

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**MODIFICAÇÃO DA ARGILA MONTMORILONITA E  
DO CARVÃO DE COCO DE BABAÇU ATIVADO COM  
ÓXIDO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO AZUL DE  
METILENO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**LEILA COTTET**

**GUARAPUAVA-PR**

**2009**

**LEILA COTTET**

**MODIFICAÇÃO DA ARGILA MONTMORILONITA E DO CARVÃO DE COCO DE  
BABAÇU ATIVADO COM ÓXIDO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO**

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**

**2009**

**LEILA COTTET**

**MODIFICAÇÃO DA ARGILA MONTMORILONITA E DO CARVÃO DE COCO DE  
BABAÇU ATIVADO COM ÓXIDO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO**

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 17 de fevereiro de 2010**

Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes - UCS

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi – UNICENTRO

Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida - UNICENTRO

**GUARAPUAVA-PR**

**2009**

A minha família, em especial os meus pais, Reni e Idalino, meus irmãos Anderson e George e meus avós Alzira e Olívio. A minha grande amiga Kátia.

## **AGRADECIMENTOS**

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

Ao Professor Carlos Alberto Policiano Almeida pela orientação, paciência, incentivo, conhecimento, pela amizade e realização deste projeto.

A todos os professores do Departamento de Química que contribuíram para a construção do meu conhecimento.

A todos os meus colegas do curso que estiveram comigo em todas as horas. Aos meus colegas de laboratório e amigos Elisiane, Naiane, Andressa, Silvia e Matheus. A meus colegas de mestrado e faculdade Viviene, Diorgenes, Eduardo, Juan, Franslei, Lislaine.

Em especial a Kátia Cilene Fiandrini Rodrigues, pela grande amizade, apoio e companheirismo.

A todos os amigos dos Laboratórios CIMPE. Em especial aos colegas do LINE, pelo desenvolvimento e apoio deste trabalho. Ao professor Mauro por ceder espaço e estar sempre disposto a ajudar. Aos professores Edgard, Sueli e Karen a quem sempre pude recorrer.

A todos os grandes amigos do CEDETEG que encontrei no decorrer do curso, que sempre estarão no meu coração.

## SUMÁRIO

<b>Símbolos e abreviaturas</b> .....	i
<b>Lista de figuras</b> .....	iii
<b>Lista de equações</b> .....	vi
<b>Lista de tabelas</b> .....	vii
<b>Resumo</b> .....	viii
<b>Abstract</b> .....	ix
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	2
2.1 Objetivo geral .....	2
2.2 Objetivos específicos .....	2
<b>3. Fundamentação teórica</b> .....	3
3.1. Adsorção .....	3
3.2. Adsorventes .....	4
3.2.1. Argila montmorilonita .....	4
3.2.2. Carvão de coco de babaçu ativado .....	4
3.3. Modificação química .....	5
3.4. Método de precipitação.....	6
3.5. Caracterização dos adsorventes.....	6
3.5.1. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios - X .....	7
3.5.2. Espectroscopia de infravermelho.....	7
3.5.3. Potencial zeta.....	7
3.5.4. Determinação da área superficial.....	8
3.6. Espectrofotometria UV-Vis.....	8
3.7. Tratamento inicial dos dados .....	8
3.8. Equilíbrio físico-químico.....	9
3.9. Isoterma de Langmuir.....	9
3.10. Isoterma de Freundlich.....	10
3.11. Parâmetros termodinâmicos.....	10
3.12. Cinética de adsorção.....	11

3.12.1. Modelo de pseudo-primeira-ordem.....	11
3.12.2. Modelo de pseudo-segunda-ordem.....	11
3.13. Fatores que afetam a adsorção .....	12
3.13.1. A influência do pH .....	12
3.13.2. Força iônica.....	12
3.13.3. Temperatura.....	13
<b>4. Materiais e métodos</b> .....	<b>14</b>
4.1. Materiais .....	14
4.1.1. Reagentes.....	14
4.1.2. Soluções de azul de metileno .....	15
4.1.3. Adsorventes .....	16
4.1.4. Equipamentos .....	16
4.2. Métodos .....	17
4.2.1. Preparação de adsorventes modificados quimicamente .....	17
4.2.2. Técnicas de caracterização .....	18
4.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X .....	19
4.2.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	19
4.2.2.3. Medida de potencial zeta .....	19
4.2.2.4. Determinação da área superficial .....	19
4.2.3. Procedimentos no processo de adsorção .....	20
4.2.4. Tratamento dos dados .....	21
<b>5. Resultados e discussão</b> .....	<b>22</b>
5.1. Condições otimizadas para o preparo dos adsorventes modificados.....	22
5.2. Caracterização dos adsorventes .....	23
5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X .....	23
5.2.2. Determinação da área superficial .....	26
5.2.3. Potencial zeta .....	27
5.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	30
5.3. Adsorção do azul de metileno com argila modificada .....	33
5.3.1. Efeito do pH – argila modificada .....	33
5.3.2. Efeito da força iônica – argila modificada .....	34
5.3.3. Cinética de adsorção a 35°C - argila modificada .....	34

5.3.4. Cinética de adsorção a 45°C - argila modificada .....	36
5.3.5. Cinética de adsorção a 60°C - argila modificada .....	38
5.3.6. Efeito da temperatura na adsorção – argila modificada .....	40
5.3.7. Efeito da concentração inicial na adsorção – argila modificada .....	43
5.3.8. Isotermas de adsorção – argila modificada .....	44
5.3.9. Parâmetros termodinâmicos - Calor de adsorção – argila modificada .....	46
5.4. Adsorção de azul de metileno em carvão ativado modificado .....	48
5.4.1. Efeito do pH – carvão ativado modificado .....	48
5.4.2. Efeito da força iônica – carvão ativado modificado .....	48
5.4.3. Cinética de adsorção a 35°C - carvão ativado modificado .....	49
5.4.4. Cinética de adsorção a 45°C - carvão ativado modificado .....	51
5.4.5. Cinética de adsorção a 60°C - carvão ativado modificado .....	53
5.4.6. Efeito da temperatura na adsorção – carvão ativado modificado .....	55
5.4.7. Efeito da concentração inicial na adsorção – carvão ativado modificado .....	58
5.4.8. Isotermas de adsorção – carvão ativado modificado .....	59
5.4.9. Parâmetros termodinâmicos - Calor de adsorção – carvão ativado modificado ....	61
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>63</b>
<b>7. Referências bibliográficas .....</b>	<b>65</b>



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Energia dispersiva de raios-X
$\text{pH}_{\text{zpc}}$	Potencial zero carga
$q$	Quantidade adsorvida
$C_o$	Concentração inicial
$t$	Tempo
T	Temperatura em Kelvin
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio
$C_e$	Concentração da solução no equilíbrio
$r$	Fator de correlação
$K_L$	Constante de Langmuir
Q	Quantidade máxima adsorvida em uma camada
$K_F$	Constante de Freundlich
$n$	Constante empírica de Freundlich
R	Constante dos gases ideais
$k_{\text{ads}}$	Constante de velocidade de adsorção
$k_2$	Constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem
$E_a$	Energia de ativação
$\Delta H^*$	Entalpia de ativação
$\Delta S^*$	Entropia de ativação
$\Delta G^*$	Energia livre de ativação
$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$	Calor ou entalpia de adsorção
$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$	Entropia de adsorção
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$	Energia de livre de adsorção
A	Absorbância
$\varepsilon$	Absorvitividade molar
$b$	Caminho óptico
$c$	Concentração da solução
$q_t$	Quantidade adsorvida em um tempo t

$C_t$	Concentração da solução em um tempo t
$V$	Volume da solução
$m$	Massa de adsorvente utilizada

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro eletrônico do azul de metileno em diferentes valores de concentração concentrações iniciais .....	14
<b>Figura 2.</b> Estrutura química do azul de metileno .....	14
<b>Figura 3.</b> Curva de calibração para o azul de metileno .....	15
<b>Figura 4.</b> Agitador mecânico de 5 eixos .....	16
<b>Figura 5.</b> Processo de modificação química .....	18
<b>Figura 6.</b> Processo de adsorção .....	21
<b>Figura 7.</b> Mudança de coloração durante os 15 minutos do processo de precipitação ....	22
<b>Figura 8.</b> Argila modificada sob influência de um ímã .....	23
<b>Figura 9.</b> Imagens do microscópio eletrônico de varredura para a magnetita e argila ...	24
<b>Figura 10.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado .....	25
<b>Figura 11.</b> Medida do potencial zeta para a magnetita.....	27
<b>Figura 12.</b> Medidas do potencial zeta para a argila .....	28
<b>Figura 13.</b> Medidas do potencial zeta para o carvão ativado .....	29
<b>Figura 14.</b> Espectro de infravermelho da magnetita .....	30
<b>Figura 15.</b> Espectros de infravermelho da argila pura e argila modificada .....	31
<b>Figura 16.</b> Espectros de infravermelho do carvão ativado puro e carvão ativado modificado .....	32
<b>Figura 17.</b> Efeito do pH na adsorção do azul de metileno com argila modificada .....	33
<b>Figura 18.</b> Efeito da força iônica na adsorção do azul de metileno com argila modificada .....	34
<b>Figura 19.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno <i>versus</i> tempo para a argila modificada 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	35
<b>Figura 20.</b> Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em argila modificada, 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	35
<b>Figura 21.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno <i>versus</i> o tempo para a argila modificada, 45°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	36
<b>Figura 22.</b> Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em argila modificada, 45°C e cinco valores de concentrações iniciais .....	37
<b>Figura 23.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno <i>versus</i> o tempo para a argila	

modificada, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	38
<b>Figura 24.</b> Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em argila modificada, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	39
<b>Figura 25.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno com argila modificada <i>versus</i> o tempo em três diferentes temperaturas .....	40
<b>Figura 26.</b> Modelo de pseudo-segunda-ordem para três valores de temperaturas – argila modificada .....	41
<b>Figura 27.</b> Gráfico de Arrhenius para a argila modificada .....	42
<b>Figura 28.</b> Gráfico de Eyring para a argila modificada .....	42
<b>Figura 29.</b> Quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção <i>versus</i> concentração inicial, 35°C, para a argila modificada .....	44
<b>Figura 30.</b> Isotherma de Langmuir para a adsorção do azul de metileno em argila modificada .....	45
<b>Figura 31.</b> Gráfico da equação de Van't Hoff para a argila modificada .....	46
<b>Figura 32.</b> Efeito do pH na adsorção do azul de metileno com carvão ativado modificado .....	48
<b>Figura 33.</b> Efeito da força iônica na adsorção do azul de metileno com carvão ativado modificado .....	49
<b>Figura 34.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno <i>versus</i> tempo para o carvão ativado modificado, 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	50
<b>Figura 35.</b> Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado, a 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	50
<b>Figura 36.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno <i>versus</i> o tempo para o carvão ativado modificado, 45°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	52
<b>Figura 37.</b> Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado, 45°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	52
<b>Figura 38.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno <i>versus</i> o tempo para o carvão ativado modificado, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	54
<b>Figura 39.</b> Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais .....	54
<b>Figura 40.</b> Quantidade adsorvida de azul de metileno com carvão ativado modificado <i>versus</i> tempo em três diferentes temperaturas .....	56

<b>Figura 41.</b> Modelo de pseudo-segunda-ordem para três valores de temperaturas – carvão ativado modificado .....	56
<b>Figura 42.</b> Gráfico de Arrhenius para a adsorção em carvão ativado modificado .....	57
<b>Figura 43.</b> Gráfico de Eyring para o carvão ativado modificado .....	57
<b>Figura 44.</b> Quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção <i>versus</i> concentração inicial, 35°C, para o carvão ativado modificado.....	59
<b>Figura 45.</b> Isoterma de Langmuir para adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado .....	60
<b>Figura 46.</b> Gráfico da equação de Van't Hoff para o carvão ativado modificado .....	61

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1:</b>	Formação da magnetita .....	5
<b>Equação 2:</b>	Lei de Beer-Lambert .....	8
<b>Equação 3:</b>	Quantidade adsorvida .....	8
<b>Equação 4:</b>	Isoterma de Langmuir .....	9
<b>Equação 5:</b>	Isoterma de Langmuir linearizada .....	9
<b>Equação 6:</b>	Isoterma de Freundlich .....	10
<b>Equação 7:</b>	Isoterma de Freundlich linearizada .....	10
<b>Equação 8:</b>	Equação de Van't Hoff .....	10
<b>Equação 9:</b>	Energia livre padrão de Gibbs .....	11
<b>Equação 10:</b>	Pseudo-primeira-ordem .....	11
<b>Equação 11:</b>	Pseudo-primeira-ordem linearizada .....	11
<b>Equação 12:</b>	Pseudo-segunda-ordem .....	12
<b>Equação 13:</b>	Pseudo-segunda-ordem linearizada .....	12
<b>Equação 14:</b>	Equação de Arrhenius .....	13
<b>Equação 15:</b>	Equação de Eyring .....	13

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição química das superfícies da magnetita, argila pura e modificada ....	25
<b>Tabela 2.</b> Composição química das superfícies do carvão ativado puro e modificado .....	26
<b>Tabela 3.</b> Resultados da área superficial para os adsorventes puros e modificados .....	26
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em argila modificada a 35°C .....	36
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em argila modificada 45°C .....	37
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em argila modificada a 60°C .....	39
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros cinéticos em três diferentes temperaturas para a argila modificada .	41
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros termodinâmicos de ativação para a argila modificada e valores encontrados na literatura.....	43
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as três temperaturas – argila modificada.....	46
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros termodinâmicos de adsorção para a argila modificada .....	47
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros cinéticos na adsorção do azul de metileno em carvão modificado a 35°C.....	51
<b>Tabela 12.</b> Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em carvão modificado a 45°C.....	53
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em carvão modificado a 60°C.....	55
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros cinéticos em três diferentes temperaturas para o carvão ativado modificado.....	57
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros termodinâmicos de ativação para o carvão ativado modificado e valores encontrados na literatura.....	58
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as três temperaturas – carvão ativado modificado.....	61
<b>Tabela 17.</b> Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	62

## RESUMO

Leila Cottet. Modificação da argila montmorilonita e do carvão de coco de babaçu ativado com óxido de ferro: caracterização e aplicação na adsorção do azul de metileno

A argila montmorilonita e o carvão de coco de babaçu ativado foram modificados, caracterizados e aplicados no estudo de adsorção do corante azul de metileno. Na modificação o método da precipitação *ex-situ* foi utilizado. Os dois adsorventes modificados apresentaram características magnéticas e podem ser utilizados na separação magnética. As análises de microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho de ambos adsorventes sugerem que a principal fase magnética formada foi a magnetita. A área superficial da argila modificada foi de  $118,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e do carvão ativado modificado foi de  $160,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A carga superficial dos dois materiais foi positiva em pH 5,5. Na cinética, os resultados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem. No estudo do equilíbrio, os resultados mostraram melhor ajuste ao modelo de Langmuir. Um aumento na temperatura do sistema provocou aumento na quantidade adsorvida. Os parâmetros termodinâmicos calculados indicaram sistemas não espontâneos ( $\Delta G^\circ$ ), endotérmicos ( $\Delta H^\circ$ ). Os valores de energia de ativação foram de  $19,21 \text{ kJ mol}^{-1}$  e de  $-14,65 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a argila modificada e o carvão ativado modificado, respectivamente, indicando um processo de natureza física. Com o aumento da concentração inicial do corante houve um aumento na quantidade adsorvida e uma diminuição na porcentagem de remoção.

**Palavras-Chave:** Adsorção, argila modificada, carvão ativado modificado.



## ABSTRACT

Modification of montmorillonite clay and babassu coconut activated carbon with iron oxide: characterization and application in the adsorption of methylene blue dye

The montmorillonite clay and babassu coconut activated carbon have been modified, characterized and applied in the study of methylene blue dye adsorption. In the modification the precipitation method (*ex-situ*) was used. The two modified adsorbents showed magnetic characteristics and can be used in the magnetic separation. The analyses by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in both adsorbents suggested that the main magnetic phase formed was magnetite. The surface area of modified clay was  $118.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$  and the modified activated carbon was  $160.4\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . The surface charge of the two materials was positive at pH 5.5. In kinetics, the results showed better adjustment to the model of pseudo-second order model. In the equilibrium study, the results showed better adjustment to Langmuir model. A rise in the system temperature resulted in an increase in the amount adsorbed. Calculated thermodynamic parameters indicated non-spontaneous systems ( $\Delta G^\circ$ ), endothermic ( $\Delta H^\circ$ ). Activation energy values were  $19.21\text{kJ mol}^{-1}$  and  $-14.65\text{kJ mol}^{-1}$  for the modified clay and the modified activated carbon, respectively, indicating a process of physical nature. With the increase in the initial dye concentration there was an increase of the amount adsorbed and a decrease in the removal percentage.

Key-words: Adsorption, modified clay, modified activated carbon.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o aumento mundial na produção de rejeitos tóxicos, há um visível interesse em encontrar novos meios de remoção de poluentes como corantes têxteis ou espécies metálicas, em efluentes. Uma das técnicas que vem sendo alvo de muitos estudos é a adsorção<sup>1,2,3</sup>.

A adsorção é um processo alternativo, de simples instalação e baixo custo de operação. A técnica envolve a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido<sup>4,5,6</sup>.

Adsorventes modificados, com características que possibilitem a combinação da capacidade adsorvente à técnica de separação magnética, têm sido estudados devido ao grande potencial de utilização em áreas mais diversas, como biológicas, médicas, industriais e ambientais<sup>7,8</sup>.

Há vários métodos para a produção de partículas magnéticas, como microemulsão, processo sol-gel, precipitação e evaporação gasosa. Cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade<sup>9</sup>. Assim, o controle do tamanho das partículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas<sup>7,8</sup>.

A proposta deste trabalho é um estudo da modificação da argila e do carvão ativado, a partir do método da precipitação *ex-situ* com óxido de ferro, para apresentarem características magnéticas. Após a modificação, o material foi caracterizado e empregado como adsorvente na remoção do azul de metileno. Parâmetros cinéticos, do equilíbrio, e termodinâmicos foram encontrados descrevendo o mecanismo da adsorção.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Modificar a argila e o carvão ativado com óxido de ferro: Caracterizá-los e aplicá-los na adsorção do azul de metileno.

### **2.2. Objetivos específicos**

Encontrar as condições otimizadas para a modificação, com óxido de ferro, da argila e do carvão ativado para obtenção de adsorventes com características magnéticas;

Caracterizar os adsorventes produzidos empregando diversas técnicas;

Verificar a eficiência dos adsorventes modificados na adsorção do azul de metileno;

Calcular os parâmetros cinéticos, do equilíbrio e termodinâmicos do processo de adsorção do azul de metileno com os adsorventes modificados.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, se concentram, espontaneamente, sobre uma superfície ou interface. O processo ocorre em uma interfase entre duas fases, formada por um dos sistemas: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, ou líquido-sólido<sup>10</sup>.

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. A substância adsorvida é denominada adsorvato e o material suporte que adsorve, é denominado adsorvente ou substrato. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial, devido à existência de interações com a superfície do adsorvente. Os fenômenos adsorptivos são classificados quanto às interações existentes, em dois tipos: adsorção química e adsorção física<sup>9</sup>.

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). Por este motivo, este tipo de adsorção é favorecida por um aumento de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes<sup>10</sup>.

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

Dessorção é o fenômeno oposto da adsorção. Esse processo ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção como a mudança de temperatura ou fase fluida do sistema<sup>11</sup>.

## 3.2. Adsorventes

Diversos materiais têm sido utilizados na remoção de contaminantes, entre eles, carvão ativado<sup>10</sup>, organoargilas<sup>12</sup>, turfas<sup>4</sup> e zeólitas<sup>8</sup>, que são de fácil obtenção e disposição. Os materiais constituídos por argilominerais e matéria orgânica apresentam grande afinidade para reter ou liberar cátions<sup>13</sup>. A partir destes materiais, há o interesse no estudo de adsorventes modificados, de forma a apresentarem, por exemplo, características magnéticas.

### 3.2.1. Argila montmorilonita

As argilas montmorilonita são chamadas de argilominerais. Elas pertencem a família das esmectitas e apresentam estrutura cristalina formada por placas muito finas, flexíveis e onduladas com perfil irregular. Essas placas são constituídas por folhas tetraédricas de silicato, com folhas centrais octaédricas, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas<sup>12,14</sup>. A fórmula da montmorilonita é  $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}$ . A cela unitária tem carga negativa devido à substituição do  $Al^{3+}$  pelo  $Mg^{2+}$ . O cátion  $M^{+1}$  está equilibrando a carga negativa e pode ser trocado por outros cátions, ou seja, é trocável. A medida da quantidade de íons necessários para neutralizar o material é chamada de capacidade de troca catiônica. Se o cátion trocável M é incolor, o cristal é incolor. Por outro lado, se houver cátions coloridos como  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Ni^{2+}$  substituindo o cátion  $M^{+1}$  ou se houver substituições isomórficas na camada 2:1 a argila é colorida. Outras impurezas presentes na argila podem torná-las coloridas. A argila utilizada neste trabalho apresenta coloração avermelhada devido a presença de ferro<sup>12,13,14</sup>.

Outra propriedade interessante da argila é sua capacidade de se expandir. A distância interplanar basal se expande do tamanho normal (9,5 Å) quando moléculas são adsorvidas. Essa característica torna a argila um bom adsorvente em meio aquoso<sup>14</sup>.

### 3.2.2. Carvão de coco de babaçu ativado

O carvão ativado é um material orgânico de estrutura amorfa e muito utilizado como adsorvente devido a sua grande capacidade de adsorção. Ele é bastante eficiente como adsorvente, tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos. O carvão ativado pode se

originar de diferentes matérias primas, tais como: madeira, ossos, turfa, coco de babaçu e carvão de pedra. Sua capacidade de adsorção está relacionada à grande área superficial e estrutura microporosa. Carvões ativados que apresentam grande quantidade de material carbonoso geralmente são mais eficientes do que os que apresentam grande quantidade de material inorgânico<sup>15,16</sup>.

O processo de ativação do carvão pode ter natureza química ou física. Na ativação química são utilizados reagentes com propriedades ácidas como o  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A ativação física do carvão se dá por carbonização do carvão cru seguida por gaseificação parcial do material com dióxido de carbono. Este processo confere ao carvão ativado os diferentes tamanhos de poros presentes em sua estrutura<sup>16</sup>.

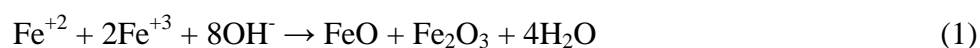
Os grupos funcionais presentes no carvão determinam a basicidade e a acidez da superfície, determinando a influência do pH na solução<sup>17</sup>.

### 3.3. Modificação química

Síntese de nanopartículas modificadas tem sido o foco de muitas pesquisas, com interesse especial no tamanho destas partículas e em suas características físico-químicas. Um método que tem sido estudado é a modificação química, que faz com que os materiais apresentem propriedades magnéticas<sup>7,8,18</sup>.

Os adsorventes magnéticos são compostos de duas partes: o núcleo magnético, na maioria das vezes partículas magnéticas inorgânicas, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ , e um revestimento matricial, recobrindo as partículas magnéticas, que pode ser qualquer material adsorvente que tenha afinidade com as partículas magnéticas geradas<sup>9</sup>.

O material magnético utilizado neste trabalho é a magnetita. A equação química que representa o processo de formação da magnetita está indicada abaixo<sup>19</sup>.



Nanopartículas de magnetita apresentam forte caráter ferrimagnético e são menos sensíveis a oxidação do que nanopartículas de metais de transição magnéticos, como cobalto, ferro e níquel. Essas características favorecem seu uso em várias áreas de aplicação<sup>20</sup>.

Há vários métodos para a preparação dessas partículas, como microemulsão, processo sol-gel, precipitação e evaporação gasosa. Cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade das partículas<sup>21</sup>. Quanto mais próximas da forma esférica e maior a uniformidade, maior será a eficiência e aplicabilidade das nanopartículas. Assim, o controle do tamanho das partículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas<sup>22,23</sup>.

A precipitação e o processo sol-gel são geralmente preferidos pela facilidade de execução e bons resultados obtidos<sup>7</sup>.

### **3.4. Método de precipitação**

A precipitação é um método de separação no qual os compostos com diferentes solubilidades são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado. Existem quatro tipos de precipitação: adsorção superficial, formação de cristal misto, oclusão e aprisionamento mecânico. A adsorção superficial e a formação de cristal misto são processos baseados em equilíbrio, enquanto a oclusão e o aprisionamento mecânico têm origem na cinética de crescimento do cristal<sup>10</sup>.

Esta técnica de precipitação se baseia na obtenção de uma mistura homogênea de sais em solução aquosa. Adiciona-se lentamente uma solução do agente precipitante, normalmente uma solução básica, acompanhado de agitação, com a finalidade de manter um baixo grau de supersaturação, durante a precipitação. O precipitado assim obtido é lavado com eletrólitos, para evitar a peptização e ajudar a deslocar as impurezas adsorvidas. Esta técnica é altamente eficiente para o controle do tamanho e forma das partículas, assim como permite o controle de algumas variáveis como concentração, temperatura, pH, agitação do sistema e homogeneidade<sup>10</sup>.

### **3.5. Caracterização dos adsorventes**

Entre os métodos utilizados para caracterização dos adsorventes foram aplicadas as seguintes técnicas:

### **3.5.1. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X**

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, é utilizada para determinar a morfologia de um material e fornecer informações detalhadas da superfície, com aumentos de até 3.000.000 vezes. A imagem de MEV é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo.

O MEV pode estar acoplado ao sistema de energia dispersiva de raios-X, EDS, o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos<sup>11</sup>.

### **3.5.2. Espectroscopia de infravermelho**

Esta análise é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas que podem ser utilizadas para identificar um composto.

A partir de um filamento quente, um comprimento de onda é selecionado e um feixe de radiação é emitido em determinada direção. O feixe é dividido, um feixe passa pela amostra e o outro pelo branco. A intensidade dos dois feixes é comparada no detector e a redução na intensidade é monitorada. O resultado é um espectro no qual ocorrem vales nos comprimentos de onda da radiação absorvidos pela amostra. Este espectro pode ser usado para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Os tipos de amostras que podem ser analisados são sólidas e líquidas<sup>10</sup>.

### **3.5.3. Potencial zeta**

O potencial zeta é o nome dado à diferença de potencial entre a partícula adsorvida na superfície e a solução. A medida do potencial zeta é utilizada para determinar a carga elétrica superficial do material, e é uma medida importante para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. O potencial de zero carga,  $pH_{zpc}$ , é o valor do pH onde a superfície está neutra, apresentando potencial zero.

Na adsorção esta análise é importante para determinar a carga superficial do adsorvente em diferentes valores de pH, para que, posteriormente, seja avaliado se é favorecida a adsorção de cátions ou ânions em determinado valor do pH. Normalmente as



curvas de potencial zeta apresentam uma mudança em seu comportamento. Com o aumento de pH a concentração de íons  $\text{OH}^-$  aumenta, e a carga superficial dos adsorventes tende a ser mais negativa<sup>24</sup>.

#### 3.5.4. Determinação da área superficial

A área superficial de um material é obtida empregando o método de determinação da área superficial (B.E.T.). Este método considera a adsorção física de uma quantidade de  $\text{N}_2$  na superfície de um sólido em função da pressão.

#### 3.6. Espectrofotometria UV-Vis

É utilizada para se obter informações sobre as concentrações de substâncias presentes em soluções que absorvem luz ultravioleta ou visível. A lei de Beer Lambert relaciona a intensidade da luz incidente na solução com a intensidade da luz que sai da solução.

Seguindo a equação de Beer Lambert (equação 2) a absorbância é diretamente proporcional à concentração da solução.

$$A = \varepsilon b c \quad (2)$$

Onde  $A$  é a absorbância,  $\varepsilon$  é a absorvidade molar ( $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $b$  (cm) é o caminho óptico e  $c$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) é a concentração do soluto.

#### 3.7. Tratamento inicial dos dados

Para o cálculo da quantidade de azul de metileno adsorvida em cada intervalo de tempo foi utilizada a seguinte equação:

$$q = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (3)$$

Onde  $q$  é a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_o$  e  $C_t$  são as concentrações de corante na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t = 0$  e no tempo  $t = t$ , respectivamente;  $m$  é a massa do adsorvente e  $V$  é o volume da solução de corante.

### 3.8. Equilíbrio físico-químico

Em um processo de adsorção, o equilíbrio é alcançado quando a quantidade de corante adsorvida em solução é igual à quantidade dessorvida. Os dados do equilíbrio são representados na forma de isotermas, que relacionam a quantidade adsorvida por grama ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de adsorvente no equilíbrio,  $q_e$ , com a quantidade de soluto que permanece em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no equilíbrio,  $C_e$ . Entre os modelos existentes para ajuste de dados estão às equações de Langmuir e Freundlich. Os modelos são aplicados e avaliados pelo fator de correlação,  $r$ . Quanto mais próximo a 1,000, melhor o modelo que representa o processo de adsorção.

### 3.9. Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir considera que as moléculas são adsorvidas em sítios ativos bem definidos e localizados. Cada sítio ativo pode acomodar somente uma molécula adsorvida e a energia da molécula adsorvida é a mesma para todos os sítios ativos; elas aderem à superfície, independente se os outros estão ocupados ou não.

A equação 4 descreve a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{QK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Onde  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir e  $Q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade máxima adsorvida em uma monocamada. A forma linear da equação de Langmuir é apresentada na equação 5. Os parâmetros  $K_L$  e  $Q$  podem ser calculados através dos coeficientes angular e linear de um gráfico  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (5)$$

### 3.10. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich, equação 6, é uma equação exponencial. É um modelo com características empíricas. Este modelo considera que a superfície do adsorvente é heterogênea e que as energias entre os sítios ativos não são iguais. Portanto, admite a adsorção infinita de um adsorbato sobre uma superfície, ou seja, não fica restrito a formação de uma monocamada.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde  $K_F$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $n$  são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/adsorbato. Através da equação linearizada de Freundlich, equação 7, podemos obter os parâmetros  $K_F$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $n$ . O coeficiente linear da reta corresponde a  $\ln K_F$  e o coeficiente angular da reta a  $1/n$ . A constante  $1/n$  tem valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície. Valores maiores de  $n$  caracterizam uma adsorção favorável, e uma superfície mais heterogênea.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

### 3.11. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos através da equação linearizada de Van't Hoff:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta_{ads} H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{ads} S^\circ}{R} \quad (8)$$

Onde  $K_L$  é a constante de equilíbrio da adsorção;  $R$  a constante dos gases ideais,  $8,314 \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e  $T$  (K) a temperatura. Um gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  é construído para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, onde a entalpia padrão,  $\Delta H_{ads}^\circ$ , e a entropia padrão,  $\Delta S_{ads}^\circ$ , são obtidos através dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Com o valor de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  é possível calcular a energia livre padrão de Gibbs através da relação termodinâmica (equação 9).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (9)$$

### 3.12. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada aplicando-se os modelos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem<sup>25</sup>.

#### 3.12.1. Modelo de pseudo-primeira-ordem

O modelo de pseudo-primeira-ordem ou de Lagergren se aplica a adsorção em sistemas sólido/líquido e se baseia na capacidade de adsorção de um sólido em um líquido, equação 10<sup>25</sup>.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (10)$$

Integrando-se a equação 10 nas condições de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q = 0$  a  $q = q$ , obtêm-se:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

onde  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no tempo  $t$ ,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, e  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-primeira-ordem.

Podemos verificar a validade do modelo através do gráfico  $\ln(q_e - q)$  versus  $t$ . A constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem ( $k_1$ ) é determinada pela inclinação da reta.

#### 3.12.3. Modelo de pseudo-segunda-ordem

A equação de pseudo-segunda-ordem de Ho, baseada na capacidade de adsorção, tem a seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (12)$$

onde  $k_2$  ( $\text{h g mg}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-segunda-ordem;  $q$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é quantidade adsorvida no equilíbrio. Integrando a equação 12 nas condições  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q = 0$  a  $q = q$ , obtêm-se.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

A quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$ , pode ser obtida pelo coeficiente angular e a constante de velocidade,  $k_2$ , pelo coeficiente linear.

### 3.13. Fatores que afetam a adsorção

#### 3.13.4. A influência do pH

Muitos estudos sugerem que o pH é um fator importante no processo de adsorção. Mudanças nos valores de pH podem diminuir o número de cargas negativas ou positivas nos sítios ativos da superfície dos adsorventes, provocando uma alteração na carga superficial<sup>26</sup>.

O pH tem um efeito mais pronunciado quando corantes catiônicos e aniônicos são empregados como adsorvatos. Dessa forma a carga superficial do adsorvente interfere diretamente no processo de adsorção.

#### 3.13.5. Força iônica

Em um processo de adsorção onde há a adição de sais, se há uma forte interação eletrostática entre sal e adsorvente, o aumento da força iônica poderá resultar em uma diminuição da adsorção. Porém, se há uma fraca interação entre sal e adsorvente, um aumento da força iônica deverá aumentar a capacidade de adsorção.

A presença de sal na solução diminui o grau de dissociação das moléculas de corante, conseqüentemente, podendo ou não facilitar o processo de adsorção<sup>16</sup>.

### 3.13.6. Temperatura

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de vários processos físicos e químicos. Verifica-se uma dependência entre a temperatura e a constante de velocidade de adsorção. Com a constante de velocidade de três temperaturas diferentes pode-se construir um gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  de acordo com a equação de Arrhenius.

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Onde  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção;  $A$  o fator de frequência de Arrhenius;  $E_a$  é a energia de ativação;  $R$  a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura (K).

A energia livre de Gibbs,  $\Delta G^*$ , a entalpia  $\Delta H^*$  e a entropia  $\Delta S^*$  de ativação podem ser calculadas através do gráfico  $\ln(k/T)$  versus  $1/T$  de acordo com a equação de Eyring.

$$\ln\left(\frac{k_{ads}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (15)$$

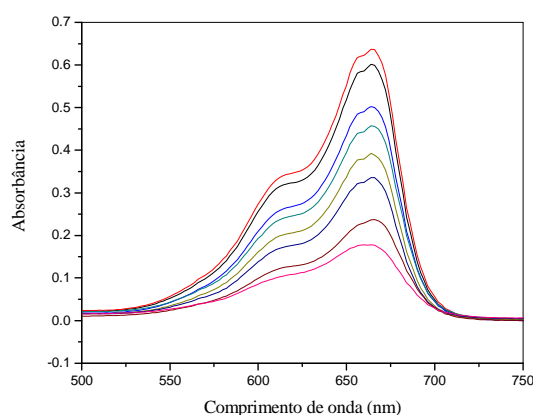
Onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann e  $h$  é a constante de Planck. O valor da entalpia e entropia de ativação pode ser calculado através dos coeficientes angular e linear. A entalpia e a entropia se relacionam com a energia livre de Gibbs através da equação 9<sup>10</sup>.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

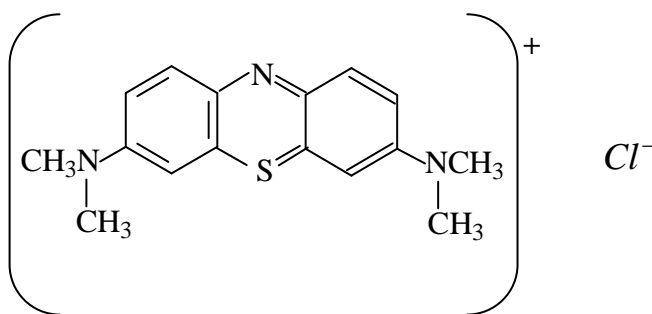
#### 4.1.1. Reagentes

O corante utilizado, azul de metileno (AM), é um corante básico, catiônico, de massa molar  $373,90 \text{ g mol}^{-1}$ , tem fórmula química  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e foi utilizado como adsorvato neste trabalho. Ele é um corante orgânico e é bastante solúvel em água. Sua absorvância ocorre no comprimento de onda de  $665,0 \text{ nm}$  mostrada no espectro da figura 1<sup>27</sup>.



**Figura 1.** Espectro eletrônico do azul de metileno em diferentes valores de concentrações iniciais.

O azul de metileno não é considerado um corante perigoso, porém, quando inalado pode causar dificuldades respiratórias e quando ingerido pode causar náusea, vômito, diarreia e gastrite. É um corante modelo geralmente utilizado para avaliar o uso de adsorventes no tratamento de efluentes<sup>28</sup>. Sua estrutura química é mostrada na figura 2.



**Figura 2.** Estrutura química do azul de metileno.

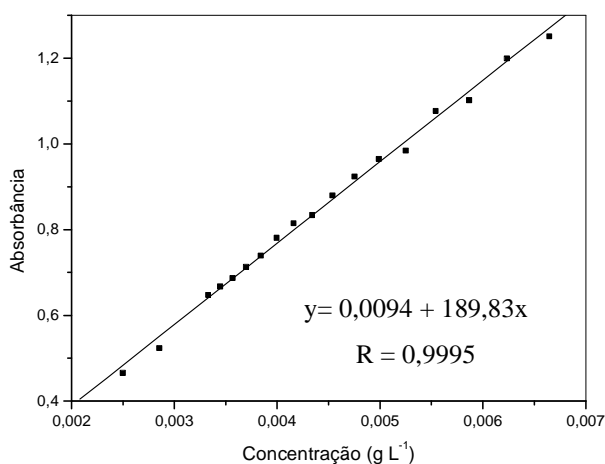
Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Cloreto férrico P.A. Hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97-102% (VETEC); Sulfato ferroso P.A. Heptahidratado,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99% (Synth); Cloreto de Manganês P.A. Tetrahidratado,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 98% (Synth); Hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 96% (Nuclear); Hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$ , 98-100% (Nuclear); Ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , 37% (Merck).

#### 4.1.2. Soluções de azul de metileno

A partir de uma solução estoque de AM,  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ , foram preparadas as seguintes soluções: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , com água ultra pura. As soluções não foram tamponadas e um volume de 50 mL foi utilizado para os experimentos de adsorção em 3 diferentes temperaturas:  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ .

Para o estudo de pH foram feitas varreduras das soluções de AM em diferentes valores de pH para acompanhar o comportamento das soluções e verificar possíveis mudanças no comprimento de onda de absorbância máxima. Em todos os valores testados o comprimento de onda máximo não se alterou, permanecendo em 665 nm.

Para a solução estoque de AM uma curva de calibração foi feita, de acordo com a Lei de Beer-Lambert. A figura 3 mostra a curva de calibração para a solução estoque de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de AM.



**Figura 3.** Curva de calibração para o azul de metileno. Concentração igual a  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ , no  $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ .



### 4.1.3. Adsorventes

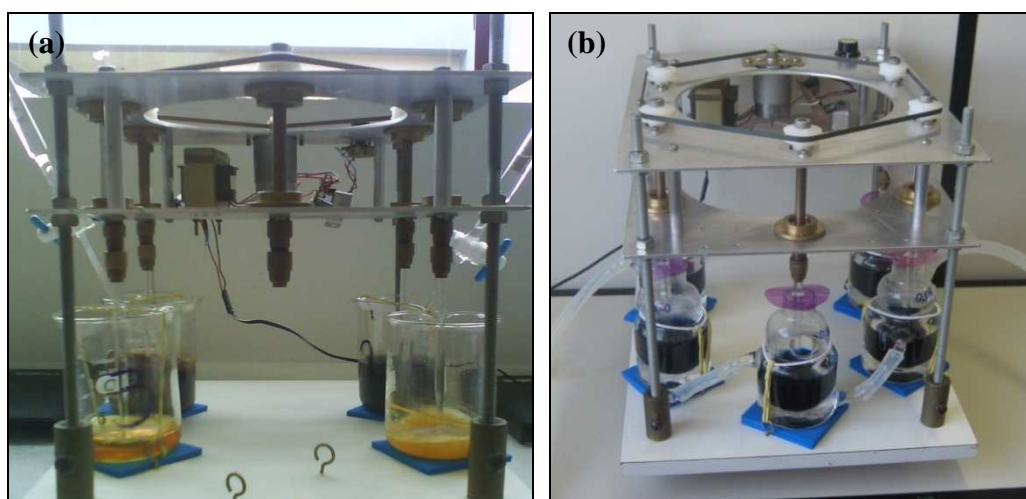
A argila montmorilonita foi adquirida da empresa AgEtec, São José, Santa Catarina – Brasil. Sua granulometria encontra-se na faixa de 53-105  $\mu\text{m}$  (270-140 mesh), caracterizada, anteriormente por espectroscopia de fluorescência de raios-X<sup>27</sup>.

O carvão ativado, com granulometria  $\leq 37 \mu\text{m}$  (400 mesh), foi obtido junto a empresa AlphaCarbo Industrial Ltda, Guarapuava, Paraná – Brasil e tem como matéria prima a casca de coco de babaçu.

Após a modificação química dos materiais a granulometria foi padronizada na faixa entre 125-250  $\mu\text{m}$  (120-60 mesh) para a argila e o carvão modificados.

### 4.1.4. Equipamentos

A modificação química dos adsorventes e os trabalhos de adsorção de AM foram realizados com um agitador mecânico de cinco eixos, AM5E, figura 4, no qual cinco soluções são agitadas simultaneamente. Nos experimentos de adsorção as soluções de AM contidas nos frascos de vidro foram mantidas a temperatura constante (35, 45 ou 60°C), controlada por um banho termostatzado (521/3D – Nova Ética). O equipamento AM5E foi idealizado e construído para esse tipo de estudo.



**Figura 4.** Agitador mecânico de 5 eixos. (a) na modificação química dos adsorventes (b) nos experimentos de adsorção.

Durante o processo de produção das partículas magnéticas o pH foi acompanhado com papel universal indicador de pH. As medidas de pH das soluções foram realizadas utilizando um pHmêtro W3B pH METER/BEL Engineering, antes do início da adsorção e ao finalizar o experimento.

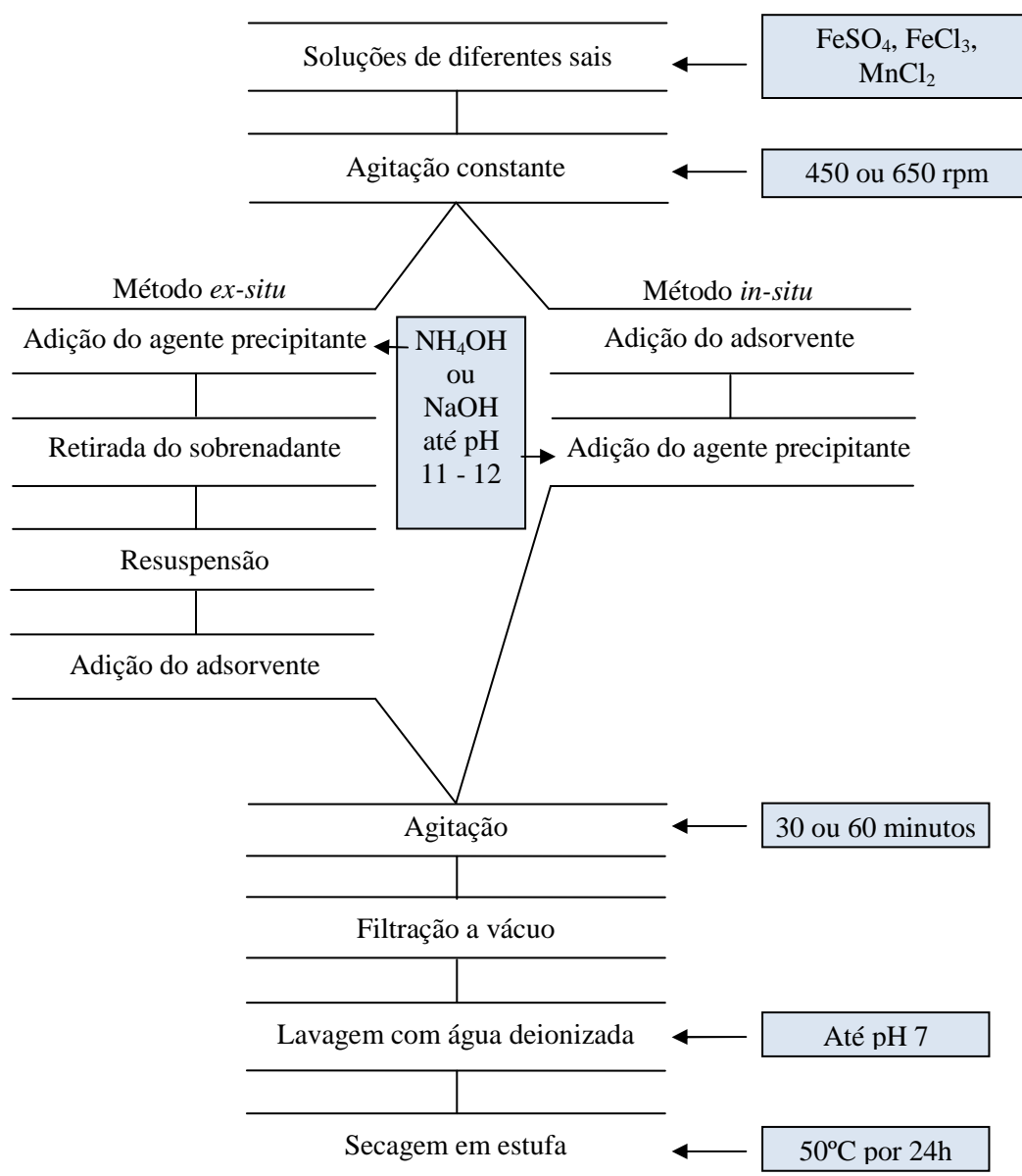
As absorvâncias das soluções foram obtidas por um espectrofotômetro UV/Visiber Spectrophotometer 50BIO/Varian, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e capacidade de 3,5 mL.

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Preparação de adsorventes modificados quimicamente

Na preparação dos adsorventes modificados algumas variáveis foram testadas, tais como concentração dos reagentes, espécies reagentes, pH e temperatura, com o objetivo de otimizar o processo (Figura 5).

A partir do método da precipitação *in-situ* e *ex-situ* soluções de  $\text{FeCl}_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{FeSO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{MnCl}_2$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram misturadas nas proporções molares de 2:1:0, 2:0:1 e 2:1:1, respectivamente. Soluções de NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $1,0$ ,  $2,5$  e  $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram usadas no método da precipitação. A adição do agente precipitante foi feita por gotejamento até o pH entre 11 e 12. No método da co-precipitação *in-situ* a adição dos adsorventes ocorreu antes da precipitação, enquanto o *ex-situ*, houve a precipitação das partículas magnéticas e posterior adição dos adsorventes. A relação adsorvente/óxido foi de 1:3 em ambos os casos. O tempo de agitação posterior a precipitação foi de 30 minutos, 60 minutos. As soluções foram filtradas a vácuo e lavadas com água deionizada, até pH 7, com o acompanhamento do pH com papel indicador universal. Os adsorventes modificados foram secos em estufa ( $50^\circ\text{C}$ ) por 24 horas e estocados em dessecador.



**Figura 5.** Processo de modificação química.

#### 4.2.2. Técnicas de caracterização

A caracterização dos materiais modificados foi feita por diferentes técnicas, tais como: microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X, determinação da área superficial, medida do potencial zeta e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

#### **4.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X**

Para as análises de MEV e EDS foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Philips, modelo 30, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. A voltagem utilizada foi de 10 kV e as análises foram feitas à vácuo.

#### **4.2.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FTIR ABB Bomem, mod. 120, com resolução de  $4,0 \text{ cm}^{-1}$  por refletância difusa empregando-se dispersão dos compostos em KBr.

#### **4.2.2.3. Medida do potencial zeta**

O equipamento usado na determinação do potencial zeta foi o Autotitration Report V2.0 da marca Malvern Instruments do Departamento de Engenharia de materiais da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. As análises foram feitas com a dispersão das partículas sólidas em uma solução de KCl. As diluições para os diferentes valores de pH foram feitas utilizando-se HCl e NaOH, ambos a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4.2.2.4. Determinação da área superficial**

Para a análise da área superficial foi utilizado um aparelho da marca Quantachrome, modelo AUTOSORB-1 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Uma massa conhecida da amostra foi colocada em um tubo apropriado. A volatilização dos vapores de água foi feita durante 2 horas a  $300^\circ\text{C}$ . A temperatura utilizada para a medida foi de 77 K, temperatura do nitrogênio líquido. O método considera que a adsorção física de uma quantidade de  $\text{N}_2$  na superfície do adsorvente estudado em função da pressão. A partir da variação da pressão, o volume do gás adsorvido é medido e através de equações específicas a área superficial é quantificada.

### 4.2.3. Procedimentos no processo de adsorção

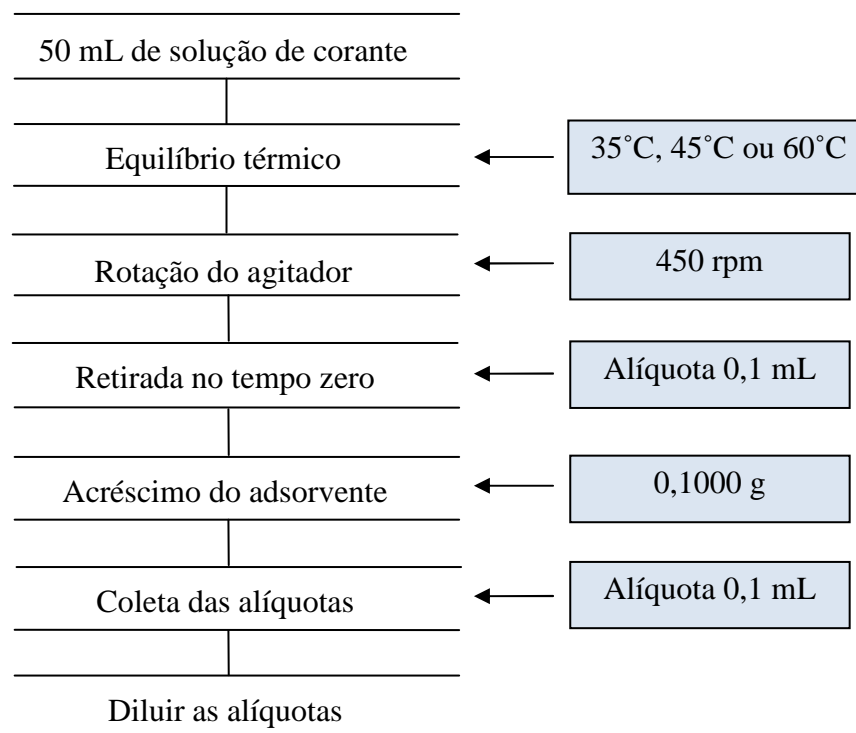
Os estudos de adsorção seguiram a rotina apresentada no fluxograma da figura 6. Inicialmente foram transferidos 50 mL de solução do AM, nas requeridas concentrações, para cada um dos cinco frascos do aparelho AM5E. As soluções permaneceram em equilíbrio térmico a 35°C, 45°C ou 60°C, por meio do banho termostatizado e sob agitação mecânica constante de 450 rpm. Após foi acrescentado 0,1 g do adsorvente modificado em cada solução.

Em intervalos pré-estabelecidos, alíquotas de 0,1 mL das soluções foram retiradas por um período de 4 horas. As alíquotas foram diluídas, homogeneizadas e sua absorvâncias foram medidas no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda máximo de 665 nm. As diluições das alíquotas levaram em consideração a faixa de absorvância entre 0,4 a 1,3<sup>27</sup>.

Após o término da adsorção as soluções dos frascos foram descartadas em recipiente apropriado. As amostras dos adsorventes foram filtradas e secas em estufa a 50°C durante 24 horas para posterior utilização na caracterização.

Os experimentos com variação do pH inicial foram feitos com soluções de AM a 100 mg L<sup>-1</sup>, corrigidas para 2, 4, 6, 8 e 10 com a adição de soluções de NaOH (0,1 ou 1 mol L<sup>-1</sup>) e HCl (0,1 ou 1 mol L<sup>-1</sup>), com agitação a 450 rpm, a 35°C e 0,1000 g de adsorvente.

Para o estudo com variação da força iônica, soluções de AM a 100 mg L<sup>-1</sup> e KCl a 0,001, 0,01, 0,1, 1 e 2 mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas. O experimento foi realizado a 450 rpm, 35°C e 0,1000 g de adsorvente.



**Figura 6.** Processo de adsorção.

O estudo cinético foi realizado acompanhando a adsorção das soluções de concentração inicial,  $C_0$ , entre 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, a 35°C, 45°C e 60°C e 0,1000 g de adsorvente modificado. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

#### 4.2.4. Tratamento dos dados

A partir dos gráficos  $C$  e  $q$  versus  $t$ , foi possível encontrar  $C_e$  e  $q_e$ , que representam, respectivamente, a concentração de corante na fase líquida e a quantidade de AM adsorvida pela fase sólida, no equilíbrio. Em seguida os dados foram ajustados empregando as equações descritas na literatura (item 3 desta dissertação).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

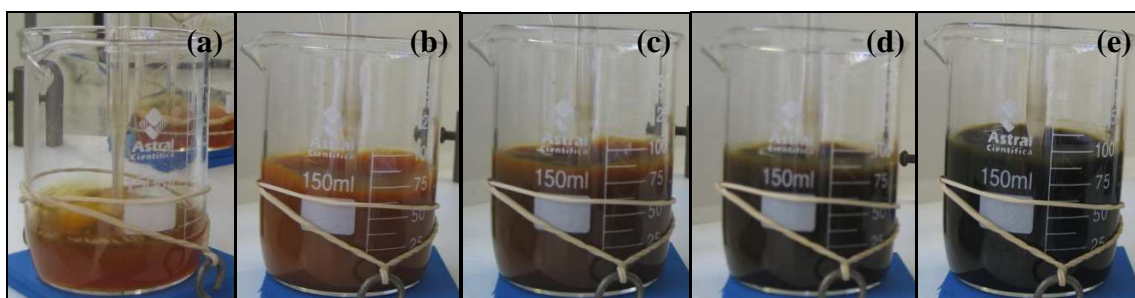
### 5.1. Condições otimizadas para o preparo de adsorventes modificados quimicamente

Na preparação dos adsorventes modificados quimicamente os sais que apresentaram melhores resultados em relação à magnetização foram,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{FeSO}_4$ , na proporção molar de 2:1, seguindo a estequiometria de reação da magnetita, equação 1<sup>18,29</sup>.

Durante o processo de modificação química, a agitação utilizada foi mantida constante a 600 rpm. Este valor foi utilizado considerando que a agitação deve ser eficiente, diminuindo o efeito da supersaturação durante a adição do agente precipitante, e favorecendo a formação lenta dos precipitados, melhorando assim, sua cristalinidade e pureza. A adição lenta do agente precipitante e o uso de uma base fraca, pouco concentrada,  $\text{NH}_4\text{OH}$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , colaboraram para a diminuição da supersaturação<sup>10,30,31</sup>.

A adição do agente precipitante foi interrompida quando os valores de pH alcançaram a faixa entre 11 e 12, pois nesta faixa de pH, 98% a 100% do produto formado é a magnetita. A partir de pH 12 ocorre a formação de subprodutos como a maghemita e hematita<sup>18,19</sup>.

Na figura 7 pode ser observada a mudança de coloração das soluções ao longo dos 15 minutos da adição do agente precipitante, até obtenção da coloração cinza ou preta, que é a cor característica da magnetita<sup>32</sup>.



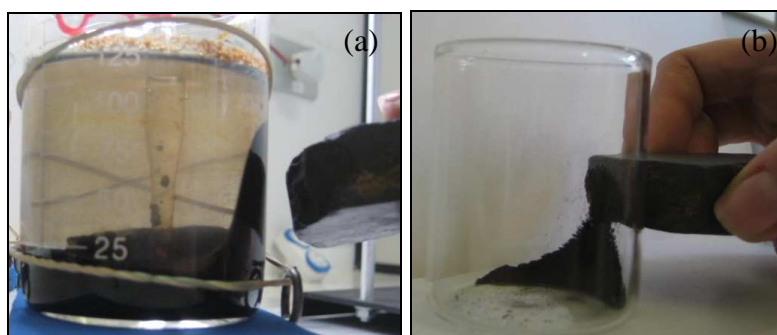
**Figura 7.** Mudança de coloração durante os 15 minutos do processo de precipitação. (a) solução inicial; (b) 4 minutos; (c) 8 minutos; (d) 12 minutos; (e) solução final.

Após a precipitação o sobrenadante foi retirado e a solução foi resuspensa com água. Neste momento já era possível visualizar, com a ajuda de um ímã, que as partículas apresentavam propriedades magnéticas, figura 8 (a)<sup>33</sup>.

Após a resuspensão, o material adsorvente foi adicionado, o que caracteriza a utilização do método *ex-situ*. A relação de massa da magnetita em relação à massa de adsorvente foi de 3:1, para que as proporções fossem mantidas<sup>9,34</sup>.

A agitação posterior foi de 1 h, para garantir uma completa modificação química ocorresse em todas as partículas. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH 7. Essa medida de pH foi acompanhada com papel indicador universal. O material foi filtrado a vácuo e seco em estufa a 50°C e mantido em dessecador<sup>7,35</sup>.

Após a modificação química o material apresentou características magnéticas e pode ser utilizado como adsorvente. Posteriormente pode ser separado aplicando um campo magnético, figura 8 (b).



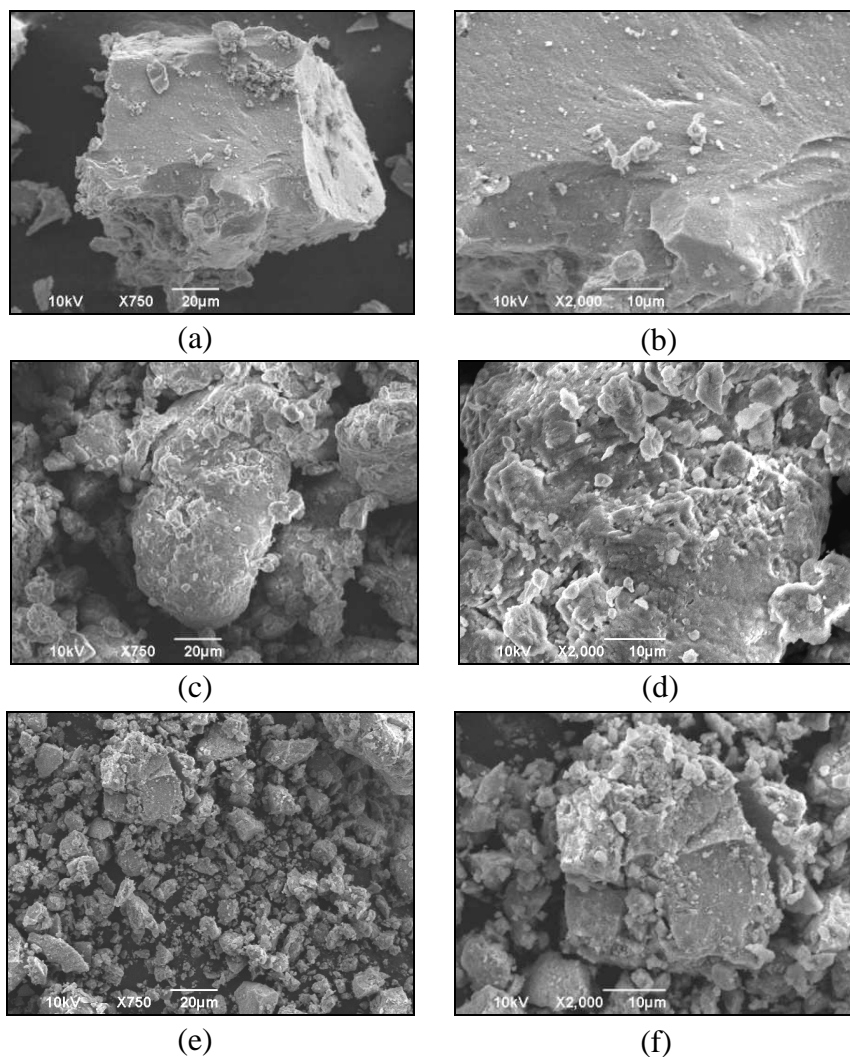
**Figura 8.** Argila modificada sob influência de um imã. Em solução (a) e seca (b).

## 5.2. Caracterização dos adsorventes

### 5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X

Imagens de MEV, figura 9 (a, b), sugerem que os cristais de magnetita foram bem formados durante o processo de precipitação, pois apresentaram boa cristalinidade e faces planas<sup>21</sup>. Quanto à argila pura, figura 9 (c, d), os cristais apresentam fases irregulares que indicam ordem cristalina e ondulações, demonstrando o empilhamento de folhas do material, característica das argilas montmorilonitas<sup>36</sup>. A argila modificada, figura 9 (e, f), tem menor cristalinidade que a magnetita e maior que a argila pura, pois apresenta faces planas. A superfície também apresenta algumas aglomerações, o que sugere que há a presença de óxido de ferro na superfície (magnetita)<sup>37</sup>.





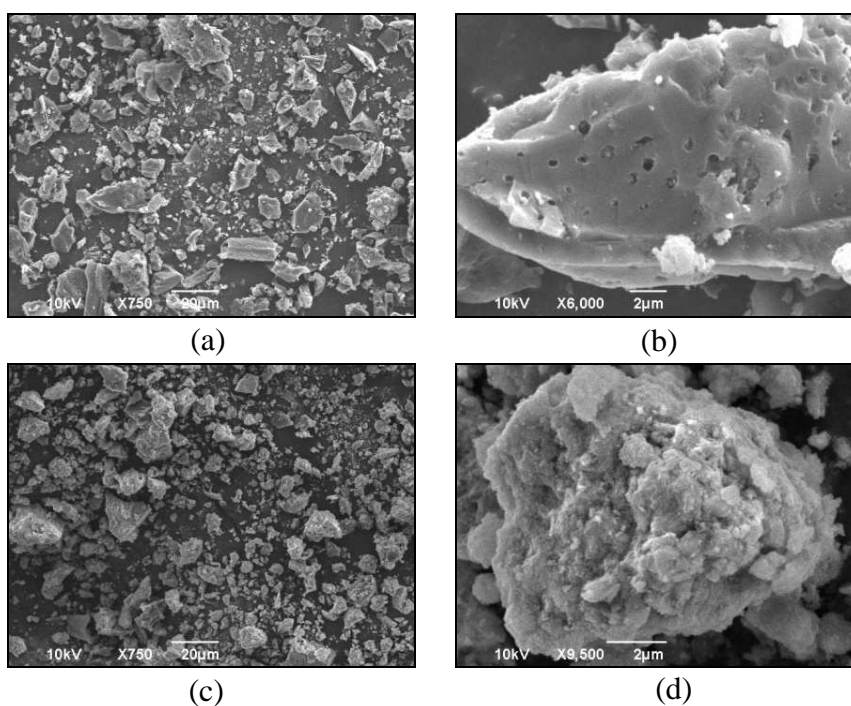
**Figura 9.** Imagens do microscópio eletrônico de varredura para a magnetita e argila. (a) magnetita 750X; (b) magnetita 2000X; (c) argila pura 750X; (d) argila pura 2000X; (e) argila modificada 750X; (f) argila modificada 2000X.

A tabela 1 apresenta os resultados da análise de energia dispersiva de raios-X em porcentagem de composição química para a magnetita, argila pura e modificada. Os resultados para o oxigênio e o ferro ficaram semelhantes tanto na magnetita quanto na argila modificada. Estas observações mostram que durante a modificação química a magnetita formou uma fina camada sobre a superfície da argila. Resultado semelhante foi obtido na síntese do compósito bentonita/óxido de ferro<sup>37</sup>.

**Tabela 1.** Composição química das superfícies da magnetita, argila pura e modificada.

Elementos químicos	Magnetita (%)	Argila pura (%)	Argila modificada (%)
C	6,21	3,07	4,55
O	17,69	38,00	17,13
Fe	76,10	13,22	77,13
Na	-	2,38	-
Mg	-	1,36	-
Al	-	9,98	-
Si	-	30,77	1,18
K	-	1,23	-
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

As análises de MEV resultaram nas imagens apresentadas na figura 10. Na figura 10 (a, b), a superfície do carvão puro é irregular e porosa. O carvão ativado modificado, figura 10 (c, d), apresenta uma estrutura menos estruturada em relação ao carvão ativado puro e a magnetita, figura 9 (a, b). Sua superfície rugosa sugere mudanças na superfície e na composição química<sup>38</sup>.



**Figura 10.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado. (a) carvão ativado puro 750X; (b) carvão ativado puro 6000X; (c) carvão ativado modificado 750X; (d) carvão ativado modificado 9500X.

A tabela 2 mostra os resultados da análise de energia dispersiva de raios-X em valores de porcentagem de composição química. O carvão ativado modificado apresentou mudanças em sua composição superficial, especialmente para o carbono, oxigênio e ferro. Sua composição geral ficou com valores semelhantes aos da magnetita (tabela 1). Durante a modificação química a magnetita foi adsorvida pelo carvão ativado puro, pois a superfície do carvão ativado modificado apresenta aglomerados de óxido de ferro. Resultados semelhantes estão descritos na literatura<sup>38</sup>.

**Tabela 2.** Composição química das superfícies do carvão ativado puro e modificado.

<b>Elementos químicos</b>	<b>Carvão ativado puro (%)</b>	<b>Carvão ativado modificado (%)</b>
<b>C</b>	97,21	7,31
<b>O</b>	1,83	15,31
<b>Fe</b>	-	77,38
<b>K</b>	0,96	-
<b>Total</b>	100	100

### 5.2.2. Determinação da área superficial

Os resultados da análise da determinação da área superficial da argila pura e modificada e do carvão ativado puro e modificado estão apresentados na tabela 3. Pode ser observado que, após a modificação, a área superficial da argila modificada aumentou, indicando que não houve bloqueio dos microporos da estrutura cristalina. O material ficou disperso na superfície. Como a magnetita tem textura porosa colaborou com o aumento da área superficial<sup>37</sup>.

A área superficial do carvão ativado modificado diminuiu em relação a do carvão ativado puro. Isso sugere que a magnetita utilizada durante a modificação química foi adsorvida, obstruindo os sítios ativos do carvão ativado<sup>38</sup>.

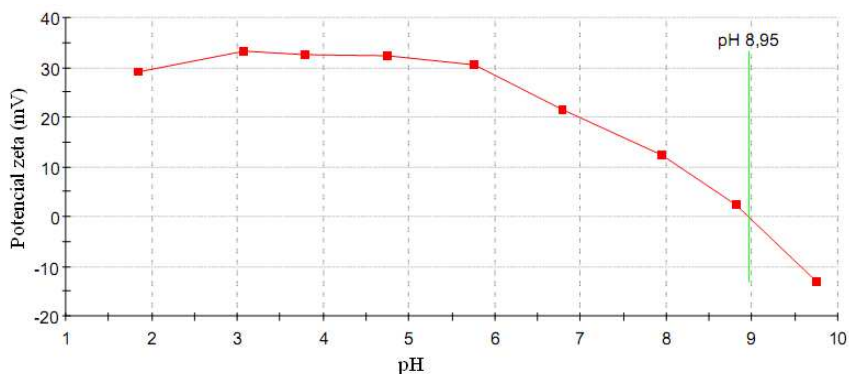
**Tabela 3.** Resultados da área superficial para os adsorventes puros e modificados.

<b>Material</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
Argila pura	62,0*
Argila modificada	118,1
Carvão ativado puro	404,6
Carvão ativado modificado	160,4

\* 25

### 5.2.3. Potencial zeta

O gráfico da medida do potencial zeta para a magnetita está na figura 11. O potencial de zero carga,  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , para a magnetita foi de 8,95. Abaixo deste valor a carga superficial é a positiva e acima negativa.

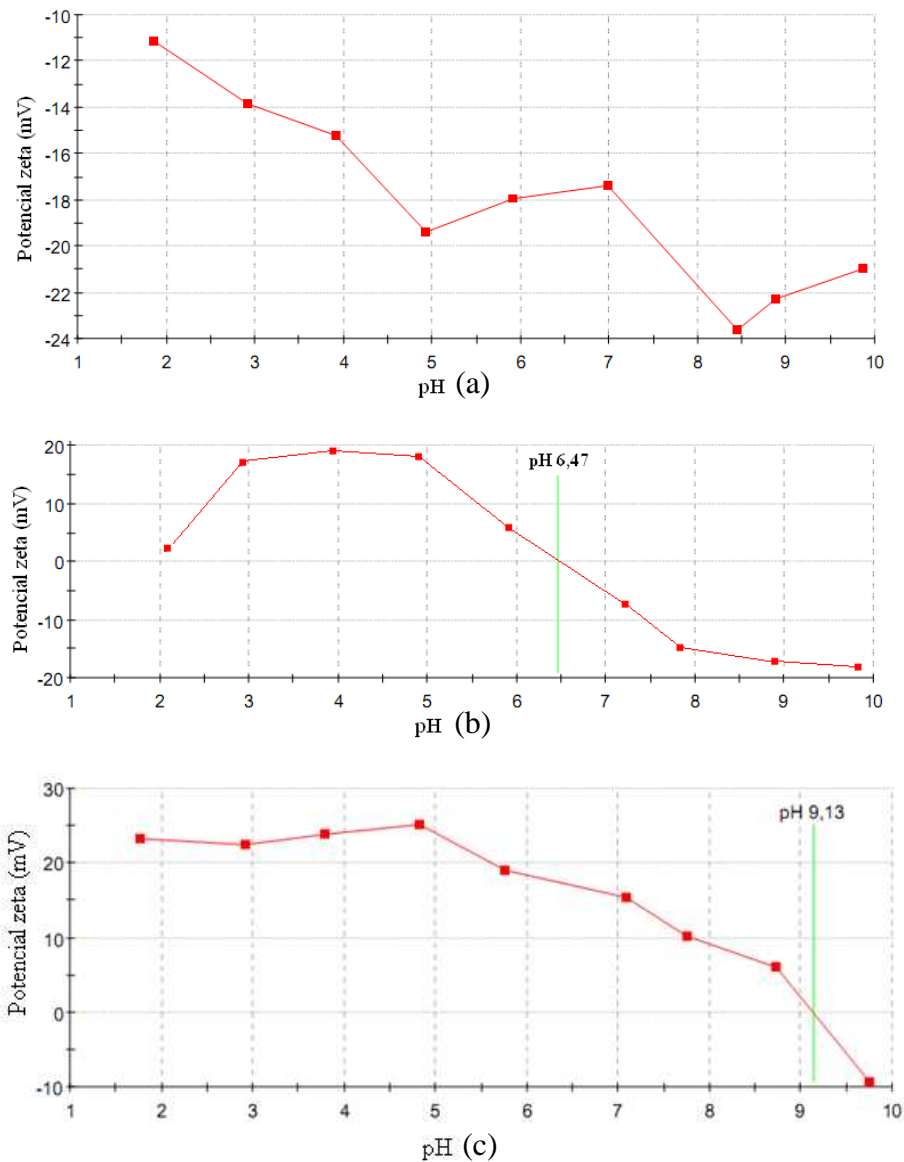


**Figura 11.** Medida do potencial zeta para a magnetita.

Os gráficos da medida do potencial zeta para a argila pura, modificada e saturada com AM estão na figura 12 (a), (b) e (c), respectivamente.

Para a argila pura, figura 12 (a), a carga superficial é negativa, não apresentando ponto isoelétrico na faixa de pH estudada. Na argila modificada, o ponto isoelétrico é de 6,47. Para a argila modificada saturada com AM, o ponto isoelétrico é de 9,13. Abaixo deste valor a carga superficial é positiva e acima é negativa.

Comparando-se os resultados de potencial zeta da magnetita, figura 11, e da argila pura, figura 12 (a), com os resultados para a argila modificada e argila modificada saturada com AM, figura 12 (b) e (c), pode ser observado que a argila modificada apresentou  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , inexistente antes da modificação na faixa de pH estudada. Após a adsorção, o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  da argila modificada saturada deslocou-se para 9,13, isto pode ter ocorrido devido a deposição de AM na superfície do adsorvente, aumentando o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  do meio<sup>39</sup>.

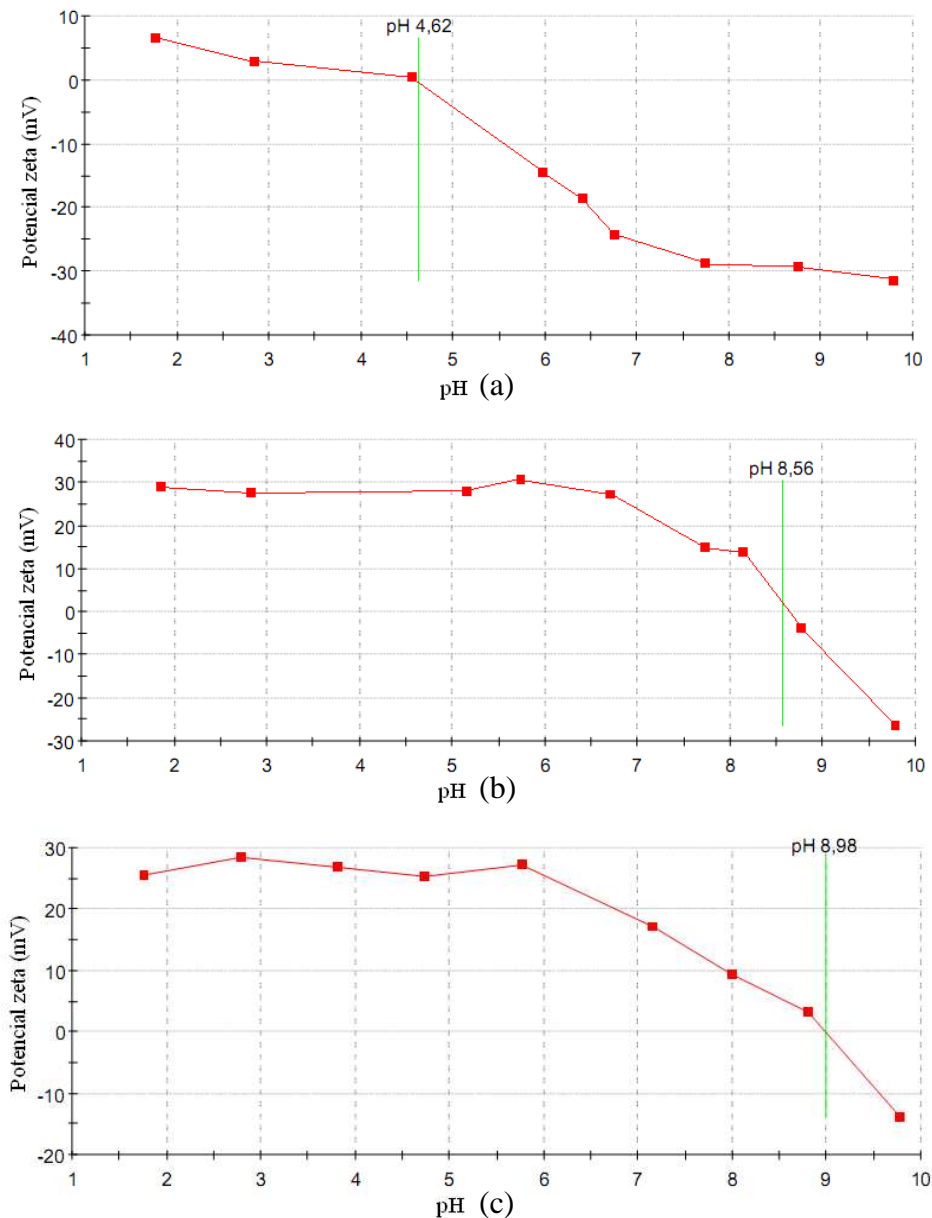


**Figura 12.** Medidas do potencial zeta para a argila. (a) argila pura; (b) argila modificada; (c) argila modificada e saturada com AM.

Os gráficos da medida do potencial zeta para o carvão ativado puro, carvão ativado modificado e carvão ativado modificado e saturado com AM estão na figura 13 (a, b e c), respectivamente.

No carvão ativado puro, figura 13(a), o ponto isoelétrico é de 4,62. Abaixo deste valor a carga superficial é positiva e acima é negativa. No carvão ativado modificado, figura 13 (b), o ponto isoelétrico é de 8,56. Abaixo deste valor a carga superficial é positiva e acima é negativa. Para o carvão ativado modificado e saturado com AM, figura 13 (c), o ponto isoelétrico é de 8,98. Abaixo deste valor a carga superficial é positiva e acima é negativa.

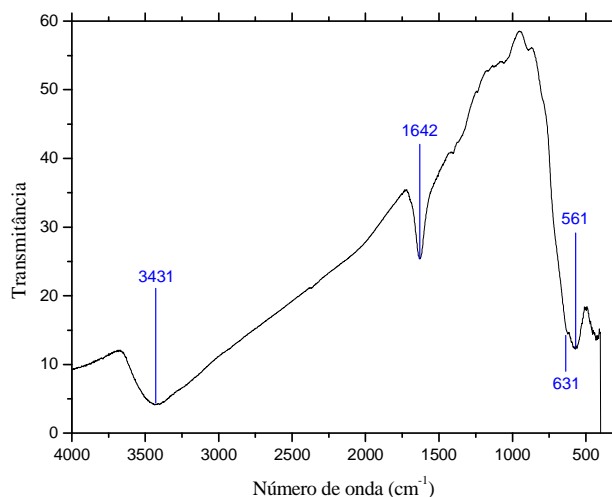
Na comparação entre a magnetita, figura 11, o carvão ativado puro e modificado, figura 12 (a, b), pode ser observado que o carvão modificado apresenta valores de carga superficial são muito semelhantes com o da magnetita, sugerindo que pode existir magnetita em sua superfície. No carvão ativado modificado e saturado com AM, o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  deslocou-se para 8,98. Isto pode ter ocorrido devido a deposição de AM na superfície do adsorvente, aumentando o pH do meio<sup>39</sup>.



**Figura 13.** Medidas do potencial zeta para o carvão ativado. (a) carvão ativado puro; (b) carvão ativado modificado; (c) carvão ativado modificado e saturado com AM.

#### 5.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os resultados da espectroscopia na região do infravermelho para a magnetita esta na figura 14.



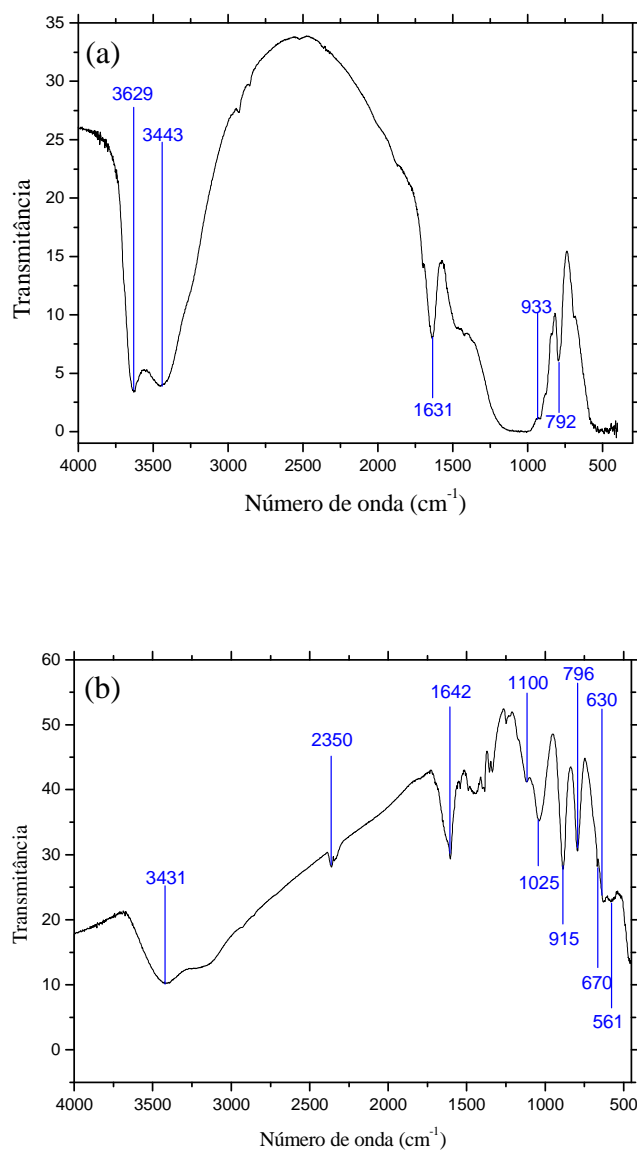
**Figura 14.** Espectro de infravermelho da magnetita.

Observou-se os picos da ligação Fe-O em 561 e 631 $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , na composição. Os picos observados em 3431  $\text{cm}^{-1}$  e 1642  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos às vibrações de moléculas de água livres ou adsorvidas.

Os espectros da argila pura e modificada, estão na figura 15 (a, b). No espectro da argila pura, figura 15 (a), a presença dos picos 933 e 792  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a presença de ligações Si-O-H e Si-O-Al, respectivamente. A ausência de banda em 561 e 630  $\text{cm}^{-1}$  deixa claro que não há presença de magnetita na amostra.

No espectro da argila modificada, figura 15 (b), foi observado que os picos em 561 e em 630  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam a presença de magnetita. O pico em 670  $\text{cm}^{-1}$  mostra que há magnetita presente na amostra. Os picos em 1025, 1100 e 2350  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam a presença de ligações Si-O-Si, Si-O e Si-H. Os picos de 915 e 796  $\text{cm}^{-1}$  mostram ligações Si-O-Al e o em 3629  $\text{cm}^{-1}$  se refere à ligação Si-OH.

Na figura 15 (a, b) os picos de 3450 e 1642  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos às vibrações das moléculas de água livres ou adsorvidas<sup>7,40</sup>.



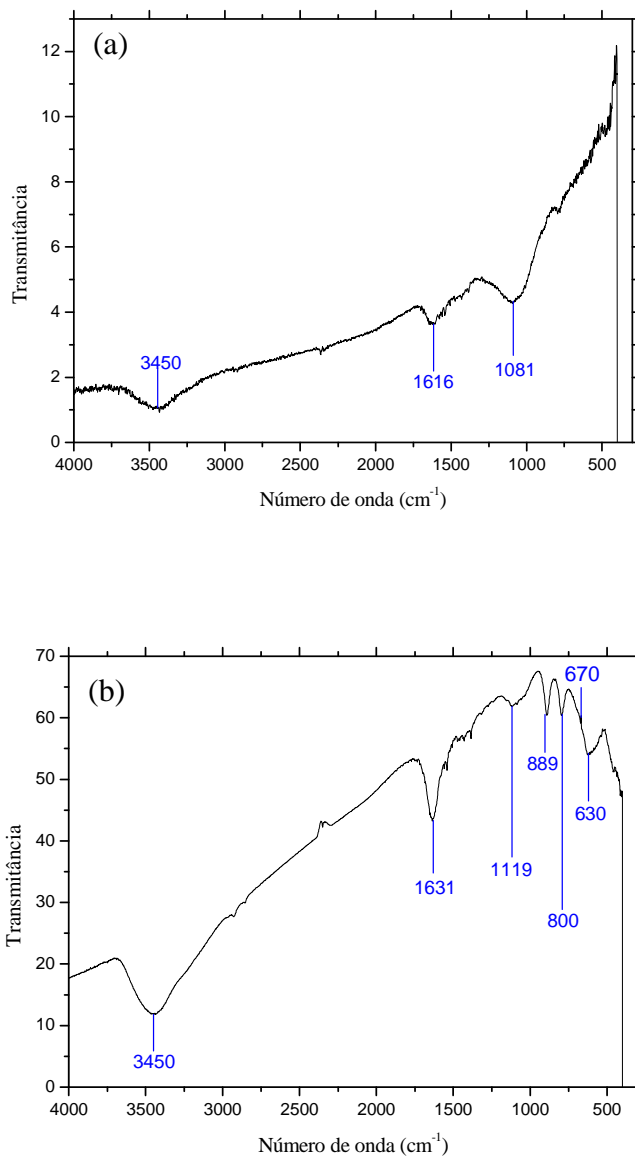
**Figura 15.** Espectros de infravermelho da argila pura (a) e argila modificada (b).

No espectro do carvão ativado puro, figura 16 (a), os picos de 1616 e 1081 cm<sup>-1</sup> mostram a presença de anel benzênico e ligação C-O, respectivamente<sup>10</sup>.

No espectro do carvão modificado, figura 16 (b) o pico em 1616 cm<sup>-1</sup> mostra a presença de anel benzênico. Os picos em 1119, 889 e 800 cm<sup>-1</sup> se referem a ligações C-O e anel benzênico com substituinte. O pico em 630 cm<sup>-1</sup> mostra a presença de magnetita na amostra. O pico em 670 cm<sup>-1</sup> mostra a presença de maghemita na amostra.



Na figura 16 (a, b) o pico de  $3450\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída às vibrações das moléculas de água livres ou adsorvidas<sup>10</sup>.



**Figura 16.** Espectros de infravermelho do carvão ativado puro (a) e carvão ativado modificado (b).

### 5.3. Adsorção do azul de metileno com argila modificada

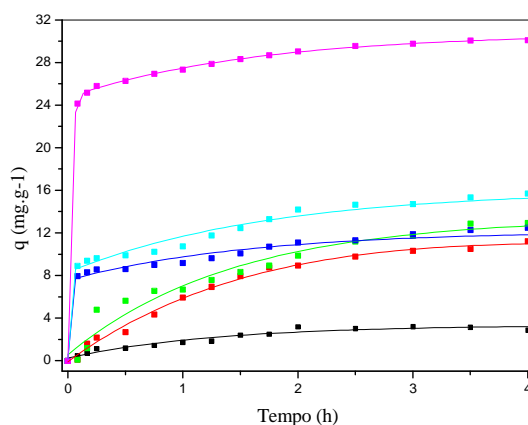
#### 5.3.1. Efeito do pH – argila modificada

Os resultados para os valores de pH inicial de 2, 4, 6, 8 e 10, figura 17, indicam que, com o aumento do pH, aumenta a quantidade adsorvida. A adsorção não é favorecida em soluções ácidas porque ocorre uma competição entre as moléculas de AM e os íons  $H^+$  em solução, pelos sítios ativos do adsorvente<sup>3,41</sup>.

Nos resultados realizados sem adição de íons, pH natural (5,5), a quantidade adsorvida foi maior do que no experimento com diferentes valores de pH inicial, pois não houve adição de íons na solução, conseqüentemente não havendo concorrência pelos sítios ativos da argila modificada<sup>3</sup>.

Outro fator que influencia a adsorção, em relação ao pH, é a carga superficial do adsorvente. Se os íons em solução forem positivos e a carga superficial do adsorvente for negativa, haverá uma atração entre os íons e o adsorvente, favorecendo o processo de adsorção. Porém se a carga dos íons for positiva e a superfície for positiva o processo de adsorção não será favorecido<sup>42,43</sup>.

O corante AM forma cátions em solução aquosa e a argila modificada apresenta carga superficial positiva abaixo de pH 6,47, não favorecendo a adsorção do AM. Porém acima deste valor a adsorção dos cátions de AM é favorecida<sup>42</sup>.

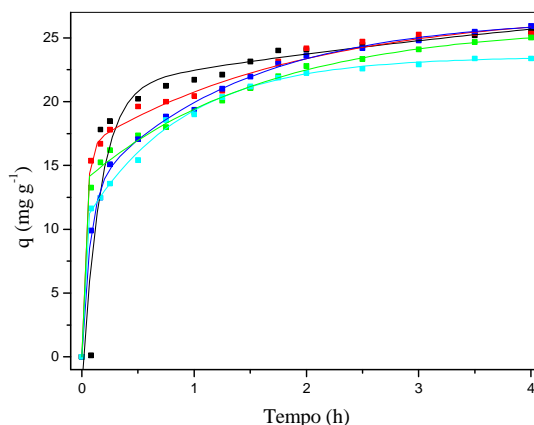


**Figura 17.** Efeito do pH na adsorção do AM com argila modificada.  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $35^\circ\text{C}$ .

( $\blacksquare$ ) pH 2; ( $\blacksquare$ ) pH 4; ( $\blacksquare$ ) pH 6; ( $\blacksquare$ ) pH 8; ( $\blacksquare$ ) pH 10; ( $\blacksquare$ ) pH 5,5 (natural).

### 5.3.2. Efeito da força iônica – argila modificada

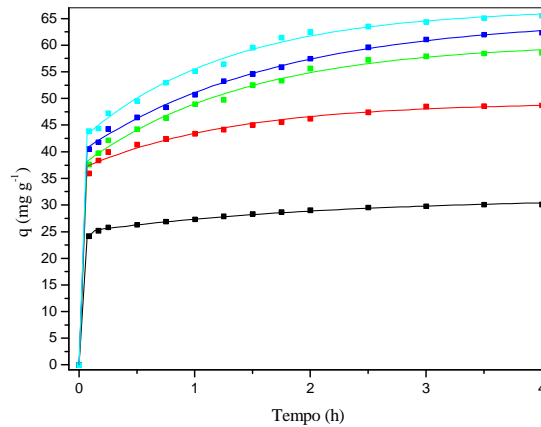
Com o aumento da concentração de KCl houve uma diminuição da quantidade adsorvida de AM, figura 18. Quando as forças eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e os íons do sal forem relativamente fortes, um aumento da força iônica diminuiria a capacidade de adsorção. Por outro lado, se a atração eletrostática for repulsiva, um aumento na força iônica iria aumentar a capacidade de adsorção<sup>27,44</sup>.



**Figura 18.** Efeito da força iônica na adsorção do AM com argila modificada. Concentração inicial 100 mg L<sup>-1</sup>, 35°C. (▪) 0,0001 mg L<sup>-1</sup>; (▪) 0,01 mg L<sup>-1</sup>; (▪) 0,1 mg L<sup>-1</sup>; (▪) 1 mg L<sup>-1</sup>; (▪) 2 mg L<sup>-1</sup>.

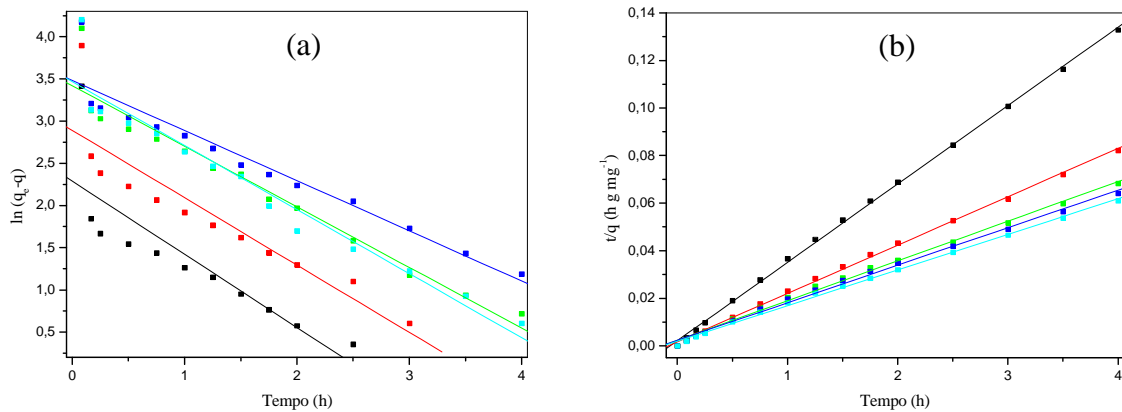
### 5.3.3. Cinética de adsorção a 35°C - argila modificada

A quantidade de AM adsorvida em argila modificada *versus* o tempo, em cinco valores de concentrações iniciais, está na figura 19. As soluções atingiram o equilíbrio a partir de 2 horas de experimento. Os dados indicam que, quanto maior a concentração inicial maior a quantidade adsorvida de AM.



**Figura 19.** Quantidade adsorvida de azul de metileno *versus* tempo para a argila modificada, 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (▪) 100 mg L<sup>-1</sup>; (■) 200 mg L<sup>-1</sup>; (◻) 300 mg L<sup>-1</sup>; (◼) 400 mg L<sup>-1</sup>; (◽) 500 mg L<sup>-1</sup>.

Os dados da figura 19 foram ajustados para o modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, equações 10 e 12, figura 20 (a, b), respectivamente. Os resultados para os dez valores de concentrações iniciais, para os dois modelos, estão na tabela 4.



**Figura 20.** Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em argila modificada, 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (▪) 100 mg L<sup>-1</sup>; (■) 200 mg L<sup>-1</sup>; (◻) 300 mg L<sup>-1</sup>; (◼) 400 mg L<sup>-1</sup>; (◽) 500 mg L<sup>-1</sup>.

Na tabela 4 os coeficientes de correlação para pseudo-primeira-ordem,  $r_1$ , apresentam valores entre 0,8476 e 0,9685, e os para pseudo-segunda-ordem,  $r_2$ , entre 0,9991 e 0,9999. O

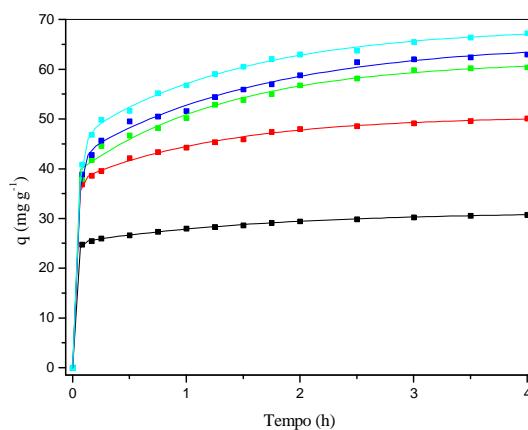
modelo mais apropriado para estes dados é o de pseudo-segunda-ordem, pois apresenta valores de  $r_2$  mais próximos a 1,000.

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em argila modificada a 35°C.

$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1 10^2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$r_1$	$k_2 10^2$ ( $\text{h g mg}^{-1}$ )	$r_2$
100	30,49	86,73	0,8476	26,69	0,9999
200	49,26	79,82	0,8987	18,56	0,9993
300	60,52	71,79	0,9685	6,32	0,9996
400	65,30	59,44	0,9565	5,22	0,9995
500	66,94	75,88	0,9661	8,52	0,9993
600	66,64	98,90	0,9328	9,27	0,9991
700	66,59	124,45	0,9653	9,93	0,9995
800	66,99	89,59	0,9464	9,86	0,9999
900	67,89	99,46	0,9530	10,79	0,9995
1000	67,40	105,45	0,9570	10,38	0,9994

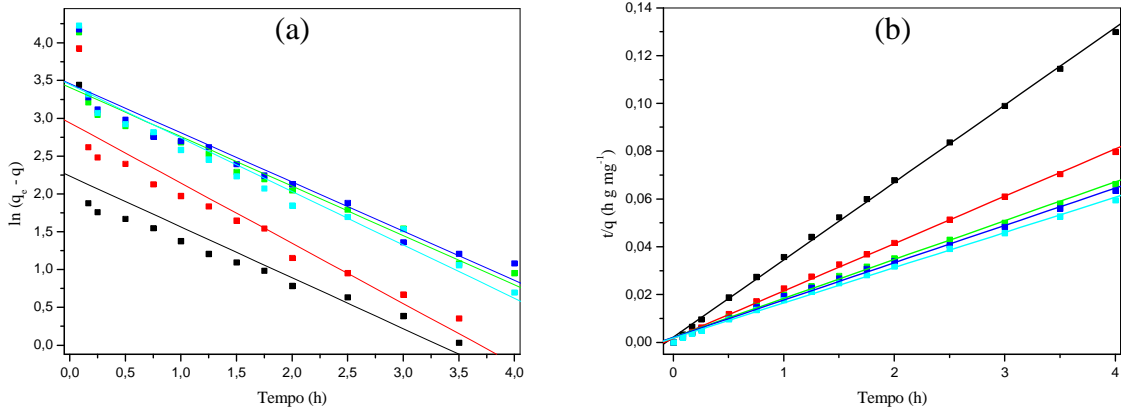
#### 5.3.4. Cinética de adsorção a 45°C - argila modificada

A quantidade adsorvida de AM em argila modificada para cinco valores de concentrações iniciais estão na figura 21. Quanto maior a concentração inicial maior a quantidade adsorvida. O tempo necessário para que as soluções atingissem o equilíbrio foi de aproximadamente 2 horas.



**Figura 21.** Quantidade adsorvida de azul de metileno *versus* o tempo para a argila modificada, 45°C, em cinco diferentes concentrações iniciais. ( ◻ ) 100  $\text{mg L}^{-1}$ ; ( ◻ ) 200  $\text{mg L}^{-1}$ ; ( ◻ ) 300  $\text{mg L}^{-1}$ ; ( ◻ ) 400  $\text{mg L}^{-1}$ ; ( ◻ ) 500  $\text{mg L}^{-1}$ .

A partir dos dados da figura 21 os pontos foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, equações 10 e 12, figura 22 (a) e (b), respectivamente. Os resultados para os dez valores de concentrações iniciais estudados, para os dois modelos, estão na tabela 5.



**Figura 22.** Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em argila modificada, 45°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (■) 100 mg L<sup>-1</sup>; (■) 200 mg L<sup>-1</sup>; (■) 300 mg L<sup>-1</sup>; (■) 400 mg L<sup>-1</sup>; (■) 500 mg L<sup>-1</sup>.

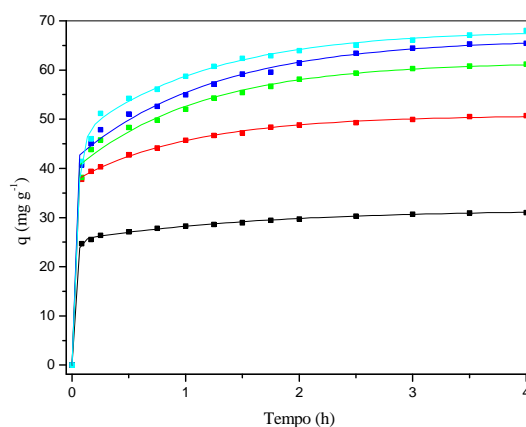
Na tabela 5, os valores dos coeficientes de correlação para pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem apresentaram valores entre 0,8765 e 0,9606 e entre 0,9980 e 0,9997, respectivamente. Assim o modelo mais apropriado para ajustar os dados foi o de pseudo-segunda-ordem, pois apresentou valores de r mais próximos a 1,000.

**Tabela 5.** Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em argila modificada a 45°C.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$r_1$	$k_2 10^2$ (h g mg <sup>-1</sup> )	$r_2$
100	31,34	67,29	0,8765	39,46	0,9996
200	50,6	76,68	0,9318	19,53	0,9995
300	62,83	65,27	0,9585	8,59	0,9980
400	65,41	64,99	0,9572	8,12	0,9989
500	68,46	70,70	0,9574	8,78	0,9993
600	69,64	67,34	0,9472	9,73	0,9993
700	69,31	77,14	0,9521	11,50	0,9996
800	69,46	70,12	0,9458	10,68	0,9995
900	69,03	99,03	0,9510	11,86	0,9997
1000	63,39	80,64	0,9606	12,44	0,9997

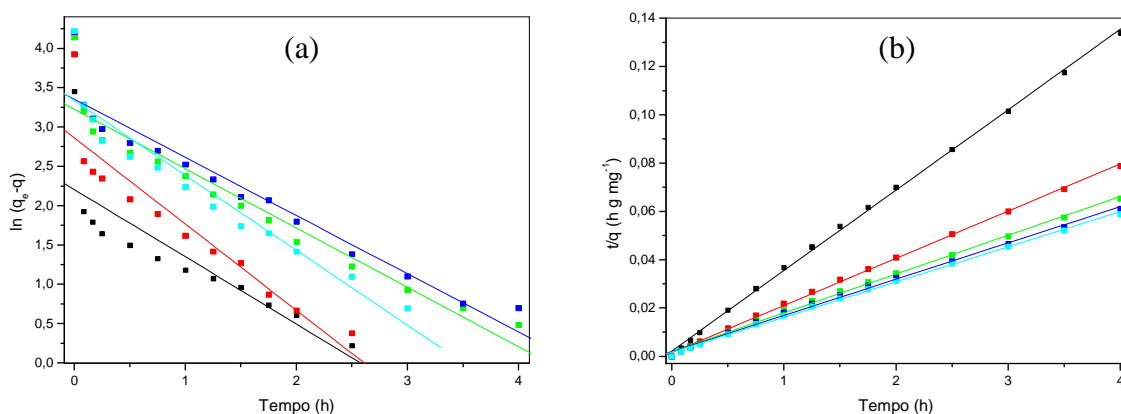
### 5.3.5. Cinética de adsorção a 60°C - argila modificada

A quantidade adsorvida de AM na argila modificada *versus* o tempo na temperatura de 60°C, para cinco diferentes concentrações iniciais, está na figura 23. Com o aumento da concentração inicial, a quantidade adsorvida também aumenta. Os valores de concentrações atingiram o equilíbrio a partir de 2 horas de experimento.



**Figura 23.** Quantidade adsorvida de azul de metileno *versus* o tempo para a argila modificada, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (■) 100 mg L<sup>-1</sup>; (■) 200 mg L<sup>-1</sup>; (■) 300 mg L<sup>-1</sup>; (■) 400 mg L<sup>-1</sup>; (■) 500 mg L<sup>-1</sup>.

Os dados da figura 23 foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, equações 10 e 12, figura 24 (a, b), respectivamente. Os resultados para os dez valores de concentrações iniciais estudados estão na tabela 6.



**Figura 24.** Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em argila modificada, 60°C, e cinco valores de concentrações iniciais. (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (■) 100 mg L<sup>-1</sup>; (■) 200 mg L<sup>-1</sup>; (■) 300 mg L<sup>-1</sup>; (■) 400 mg L<sup>-1</sup>; (■) 500 mg L<sup>-1</sup>.

Os valores dos coeficientes de correlação de pseudo-primeira-ordem,  $r_1$ , apresentaram valores entre 0,8565 e 0,9636 e os de pseudo-segunda-ordem,  $r_2$ , entre 0,9991 e 0,9997, tabela 6. O modelo de pseudo-segunda-ordem foi mais apropriado para o processo de adsorção estudado, pois apresentou valores de  $r$  mais próximos a 1,000.

**Tabela 6.** Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do azul de metileno em argila modificada a 60°C.

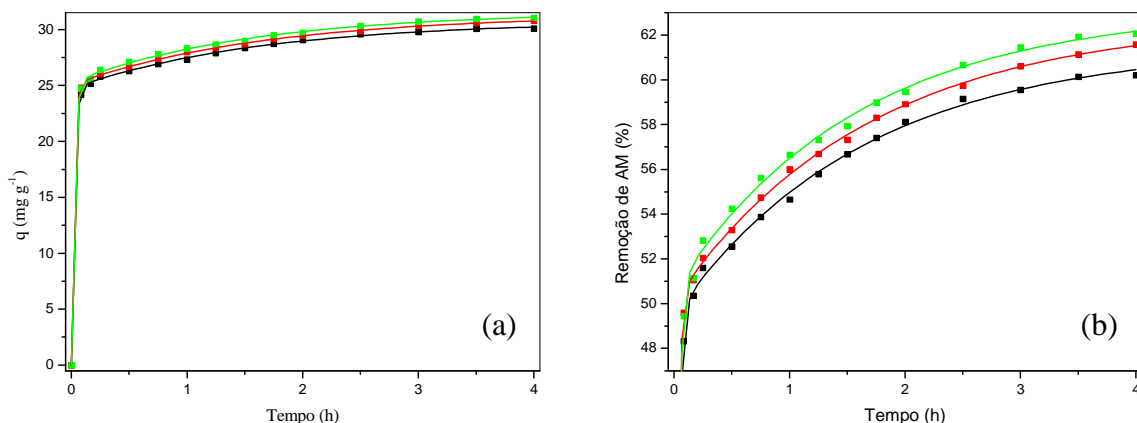
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$r_1$	$k_2 10^2$ (h g mg <sup>-1</sup> )	$r_2$
100	31,58	85,55	0,8565	47,75	0,9996
200	50,82	109,69	0,9274	21,39	0,9997
300	62,87	75,46	0,9602	9,92	0,9993
400	67,50	74,00	0,9636	8,31	0,9991
500	68,13	95,23	0,9512	9,97	0,9995
600	68,14	93,76	0,9603	12,17	0,9991
700	69,14	84,29	0,9506	13,76	0,9993
800	68,63	86,89	0,9499	12,42	0,9993
900	68,88	124,17	0,9551	13,09	0,9994
1000	69,38	114,02	0,9606	12,90	0,9995



### 5.3.6. Efeito da temperatura na adsorção – argila modificada

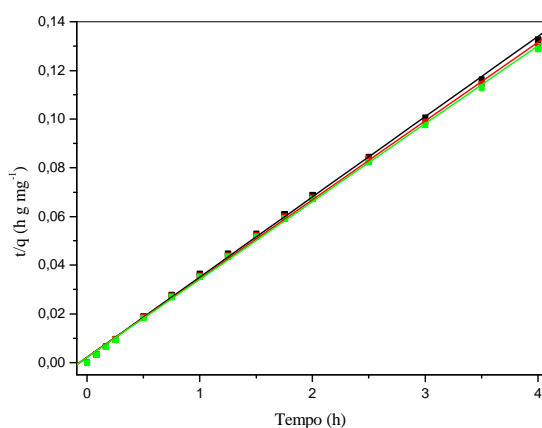
O efeito da temperatura na quantidade adsorvida, e na porcentagem de remoção de AM, a 35°C, 45°C e 60°C, para a concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, está ilustrado na figura 25.

Pode ser observado que com o aumento da temperatura houve um ligeiro aumento na quantidade adsorvida e na porcentagem de remoção de AM. Este efeito pode ocorrer pela influência de alguns fatores, como por exemplo: aumento do número de sítios ativos na superfície do adsorvente, moléculas do corante com energia suficiente para interagir com a superfície do adsorvente, diminuição da viscosidade do meio e consequente aumento da solubilidade e aumento da mobilidade das moléculas do corante na solução<sup>45,46</sup>.



**Figura 25.** Quantidade adsorvida de azul de metileno em argila modificada *versus* tempo em três diferentes temperaturas. (a) quantidade adsorvida; (b) porcentagem de remoção. ( $\blacksquare$ ) 35°C; ( $\blacksquare$ ) 45°C; ( $\blacksquare$ ) 60°C.

Os dados experimentais da figura 25 (a) foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda-ordem, Figura 26 e tabela 7.



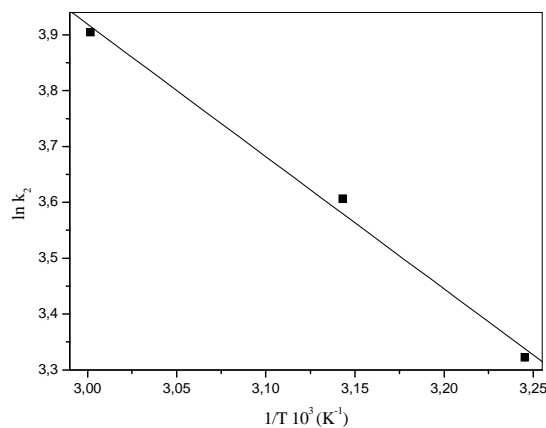
**Figura 26.** Modelo de pseudo-segunda-ordem para três valores de temperaturas – argila modificada. (▪) 35°C; (■) 45°C; (■) 60°C.

**Tabela 7.** Parâmetros cinéticos em três diferentes temperaturas para a argila modificada.

Temperatura (°C)	C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> 10 <sup>2</sup> (h g mg <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub>
35	100	30,49	26,69	0,9999
45	100	30,34	39,46	0,9996
60	100	30,58	47,75	0,9996

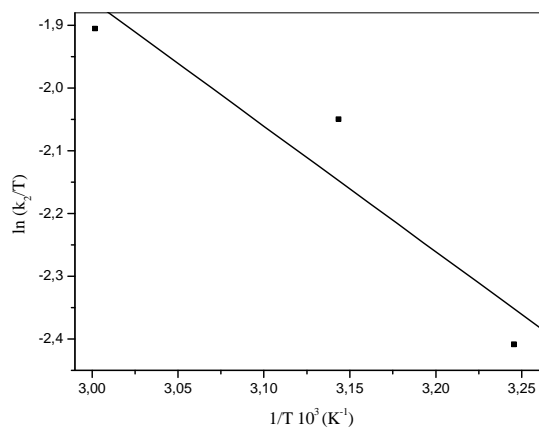
A partir das constantes de velocidade, k<sub>2</sub>, tabela 7, o gráfico de Arrhenius, figura 27, equação 14, foi feito e a energia de ativação foi calculada.

Valores de E<sub>a</sub> menores que 40 kJ mol<sup>-1</sup> indicam que o processo é de natureza física e os valores entre 40-800 kJ mol<sup>-1</sup> indicam que o processo é de natureza química<sup>47,48</sup>. O valor encontrado de E<sub>a</sub> para a argila modificada na adsorção do AM foi de 19,32 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando a existência de uma barreira de potencial e que a natureza do processo é física<sup>47,48</sup>.



**Figura 27.** Gráfico de Arrhenius para a adsorção em argila modificada.

Na figura 28 está o gráfico de Eyring, de acordo com a equação 15.



**Figura 28.** Gráfico de Eyring para a adsorção em argila modificada.

Os parâmetros termodinâmicos de ativação, tabela 8, foram encontrados através da figura 28 e das equações 9 e 15. A energia livre de ativação foi calculada com a temperatura de 35°C.

A partir da tabela 8, o valor de  $\Delta S^*$  negativo sugere uma diminuição na aleatoriedade do sistema adsorvente/adsorvato, ou seja, uma diminuição do grau de liberdade das moléculas adsorvidas, e também sugere que nenhuma mudança significativa ocorreu na estrutura interna da argila modificada associada ao corante AM. O valor de  $\Delta H^*$  positivo indica que o processo é endotérmico, e de natureza física, envolvendo fracas forças de atração. O valor de  $\Delta G^*$  positivo indica a presença de barreira energética no processo de adsorção, sugerindo que a

reação de formação do complexo adsorvente/adsorvato precisa de energia para ocorrer, sendo assim não espontânea<sup>2,41</sup>.

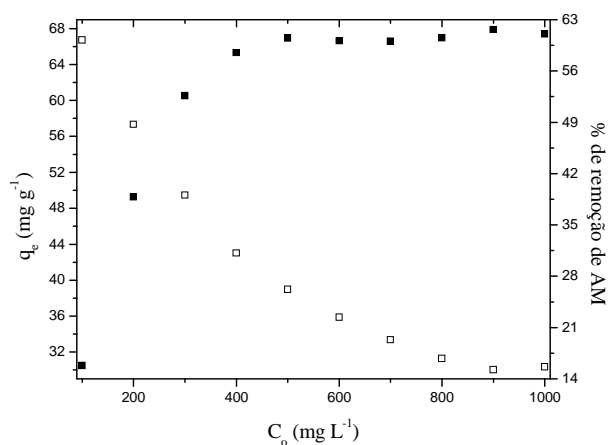
**Tabela 8.** Parâmetros termodinâmicos de ativação para a argila modificada e valores encontrados na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	Parâmetros cinéticos de ativação			ref
		$\Delta S^*$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
Argila modificada	AM	-163,06	16,65	66,90 (35°C)	-
Sepiolita	Azul Maxilon GRL	-73,20	31,53	21,85 (20°C)	2
Bentonita	Cristal violet	-117,26	53,90	90,02 (35°C)	41

### 5.3.7. Efeito da concentração inicial na adsorção – argila modificada

A figura 29 mostra o estudo do efeito da concentração inicial *versus* a quantidade adsorvida em equilíbrio e a porcentagem de remoção na adsorção. Com o aumento da concentração inicial ocorre um aumento na quantidade adsorvida e uma diminuição na porcentagem de remoção do AM. A quantidade adsorvida entra em equilíbrio em aproximadamente 500 mg L<sup>-1</sup>.

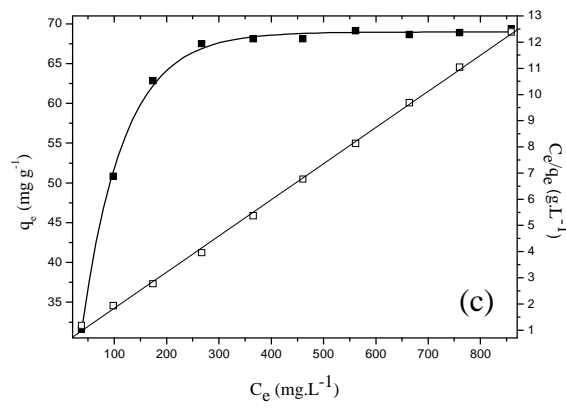
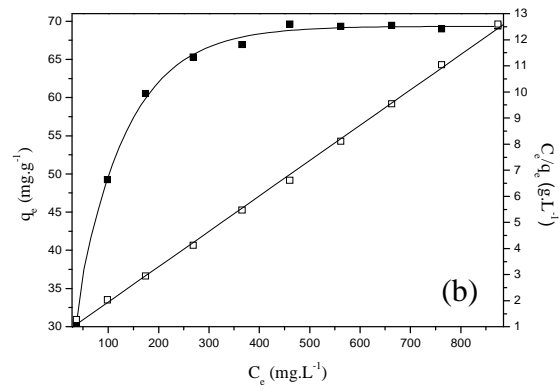
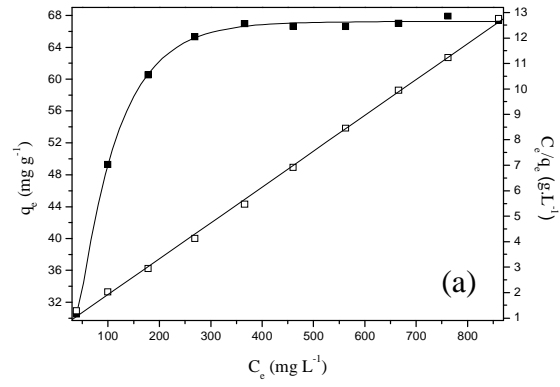
Para a faixa de concentração de AM estudada a capacidade de remoção apresentou valores entre 13,64 e 60,22% para a argila modificada e entre 47,62 e 100% para a argila pura nas mesmas condições experimentais<sup>27</sup>. Esta diferença de porcentagem de remoção pode ser justificada observando-se a caracterização do material modificado. As análises de MEV e EDS mostram que a magnetita formou uma fina camada sobre a argila e sugere que os sítios ativos do material podem ter sido parcialmente obstruídos. E a análise do potencial zeta mostrou que em pH natural (5,5) a superfície da argila modificada apresenta carga superficial positiva, não favorecendo a adsorção de um corante catiônico.



**Figura 29.** Quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção *versus* concentração inicial, 35°C, para a argila modificada.  $q_e$  (■); % de remoção (□).

### 5.3.8. Isotermas de adsorção – argila modificada

As isotermas para o modelo de Langmuir, equação 5, para três temperaturas, na adsorção de AM com argila modificada teve seus parâmetros encontrados, figura 30, tabela 9.



**Figura 30.** Isotherma de Langmuir para adsorção do azul de metileno em argila modificada. Valores experimentais ( ■ ); ajuste pela isoterma; ( — ) e pontos linearizados ( □ ). (a) 35°C; (b) 45°C; (c) 60°C.

Comparando os coeficientes de correlação, tabela 9, pode ser observado que os valores para o modelo de Langmuir estão mais adequados, pois apresentam valores do coeficiente de correlação mais próximos a 1,000.

Os valores de Q apresentaram valores entre 69,11 e 71,12 nas três temperaturas.

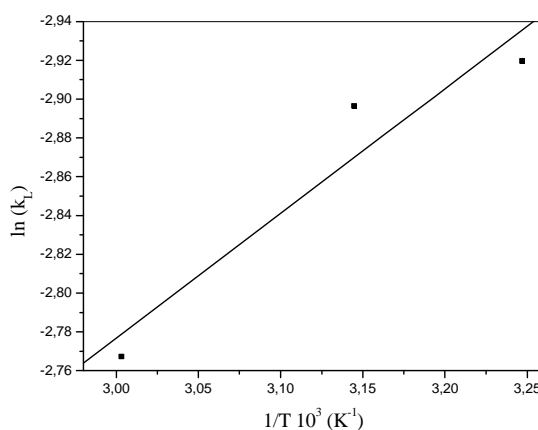
O modelo de Langmuir ajustou melhor os pontos, indicando a formação de uma monocamada de AM na superfície das partículas de argila modificada, devido à distribuição regular dos sítios ativos<sup>49,50</sup>.

**Tabela 9.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as três temperaturas – argila modificada.

Parâmetros	35°C	45°C	60°C
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0539	0,0552	0,0628
Q (mg g <sup>-1</sup> )	69,11	71,12	70,57
r (Langmuir)	0,9998	0,9998	0,9999
$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	3,17	4,76	14,13
1/n	0,3960	0,3494	0,1767
r (Freundlich)	0,9359	0,9605	0,6428

### 5.3.9. Parâmetros termodinâmicos - Calor de adsorção – argila modificada

O gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , segundo a equação de Van't Hoff, equação 8, está na figura 31.



**Figura 31.** Gráfico da equação de Van't Hoff para a argila modificada.

A partir dos coeficientes angular e linear da figura 31, valores para os parâmetros termodinâmicos foram obtidos e encontram-se na tabela 10.

O valor negativo para  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  indica que a entropia diminui durante a adsorção, sugerindo que o sistema tende a uma organização maior com a diminuição da aleatoriedade na interface sólido/solução<sup>51</sup>.

Um valor positivo para o  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  indica que o processo de adsorção do AM em argila modificada é de natureza física e endotérmica. Este fato justifica o aumento da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura<sup>2,52</sup>.

O valor de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  positivo indica que o processo de adsorção do AM na argila modificada é não espontâneo<sup>53</sup>.

**Tabela 10.** Parâmetros termodinâmicos de adsorção para a argila modificada.

Adsorvente	Adsorvato	Parâmetros termodinâmicos de adsorção			ref
		$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
AMM	AM	-7,05	19,80	20,02 (35°C)	-
Bentonita	AR57	-153,40	26,80	71,80 (20°C)	51



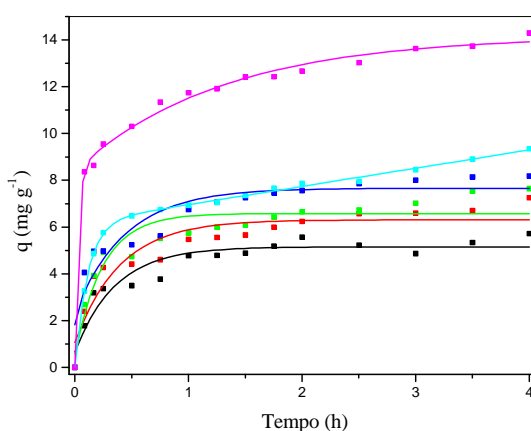
## 5.4. Adsorção de azul de metileno em carvão ativado modificado

### 5.4.1. Efeito do pH – carvão ativado modificado

Para os valores de pH inicial de 2, 4, 6, 8 e 10, figura 32, a quantidade adsorvida aumenta com o aumento do pH. Isto pode ser explicado porque em soluções ácidas ocorre um excesso de íons  $H^+$  em solução, havendo uma competição entre as moléculas de  $H^+$  e AM pelos sítios ativos do adsorvente<sup>3</sup>.

Para o valor de pH 5,5 (natural) a quantidade adsorvida foi superior em relação ao experimento em que houve modificação do pH inicial. Isto é justificado porque não houve adição de íons na solução, não havendo assim competição pelos sítios ativos do carvão ativado modificado<sup>42,43</sup>.

Quanto à carga superficial do adsorvente, o carvão ativado modificado apresenta carga superficial positiva abaixo de 8,56, não favorecendo a adsorção do AM. Acima deste valor a adsorção de cátions de AM seria favorecida<sup>54</sup>.



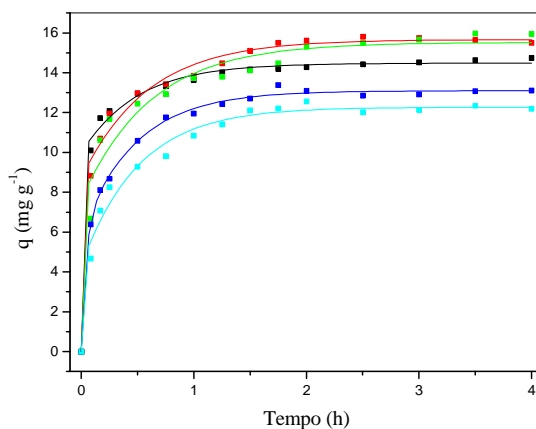
**Figura 32.** Efeito do pH na adsorção do azul de metileno com carvão ativado modificado.

Concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $35^\circ\text{C}$ . (■) pH 2; (■) pH 4; (■) pH 6; (■) pH 8; (■) pH 10; (■) pH 5,5 (natural).

### 5.4.2. Efeito da força iônica – carvão ativado modificado

Os menores valores de quantidade adsorvida foram obtidos para as soluções com maiores concentrações de KCl, figura 33. Isto pode ser explicado porque quando as forças

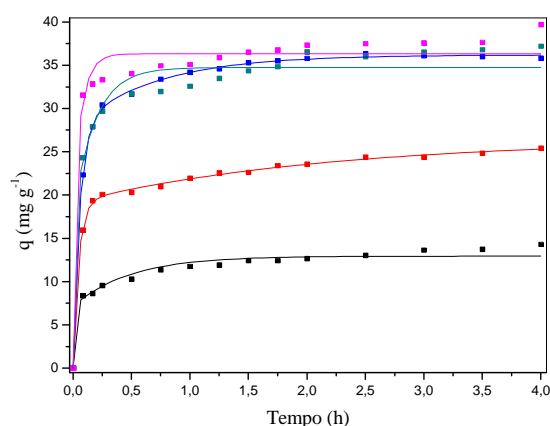
eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e os íons do sal são relativamente fortes, um aumento na força iônica irá diminuir a capacidade de adsorção.



**Figura 33.** Efeito da força iônica na adsorção do azul de metileno com carvão ativado modificado. Concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a  $35^\circ\text{C}$ . (  $\bullet$  )  $0,0001 \text{ mg L}^{-1}$ ; (  $\blacksquare$  )  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ; (  $\blacksquare$  )  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ; (  $\blacksquare$  )  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ; (  $\blacksquare$  )  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

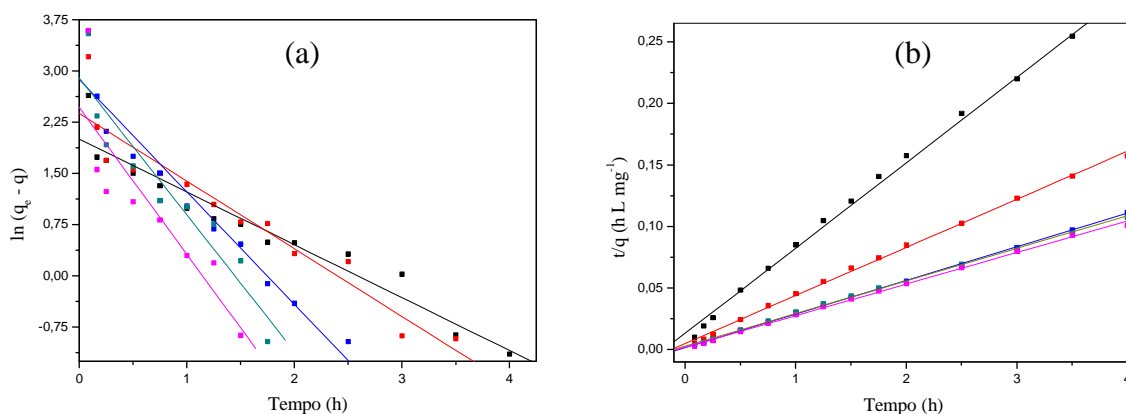
#### 5.4.3. Cinética de adsorção a $35^\circ\text{C}$ - carvão ativado modificado

A quantidade adsorvida de AM em carvão ativado modificado *versus* tempo, em cinco concentrações iniciais está na figura 34. Os resultados indicaram que, quanto maior a concentração, maior a quantidade adsorvida e maior o tempo para que o equilíbrio seja alcançado. Isto ocorreu em aproximadamente 2 horas.



**Figura 34.** Quantidade adsorvida de azul de metileno *versus* tempo para o carvão ativado modificado, 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais. ( ◻ ) 100 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 200 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 300 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 400 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 500 mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados experimentais da figura 34 foram ajustados utilizando-se os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, equações 10 e 12, figuras 35 (a, b). Os resultados para os dez valores de concentrações iniciais, para os dois modelos, estão na tabela 11.



**Figura 35.** Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado, 35°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; ( ◻ ) 100 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 200 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 300 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 400 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 500 mg L<sup>-1</sup>.

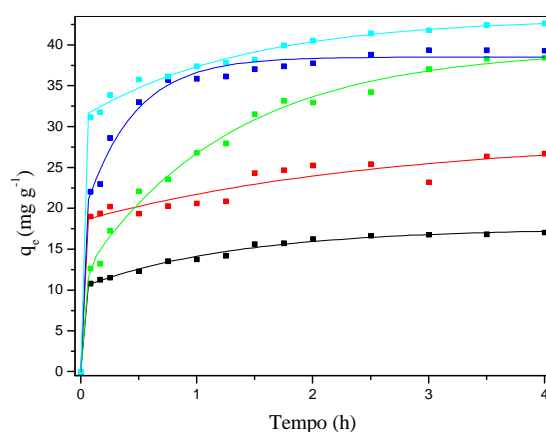
Os coeficientes de correlação encontrados, tabela 11, para a pseudo-primeira-ordem,  $r_1$ , variam de 0,8025 a 0,9701, e para a pseudo-segunda-ordem,  $r_2$ , de 0,9985 a 0,9999. Assim, pode-se notar que o modelo de pseudo-segunda-ordem é mais apropriado para descrever o processo de adsorção estudado, pois apresenta valores de  $r$  mais próximos a 1,000.

**Tabela 11.** Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno em carvão modificado a 35°C.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1 10^2$ h <sup>-1</sup>	$r_1$	$k_2 10^2$ (h g mg <sup>-1</sup> )	$r_2$
100	14,06	77,43	0,9664	45,61	0,9985
200	24,80	99,16	0,9546	53,31	0,9990
300	35,19	164,75	0,9701	49,54	0,9999
400	36,73	200,30	0,9423	35,30	0,9992
500	37,31	215,23	0,8746	66,52	0,9998
600	38,23	88,59	0,8687	27,48	0,9992
700	39,98	48,08	0,8025	32,08	0,9997
800	40,87	67,98	0,8908	19,96	0,9994
900	41,01	74,75	0,8387	22,19	0,9992
1000	42,13	108,74	0,9042	19,29	0,9994

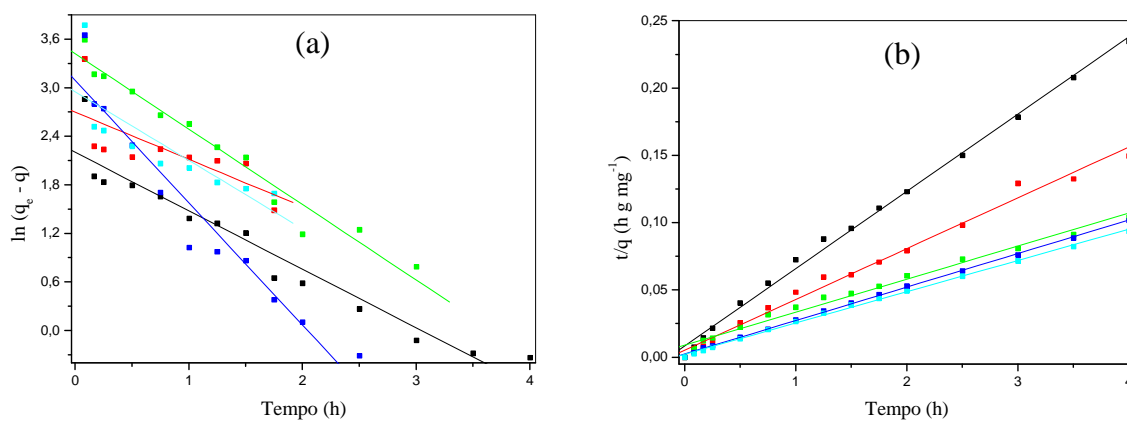
#### 5.4.4. Cinética de adsorção a 45°C - carvão ativado modificado

A figura 36 mostra a quantidade de AM adsorvida em carvão ativado modificado para cinco diferentes valores de concentrações iniciais, a 45°C. Pode ser observado que, quanto maior concentração inicial, maior a quantidade adsorvida. O equilíbrio foi alcançado a partir de 2 horas.



**Figura 36.** Quantidade adsorvida de azul de metileno *versus* tempo para o carvão ativado modificado, 45°C, em cinco valores de concentrações iniciais. ( ◻ ) 100 mg.L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 200 mg.L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 300 mg.L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 400 mg.L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Utilizando-se os dados da figura 36 os pontos foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, equações 10 e 12, figuras 37 (a, b). Os resultados para os dez valores de concentrações iniciais para os dois modelos estão na tabela 12.



**Figura 37.** Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado, 45°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; ( ◻ ) 100 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 200 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 300 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 400 mg L<sup>-1</sup>; ( ◻ ) 500 mg L<sup>-1</sup>.

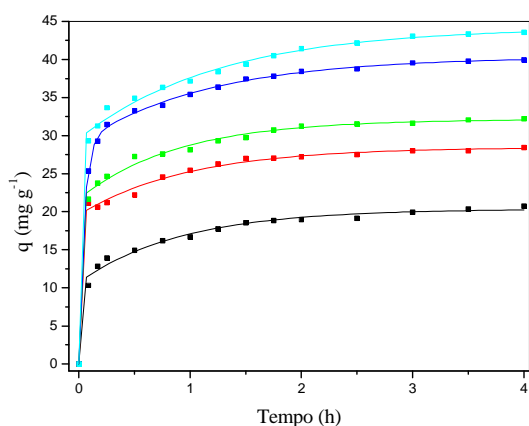
Na tabela 12, pode ser observado que os valores de  $r_1$  ficaram entre 0,7288 e 0,9666 e os de  $r_2$ , entre 0,9987 e 0,9998. Assim o modelo mais adequado para os experimentos na temperatura de 45°C foi o de pseudo-segunda-ordem, pois os valores de  $r$  estão mais próximo a 1,000.

**Tabela 12.** Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do azul de metileno em carvão modificado a 45°C.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1 10^2$ h <sup>-1</sup>	$r_1$	$k_2 10^2$ (h g mg <sup>-1</sup> )	$r_2$
100	17,54	72,29	0,9618	36,04	0,9995
200	28,77	58,35	0,7288	38,60	0,9992
300	35,41	136,72	0,9603	20,04	0,9987
400	39,52	151,42	0,9666	26,68	0,9996
500	40,65	84,82	0,8051	21,14	0,9990
600	42,14	109,13	0,7644	19,49	0,9994
700	44,95	75,36	0,7825	20,71	0,9998
800	46,24	106,41	0,9038	15,80	0,9996
900	46,36	73,57	0,7673	31,44	0,9993
1000	47,03	105,66	0,8879	22,27	0,9995

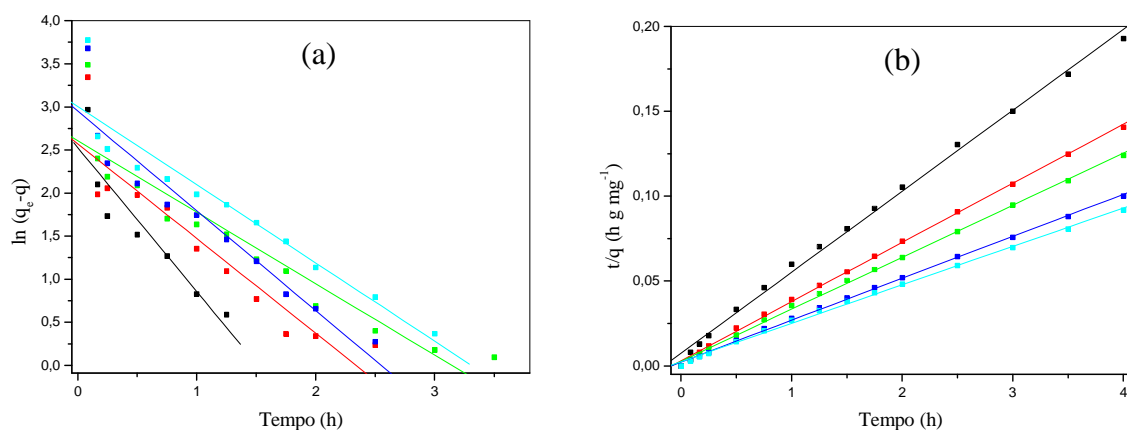
#### 5.4.5. Cinética de adsorção a 60°C - carvão ativado modificado

A quantidade adsorvida de AM em carvão modificado, a 60°C, para cinco diferentes valores de concentrações iniciais, está na figura 38. Quando a concentração inicial aumenta, a quantidade adsorvida também aumenta. Os valores das concentrações entraram em equilíbrio a partir de 2 horas de experimento.



**Figura 38.** Quantidade adsorvida de azul de metileno *versus* tempo para o carvão ativado modificado, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (▪) 100 mg.L<sup>-1</sup>; (◻) 200 mg.L<sup>-1</sup>; (◻) 300 mg.L<sup>-1</sup>; (◻) 400 mg.L<sup>-1</sup>; (◻) 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Utilizando-se os dados da figura 38, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, equações 10 e 12, figura 39 (a, b). Os resultados completos para os dez valores de concentrações iniciais, para os dois modelos, estão na tabela 13.



**Figura 39.** Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado, 60°C, em cinco valores de concentrações iniciais. (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (▪) 100 mg L<sup>-1</sup>; (◻) 200 mg L<sup>-1</sup>; (◻) 300 mg L<sup>-1</sup>; (◻) 400 mg L<sup>-1</sup>; (◻) 500 mg L<sup>-1</sup>.

Os coeficientes de correlação de pseudo-primeira-ordem apresentaram valores entre 0,7644 e 0,9486 e os de pseudo-segunda-ordem, entre 0,9987 e 0,9997. E estes valores

mostram que os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem, pois os valores de  $r$  estão mais próximos de 1,000.

**Tabela 13.** Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do azul de metileno em carvão modificado a 60°C.

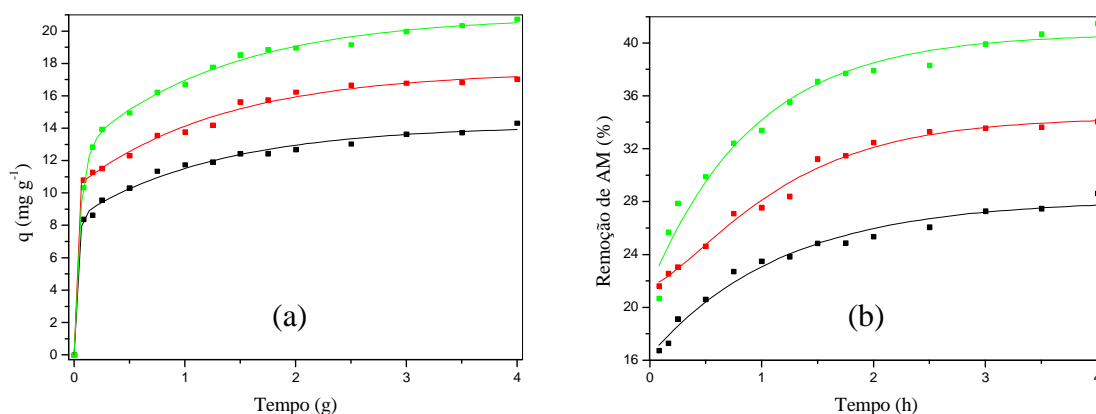
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1 10^2$ h <sup>-1</sup>	$r_1$	$k_2 10^2$ (h g mg <sup>-1</sup> )	$r_2$
100	19,51	167,01	0,9252	29,52	0,9987
200	28,46	109,95	0,9273	34,29	0,9997
300	32,76	82,92	0,9402	11,17	0,9993
400	39,76	115,74	0,9486	9,63	0,9980
500	43,64	90,85	0,9470	21,00	0,9989
600	45,65	109,13	0,7644	4,80	0,9992
700	45,95	75,36	0,7825	11,36	0,9997
800	46,97	106,41	0,9038	22,00	0,9994
900	47,32	67,45	0,8001	24,67	0,9992
1000	47,53	105,66	0,8879	23,19	0,9994

#### 5.4.6. Efeito da temperatura na adsorção – carvão ativado modificado

O efeito da temperatura na quantidade adsorvida e na porcentagem de remoção de AM em carvão ativado modificado, à 35, 45 e 60°C, estão ilustrados na figura 40, para a concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>.

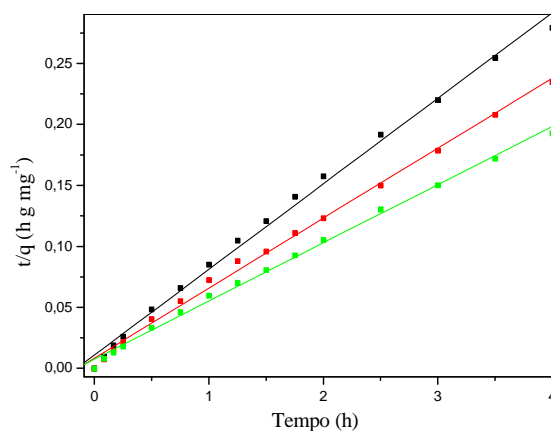
Com o aumento da temperatura, aumentam a quantidade adsorvida e a porcentagem de remoção de AM. Isso pode ocorrer pelo aumento do número de sítios ativos na superfície e por outros fatores já citados anteriormente, como diminuição da viscosidade do meio, aumento da mobilidade das moléculas e moléculas de corante com maior energia para interagir com a superfície do adsorvente. Na tabela 14 pode ser observado que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da temperatura, o que indica que o processo é endotérmico<sup>55</sup>.





**Figura 40.** Quantidade adsorvida de azul de metileno com carvão ativado modificado *versus* tempo em três diferentes temperaturas. (a) quantidade adsorvida; (b) porcentagem de remoção. (▪) 35°C; (▪) 45°C; (▪) 60°C.

Os dados experimentais da figura 40 (a) foram ajustados para o modelo de pseudo-segunda-ordem, figura 41 e tabela 14.



**Figura 41.** Modelo de pseudo-segunda-ordem para três valores de temperaturas – carvão ativado modificado. (▪) 35°C; (▪) 45°C; (▪) 60°C.

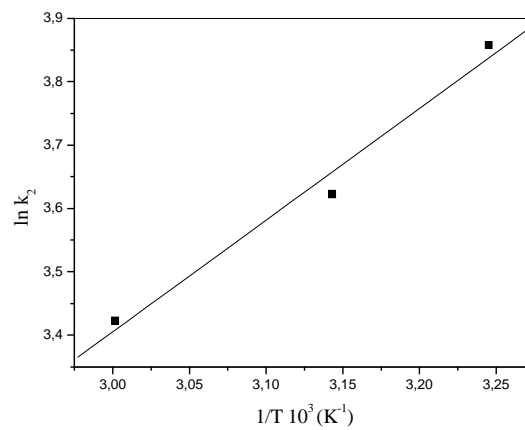
Utilizando-se as constantes de velocidade,  $k_2$ , tabela 14, o gráfico de Arrhenius, figura 42, equação 14, foi feito e a energia de ativação foi calculada.

O valor de energia de ativação encontrado para a adsorção de AM em carvão ativado modificado foi de  $-14,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este valor indica que o processo é de natureza física e pode estar associado à formação de dímeros em solução, que com o aumento da temperatura

tendem a desagregar diminuindo a velocidade de adsorção. Outra justificativa para o valor negativo pode ser o fato de a constante de velocidade estar diminuindo com o aumento da temperatura<sup>51,56,57</sup>.

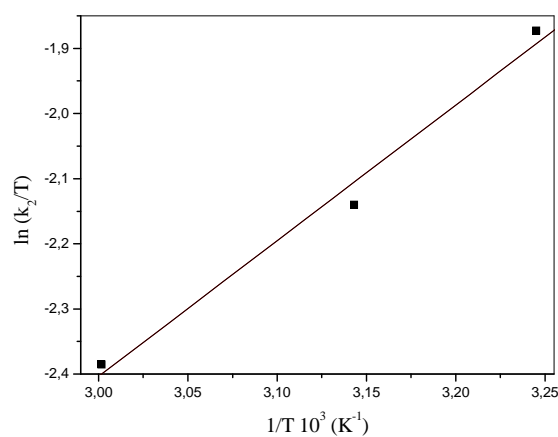
**Tabela 14.** Parâmetros cinéticos em três diferentes temperaturas para o carvão ativado modificado.

Temperatura (°C)	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> 10 <sup>2</sup> (h g mg <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub>
35	100	14,06	45,61	0,9985
45	100	17,54	36,60	0,9995
60	100	19,51	29,52	0,9985



**Figura 42.** Gráfico de Arrhenius para a adsorção em carvão ativado modificado.

A figura 43 mostra o gráfico de Eyring, de acordo com a equação 15.



**Figura 43.** Gráfico de Eyring para a adsorção em carvão ativado modificado.

A tabela 15 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos de ativação que foram encontrados através dos dados da figura 43 e das equações 9 e 15. A energia de Gibbs de ativação foi calculada com a temperatura à 35°C.

Na tabela 15 o valor de  $\Delta S^*$  é negativo e sugere uma diminuição na aleatoriedade do sistema adsorvente/adsorvato do complexo ativado, ou seja, uma diminuição do grau de liberdade das moléculas adsorvidas, e também sugere que nenhuma mudança significativa ocorreu na estrutura interna do carvão ativado modificado pela adsorção do corante AM. O valor de  $\Delta H^*$  negativo indica que o processo é exotérmico, e de natureza física, envolvendo fracas forças de atração. O valor de  $\Delta G^*$  positivo indica a presença de barreira energética no processo de adsorção, sugerindo que a reação de formação do complexo adsorvente/adsorvato precisa de energia para ocorrer, sendo assim não espontânea<sup>1,41</sup>.

**Tabela 15.** Parâmetros termodinâmicos de ativação para o carvão ativado modificado e valores encontrados na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	Parâmetros cinéticos de ativação			ref
		$\Delta S^*$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
Carvão ativado modificado	AM	-269,50	-17,33	63,02 (35°C)	-
Kaolinita	Yellow4GL	-196,20	-13,64	45,80 (30°C)	41
Kaolinita	Red GRL	-250,70	-31,77	44,19 (30°C)	41
Titania aerogel	Orange II	-58,00	-16,40	1,20 (30°C)	1

#### 5.4.7. Efeito da concentração inicial na adsorção – carvão ativado modificado

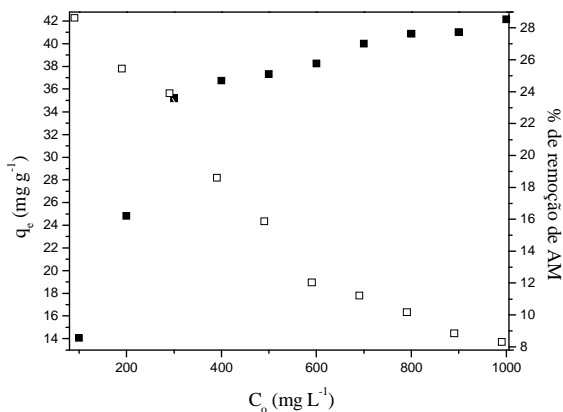
O efeito da concentração inicial *versus* quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção, à 35°C, estão na figura 44.

Pode ser observado que a quantidade adsorvida em equilíbrio aumenta com o aumento da concentração inicial. A quantidade adsorvida entra em equilíbrio a partir de aproximadamente 700 mg L<sup>-1</sup>.

As porcentagens de remoção diminuem com o aumento da concentração. A eficiência de remoção apresentou porcentagens de 8,60 a 28,62% nos diferentes valores de concentrações iniciais.

Os valores de porcentagem de remoção encontrados podem ser justificados baseando-se na caracterização do material modificado. As análises de MEV e EDS sugerem que a

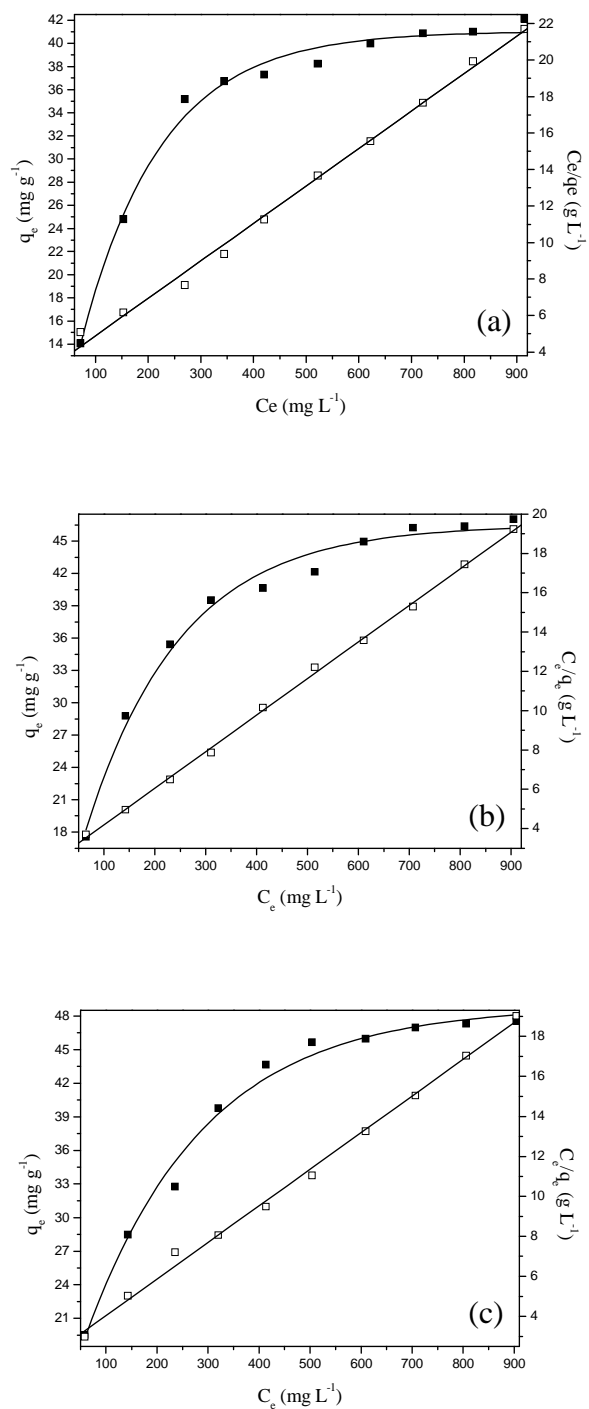
magnetita pode ter obstruído parcialmente os sítios ativos do carvão modificado. A análise da área superficial apresentou uma diminuição da área superficial após a modificação química. E a análise do potencial zeta mostra uma superfície com carga positiva no pH 5,5 (natural), não favorecendo a adsorção do corante AM, que é catiônico.



**Figura 44.** Quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção *versus* concentração inicial, 35°C, para o carvão ativado modificado.  $q_e$  (■); % de remoção (□).

#### 5.4.8. Isotermas de adsorção – carvão ativado modificado

As isotermas para o modelo de Langmuir, equação 5, em três temperaturas diferentes, e os parâmetros encontrados, estão na figura 45, tabela 16.



**Figura 45.** Isotherma de Langmuir para adsorção do azul de metileno em carvão ativado modificado. Valores experimentais ( ■ ); ajuste pela isoterma; ( - ) e pontos linearizados ( □ ). (a) 35°C; (b) 45°C; (c) 60°C.

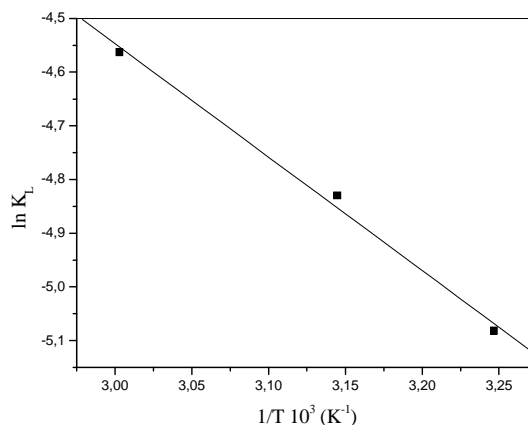
Os valores dos coeficientes de correlação para o modelo de Langmuir estão mais próximos a 1,000 do que para o modelo de Freundlich. Assim o modelo de Langmuir é mais adequado e indica a formação de uma monocamada de AM na superfície das partículas do carvão ativado modificado<sup>49,58</sup>.

**Tabela 16.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich para as três temperaturas – carvão ativado modificado.

Parâmetros	35°C	45°C	60°C
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0072	0,0080	0,0083
$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	48,73	53,70	54,61
$r$ (Langmuir)	0,9974	0,9995	0,9981
$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	3,1722	4,7613	14,1347
$1/n$	0,39	0,34	0,17
$r$ (Freundlich)	0,9359	0,9605	0,6428

#### 5.4.9. Parâmetros termodinâmicos - Calor de adsorção – carvão ativado modificado

A figura 46 mostra o gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , segundo a equação de Van't Hoff, equação 8.



**Figura 46.** Gráfico da equação de Van't Hoff para o carvão ativado modificado.

A partir dos coeficientes angular e linear, figura 46, os valores para os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram encontrados e encontram-se na tabela 17.

Um valor positivo para  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  sugere que a entropia aumenta durante a adsorção. Isso indica que o sistema tende a uma maior desorganização com o aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução<sup>59</sup>.

O valor positivo para o  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  indica que o processo de adsorção do AM em carvão ativado modificado é de natureza física e endotérmica<sup>60</sup>.

O valor de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  positivo indica que o processo de adsorção do AM no carvão ativado modificado é não espontâneo<sup>59</sup>.

**Tabela 17.** Parâmetros termodinâmicos de adsorção.

Adsorvente	Adsorvato	Parâmetros termodinâmicos de adsorção			ref
		$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
CCBAM	AM	14,87	17,56	12,98 (35°C)	-
Carvão ativado	2,4,6 trichlorophenol	25,59	15,65	8,05 (25°C)	<sup>59</sup>

## 6. CONCLUSÕES

O método de precipitação apresentou bons resultados na modificação química dos adsorventes argila e carvão ativado.

As partículas modificadas apresentaram fortes características magnéticas e podem ser aplicadas na separação magnética.

Na análise de microscopia eletrônica de varredura a argila modificada apresentou menor cristalinidade em relação à argila pura e a magnetita, enquanto o carvão ativado modificou apresentou menor estruturação em relação ao carvão ativado puro e a magnetita. Ambos os adsorventes modificados apresentaram aglomerados de óxido de ferro em suas superfícies, mas na argila modificada eles ficaram mais dispersos, obstruindo menos os poros.

Na análise de energia dispersiva de raios-X, a superfície de ambos os materiais modificados apresentaram 77% e 15% de Fe e O, respectivamente. Esta composição foi semelhante aquela encontrada na magnetita, indicando que houve incorporação nos adsorventes durante a modificação química.

A análise de área superficial mostrou mudanças significativas nos adsorventes antes e após a modificação química. A área superficial da argila modificada aumentou de  $62,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $118,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e a do carvão ativado modificou diminuiu de  $404,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $160,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

A argila modificada apresentou valores de carga superficial positivos abaixo de pH 6,47. O carvão ativado modificou apresentou carga superficial relativamente parecida com a da magnetita, tendo valores positivos abaixo de 8,56.

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, através de picos característicos, sugeriu que a principal fase magnética formada na argila modificada e no carvão ativado modificou foi à magnetita.

No estudo da cinética de adsorção, os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem, obtendo-se coeficientes de correlação mais próximos a 1,000.

Para os dois adsorventes modificados, o aumento da temperatura provocou um aumento da quantidade adsorvida de AM. Os valores das constantes de velocidade de pseudo-segunda-ordem foram crescentes para a argila modificada e decrescentes para o carvão ativado modificou, com o aumento da temperatura.



No estudo dos parâmetros ativação,  $E_a$  foi de  $19,21 \text{ k J mol}^{-1}$  e de  $-14,65 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a argila modificada e o carvão ativado modificado, respectivamente, indicando que nos dois materiais o processo foi de natureza física e que uma barreira de energia foi rompida.

Para os parâmetros cinéticos de ativação, os valores negativos de  $\Delta S^*$  para ambos os adsorventes, sugerem uma diminuição no grau de liberdade do complexo ativado. O valor de  $\Delta H^*$  positivo para a argila modificada indica que o processo é endotérmico, de natureza física e que envolve fracas forças de atração. O valor negativo de  $\Delta H^*$  para o carvão ativado modificado indica que o processo é exotérmico e de natureza física. Os valores positivos de  $\Delta G^*$  sugerem que a reação de formação do complexo precisa de energia para ocorrer, sendo assim não espontânea.

No estudo do efeito da concentração, um aumento na concentração inicial aumentou a quantidade adsorvida e diminuiu a porcentagem de remoção.

Para os parâmetros termodinâmicos de adsorção, o valor de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  negativo para a argila modificada sugere que a entropia diminui durante o processo de adsorção, e o valor de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  positivo para o carvão ativado modificado sugere que a entropia aumenta durante o processo de adsorção. Os valores positivos de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  para ambos os adsorventes indicam processo endotérmico e de natureza física. Os valores positivos de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  para ambos os adsorventes indicam processo não espontâneo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – ABRAMIAN, L; EL-RASSY, H.; Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titânia aerogel. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 403-410, 2009.
- 2 – DOGAN, M; ABAK, H; ALKAN, M.; Adsorption of methylene blue onto hazelnut Shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 172-181, 2009.
- 3 – ZVINOWANDA, C. M; OKONKWO, J. O; SEKHULA, M. M; AGYEI, N. M; SADIKU, R.; Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from borehole water contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 884-891, 2009.
- 4 - FERNANDES, A.N.; ALMEIDA, C.A.P.; MENEZES, C.T.B.; DEBACHER, N.A.; SIERRA, M.M.D.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by peat; **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p.412-419, 2007.
- 5 – YI, J. Z; ZHANG, L.M; Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2182-2186, 2008.
- 6 – SANTOS, S. C. R; VILAR, V. J. P; BOAVENTURA, R. A. R.; Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 999-1008, 2008.
- 7 - YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles, **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, p.152-156. 2002.

8 - FELINTO, M.C.F.C.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A.B.; BATISTA, M.P.; HIGA, O.Z.; YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; RIBELA, M.T.C.P.; SAMPAIO, L.C.; Magnetic polymeric microspheres for protein adsorption, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.236, p.495-500, 2005.

9 - 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. Florianópolis, 2005. 158p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

10 – ATKINS, P.W; JONES, L. L. Físico-química. Ponto Alegre, Editora Bookman, v. 3, p. 1-159, 1999.

11 - SANTOS, S.; Estudo do equilíbrio e da cinética da adsorção do corante vermelho astrazon pelo lutito de barro branco; 2008.

12 – COELHO, A. C. V; SANTOS, P. S; SANTOS, H. S.; Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

13 – MIDUGNO, R; ROISENBERG, A; VIERO, A. P; SANBERG, E.; Utilização de solos locais para tratamento de efluentes do refino de petróleo contendo metais. **Química nova**, v. 30, p. 1215-1217, 2008.

14 – NEUMANN, M. G; GESNER, F; CIONE, A. P. P; SARTORI, R. A; CAVALHEIRO, C. C. S.; Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2000.

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

16 - OLIVEIRA, L. C. A; PEREIRA, E; GUIMARAES, I. R; VALLONE, A; PEREIRA, M; MESQUITA, J. P; SAPAG, K.; Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 87-94, 2009.

17 – THINAKARAN, N; BASDARALINGAM, P; PULIKESI, M; PANNEESELVAM, P; SIVANESAN, S.; Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 316-322, 2008.

18 – COMPEÁN, J. M. E; FACUNDO, R; MARTÍNEZ, J.R; HERRERA-GÓMEZ, A.; Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis, **Materials Letters**, v.62, p.4248-4250, 2008.

19 - GNANAPRAKASH, G; MAHADEVAN, S; JAYAKUMAR, T; PHILIP, J; RAJ, B; KALYANASUNDARAM, P.; Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. **Material Chemistry and Physics**, v. 103, p. 168-175, 2007.

20 – SOUZA, K. C; SOUSA, E. M. B.; Síntese de sílica mesoporosa com nanopartículas magnéticas para bioaplicações. 17º Congresso CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências do Materiais, 2006.

21 – MERA, M. I; PESQUEIRA, E. M. E; HERNÁNDEZ, P. R; ALATORRE, A.J.; Synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles without surfactants at room temperature. **Materials Letters**, v. 61, p. 4447-4451, 2007.

22 – CABRERA, L; GUTIERREZ, S; MENENDEZ, N; MORALES, M. P; HERRASTI, P.; Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3436-3441, 2008.

- 23 – GONG, J. L; WANG, B; ZENG, G. M; YANG, C. P; NIU, C.G; NIU, Q. Y; ZHOU, W. J; LIANG, Y.; Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1517-1522, 2009.
- 24 – ALKAN, M; DEMIRBAS, O.; Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, p. 135-145, 2004.
- 25 – HO, Y. S. A Kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.
- 26 – MOHANTY, K; NAIDU, J. T; MEIKAP, B. C; BISWAS, M. NL Removal of initial pH on Adsorption. **Indian Engineering Chemistry**, v. 169, p. 5169-5171, 2006.
- 27 - ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C.A.D.; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite Clay, **Journal and Colloid and Interfaces Science**, Brasil, v.332, p.46-53, 2009.
- 28 – ALZAYDIEN, A. S; Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 5, p. 197-208, 2009.
- 29 - YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACÊDO, M. A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v 279, p. 210-217, 2004.
- 30 - WENG, C.H; PAN, Y.F; Adsorption of a cationic dye methylene blue onto spent activated Clay, **Journal of Hazardous Materials**, Taiwan, v. 144, p. 355-362, 2007.

- 31 - HUANG, S.H; LIAO, M.H.; CHEN, D.H.; Fast and efficient recovery of lipase by polyacrylic acid-coated magnetic nano-adsorbent with high activity retention, **Separation and Purification Technology**, Taiwan, v.51, p. 113-117, 2006.
- 32 – TAO, K; DOU, H; SUN, K.; Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence. **Colloids and Surfaces**, v. 320, p. 115-122, 2008.
- 33 – NAMDEO, M; BAJPAI, S.K.; Chitosan-magnetite nanocomposites (CMNs) as magnetic carrier particles for removal of Fe (III) from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces**, v. 320, p. 161-168, 2008.
- 34 - GUARDIA, P; BRUGAL, B.B; ROCA, A.G; IGLESIAS, O; MORALES, M.P; SERNA, C.J; LABARTA, A; BATLE, X.; Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Spain, v.316, p. 756-759, 2007.
- 35 - YAMAURA, M; CAMILO, R.L; FELINTO, M.C.F.C; Synthesis and performance of organic – coated magnetite particles, **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, p.152-156, 2002.
- 36 – SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, Volume 1, 2ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
- 37 – MACHADO, L. C. R; LIMA, F. W. J; PANIAGO, R; ARDISSON, J. D; SAPAG, K; LAGO, R. M.; Polymer coated vermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. **Applied Clay Science**, v. 31, p. 207-215, 2005.
- 38 – OLIVEIRA, L. C. A; RIOS, R. V. R. A; FABRIS, J. D; GARG, V; SAPAG, K; LAGO, R. M.; Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2183, 2002.

39 – FELIX, T.; Análise dos parâmetros eletrocinéticos superficiais de minerais contaminantes do carvão pela determinação do potencial zeta. Florianópolis, 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

40 – YAMAURA, M; CAMILO, R. L; SAMPAIO, L. C; MACÊDO, M. A; NAKAMURA, M; TOMA, H. E.; Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 279, p. 210-217, 2004.

41 – DOGAN, M; KARAOGLU, M. H; ALKAN, M.; Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1142-1151, 2009.

42 – ZHU, M. X; WANG, Z; ZHOU, L, Y.; Oxidative decolorization of methylene blue using pelagite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 37-45, 2008.

43 – TAYIR, S. S; RAUF, N.; Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite Clay. *Chemosphere*, v. 63, p. 1842-1848, 2006.

44 – MAK, S. Y; CHEN, D. H.; Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. **Dyes and pigments**, v. 61, p. 93-98, 2004.

45 – HAN, R; WANG, Y; HAN, P; SHI, J; YANG, J; LU, Y.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by chaff in batch mode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 550-557, 2006.

46 – DOGAN, M; ALKAN, M; DEMIRBAS, O.; Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2007.

- 47 – ERDEM, M; YUKSEL, E; TAY, T; ÇİMEN, Y; TURK, H.; Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards *p*-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 40-48, 2009.
- 48 – OLGUN, A; ATAR, N.; Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 148-156, 2009.
- 49 – SELVAM, P. P; PREETHI, S; BASAKARALINGAN, P; THINAKARAN, N; SIVASAMY, A; SIVANESAN, S.; Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 39-44, 2008.
- 50 – ANIRUDHAN, T. S; RADHAKRISHNAN, P. G.; Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v. 40, p. 702-709, 2008.
- 51 – OZCAN A. S; OZCAN A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004
- 52 – SISMANOGLU, T.; Kinetics and isotherms of Dazomet Adsorption on Natural Adsorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 669-675, 2004.
- 53 – HASSAN, S. S. M; AWWAD, N. S; ABOTERIKA, A. H. A.; Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 994-999, 2009.
- 54 - ZHU, C. S; WANG, L. P; CHEN, W. B.; Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by product: Peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 739-746, 2009.



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

56 – DOGAN, M; ALKAN, M; TURKYILMAZ, M; ONGANER, Y.; Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 109, p. 141-148, 2004.

57 - OTERO, M; ROZADA, F; CALVO, L. F; GARCÍA, A. I; MORÁN, A.; Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. **Biochemical Engineering Journal**, V.15, p. 59-68, 2004.

58 – TUNALI, S; OZCAN A. S; OZCAN, A; GEDIKBEV, T; Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 141-148, 2006.

59 – TAN, I. A. W; AHMAD, A.L; HAMEED, B.H; Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6 – trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 473-482, 2009.

60 - HAMEED, B. H; AHMAD, A. A; AZIZ, N.; Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 247, p. 551-560, 2009.

