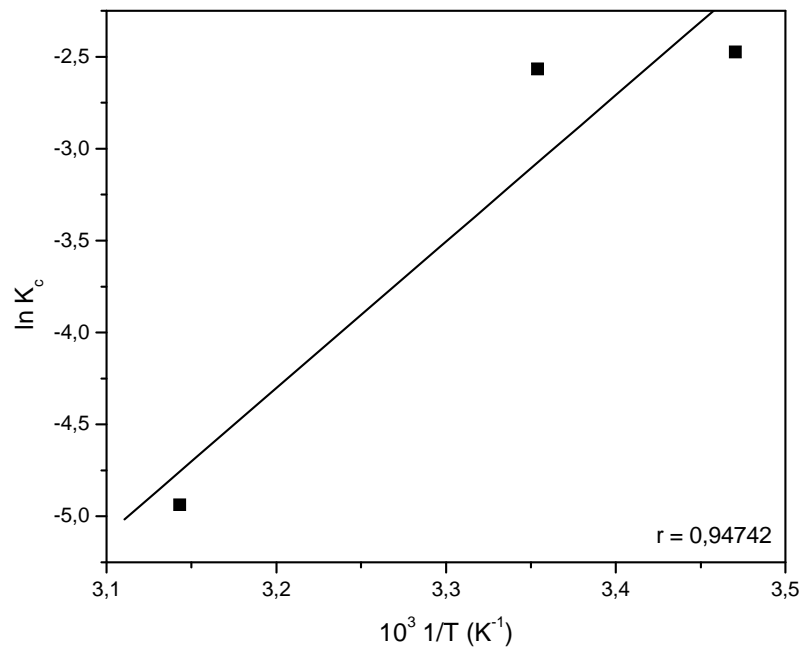
Dados de Equilíbrio	15°C	25°C	45°C
K_L (L mg ⁻¹)	1,59.10 ⁻³	6,02.10 ⁻³	5,29.10 ⁻³
Q (mg g ⁻¹)	147,05	110,49	70,27
r_L	0,9193	0,9523	0,8751
K_F (L g ⁻¹)	1,72	31,09	16,59
$1/n$	0,61	0,44	0,38
r_F	0,9938	0,9764	0,9888

5.3.11. Parâmetros termodinâmicos

A Figura 5.30 mostra o gráfico de $\ln K_c$ versus $(1/T)$, segundo a Equação 4.14 de van't Hoff.



(a)



(b)

Figura 5.30. Gráfico de van't Hoff para (a)ASAT/100CTC e (b) ASV/200CTC

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de adsorção do PNF em ASAT/100CTC e ASV/200CTC estão apresentados nas Tabelas 5.14 e 5.15, respectivamente. Através dos coeficientes angular e linear das Figuras 5.30 (a) e (b), foram encontrados os valores da entalpia padrão de adsorção, ΔH°_{ads} e entropia padrão, ΔS°_{ads} , respectivamente. A partir desses valores, encontrou-se a energia livre padrão de adsorção, ΔG°_{ads} .

Os valores negativos das entalpias padrão indicam que o processo de adsorção é reversível e exotérmico, o que mostra que as ligações entre as moléculas do PNF e o do adsorvente são de natureza física. A entropia padrão de adsorção apresentou valores negativos o que sugere o decréscimo no grau de liberdade de espécies adsorvidas [78]. Os valores positivos da energia livre padrão de Gibbs obtidos indicam que o processo de adsorção é de natureza não-espontânea e que o sistema necessita de uma fonte externa para que ocorra. [79].

Tabela 5.14. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do PNF em ASAT/100CTC

<i>T</i> (°C)	<i>K_c</i> (L g ⁻¹)	Parâmetros Termodinâmicos		
		ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
15	0,19	-15,51	-67,38	3,87
25	0,15			4,61
45	0,10			5,90

Tabela 5.15. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do PNF em ASV/200CTC

<i>T</i> (°C)	<i>K_c</i> (L g ⁻¹)	Parâmetros Termodinâmicos		
		ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
15	0,08	-66,29	-247,89	5,14
25	0,07			7,62
45	0,007			12,57

5.3.12. Caracterização das argilas organofílicas antes e após a adsorção do AM e PNF.

5.3.12.1. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de IV da ASAT organofílica antes e após a adsorção do AM são mostrados na Figura 5.31. Mesmo a adsorção não sendo tão efetiva, quanto se esperavam, os espectros mostraram indícios de AM nas amostras após o processo de adsorção da superfície da argila modificada. A mesma manteve suas características organofílicas.

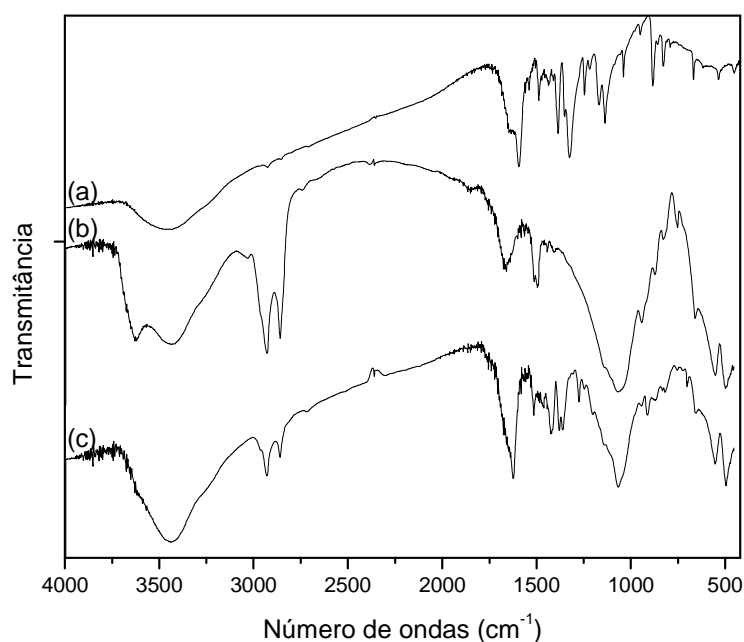


Figura 5.31. Espectros no IV para (a) AM, (b) ASAT/100CTC e (c) ASAT/100CTC-AM.

Bandas características de vibrações da molécula do AM foram encontradas no espectro da Figura 5.31c. Uma banda na região de 1644 cm^{-1} indicou a deformação de NH_2 da molécula de AM [58,60]. Também foi observada banda na região de 1601 cm^{-1} e em 878 cm^{-1} correspondentes a vibrações do $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático do AM [2] e a vibração do estiramento da ligação $\text{C}-\text{N}$ [59], respectivamente. Bandas acentuadas e levemente deslocadas em 2923 a 2848 cm^{-1} corresponderam a vibrações simétricas e assimétricas da ligação $\text{C}-\text{H}$ dos grupos CH_2 e CH_3 do CTAB [29] e banda na região de 1480 cm^{-1} correspondente a ligação $\text{C}-\text{C}$ atribuídas ao CTAB [29,63].

A Figura 5.32 mostra os espectros de IV do PNF, da ASAT modificada com CTAB e do PNF adsorvido em ASAT modificada com CTAB.

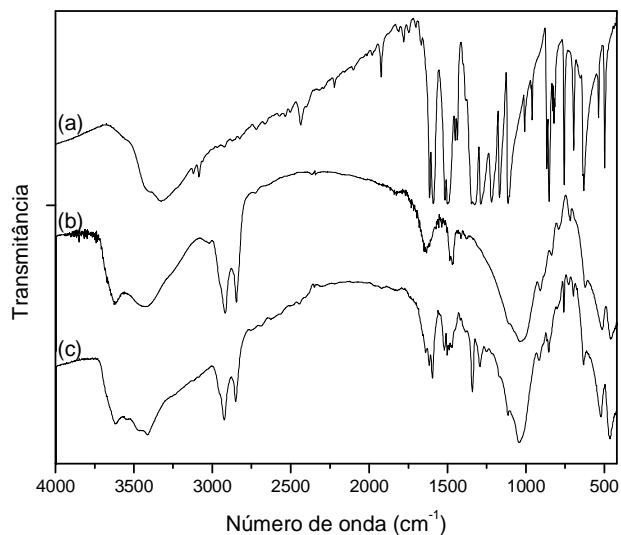


Figura 5.32. Espectros no IV para (a) PNF, (b) ASAT/100CTC e (c) ASAT/100CTC-PNF.

O espectro da Figura 5.32c apresenta picos característicos da intercalação do CTAB e bandas características do PNF, confirmando a adsorção do composto na superfície da ASAT organofílica. É importante notar que a intensidade diminuiu no espectro de IV da ASAT/100CTC-PNF, pois os grupos funcionais, especialmente do CTAB, da superfície ASAT organofílica foram ocupados com PNF.

6. CONCLUSÕES

As argilas sódicas, ASAT e ASV, mostraram-se efetivas na remoção do corante catiônico Azul de Metileno, pois apresentaram uma capacidade de adsorção de 288,18 mg g⁻¹ e 291,54 à 60°C. O aumento da quantidade adsorvida foi proporcional à concentração inicial, até a saturação do ASAT em $C_0 = 700$ mg L⁻¹ e do ASV em $C_0 = 500$ mg L⁻¹. A porcentagem de remoção diminuiu com o aumento da concentração. O efeito do tempo de contato não foi significativo na faixa de concentração inicial estudada, uma vez que a adsorção ocorreu em 0,5 hora para todas as soluções e em ambas as argilas. A adsorção foi confirmada na caracterização do material pelas espectroscopias no infravermelho e Raman.

Os dados experimentais ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção do AM pela ASAT e pela ASV é favorável e espontâneo.

As argilas organofílicas foram preparadas com surfactante catiônico, CTAB, e a modificação foram confirmadas a partir da caracterização do material por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, os quais identificaram picos relativos às vibrações simétricas e assimétricas das ligações que compõe o surfactante. Também foi confirmada pela análise termogravimétrica e MEV/EDS a mudança na estrutura. Com a difração de raios-X foi possível determinar o espaçamento basal antes e depois da intercalação do CTAB, a diferença foi de aproximadamente 7 Å, o que indica a formação de uma bicamada entre as lamelas das argilas.

A intercalação do sal orgânico na ASAT e ASV não favoreceu no aumento da quantidade adsorvida de AM em solução aquosa, que sugeriu a aplicação da mesma em compostos contaminantes que não tenham afinidade alguma com argilas bentonitas sódicas puras. Com isso, o p-nitrofenol (PNF) foi o composto orgânico escolhido para o estudo de adsorção em argilas organofílicas, devido a sua ampla aplicação em diversas indústrias.

As argilas organofílicas, ASAT/100CTC e ASV/200CTC, mostraram-se efetivas na remoção do composto fenólico PNF e apresentaram uma capacidade de adsorção de 273,75 mg g⁻¹ e 239,91 na concentração de 400 mg L⁻¹ à 25°C. O aumento da quantidade adsorvida foi proporcional à concentração inicial, e a porcentagem de remoção ficou constante a partir de 400 mg L⁻¹ para ASAT/100CTC e 800 mg L⁻¹ para ASV/200CTC.

O efeito do tempo de contato não teve mudança ao comparado com das argilas *in natura* na adsorção do AM, portanto foi significativo, uma vez que a adsorção ocorreu em 0,25 hora. No efeito do pH o PNF apresentou bandas distintas uma em meio básico e a outra em meio ácido, devido a sua capacidade de ionização, a presença de íons H^+ e OH^- interfere na remoção do composto fenólico. A presença de eletrólitos em solução interfere na adsorção do PNF nas argilas organofílicas. Com o aumento da massa ocorre um aumento de sítios ativos disponíveis. A adsorção foi confirmada na caracterização do material pelas espectroscopias no infravermelho e Raman.

Os dados experimentais ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de Freundlich indicando que se trata de uma superfície heterogênea. A constante K_F diminui com o aumento da temperatura, conseqüentemente, diminuiu a capacidade adsorptiva. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção do PNF pela ASAT/100CTC e pela ASV/200CTC é reversível, exotérmico e não-espontâneo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SANIN, L.B.B., A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. **Química Têxtil**, p.13-34, 1997.
- 2- ALMEIDA, C.A.P., Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 158p. **Tese (Doutorado em Química)** – Departamento de química – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, SC.
- 3- ROBINSON, T; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural wast residues, corncob and barley husk. **Environment International**, v. 28, p. 29-33, 2002
- 4- GRANATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 5- O'NEILL, C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L.; LOURENÇO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents – sources, measerement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 1009-1018, 1999.
- 6- ROBINSON, T., CHANDRAN, B, NAIDU, G.S. NIGAM, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 43-49, 2002.
- 7- CORANTES: A Química das Cores. Revista eletrônica do departamento de química, UFSC. Disponível em: <www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corante_s.html>. Acesso em 05 nov. 2007.
- 8- PENHA, F.G. Cinética de adsorção do etil xantato de potássio sobre pirita. 1997. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 9- ALPHACARBO INDUSTRIAL LTDA. Disponível em: <<http://www.alphacarbo.com.br/#>>. Acesso em 05 nov. 2007.
- 10- PERUCH, M.G.B. Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. 2001. 91p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, SC.

- 11- LÓPEZ, R.; GUTARRA, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. **Química Têxtil**, v. 59, p. 66-69, 2000.
- 12- SENTURK, H.B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p.353-362, 2009.
- 13- TORRADO, C.T.; FRANCO, M.A.; GONZÁLEZ, C.F; DOMÍNGUEZ, A.M.; SERRADO, V.G. Development of adsorbents from used tire rubber. Theirs use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. **Fuel Processing Technology**, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.03.007, 2010.
- 14- CHANG, Y.; LV, X.; ZHA, F.; WANG, Y.; LEI, Z. Sorption of p-nitrophenol bu anion-cation modified polygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.826-831, 2009.
- 15- ERDEM, M.; YÜKSEL, E.; TAY, T.; ÇIMEN, Y.; TÜRK, H. Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards *p*-nitrophenol from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, Turquia, v.333, p.40-48, jan. 2009.
- 16- ALKARAM, U.F.; MUKHLIS, A.A.; AL-DUJAILI, A.H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p.324-332, 2009.
- 17- HUANG, J.; YAN, C.; HUANG, K. Removal of p-nitrophenol by a water-compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carbonyl groups and XAD-4 in aqueous solution: A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.332, p.60-64, 2009.
- 18- TUMBAS, I.I.; HOBBY, R. Removal of organic xenobiotics by combined out/in ultrafiltration and powdered activated carbon adsorption. **Desalination**, v.255, p.124-128, 2010.
- 19- CASTELLAN, G.W. Fundamentos de Físico-química 3ª Edição. In: Adsorção sobre sólidos: Fenômenos de superfície. **Livros Técnicos e Científicos Editora**, 1978. p. 452-463.
- 20- VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcinations of clay materials and calcium hydroxide. **Journal of Hazardous Materials**, Australia, v. 171, p.941-947, jun. 2009.

- 21- FERRAGE, E.; TOURNASSAT, C.; RINEERT, E.; LANSON, B. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modeling and XRD profile modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta, França**, v. 69, nº 11, p.2797-2812, jan. 2005.
- 22- BRUM, M.C.; CAPITANEO, J.L.; OLIVEIRA, J.F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. **Minerals Engineering, Brasil**, v. 23. p.270-272, nov. 2009.
- 23- KHENIFI, A.; ZOHRA, B.; KAHINA, B.; HOUARI, H.; ZOUBIR, D. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, Algeria, v.146, p.345-354, jun. 2008.
- 24- SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite. **Springer Science + Business Media**, Turkey, v.12, p. 89-100, Sep.2006
- 25- KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, Tukey, v. 99, p. 6214-6222, Dec. 2007.
- 26- SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5º ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 277-299p.
- 27- SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2º Edição. Editora Edgard Blüncher LTDA. São Paulo, 1989. 84, 143 e 144p.
- 28- MURRAY, H.H.; **Applied Clay Mineralogy**: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clay. Elsevir, 2007
- 29- PAIVA, L.B.de; MORALES, A.R.; DIAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologia e preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, Campinas, SP, v.54, p.213-226, 2008.
- 30- MARUNGREUNG, K. Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Journal of Environmental Management**, v.78, p. 268–274, 2006
- 31- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Poland, v. 93, p. 135-224, 2001
- 32- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. **Journal of the American Chemical Society**, v.38, p. 2221-2295, 1916.
- 33- FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys.Chem.*, v.57, p. 385-470, 1906.

- 34- HO, Y.S. Citation review of Langergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Sientometrics**, China, v.59, p. 171-177, 2004.
- 35- HO, Y.S.; McKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, China, v.34, p.735-742, 2000.
- 36- HAN, R.; WANG, Y.; HAN, P.; SHI, J.; YANG, J.; LU, Y. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. **Journal of Hazardous Materials**, China, v 137, p. 550-557, Feb. 2006.
- 37- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**. Turkey, v. 124, p. 89-101, Aug. 2006.
- 38- BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.. Adsorption of acid dye onto organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, India, v. B128, p. 138-144, Jul. 2005.
- 39- RAO, B.V.V.; RAO, S. R. M. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash. **Chemical Engineering Journal**, India, v. 116, p. 77-84, Sep. 2005
- 40- ARSHAD, M.; ZAFAR, M. N. YOUNIS, S.; NADEEM, R.. The use oh Neem biomass for the biosoption of zinc from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Pakistan, v.157, p.534-540, Jan.2008.
- 41- WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactante-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p.273-180, 2008.
- 42- ESUMI, M.; GOINO, M.; KOIDE, Y. Adsorption and adsolubilization by monomeric, dimeric or trimeric quaternary ammonium surfactant at silica/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, Japan, v.183, n.577, p.539-545, jul. 1996.
- 43- SISNANDY, F.P.; YESI, JU, Y.; SOETAREDJO, F.E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S. Clays and Modified forms for removal of dyes from aqueous solution.
- 44- SBINS, R. W., **Handbook of acid-bese indicators**, CRC Press, p. 279, 2008.
- 45- BIZETO, L. Espectroscopia no Infravermelho. Disponível em <http://www.faccamp.br/apoio/luciana_bizeto/aula2-artigo_1.pdf>, 10p., acessado em 02 de dezembro de 2010.
- 46- SANTANA, R.A.; NEUMANN, R. Introdução ao estudo de espectrometria Raman em minerais. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XVI_jic_2008/Romulo%20de%20Almeida

%20Santana.pdf> . XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM, p.195-201, acessado em 02 de dezembro de 2010.

47- WENDHAUSEN, P.A.P.; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O. Análises Térmicas. Disponível em < <http://www.scribd.com/doc/39600262/Apostila-termogravimetrica>>. **UFSC- Departamento de Engenharia Mecânica-Curso de Graduação em Engenharia de Materiais- Caracterização de Materiais III**, 47p., acessado em 02 de dezembro de 2010.

48- KAHN, H. Difração de Raios X. Disponível em < http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>, 18p., acessado em 02 de dezembro de 2010.

49- DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos braileiros. **Pesquisas em Geociências**, v.30(2), p.3-15, 2003.

50- ALMEIDA, C.A.P.; DOS SANTOS, A.; JAERGER, S. DEBACHER, N.A.; HANKINS, N.P. Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions. **Desalination**, v.264, p.181-187, 2010.

51- DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, Turkey, v.50, p.517-528, 2003.

52- HAJJAJI, M.; ALAMI, A. Influence of operating conditions on methylene blue uptake by a smectite rich clay fraction. **Applied Clay Science**, Marrocco, v.44, p.127-129, 2009.

53- SHAWABKEH, R.A.; TUTUNJI, M.F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. **Applied Clay Science**, Jordan, v.24, p.111-120, jun. 2003.

54- GUPTA, V.K.; MOHAN, D.; SAINI, V.K. Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. **Journal of Colloid and Interface Science**, India, v.208, p.79-86, dec.2005

55- BULUT, E.; ÖZACAR, M.; SENGIL, A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, Turkey, v.115, p.243-246, feb. 2008.

56- HONG, S.; WEN, C.; HE, J.; GAN, F.; HO, Y. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, China, v.167, p.630-633, jan. 2009.

- 57- PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.;SRIVASTAVA. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, India, v.152, p.276-286, jul. 2007.
- 58- KÜNCEK, Í.; SENER, S. Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, Turquia, v.17, p.250-257, mai. 2009.
- 59- 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**, Malásia, v.158, p.65-72, jan. 2008.
- 60- CHEN, Q.; KERK, W.T.; SOUTAR, A.M.; ZENG, X.T. Application of dye intercalated bentonite for developing latent fingerprints. **Applied Clay Science**, Cingapura, v.44, p.156-160, jan. 2009.
- 61- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. Química Orgânica. Correlações de espectro e estrutura. **Editora LTC**, 1976.
- 62- FROST, R.L.; ZHOU, Q.; HE, H.; XI, Y. An infrared study of adsorption of *para*-nitrophenol on mono-, di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. **Spectrochimica Acta Part A**, Australia, v.69, p.239-244, feb. 2007.
- 63- XUE, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. **Spectrochimica Acta Part A**, China, v.67, p.1030-1036, set. 2006.
- 64- ZHU, R.; ZHU, L.; ZHU, J.; XU, L. Structure of cetyltrimethylammonium intercalated hydrobiotite. **Applied Clay Science**, China, v.42, p.224-231, dec. 2007.
- 65- SALLERES, S.; ARBELOA, F.L.; MARTÍNEZ, V.; ARBELOA, T.; ARBELOA, I.L. Adsorption of fluorescent R6G dye into organophilic C12TMA laponite films. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 321, p.212-219, 2008.
- 66- ENGLAND, W. et al. Ficha DRX#37-0951. **J. Solid State Chem.**, v.49, p.289, 1983.
- 67- WARDLE and BRINDLEY. Ficha DRX#25-0021. **Am. Mineral.**, v.57, p.732, 1972.
- 68- ANDERSSON and JAHNBERG. Ficha DRX#18-1404. **Ark. Kemi.**, v.26, p.413, 1964.
- 69- ZOHRA, B.; AICHA, K.; FATIMA, S.; NOURREDINE, B.; ZOUBIR, D. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. **Chemical Engineerion Journal**, v.136, p.295-305, 2008.
- 70- CHANG, Y.; LV, X.; ZHA, F.; WANG, Y.; LEI, Z. Sorption of *p*-nitrophenol by anion-cation modeified palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, China, v.168, p.826-831, mar. 2009.

- 71- LI, J.; MENG, X.; HU, C.; DU, J. Adsorption of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol onto functional chitosan. **Bioresource Technology**, China, v.100, p.1168-1173, out. 2008.
- 72- YANG, H.; ZHENG, X.; HUANG, W.; WU, K. Modification of montmorillonite with cationic surfactant and application in electrochemical determination of 4-chlorophenol. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, China, v.65, p.281-284, mai. 2008.
- 73- ZHOU, Q.; FROST, R.L.; HE, H.; XI, Y. Changes in the surfaces of adsorbed *p*-nitrophenol on methyltrioctadecylammonium bromide organoclay – Na XRD, TG, and infrared spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interfaces Science**, China, v.314, p.405-414, jun. 2007.
- 74- ZHOU, Q.; HE, P.H.; ZHU, J.X.; SHEN, W.; FROST, R.L.; YUAN, P. Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDYMA⁺-pillared montmorillonite – Implications for water purification. **Journal of Hazardous Materials**, China, v.154, p.1025-1032, nov. 2007.
- 75- ZHOU, Q.; HE, H.; FROST, R.L.; XI, Y. Changes in the surfaces on DDOAB organoclay adsorbed with paranitrophenol – Al XRD, TEM and TG study. **Materials Research Bulletin**, China, v.43, p.3318-3326, FEB.2008.
- 76- ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R.L. Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed *p*-nitrophenol on HDTMA organoclay – implications for the removal of organic pollutants from water. **Spectrochimica Acta Part A**, China, v.69, p.835-841, mai. 2007.
- 77- PETROVA, B.; BUDINOVA, T.; TSYNTSARSKI, B.; KOCHKODAN, V. Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon apricot stones. **Chemical Engineering Journal**, v.165, p.258-264, 2010.
- 78- SHEN, X.; SHAN, X.; DONG, D.; HUA, X.; OWENS, G. Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.330, p.1-8, 2009.
- 79- ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A.S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v.B125, p.252-259, 2009.

