

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE / UNICENTRO

Programa de Pós-Graduação em Química

CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA

UEL/UEPG/UNICENTRO

TESE DE DOUTORADO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
CARVÃO ATIVADO/ARGILA PARA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE
ADSORÇÃO DE CORANTES

Neucineia Vieira Chagas

GUARAPUAVA

2013

Neucineia Vieira Chagas

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
CARVÃO ATIVADO/ARGILA PARA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE
ADSORÇÃO DE CORANTES

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química Analítica, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Centro Oeste / Unicentro.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Karin Cristiane Justi

Co-orientadora : Prof^a. Dr^a. Sueli Percio Quináia

GUARAPUAVA

2013

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

C433p Chagas, Neucineia Vieira
Preparação e caracterização de compósitos carvão ativado/argila para aplicação em estudos de adsorção de corantes / Neucineia Vieira Chagas. – Guarapuava, 2013
xix, 164 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, em associação ampla com UEL e UEPG, 2013

Orientadora: Karin Cristiane Justi
Co-orientadora: Sueli Percio Quinaia
Banca examinadora: Sandro Xavier de Campos, Dimas Augusto Morozin Zaia, Gilberto Abate, Vitor de Cinque Almeida
Bibliografia

1. Química. 2. Corante. 3. Adsorção. 3. Compósitos. 4. Carvão. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

Dedico a todos os amigos e familiares pelo carinho, amizade e compreensão. A minha princesa Roberta Vitória e ao meu esposo Jose Roberto pelo incentivo em todos os momentos.

A minha mãe Seili que sempre me deu apoio para continuar estudando. Ao meu pai Nevir, minhas irmãs Neudia e Neudicléia, meus sobrinhos Matheus, Mariane, Felipe e ao meu cunhado José que estão sempre ao meu lado motivando-me a manter o foco em meus estudos.

Agradecimentos

- ❖ A Karin Cristiane Justi, pela orientação, confiança e paciência;
- ❖ A Jeferson Meira dos Santos pela ajuda prestada durante a execução do trabalho e amizade construída durante este tempo;
- ❖ Aos professores Maria de Lurdes, Fauze Jacó Anaissi, Sueli Pércio Quinaia, Fábio Melquiades, Marcos Roberto da Rosa, Neide Hiroko Takata pela colaboração essencial a este trabalho;
- ❖ As amigas Liliane Schier de Lima, Franciely Ignachewski, Luciane Miranda, Marilei de Fátima Oliveira pelo apoio e conversas de incentivo;
- ❖ A Unicentro pelo apoio institucional;
- ❖ Ao professor Irineu Mazzaro da Universidade Federal do Paraná pela contribuição na realização das análises de raios X;
- ❖ A Adriana Campos do CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste) pela contribuição na realização das análises de BET;
- ❖ A minha princesa Roberta Vitória Chagas pelo apoio incondicional em todas as fases deste trabalho e pela compreensão nos momentos destinados ao trabalho e não a ela;
- ❖ A meu esposo e minha família pelo incentivo, apoio e amor.

“Nunca deixe que lhe digam:
Que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos
Nunca vão dar certo
Ou que você nunca
Vai ser alguém”

Renato Russo

Resumo

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, especialmente no que diz respeito à poluição das águas devido a escassez de água potável no mundo levou a um aumento de estudos que desenvolvem materiais capazes de remover cor, íons metálicos entre outros contaminantes, que tornam a água de efluentes industriais impróprias para reutilização e descarte. O carvão ativado tem sido utilizado como material adsorvente em estações de tratamento de água, porém apresenta a desvantagem do alto custo. Neste trabalho objetivou-se avaliar a potencialidade de compósitos obtidos pela combinação de argila/carvão ativado em percentuais de argilas (Argel T e Voclay) igual a 15, 50 e 85% (m/m), calcinados a 500 °C, 700 °C, 900 °C para remoção de cor de efluentes industriais. Os compósitos contendo 50 % de argila denominados AV₅₀ e AC₅₀ foram caracterizados para avaliar sua composição e propriedades estruturais e térmicas, através das análises de difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TGA), análise espectroscópica de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área específica (BET). Os resultados da caracterização indicaram a presença do carvão entre as lamelas das argilas utilizadas. Os compósitos foram testados para a adsorção do corante azul de metileno e os materiais que apresentaram maior capacidade de adsorção foram os compósitos preparados a 500 °C. Planejamentos fatoriais 2³ foram realizados para avaliar a influência dos parâmetros de temperatura, adição de sal (KCl) e pH na adsorção do corante azul de metileno utilizando os compósitos AV₅₀ e AC₅₀ e dos corantes reativos utilizando o compósito AC₅₀. Os resultados encontrados para adsorção do corante azul de metileno bem como para os corantes reativos mostraram que a eficiência de remoção dos corantes pelo compósito AC₅₀ foram de aproximadamente 97 % e 70 % respectivamente, mostrando-se um importante adsorvente de aplicação industrial.

Palavras-chave

Corante; Adsorção; Compósitos, Caracterização; Carvão

Abstract

Increasing concern with the preservation of the environment, especially regarding water pollution due to the shortage of drinkable water worldwide, has led to an increase in studies which develop materials capable of removing color and metallic ions amongst other contaminants that make industrial effluent water improper to reuse and discharge. Activated charcoal has been used in water treatment stations; however, its high cost is still a disadvantage. This work aimed at evaluating the potential of composites obtained through the clay/activated charcoal combination in percentages of clays (Argel T and Voclay) equal to 15, 50 and 85% (m/m), calcined at 500 °C, 700 °C, 900 °C to remove color from industrial effluents. Composites containing 50% clay, named AV₅₀ and AC₅₀ were characterized to evaluate their composition and structural and thermal properties, through X-ray diffraction analysis, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TGA), infrared spectroscopic analysis, scanning electronic microscopy (SEM) and specific area (BET). The results of this characterization indicated intercalation of charcoal between the lamellas of the clay under study. Composites were tested for methylene blue dye adsorption and the materials that presented higher adsorption capacity were composites prepared at 500 °C. Factorial design 2³ was used to evaluate the influence of parameters such as temperature, salt addition (KCl) and pH in the methylene blue dye adsorption with the composites AV₅₀ and AC₅₀ and the reactive dyes with the composite AC₅₀. Results of the methylene blue dye adsorption as well as the reactive dyes revealed that the efficiency to remove dyes by the composite AC₅₀ was around 97% and 70% respectively, revealing an important adsorbent for industrial application.

Key-words

Dye; Adsorption; Composites; Characterization; Charcoal

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	OBJETIVO GERAL	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	CORANTES	6
3.1.1	Corantes reativos	7
3.1.2	Corante azul de metileno	8
3.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CORANTES	10
3.2.1	Adsorção	10
3.2.1.1	Carvão Ativado	14
3.2.1.2	Argilas	17
3.2.1.3	Compósitos	21
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	23
3.3.1	Espectrofotometria UV-vis.....	23
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X	24
3.3.3	pH do ponto de carga zero	25
3.3.4	Determinação da área superficial.....	25
3.3.5	Espectroscopia de infravermelho	26
3.3.6	Difração de Raios-X	27
3.3.7	Termogravimetria (TG/DTA).....	28
3.4	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	29
3.4.1	Isoterma de Langmuir	30
3.4.2	Isoterma de Freundlich	30
3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	31
3.5.1	Modelo de pseudo-primeira-ordem	31
3.5.2	Modelo de pseudo-segunda-ordem	32
3.5.3	Modelo de difusão intra-partícula	33
3.6	PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	33
4	METODOLOGIA	37
4.1	MATERIAIS.....	37
4.2	PREPARO DOS COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ARGILA.....	37
4.2.1	Estudos de adsorção com corante azul de metileno	38
4.2.2	Estudos da massa de adsorvente na adsorção do corante azul de metileno.....	39
4.2.3	Planejamento fatorial para adsorção do corante azul de metileno	40
4.2.4	Cinética de adsorção para adsorção do corante azul de metileno	42
4.2.5	Isotermas de adsorção para o corante azul de metileno.....	42

4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MELHOR EFICÁCIA	43
4.3.1	Difração de raios X.....	43
4.3.2	Análise térmica diferencial e termogravimétrica	44
4.3.3	Espectroscopia Vibracional (FTIR).....	44
4.3.4	Fluorescência de Raios X	44
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.3.6	Determinação do pH de carga zero	45
4.3.7	Análise da área superficial (BET).....	45
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS.....	46
4.4.1	Escolha dos corantes reativos	46
4.4.2	Estudos da massa dos adsorventes CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ , AC ₅₀ na adsorção do corante reativo azul marinho	47
4.4.3	Estudos com corante reativo azul marinho	47
4.4.3.1	Planejamento fatorial 2 ³ para a adsorção do corante reativo azul marinho	47
4.4.4	Estudos com corante reativo amarelo ouro.....	48
4.4.4.1	Planejamento fatorial para a adsorção do corante reativo amarelo ouro	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM O CORANTE AZUL DE METILENO.....	50
5.1.1	Planejamento fatorial para adsorção do corante azul de metileno pelos compósitos AC ₅₀ e AV ₅₀	59
5.1.2	Cinética de Adsorção para o corante azul de metileno	74
5.1.3	Isotermas de Adsorção para o corante azul de metileno	80
5.2	CARACTERIZAÇÃO	89
5.2.1	Caracterização dos compósitos AC ₈₅ , AC ₅₀ e seus precursores Argel ₁₀₀ , CA ₁₀₀	90
5.2.1.1	Análise de Difração de raios-X	90
5.2.1.2	Análise Térmica.....	94
5.2.1.3	Análise de Fluorescência de raios X	97
5.2.1.4	Análise de Infravermelho.....	100
5.2.1.5	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	101
5.2.1.6	Análise do pH do ponto de carga zero	104
5.2.1.7	Análise de BET.....	105
5.2.2	Caracterização dos compósitos AV ₈₅ , AV ₅₀ e seus precursores Volclay ₁₀₀ , CA ₁₀₀	107
5.2.2.1	Análise de Difração de raios X	107
5.2.2.2	Análise Térmica.....	109
5.2.2.3	Análise de Fluorescência de raios X	111
5.2.2.4	Análise de Infravermelho.....	113
5.2.2.5	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	114
5.2.2.6	Análise do pH do ponto de carga zero	115
5.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM CORANTES REATIVOS	116
5.3.1	Escolha dos corantes reativos	116
5.3.2	Estudo da massa dos adsorventes	119

5.3.3	Planejamento fatorial para adsorção do corante reativo azul marinho (AM) pelo compósito AC ₅₀	120
5.3.4	Planejamento fatorial para adsorção do corante reativo amarelo ouro (AO) pelo compósito AC ₅₀	126
6	CONCLUSÕES	132
7	REFERÊNCIAS	134
	TRABALHOS FUTUROS	150
	APÊNDICE 1	151

Lista de ilustrações

Figura 1	Estrutura molecular do corante reativo amarelo ouro	8
Figura 2	Estrutura molecular do corante reativo Marinho – Tetrasodium-4-amino-6-[2,5-dimethoxy-4-(2-sulfoxyethylsulfonyl)phenylazol]-5-hidroxy-3-(4-(2-(sulfoxyethylsulfonyl)phenylazo)naphtalene-2,7-disulfonate (C ₂₈ H ₂₉ N ₅ O ₂₁ S ₆ .4Na) ¹⁹	8
Figura 3	Estrutura do corante azul de metileno	9
Figura 4	Isotermas do tipo I ao tipo VI	12
Figura 5	Representação da camada grafitica do carvão	15
Figura 6	Estrutura de duas lamelas de montmorilonita	19
Figura 7	Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.	20
Figura 8	Espectro de absorção para o corante azul de metileno em pH 5,52 e concentração 5 mg L ⁻¹	50
Figura 9	Estudo das massas dos precursores em duplicata: CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ e Volcklay ₁₀₀ para adsorção do corante azul de metileno. Concentração do corante 300 mg L ⁻¹ , pH 5,00 e volume de 50,00 mL	53
Figura 10	Pesos da primeira e da segunda componentes principais.	54
Figura 11	Escores da primeira e segunda componentes principais	56
Figura 12	Comparativo da adsorção do corante azul de metileno pelos compósitos preparados pelos precursores CA ₁₀₀ (carvão ativado) e Argel ₁₀₀ (argila Argel T). Concentração do corante 300 mg L ⁻¹ , massa de 50 mg, pH 5,0.	57
Figura 13	Comparativo da adsorção do corante azul de metileno pelos compósitos preparados pelos precursores CA ₁₀₀ (carvão ativado) e Volclay ₁₀₀ (argila Volclay SPV). Concentração do corante 300 mg L ⁻¹ , massa de 50 mg, pH 5,0.	58
Figura 14	Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padrão para o estudo do planejamento fatorial 2 ³ do corante azul de metileno pelo compósito AV ₅₀ com nível de confiança de 95%. Tipo de efeito: não significativo (●), significativo (■). Fatores: força iônica (A); pH (B); temperatura (C).....	62
Figura 15	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	63
Figura 16	Efeito de interação entre pH e força iônica: 0,01 mol L ⁻¹ (●) e 0,10 mol L ⁻¹ (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV ₅₀	66

Figura 17	Efeito da interação entre temperatura e força iônica: 0,01 mol L ⁻¹ (●) e 0,10 mol L ⁻¹ (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV ₅₀	67
Figura 18	Interação entre o efeito do pH (3,0 (●) e 8,0 (■)) e a temperatura no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV ₅₀	68
Figura 19	Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para o estudo do planejamento fatorial 2 ³ no nível de confiança de 95%. Tipo de efeito: não significativo (●), significativo (■). Fatores: força iônica (A); pH (B); temperatura (C).....	70
Figura 20	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis para estudo do planejamento fatorial 2 ³ no estudo de adsorção do corante azul do metileno utilizando como adsorvente o compósito AC ₅₀	71
Figura 21	Efeito de interação entre pH e força iônica: 0,01 mol L ⁻¹ (●) e 0,10 mol.L ⁻¹ (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente o compósito AC ₅₀	72
Figura 22	Efeito da interação entre temperatura e pH: 25 °C (●) e 40 °C (■)no estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente o compósito AC ₅₀	73
Figura 23	Gráfico cúbico das respostas da tabela 13.	74
Figura 24	Cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , AC ₈₅ e AC ₅₀ . Concentração de 300 mg L ⁻¹ nas condições normais (sem ajuste de pH e de KCl) para 50 mg dos adsorventes.	76
Figura 25	Cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , AC ₈₅ e AC ₅₀ . Concentração de corante 400 mg L ⁻¹ nas condições avaliadas (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30°C, 150 rpm, massa de 50 mg).	76
Figura 26	Linearização da equação cinética de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , AC ₈₅ e AC ₅₀ nas condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl, massa de 50 mg).....	79
Figura 27	Linearização da equação cinética de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , AC ₈₅ e AC ₅₀ nas condições avaliadas (ajuste do pH 8,0 e adição adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa de 50 mg)	79
Figura 28	Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente CA ₁₀₀ nas condições otimizadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg)	81

Figura 29	Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente Argel ₁₀₀ nas condições avaliadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg)	82
Figura 30	Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC ₈₅ nas condições avaliadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg).....	83
Figura 31	Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC ₅₀ nas condições avaliadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg)	84
Figura 32	Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente CA ₁₀₀ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.	85
Figura 33	Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente Argel ₁₀₀ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.	86
Figura 34	Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC ₈₅ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.	87
Figura 35	Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC ₅₀ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.	88
Figura 36	Difratogramas de raios-X dos materiais de partida e dos compósitos: a) CA ₁₀₀ , b) Argel ₁₀₀ , c) AC ₈₅ e (d) AC ₅₀	91
Figura 37	Difratograma da argila esmectita sódica natural ARGEL da União Nordeste Indústria e Comércio LTDA ¹⁰⁹	94
Figura 38	Curvas simultâneas TG/DTA dos precursores: CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ , e compósitos AC ₈₅ e AC ₅₀	96
Figura 39	A análise química por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) dos precursores CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ , dos compósitos AC ₈₅ e AC ₅₀	99
Figura 40	Espectros no infravermelho da argila Argel T ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , compósitos AC ₈₅ e AC ₅₀	101
Figura 41	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CA ₁₀₀	102
Figura 42	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da argila bentonita Argel ₁₀₀	102
Figura 43	Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos AC ₈₅ (a); AC ₅₀ (b);	103

Figura 44	Resultado do pH do ponto de carga zero das amostras Argel ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , AC ₈₅ e AC ₅₀ . Massa de 200 mg, 20,00 mL, agitação de 1 hora.....	105
Figura 45	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos materiais adsorventes CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ , AC ₈₅ , AC ₅₀	106
Figura 46	Difratogramas de raios-X dos materiais de partida e dos compósitos: a) CA ₁₀₀ , b) Volclay ₁₀₀ , c) AV ₈₅ e (d) AV ₅₀	109
Figura 47	Curvas simultâneas TG/DTA dos precursores: CA ₁₀₀ , Volclay ₁₀₀ , e compósitos AV ₈₅ e AV ₅₀	111
Figura 48	A análise química por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) dos precursores (a) CA ₁₀₀ , (b) Volclay ₁₀₀ , dos compósitos (c) AV ₈₅ e (d) AV ₅₀	112
Figura 49	Espectros no infravermelho da argila Volclay ₁₀₀ , CA ₁₀₀ , compósitos AV ₈₅ e AV ₅₀	114
Figura 50	Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos AC ₁₀₀ (a), Volclay ₁₀₀ (b), AV ₈₅ (c); AV ₅₀ (d);.....	115
Figura 51	Resultado do pH do ponto de carga zero das amostras CA ₁₀₀ , Volclay ₁₀₀ , AV ₈₅ e AV ₅₀	116
Figura 52	Varição da massa dos diferentes adsorventes: CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ e compósito AC ₅₀ para adsorção do corante reativo azul marinho. Condições : concentração do corante 100 mg L ⁻¹ , 25±1 °C, 25,00 mL, 150 rpm por 3 horas, duplicata.	119
Figura 53	Varredura no espectro UV-visível para obtenção do comprimento de onda máximo para o corante reativo em pH 2,0; 5,0; 11,0;	120
Figura 54	Gráfico de Pareto (95 % de confiança) para os efeitos de pH, temperatura e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	122
Figura 55	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	123
Figura 56	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis temperatura e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	124
Figura 57	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis pH e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	125
Figura 58	Gráfico cúbico das respostas da tabela 23	126
Figura 59	Gráfico de Pareto para os efeitos de pH, temperatura e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	128

Figura 60	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis no estudo de adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	129
Figura 61	Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis força iônica e temperatura no estudo de adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo compósito AC ₅₀ utilizando planejamento fatorial 2 ³	130
Figura 62	Gráfico cúbico das respostas da tabela 24	131

Lista de tabelas

Tabela 1	Classificação dos poros segundo seu diâmetro	13
Tabela 2	Composição percentual (m/m) dos materiais compósitos contendo carvão ativado/argila	38
Tabela 3	Planejamento fatorial 2^3 para a adsorção do corante azul de metileno nos compósitos carvão ativado/argila AC ₅₀ e AV ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	40
Tabela 4	Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	41
Tabela 5	Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AC ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	41
Tabela 6	Planejamento Fatorial 2^3 para adsorção do corante reativo azul marinho com compósito AC ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	48
Tabela 7	Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante reativo azul marinho com compósito AC ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	48
Tabela 8	Planejamento Fatorial 2^3 para adsorção do corante reativo amarelo ouro para o compósito AC ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	49
Tabela 9	Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante amarelo ouro pelos adsorventes CA ₁₀₀ e AC ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	49
Tabela 10	Resultados obtidos em duplicata para adsorção de azul de metileno com os materiais preparados. Condições: concentração do corante 1000 mg L ⁻¹ pH _{inicial} = 5,0, 200 mg, 50,00 mL.	52
Tabela 11	Planejamento 2^3 em duplicata para estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando o compósito AV ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”	60
Tabela 12	Efeitos e seus erros padrão calculados para o estudo do planejamento fatorial 2^3 da adsorção do corante azul de metileno utilizando AV ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”,	61
Tabela 13	Planejamento fatorial 2^3 para estudo de adsorção de corante azul de metileno utilizando compósito AC ₅₀ . Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.	69
Tabela 14	Efeitos e seus erros padrão calculados para o estudo do planejamento fatorial 2^3 para adsorção do corante azul de	

	metileno utilizando o compósito AC ₅₀ . Análiseo dos dados pelo software “ <i>Minitab for Windows 16</i> ”, R = 99,76.....	69
Tabela 15	Coeficiente de correlação (r) para os modelos cinéticos estudados para adsorção de azul de metileno pela argila Argel ₁₀₀ e CA ₁₀₀ nas condições normais e avaliada (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30°C, 150 rpm, massa de 50 mg).....	77
Tabela 16	Coeficientes de correlação (r) para os modelos cinéticos estudados para adsorção de azul de metileno pelos compósitos AC ₈₅ e AC ₅₀ nas condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl) e avalida (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30°C, 150 rpm, massa de 50 mg).....	77
Tabela 17	Parâmetros cinéticos para adsorção de azul de metileno pelos compósitos AC ₈₅ e AC ₅₀ nas condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl) e avalidas (ajuste do pH 8,0 e adição adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , 30°C, 150 rpm, massa 50 mg).....	80
Tabela 18	Resultados obtidos para os adsorventes nas condições: pH = 8,0; 150 rpm; 30 °C; adição de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , massa 50 mg.....	88
Tabela 19	Percentuais em massa dos principais elementos presentes nos compósitos e seus percursos determinados por EDS.....	98
Tabela 20	Dados da área superficial, volume de poros e diâmetro de poros para cada um dos adsorventes utilizados.....	107
Tabela 21	Percentuais em massa dos principais elementos presentes nos compósitos e seus percursos por análise EDS.....	113
Tabela 22	Estudo da adsorção de corantes reativos na concentração de 100 mg L ⁻¹ pelos adsorventes CA ₁₀₀ , Argel ₁₀₀ , AC ₈₅ e AC ₅₀ . Tempo de agitação 3 hora, 25±1 ° C, 25,00 mL.....	118
Tabela 23	Resultado obtido da matriz do planejamento fatorial 2 ³ para remoção do corante reativo azul marinho. Condições: concentração do corante 200 mg L ⁻¹ , 300 mg de adsorvente, 150 rpm, 25±1 °C, 50,00 mL, 3 horas.....	121
Tabela 24	Resultado obtido da matriz do Planejamento 2 ³ para remoção do corante reativo amarelo ouro (AO). Condições: concentração do corante 1000 mg L ⁻¹ , 300 mg de adsorvente, 150 rpm, 25±1 °C, 50,00 mL, 3 horas.....	127

ABREVIATURAS

Sigla	Significado
AC	Compósitos argila Argel T e carvão ativado
AC ₁₅	Compósitos preparados com 15% de argila Argel T
AC ₅₀	Compósitos preparados com 50% de argila Argel T
AC ₈₅	Compósitos preparados com 85% de argila Argel T
AV	Compósitos argila Volclay e carvão ativado
AV ₁₅	Compósitos preparados com 15% de argila Volclay
AV ₅₀	Compósitos preparados com 50% de argila Volclay
AV ₈₅	Compósitos preparados com 85% de argila Volclay
CA ₁₀₀	Carvão ativado
Argel ₁₀₀	Argila Argel T
Volcklay ₁₀₀	Argila Volclay SPV
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
ASAP 2420	Accelerated Surface Area and Porosimetry
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
DTA	Análise térmica diferencial
TGA	Análise termogravimétrica
FTIR	Análise de espectroscopia no infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BET	Determinação da área superficial (B.E.T. Brunauer, Emmett, Teller)
m/m	Relação massa /massa
CEDETEG	Centro de Desenvolvimento Educacional e Tecnológico de Guarapuava
AO	Corante reativo amarelo ouro
PCA	Análise das componentes principais
PCZ	pH do ponto de carga zero
SD	Desvio Padrão
E.P.	Erro puro

1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente tem sido uma preocupação constante e crescente, especialmente no que diz respeito à poluição das águas devido à sua escassez. Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm ganhando destaque, tanto no que diz respeito à dimensão quanto na frequência com que estão ocorrendo, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Neste contexto, destaca-se o setor têxtil, o qual origina grandes volumes de efluentes, que são caracterizados pela presença de corantes que não se fixaram às fibras dos tecidos durante o processo de tingimento. Estes efluentes, quando não tratados corretamente podem causar sérios problemas de contaminação nos ambientes aquáticos, prejudicando diversas formas de vida.

Os corantes, mesmo presentes em pequenas quantidades, são visualmente detectáveis e causam sérios problemas de natureza estética na água de rios e lagos^{1,2}. Além dos problemas estéticos, a maioria dos corantes comercialmente usados são resistentes à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes^{3,4}. Também afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução da luz solar e são tóxicos a certas formas de vida aquática devido à presença de metais substituintes^{5,6,7}. Alguns corantes pertencentes à classe dos azocorantes são carcinogênicos e mutagênicos^{8,9}. Estes fatores contribuem para a intensiva investigação de métodos físicos ou químicos para remoção de cor de águas residuais.

A rigidez e a conscientização das regras ambientais tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes e tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos. Várias são as técnicas utilizadas

para descoloração das águas, tais como: processos de adsorção que se baseiam na eficiente remoção do corante pela utilização de adsorventes que podem apresentar baixo custo o que valoriza a aplicabilidade da técnica quando comparada com outras, a degradação química técnica baseada na utilização de cloro ou ozônio como oxidantes, esta mostra-se bastante eficiente podendo ser utilizadas em grandes volumes de efluentes o que limita seu uso é o alto custo de operação, a separação química de poluentes – precipitação/coagulação, estas técnicas mostram-se eficientes na remoção de cor, porém, o resultado depende do tipo de corante que se deseja remover e apresentam a desvantagem de que para ser altamente eficiente é necessário o uso de excesso de polieletrólitos, acrescentando-se assim um resíduo potencial no efluente. A eletroquímica e fotoquímica se mostram eficientes na degradação dos corantes, porém apresentam a desvantagem do alto custo durante a operação, biodegradação pouco utilizada pela impossibilidade de em condições anaeróbicas o processo de degradação do corante ser muito lento^{4,5}.

O processo de adsorção destaca-se entre as demais por ser considerada uma alternativa bastante eficiente na remoção de cor e considera-se relativamente barato quando comparado às demais técnicas.

A busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos vem aumentando. Dentre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado. No entanto, o uso do carvão ativado ainda é limitado devido ao seu alto custo, principalmente devido as elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700°C. Outro material de potencial interesse é a argila, que vem sendo usada pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações

tecnológicas¹⁰. As argilas estão sendo utilizadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários¹⁰. Também são usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluídos de perfurações de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas, fármacos e como suporte para catalisadores¹⁰. O interesse na utilização das argilas como adsorventes vem ganhando destaque devido a busca de materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados, além da abundância de reservas mundiais e seu baixo custo¹⁰.

A possibilidade de modificação química das argilas permite diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural. O propósito do presente trabalho foi desenvolver e caracterizar um novo material, a partir de argila bentonita e carvão ativado de madeira de *pinus* associando propriedades de remoção de cor oriundos de ambos precursores.

Nos estudos de adsorção de corantes em solução aquosa foi utilizado planejamento fatorial de experimentos, onde através de um número mínimo de ensaios pode-se obter informações importantes no que diz respeito as variáveis investigadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar materiais compósitos de argila bentonita/carvão ativado de madeira de *pinus* para utilização em estudos de adsorção de corantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar materiais compósitos a partir do carvão ativado de madeira de *pinus* e argilas bentonitas, com percentuais de 85, 50 e 15 (m/m %) das argilas comerciais Volclay SPV e Argel T nas temperaturas de calcinação : 500, 700 e 900°C;
- Caracterizar os compósitos desenvolvidos através das técnicas : difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios X, análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA), análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da área superficial pelo método das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (BET);
- Realizar teste de adsorção do corante azul de metileno com todos os materiais compósitos preparados para posteriormente aplicar o de maior eficiência de remoção do corante azul de metileno em corantes reativos Remazol Amarelo Ouro e Remazol Azul Marinho ;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A qualidade necessária à água distribuída para consumo é a potabilidade, ou seja, deve estar livre de qualquer contaminação, seja esta de origem microbiológica, química, física ou radioativa, não devendo, em hipótese alguma, oferecer riscos à saúde humana¹. A água utilizada pela humanidade provém de mananciais, lagos, rios e lençóis subterrâneos, correspondendo a uma pequena parte da água disponível para utilização da população². Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial³. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido ao fato do seu parque industrial gerar grandes volumes de efluentes, os quais podem causar sérios problemas de contaminação ambiental se não forem tratados adequadamente antes do descarte⁴.

Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, ocorre uma diminuição da atividade fotossintética e provocando distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos em organismos aquáticos. O mais agravante é que estes corantes presentes no meio aquático podem permanecer neste ambiente por cerca de 50 anos, colocando a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno em risco⁴.

Apesar da grande quantidade de resíduos gerados no mundo pela indústria têxtil as informações sobre a toxicidade, os riscos dos corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água em ecossistemas aquáticos é pouco disseminada.

3.1 CORANTES

No momento, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial, destes aproximadamente 2.000 destina-se à indústria têxtil. Em território nacional das aproximadamente 20 t/ano de corantes utilizados pela indústria têxtil, em torno de 20 % são descartados como efluentes. A principal razão deste fato é a incompleta fixação dos corantes às fibras têxteis durante o processo de tingimento¹¹.

No mundo cerca de 7×10^8 kg/ano são utilizados em diversas áreas tais como : setor têxtil, curtumes, farmacêutica, indústria de embalagem de alimentos, celulose e papel, indústria de pintura e galvanoplastia^{6,7}.

Além dos problemas estéticos^{9,10,11}, a maioria dos corantes comercialmente usados são resistentes à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Também afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução de penetração da luz solar; são tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto, alguns são carcinogênicos e mutagênicos e podem, interferir em certos tratamentos operacionais de água residuária municipal como a desinfecção ultravioleta^{9,12}.

Corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido⁸. Deve-se caracterizar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio no qual é aplicado. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis^{6,7}.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil^{13,14}. Muitos tipos de corantes são utilizados nas indústrias têxteis, tais como : diretos, ácidos, reativos e os básicos⁵. Dentre as classes de corantes destacam-se os corantes reativos, diretos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados, branqueadores, azóicos, básicos e catiônicos^{15,16,17}.

3.1.1 Corantes reativos

A classe de corantes denominados reativos são aqueles que contém um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com diferentes grupos das fibras celulósicas tais como : grupos hidroxila, amino, tióis e proteicas. Há um vasto número de corantes reativos, mas os principais contém a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos¹⁵. Esta classe de corantes é utilizado em grande parte pela indústria têxtil, uma vez que estes apresentam boa estabilidade durante a lavagem e apresentam procedimentos simples de tingimento¹⁸.

Estes corantes representam a principal classe de corantes para tingir celulose e algodão, embora apresentem alta solubilidade em água e baixos níveis de fixação nas fibras do tecido¹⁸.

Os corantes reativos presentes em águas correntes diminuem a atividade fotossintética, afetando o equilíbrio natural da biota possuem a desvantagem devido à toxicidade que apresentada. Esta classe de corantes são considerados alérgenos, carcinógenos e mutagênicos¹⁸. Os corantes amarelo ouro (Figura 1) e azul marinho (Figura 2) pertencem a classe dos corantes denominados azo corantes. As ligações

duplas entre nitrogênios (-N=N-) são características das moléculas de azo corantes¹⁸.

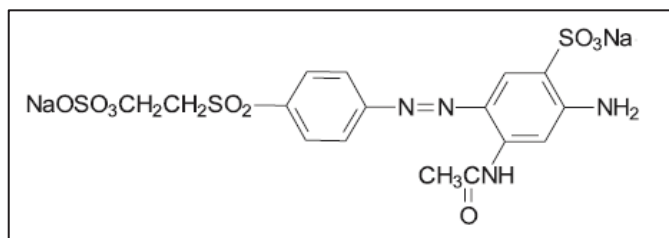


Figura 1 Estrutura molecular do corante reativo amarelo ouro

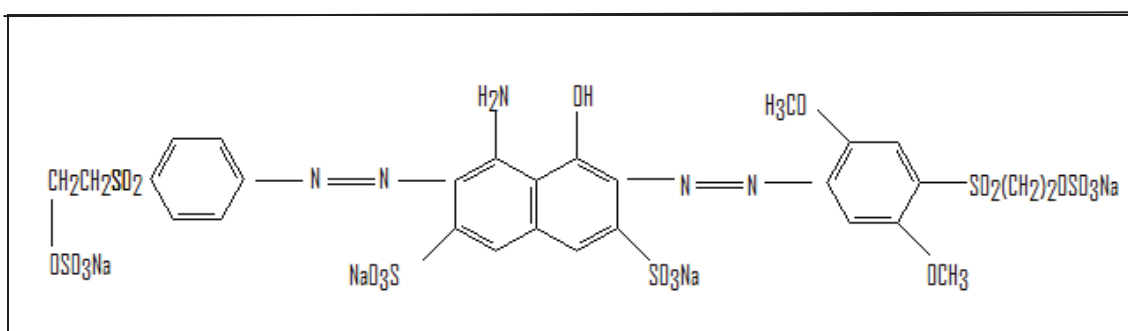


Figura 2 Estrutura molecular do corante reativo Marinho – Tetrasodium-4-amino-6-[2,5-dimethoxy-4-(2-sulfoxyethylsulfonyl)phenylazo]-5-hidroxy-3-(4-(2-(sulfoxyethylsulfonyl)phenylazo)naphthalene-2,7-disulfonate ($C_{28}H_{29}N_5O_{21}S_6 \cdot 4Na$)¹⁹

Fonte : Erden, *et. al.* (2009)

3.1.2 Corante azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico (Figura 3) utilizado em diversos campos industriais, tais como traçador de águas contaminadas, desinfetante e anti-séptico, na verificação do nível de bactérias do leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons entre outros²⁰. Apesar da sua baixa toxicidade,

a remoção deste de soluções aquosas é bastante estudada devido ao fato desse corante apresentar-se como uma molécula modelo ²¹.

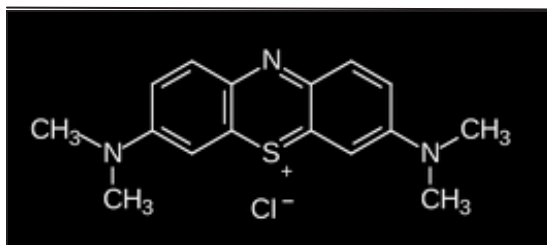


Figura 3 Estrutura do corante azul de metileno

O azul de metileno, apresenta afinidade pela superfície das argilas e pode ser usado como uma molécula sonda no auxílio da determinação das características da superfície do mineral para propor modelos de adsorção para outras moléculas semelhantes a este corante^{21,22}.

Moléculas de corantes catiônicos exibem um comportamento em função de sua concentração em solução, podem se unir formando dímeros moleculares, ou mesmo trímeros e agregados maiores²³. Mesmo em concentrações bem baixas, da ordem de 10^{-4} mol L⁻¹, muitas soluções de corantes já apresentam a presença de agregados.

As bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro¹⁷. Os espectros de absorção de luz visível são diferentes para as moléculas que se encontram nas formas agregadas daqueles vistos para os monômeros do corante uma vez que a agregação altera significativamente os níveis de energia para as transições eletrônicas das mesmas²³. Como exemplo, em soluções de azul de metileno, com concentrações da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹, uma

banda de absorção máxima em 670 nm correspondente aos monômeros de azul de metileno. Em concentrações mais altas, a banda referente aos monômeros diminui e outra banda com máximo em 605 nm, atribuída aos dímeros de azul de metileno, passa a predominar. Em concentrações ainda maiores é possível observar outra banda por volta de 575 nm, referente aos trímeros e agregados maiores²³. Em meio aquoso altamente ácido o azul de metileno exibe também uma banda com máximo em 765 nm, que é atribuída aos monômeros protonados do corante²³.

3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CORANTES

Muitos processos de tratamento têm sido aplicados para a remoção de corantes a partir de águas residuais, tais como^{24,25}: degradação fotocatalítica^{26,27}, degradação fotoquímica²⁸, ultrafiltração micelar aprimorada²⁹, membranas de troca de cátions³⁰, degradação eletroquímica³¹, processos de precipitação³², degradação integrada química e biológica³³, processo Fenton^{34,35}, e de adsorção^{36,37}.

3.2.1 Adsorção

Entre os métodos de remoção de cor de águas residuais destaca-se o processo de adsorção que tem sido usado com sucesso para remover cor de efluentes têxteis. Entretanto sua aplicação vem sendo limitada devido ao alto custo dos adsorventes empregados^{12,21,38}. Sendo assim, adsorventes alternativos^{38,39,40}, incluindo turfa³⁹, madeira³⁹, carvão^{41,42}, quitosana⁴³, argilas^{44,45,46}, casca de coco⁴⁷, casca de laranja⁴⁸, casca de arroz⁴⁹ e vários outros adsorventes^{50,51} e resíduos industriais, têm sido investigados, destacando-se entre estes adsorventes o carvão ativado e as argilas⁵². As argilas são muito estudadas, devido às suas características

especiais que contribuem para sua larga utilização industrial, sendo também motivo de interesse tanto para pesquisas científicas quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias^{12,22}.

Os adsorventes derivados de madeira ou derivados da celulose têm a vantagem de serem baratos, portanto não seria necessária a regeneração e o adsorvente saturado pode ser queimado para a geração de energia. Entretanto, apresenta o problema da hidrólise e/ou solubilização da celulose, o que acabaria por aumentar a demanda química de oxigênio (DQO) do efluente⁷.

Dependendo do tipo de força envolvido no processo de adsorção este pode ser classificado como adsorção física ou química. A adsorção física, também denominada adsorção de Van der Waals, ocorre por forças de interação entre as moléculas. Este processo pode ser comparado com a condensação de vapor para formação de um líquido, que só é importante a temperaturas abaixo da temperatura crítica do gás. A adsorção física de um gás em um sólido é o resultado de forças de atração entre as moléculas individuais do gás e os átomos ou íons presentes na composição do sólido. Dentre as forças incluem-se forças de dispersão, que apresentam um efeito de atração, e forças repulsivas de baixa intensidade^{53,54}. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas^{53,54}.

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois a forma da isoterma possibilita a verificação de muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida

ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás^{53,54}. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Sabe-se que atualmente várias são as formas de isotermas conhecidas, porém, estas são variações de seis tipos principais (Figura 4)^{53,54}.

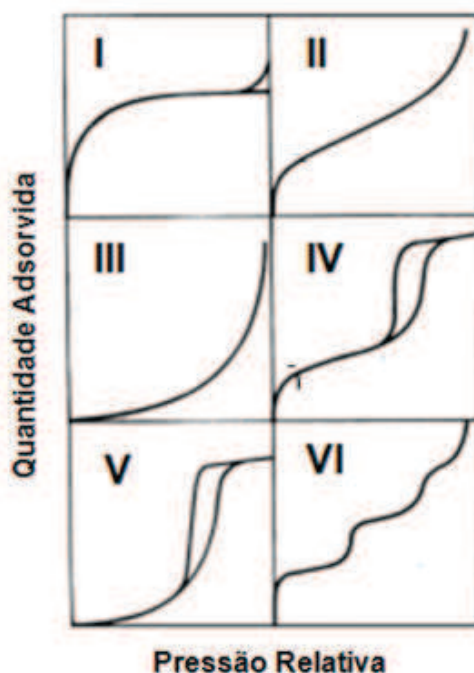


Figura 4 Isotermas do tipo I ao tipo VI.

Fonte : Teixeira, 2001.

Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 1), já que este é seu principal parâmetro dimensional^{53,54}.

Tabela 1 Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

Fonte : Teixeira, 2001.

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso^{53,54}. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação ocorre dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for à dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção^{53,54}.

Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto mostra uma região quase

constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer. A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna mais lento para valores intermediários de P/P_0 . Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia. Isso é visualizado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de camadas múltiplas e posterior condensação. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada^{53,54}.

A isoterma do tipo III é característica de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido e a isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme^{53,54}.

3.2.1.1 Carvão Ativado

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados no processo de remoção de metais e corantes de águas e efluentes industriais. Este material é muito eficiente para o uso na remoção de espécies químicas a partir de solução aquosa porque suas propriedades texturais são altamente favoráveis. Neste caso, as propriedades mais importantes são a alta quantidade de poros, que possibilita

grande superfície, e a sua natureza química, que permite modificações. As camadas imperfeitas de camadas gráficas de tamanhos pequenos, de forma amassada, com muitos defeitos em sua estrutura e ligados em conjunto criando uma rede tridimensional constituem os carvões porosos. Verifica-se na Figura 5 espaços entre as camadas estas constituem a porosidade dos carvões. Esta estrutura desorganizada depende do tipo de material precursor utilizado e do tratamento oferecido ao precursor. A redução de camadas gráficas do carvão original dependerá do grau de ativação a que foi submetido⁵⁵.



Figura 5 Representação da camada gráfica do carvão

Fonte : Alves, 2012.

Os carvões ativados são denominados materiais porosos e apresentam grande capacidade de adsorção de substâncias indesejáveis do meio aquoso decorrente de sua grande área superficial, que frequentemente varia entre 500 e 1500 m² g⁻¹.

Mesmo possuindo alta porosidade que lhe confere área superficial adequada para diversas aplicações alguns fatores inviabilizam o uso de carvão ativado

incluindo alto custo, tanto de produção como de regeneração, e a não seletividade. Porém, tem-se buscado preparar e estudar novos materiais adsorventes especialmente aqueles obtidos de fontes naturais já que possuem biodegradabilidade e não toxicidade⁵². Os carvões ativados podem ser obtidos de qualquer material carbonáceo, geralmente, são obtidos de resíduos de madeira para produção de carvão pulverizado e casca de coco para carvão granulado. Comercialmente, carvões ativados podem ser produzidos de matéria-prima mineral, como por exemplo, o carvão betuminoso. A ativação destes compreende em abrir os poros do material, podendo ser ativação física, que ocorre pela utilização de vapor de água, oxigênio ou dióxido de carbono como agentes oxidantes, ou ativação química, que consiste no contato de agentes oxidantes fortes como ácido fosfórico ou cloreto de zinco. Porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas de ativações, em torno de 700 °C⁵⁶. Em trabalho encontrado na literatura o carvão ativo de casca de coco foi utilizado para adsorção de corante Remazol Vermelho RG observando que o adsorvente apresentou bons resultados para remoção do corante de soluções aquosas⁵⁷. Outro trabalho cita a utilização de carvão ativado de casca de arroz para remoção do corante aniônico Remazol Black B de soluções aquosas⁵⁸. Carvões ativados preparados pela pirólise de borra de café a 450°C, com diferentes proporções em peso de borra foram utilizados para adsorção dos corantes azul de metileno e Nylosan Red N-2RBL obtendo bons resultados⁵⁹. A adsorção do cromo (VI) por carvão ativado granular mostrou-se eficiente com 90% de remoção em pH no intervalo de 3,0-6,0⁶⁰.

3.2.1.2 Argilas

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas e compósitos de argila e materiais carbonáceos para remoção dos corantes presentes em efluentes industriais vem crescendo muito, principalmente em função de características como elevada capacidade de troca iônica, alto grau de intumescimento, abundância e baixo custo^{12,61}.

A argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais; tanto as diferentes argilas como também cada uma das quatro dezenas de argilominerais têm nomes específicos¹².

As argilas também destacam-se no âmbito nacional como material alternativo ao uso do carvão, no Brasil segundo dados divulgados pela Resolução 2201 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a Paraíba é hoje o maior berço das argilas bentoníticas. Em 2008, a Paraíba foi responsável por 98,7% da produção de bentonita beneficiada. Atualmente, toda a produção encontra-se no município de Boa Vista, enquanto o beneficiamento é feito nos municípios de Boa Vista, Campina Grande, Pocinhos e Soledade⁶².

Silicatos de Al, Fe e Mg hidratados são denominados argilominerais, apresentam estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), sua constituição consiste em folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Frequentemente a maioria dos argilominerais, são constituídos essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2 μm . Silicatos em camadas é o nome muitas vezes dado aos argilominerais e/ou filossilicatos, alguns

argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica^{63,64,65}.

A bentonita⁵⁵ pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água⁶³.

A bentonita pode ter composição cálcica ou sódica. A cálcica possui uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando geis tixotrópicos. Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar até a sua célula unitária^{65,66}.

O argilomineral denominado montmorilonita é mais abundante do grupo das esmectitas, sua fórmula química geral pode ser dada por $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Suas partículas possuem tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. É pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. A literatura reporta que as folhas destes filossilicatos apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possui orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada^{67,53,56}. As placas da montmorilonita são muito finas e apresentam perfil irregular, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode

chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000. As forças polares relativamente fracas e também forças de van der Waals, regem o empilhamento dessas placas, e entre essas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ (Figura 6). Cerca de 80% dos cátions trocáveis a montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais^{66,67}.

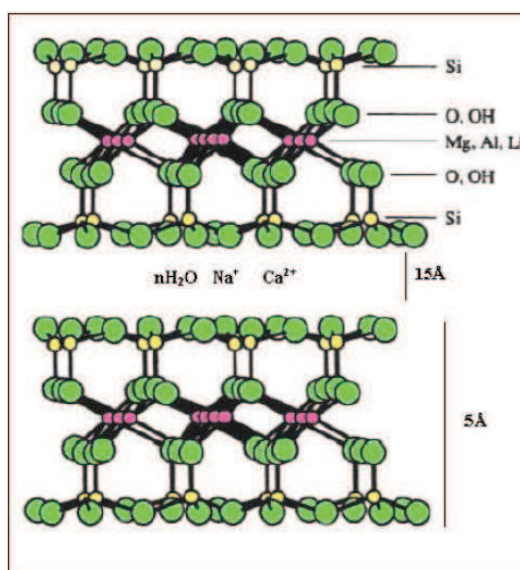


Figura 6 Estrutura de duas lamelas de montmorilonita

Fonte : Silva e Ferreira, 2008 apud Barbosa, 2009

A exposição das lamelas individuais de montmorilonita à água, causa a adsorção destas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A natureza do cátion

adsorvido e quantidade de água determina a espessura da camada de água interlamelar⁶⁸. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido^{68,69}. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (Figura 7). A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Esta diferença está representada na Figura 7.

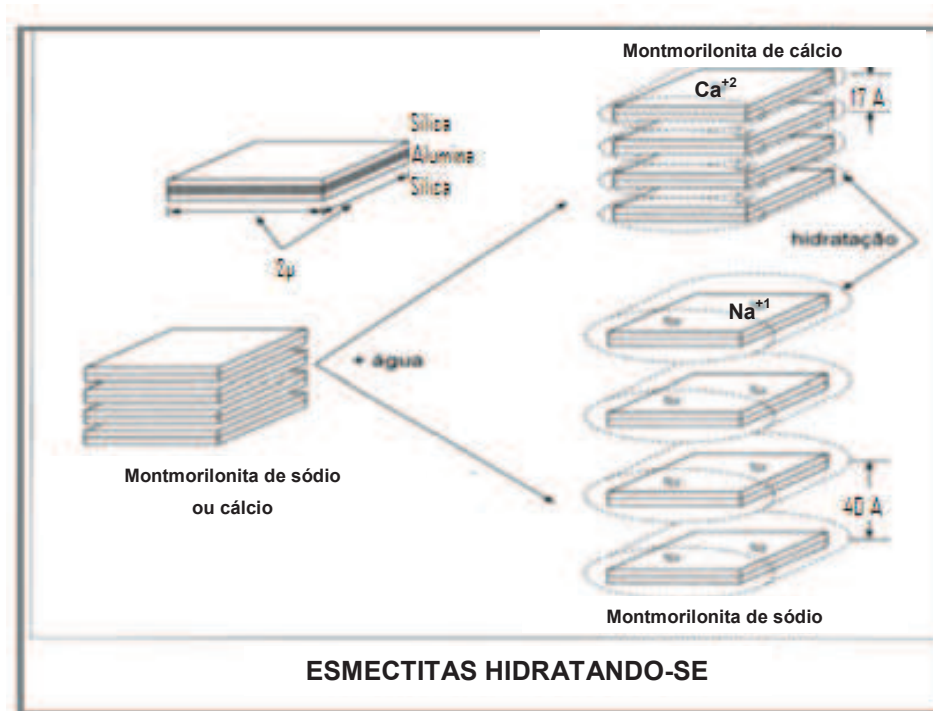


Figura 7 Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.

Fonte : Silva e Ferreira, 2008.

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 toneladas. A Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e, por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento no país. A maior delas é a Bentonit União Nordeste, União Brasileira de Mineração S/A e Süd Chemie do Brasil LTDA, as duas últimas localizadas em Boa Vista/PB. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2 %). No total (medidas + indicadas), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses 24 %⁶².

A produção interna de bentonita beneficiada (moída seca e ativada) cresceu 1,4 % em relação a 2006. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída seca deu-se da seguinte forma: São Paulo com 97,5 % do total e Paraná com 2,5 %⁶².

A Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7 % deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3 %⁶².

3.2.1.3 Compósitos

Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais diferentes materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais⁶³. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades^{70,71}. As propriedades

dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes isolados^{72,73}. Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito^{22,74}. Devido às dimensões micro ou nanométricas, os microcristais da maioria dos argilominerais só podem ser visualizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET); alguns podem também ser observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV)^{65,74}.

Alguns trabalhos são reportados na literatura mostrando a aplicabilidade de diferentes materiais na remoção de corantes. Estudos de adsorção do corante azul de metileno em argila montmorilonita e carvão de coco de babaçu ativado modificados com óxido de ferro foi ligeiramente maior passando de 30,49 mg g⁻¹ para 30,58 mg g⁻¹ com o aumento da temperatura de 35 °C para 60 °C⁷⁵.

Em trabalho utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão para remoção de azul de metileno em águas observaram que estas podem representar uma alternativa ao uso das zeólitas comerciais⁷². Mostrando assim que novos materiais de baixo custo e percentuais satisfatórios na remoção de metais e corantes de águas residuais estão sendo obtidos.

Nos estudos com nanocompósitos⁷⁶ preparados a partir de argila, amido de milho e sacarose foi avaliado a capacidade de sorção do corante azul de metileno e mostraram-se eficientes na capacidade de adsorção do corante azul de metileno apresentando valores de 200 mg g⁻¹. Nanocompósitos de polipropileno/ bentonita e polipropileno/compatibilizante/bentonita foram avaliados quanto à influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas dos mesmos⁴⁴. Outro trabalho

que corroborana em busca de novos materiais reportado na literatura desenvolveu um misto nanoestruturado baseado em argila bentonita e cobalto coloidal com aplicação como sensor de espécies redox e não redox²¹. O número de trabalhos reportados na literatura de compósitos preparados para adsorção é restrito, sendo uma área promissora para o desenvolvimento e aplicabilidade dos novos materiais.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para a caracterização dos materiais adsorventes são utilizadas diversas técnicas tais como: espectrometria UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios X, potencial de carga zero, determinação da área superficial, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, termogravimetria (TG,DTG).

3.3.1 Espectrofotometria UV-vis

A espectrometria é uma das mais valiosas técnicas analíticas utilizadas intensivamente em laboratórios. Componentes desconhecidos de uma solução podem ser identificados pelos seus espectros característicos ao ultravioleta, visível, ou infravermelho. A espectrofotometria UV-Vis é utilizada para se obter informações sobre as concentrações de substâncias presentes em soluções que absorvem luz ultravioleta ou visível, é a forma mais usual para determinação da concentração de compostos presentes em solução⁷⁷. Esta determinação consiste em fazer com que um feixe de luz monocromática atravessasse a solução com moléculas que a absorvem, a intensidade da luz incidente na solução com a intensidade da luz que sai da

solução é relacionada com a lei de Beer Lambert, segundo a equação de Beer Lambert a absorvância é diretamente proporcional à concentração da solução^{65,68,76}.

Esta técnica foi utilizada em estudos de adsorção dos corantes ácidos amarelo Erionyl RXL, azul marinho Erionyl R e vermelho Erionyl A-3B por farelo de soja, os valores de absorvância foram utilizados para determinar a concentração da solução com base nos resultados da influência da concentração, a adsorção foi monitorizada por fixação concentração adsorvente e corante, variando os parâmetros de temperatura⁷⁸.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X

A técnica de MEV (microscopia eletrônica de varredura) é utilizada na determinação da morfologia de um material e fornece informações da superfície, com aumentos de até 3.000.000 vezes. A formação da imagem de MEV é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A esta técnica pode estar acoplado o sistema de energia dispersiva de raios-X, EDS, possibilitando assim a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos⁷⁹⁻⁸⁰.

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em estudos de adsorção de azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de vagens (*Delonix regia*) com o objetivo de confirmar a adsorção do azul de metileno na superfície do carvão, diferenças observadas na reflexão das imagens é devido à presença de azul de metileno que era adsorvida pelo carvão^{81,82}.

3.3.3 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero, pH_{zpc} , é o valor do pH onde a superfície do adsorvente está neutra, apresentando potencial zero. Nos processo de adsorção esta análise é importante para determinar a carga superficial do adsorvente em diferentes valores de pH, para que, sequencialmente, seja avaliada a possibilidade de adsorção de cátions ou ânions em determinado valor de pH. Com o aumento de pH a concentração de íons OH^- aumenta, e a carga superficial dos adsorventes tende a ser mais negativa^{76,77,80} e em pH abaixo de 7, portanto aumentará a concentração de íons H^+ em solução, e a carga superficial dos adsorventes tende a ser mais positiva.

No estudo de preparação e aplicação de carvão ativado produzido a partir de borra de café e aplicação na adsorção do corante azul de metileno e vermelho Nylosan N-2RBL foi utilizada o pHPZC foi uma técnica utilizada para determinação do pH do ponto de carga zero pHPZC e esta foi útil para determinação da presença de grupos oxigenados na superfície do carvão produzido quando comparado com outros carvões ativados, mostrando-se uma técnica útil para identificação de grupos na superfície do material⁵⁹.

3.3.4 Determinação da área superficial

Um dos métodos mais comuns de determinação da área superficial de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção^{53,75,83}.

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies^{3,76,83}. Por meio de isotermas de adsorção e dessorção com N₂, avalia-se a área superficial específica (S_{BET}) e a porosidade do material.

3.3.5 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 bandas nos comprimentos de onda da radiação absorvidos pela amostra. A identificação de um composto ou investigação da composição de uma amostra pode ser auxiliada com base no espectro. Amostras sólidas e líquidas podem ser analisadas por esta técnica^{76,78}.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada em estudos de adsorção de azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de vagens (*Delonix regia*) para

mostrar a presença do corante na superfície do adsorvente, neste estudo espectros do carvão ativado foram comparados a espectros do carvão ativado com azul de metileno adsorvido, bandas na região entre 675 e 900 cm^{-1} observadas correspondiam à deformação axial da ligação C-H, em anéis aromáticos polinucleares do corante azul de metileno⁸¹.

3.3.6 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, dentre as várias técnicas de caracterização de materiais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina)⁸⁴.

Das vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases. Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química poderia então ser associada à

análise racional, porém os resultados obtidos não apresentam elevada confiabilidade, além deste procedimento não ser indicado para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais, que também são mais dispendiosas e demoradas. Porém na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases⁸⁴.

3.3.7 Termogravimetria (TG/DTA)

A termogravimetria (TG) é uma das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra (ganho ou perda) são monitoradas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, sob uma atmosfera específica. Quando o aquecimento do produto envolve perdas de massa, podem ser estudadas características de secagem do material a partir da eliminação de umidade⁸⁵. A termogravimetria tem sido empregada também para determinação dos teores de cinzas de alimentos, como café torrado, leite em pó, amido e farinha, mostrando-se vantajosa em relação aos métodos convencionais, por ser realizada em menores tempos de análise, utilizando menores massas de amostra, além de dispensar o pré-tratamento da amostra⁸⁵. Para o desenvolvimento de um método termogravimétrico para a análise dos teores de cinzas nesse produto torna-se necessário otimizar as condições de análise. Os fatores que podem ser controlados para desenvolver um

método analítico são taxa de aquecimento, atmosfera do forno, composição e volume do porta-amostra e massa de amostra^{86,87}.

No estudo de preparação e aplicação de carvão ativado produzido a partir de borra de café e aplicação na adsorção do corante azul de metileno e vermelho Nylosan N-2RBL foi utilizada a termogravimetria como técnica de caracterização, os termogramas de perda de massa das amostras de borras de café mostraram quatro etapas de perda de massa, abaixo de 150 °C perda de massa associada a desidratação de materiais, o segundo em temperaturas no intervalo de 150 < T < 450 °C que correspondiam à carbonização primária do material, o percentual de perda de massa igual a 55 % foi em 450 °C devido a substâncias voláteis (alcatrão) presentes na amostra, no intervalo de temperatura de 450 < T < 550 °C a diminuição de massa foi devido a carbonização da borra de café, e finalmente em T > 550 °C o material deste estudo foi quase totalmente carbonizada (perda de massa igual a 96,5%)⁶⁰.

3.4 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Em um processo de adsorção, o equilíbrio é alcançado quando a quantidade de corante adsorvida em solução é igual à quantidade dessorvida⁸⁸. Os dados do equilíbrio são representados na forma de isotermas, que relacionam a quantidade adsorvida por grama (mg g^{-1}) de adsorvente no equilíbrio, q_e , com a quantidade de soluto que permanece em solução (mg.L^{-1}) no equilíbrio, C_e . Entre os modelos existentes para ajuste de dados estão as equações de Langmuir e Freundlich. Os modelos são aplicados e avaliados pelo fator de correlação, r , o modelo que

apresentar melhor correlação dos dados experimentais representa o processo de adsorção^{28,87}.

3.4.1 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. A Equação 1 descreve a isoterma de Langmuir^{28,86}.

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

Onde K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) é a constante de Langmuir e Q (mg g^{-1}) a quantidade máxima adsorvida em uma monocamada. 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 ^{75,86}.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (2)$$

3.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich, Equação 3, é uma equação exponencial, 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^{75,87}.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde K_F ($L \text{ mg}^{-1}$) e n são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/adsorbato. Através da equação linearizada de Freundlich, Equação 4, 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^{75,88}.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é baseada nos modelos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem, muitos modelos podem ser aplicados para cálculo da constante de velocidade e na investigação do mecanismo de adsorção que controla o processo.

Os modelos mais utilizados e que possuem equações matemáticas mais simplificadas são os descritos a seguir.

3.5.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem

Em sistemas sólido/líquido aplica-se o modelo de pseudo-primeira-ordem ou de Lagergren e se baseia na equação 5, permitindo analisar o comportamento

transiente do processo de adsorção do corante pelo adsorvente⁸⁷. Neste caso a adsorção de uma espécie ocorrerá através da ocupação dos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (5)$$

Integrando-se a equação 6 nas condições de $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q$, obtêm-se

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

onde q (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo t , q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, e k_1 (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.

3.5.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem

A equação de pseudo-segunda-ordem, tem a seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (7)$$

onde k_2 (h g mg^{-1}) é a constante de pseudo-segunda-ordem; q é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e (mg g^{-1}) é quantidade adsorvida no equilíbrio. Integrando a Equação 7 nas condições $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q$, obtêm-se^{75,88}.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

A quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e , pode ser obtida pelo coeficiente angular e a constante de velocidade, k_2 , pelo coeficiente linear^{75,88}.

O modelo que pela linearização fornecer o melhor coeficiente de correlação possibilita fazer uma leitura mais precisa dos resultados e será o mais adequado para interpretação dos mesmos.

3.5.3 Modelo de difusão intra-partícula

Se a difusão intrapartícula for a etapa determinante da velocidade da reação, a remoção do adsorbato altera com a raiz quadrada do tempo. O coeficiente de difusão intrapartícula (k_{di}) poderá ser determinada pela Equação 9⁸⁹:

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad (9)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência de difusão. De acordo com a equação, os valores de k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t vs $t^{1/2}$, respectivamente⁸⁹.

3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Atualmente a estatística é uma ferramenta amplamente utilizada em diversas áreas, e na pesquisa vem se fundamentando como essencial, pois sua aplicação

permite otimizar o número de variáveis incluídas em um experimento auxiliando assim na solução de problemas. No contexto de aplicação em situações relacionadas à química, métodos estatísticos são denominados métodos quimiométricos. Neste contexto será dedicada atenção especial a duas ferramentas da estatística o planejamento fatorial e a análise das componentes principais.

De acordo com a literatura a análise de componentes principais (PCA) encontra-se efetivamente entre as mais importantes ferramentas da análise multivariada⁸⁵. A PCA como uma ferramenta de análise exploratória possibilita identificar a existência ou não de amostras irregulares, de relações entre as variáveis de medida e relação ou agrupamento entre as amostras⁸⁸.

O planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo^{90,91}. Dois tipos de variáveis podem influenciar a resposta de um sistema químico: as de processo e as de mistura. Fatores como pH, temperatura e concentrações dos reagentes são exemplos típicos de variáveis de processo^{92,93}. Alterações nos níveis das variáveis de processo podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos principais (efeitos individuais) e de interação com outras variáveis de processo, mas seus níveis podem ser variados de forma independente uns dos outros durante o modelamento, como acontece nos planejamentos fatoriais^{94,95}. O planejamento fatorial determina quais fatores têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores^{54,95}. Também, o planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações são a principal componente de muitos processos de otimização. Sem o uso de planejamentos fatoriais de

experimentos, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada^{93,94}.

No trabalho com carvão ativado⁹⁶ em pó, obtido de uma palmeira típica da Malásia foi realizada a avaliação das melhores condições de adsorção de contaminantes usando planejamento fatorial 2^3 , avaliou-se a resposta do carvão ativado na adsorção de fenol variando a temperatura, o tempo de ativação e a razão entre o fluxo de gás (CO_2). Demonstrou-se que a temperatura de ativação, com o intervalo de 800-900 °C apresentou o efeito mais significativo sobre as características de adsorção, bem como o rendimento do carvão ativado produzido⁹⁷.

Outro estudo realizado para otimização do número de experimentos para adsorção de Cr (VI) em carvões ativados utilizando planejamento fatorial de dois níveis foi reportado na literatura⁹⁷, neste estudo os pesquisadores usaram um número pequeno de experimentos para investigar e determinar a significância das variáveis pH, concentração inicial de Cr(VI), quantidade de adsorvente e temperatura, e verificaram que as variáveis foram significativas no processo de remoção do Cr bem como a interação dos diferentes parâmetros. Um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi utilizado para avaliar a adsorção simultânea dos íons Cd(II), Cu(II), Cr(VI) em carvão ativado de diferentes origens (mineral e vegetal) levando em consideração os fatores concentração inicial dos íons metálicos, pH e temperatura, tipo de carvão ativado e temperatura⁹⁸. Os pesquisadores verificaram que os principais fatores que interferiam na adsorção foram a concentração inicial do metal, pH e o tipo de carvão ativado. O Cr (VI) apresentou resultados melhores do que o Cu (II) e Cd (II) em pH 2. Nesta condição observou que o carvão vegetal proveniente da casca de coco (DEN) foi melhor que o carvão mineral betuminoso (MBE). Em pH 4 o íon Cu (II) foi o que apresentou maior remoção, enquanto que o

íon Cd (II) apresentou resultados mais expressivos somente em pH 4 e carvão mineral betuminoso.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

As argilas bentonitas sódicas utilizadas no trabalho foram a Volckay SPV e a Argel T, adquiridas da Buntech Tecnologia de Insumos Ltda. O carvão ativado de pinus pulverizado foi obtido da empresa Alphacarbo Industrial Ltda, localizada em Guarapuava/PR. Foi utilizado como corante modelo o azul de metileno (P.A.) da marca Vetec (Figura 3) para os testes de adsorção realizados para escolha dos compósitos de maior eficiência de adsorção. No estudo também foram utilizados os corantes reativos Remazol Amarelo Ouro (Figura 1) e Remazol Marinho (Figura 2) cedidos pela Dystar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda.

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultra-pura, resistividade igual 18,2 MOhm (HUMAN90®).

4.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ARGILA

As argilas (Volckay SPV e Argel T) foram adicionadas em diferentes porcentagens ao carvão ativado de pinus perfazendo composições de 85 %, 50 % e 15 % em massa seca de argila nas misturas. Na sequência obteve-se a mistura argila/carvão ainda sólida, para posterior preparo da dispersão aquosa sob agitação mecânica contínua, por aproximadamente 15 minutos a temperatura ambiente. Após esta etapa, a dispersão ficou em repouso por 24 horas, com posterior secagem em estufa a 110°C por mais 24 horas. As amostras foram então calcinadas em mufla em temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C, por um patamar de 30 minutos, após a

estabilização da temperatura desejada, perfazendo um total de 18 amostras, conforme mostra a Tabela 2. As amostras denominadas por AC referem-se as associações de carvão (CA_{100}) e Argel T ($Argel_{100}$) as denominadas por AV tratam-se de associações de carvão (CA_{100}) e Volckay SPV ($Volclay_{100}$).

Os compósitos obtidos foram então retirados do cadinho e transferidos para cápsulas de porcelana para trituração. Os materiais obtidos na forma de pó foram secos em estufa a 110 ± 1 °C e foram padronizados com peneira 70 e 400 mesh (ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas). De acordo com a *International Standard Organization* peneiras com número 48-400 mesh (38-300 mm) classifica os materiais como ultra-finos. Na sequência, foi realizado o armazenamento dos materiais em recipientes plásticos até o momento das análises.

Tabela 2 Composição percentual (m/m) dos materiais compósitos contendo carvão ativado/argila

Temperatura de Calcinação (°C)	Argila (% m/m)			Argila (% m/m)			Argila (% m/m)		
	15	50	85	15	50	85	15	50	85
500	AC ₁₅	AC ₅₀	AC ₈₅						
500	AV ₁₅	AV ₅₀	AV ₈₅						
700				AC' ₁₅	AC' ₅₀	AC' ₈₅			
700				AV' ₁₅	AV' ₅₀	AV' ₈₅			
900							AC'' ₁₅	AC'' ₅₀	AC'' ₈₅
900							AV'' ₁₅	AV'' ₅₀	AV'' ₈₅

4.2.1 Estudos de adsorção com corante azul de metileno

Preparou-se uma solução estoque 1000 mg L^{-1} do corante azul de metileno preparada com água ultra-pura que foi utilizada durante todos os experimentos de

adsorção. Após o preparo da solução (pH 5,52), foi realizada a varredura em espectrofotômetro de absorção molecular Spectrophotometer SP 2000UV para verificação do comprimento de onda de máxima adsorção para o azul de metileno.

Nos ensaios de adsorção foram utilizadas amostras de 200 mg dos compósitos e das amostras definidas como precursores, CA₁₀₀, Volclay₁₀₀ e Argel₁₀₀. As amostras foram transferidas a erlenmeyer de 250,00 mL, e então, foram adicionados 50 mL de soluções de azul de metileno com concentração de 300 mg L⁻¹ em pH = 5,00. Ajustou-se o pH em 5,00, com solução de HCl 0,10 mol.L⁻¹. As amostras foram então levadas a um agitador termostatizado (shaker, modelo TE 420 da marca Tecnal) com temperatura controlada em 25±1 °C e agitação 150 rpm, sendo estas condições mantidas por 3 horas. O equipamento está localizado no laboratório de Orgânica do *Campus* CEDETEG (Unicentro).

Em seguida as amostras foram levadas todas ao mesmo tempo para filtração simples com papel de filtro quantitativo faixa preta, sendo que no sobrenadante foram determinados os sinais de absorbâncias e o pH final da solução.

A quantidade adsorvida (q , mg g⁻¹) de corante foi obtida a partir da diferença entre as concentrações (mg L⁻¹) inicial (C_i) e final (C_f) do corante em solução, pela massa (g) do adsorvente usado e pelo volume (L) de solução, de acordo com a Equação 10^{65,68}.

$$q = (C_i - C_f) (V / m) \quad (10)$$

4.2.2 Estudos da massa de adsorvente na adsorção do corante azul de metileno

Foram testadas massas de 25, 50, 100 e 200 mg de carvão ativado de pinus CA₁₀₀, argilas Argel₁₀₀ e Volclay₁₀₀ para obter a informação de qual seria a massa

ideal para conseguir uma melhor eficiência de adsorção. Todas as medidas foram feitas em duplicatas adicionando-se 50,00 mL de solução de azul de metileno 300 mg L⁻¹, em pH 5,00. As amostras foram mantidas em agitação de 150 rpm e temperatura termostaticada a 25±1 °C durante 3 horas.

4.2.3 Planejamento fatorial para adsorção do corante azul de metileno

Para o estudo quimiométrico foram realizados dois planejamentos fatoriais 2³ com os compósitos AV₅₀ e AC₅₀, sendo que foram investigadas três variáveis para o planejamento fatorial: pH, temperatura e força iônica. Foram realizados oito ensaios para cada um dos compósitos os quais seguiram uma ordem randômica e estão apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5. As massas utilizadas de adsorvente foram de 200 mg e a concentração da solução de azul de metileno foi de 1000 mg L⁻¹. As leituras de absorvância de corante azul de metileno remanescente na solução após adsorção pelos compósitos foram realizadas de forma aleatória para todas as combinações de níveis e fatores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Planejamento fatorial 2³ para a adsorção do corante azul de metileno nos compósitos carvão ativado/argila AC₅₀ e AV₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
pH	3,0	8,0
Temperatura (°C)	25	40
Força Iônica (adição de KCl mol.L ⁻¹)	0,01	0,10

Tabela 4 Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Adição de KCl (mol L ⁻¹)
1	(-) 3,0	(-) 25	(-) 0,01
2	(+) 8,0	(-) 25	(-) 0,01
3	(-) 3,0	(+) 40	(-) 0,01
4	(+) 8,0	(+) 40	(-) 0,01
5	(-) 3,0	(-) 25	(+) 0,10
6	(+) 8,0	(-) 25	(+) 0,10
7	(-) 3,0	(+) 40	(+) 0,10
8	(+) 8,0	(+) 40	(+) 0,10

Tabela 5 Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Adição de KCl (mol L ⁻¹)
1	(-) 3,0	(-) 25	(-) 0,01
2	(+) 8,0	(-) 25	(-) 0,01
3	(-) 3,0	(+) 40	(-) 0,01
4	(+) 8,0	(+) 40	(-) 0,01
5	(-) 3,0	(-) 25	(+) 0,10
6	(+) 8,0	(-) 25	(+) 0,10
7	(-) 3,0	(+) 40	(+) 0,10
8	(+) 8,0	(+) 40	(+) 0,10

4.2.4 Cinética de adsorção para adsorção do corante azul de metileno

A cinética de adsorção em sistema de batelada foi realizada com solução aquosa de azul de metileno, de concentração 300 mg L^{-1} ; em pH 5,00 e agitação de 150 rpm. Uma alíquota de 50,00 mL da solução foi adicionada a 50 mg dos adsorventes, CA₁₀₀, Argel₁₀₀, Volclay₁₀₀, compósitos AC₈₅ e AC₅₀. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo até ser atingido o equilíbrio de adsorção. O sobrenadante foi separado por centrifugação, a 2000 rpm por 2 min e foi analisado por espectrofotometria na região do visível em $\lambda = 665 \text{ nm}$. A quantidade do corante azul de metileno adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a Equação 9. A eficiência de adsorção foi calculada usando-se a Equação 11:

$$R = [100(C_0 - C_f)/C_0] \quad (11)$$

onde:

R= eficiência de adsorção (%);

C_0 = concentração inicial de corante (mg L^{-1});

C_f = concentração final de corante no tempo t (mg L^{-1})

4.2.5 Isotermas de adsorção para o corante azul de metileno

Para o estudo de equilíbrio de adsorção, foram preparadas soluções do corante azul de metileno na faixa de 100 mg L^{-1} a 700 mg L^{-1} . Em cada erlemeyer foi adicionada uma quantidade de 50 mg dos adsorventes CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₈₅, AC₅₀, e um volume de 50 mL de solução aquosa de corante, em pH 8,0 e força iônica $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ no tempo de 3 horas. As soluções foram levadas para agitador termostatizado em temperatura de $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm. As soluções foram

centrifugadas e a leitura da absorbância realizada na região do visível determinando-se assim a quantidade de corante adsorvida (Equação 10).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MELHOR EFICIÊNCIA

Os precursores (CA₁₀₀, Argel₁₀₀, Volcklay₁₀₀) e os compósitos que apresentaram maior eficiência de adsorção do corante azul de metileno (AC₅₀, AC₈₅, AV₅₀, AV₈₅) foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, infravermelho, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial de carga zero.

A determinação da área superficial (BET) foi realizada para as amostras CA₁₀₀, Argel₁₀₀, Volcklay₁₀₀, AC₅₀, AC₈₅.

4.3.1 Difração de raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas através do método do pó por um difratômetro da marca Shimadzu operado nas seguintes condições: 40 kV, 20 mA; fonte de Cu (radiação $\text{K}\alpha$, $\lambda=1,54$ (86 A)); varredura em passo de 0,02 (2θ), com um tempo de acumulação de 1,2 s por passo; faixa de varredura 3° - 90° (2θ). A análise foi realizada no Laboratório de Óptica de raios-X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná.

4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A análise térmica diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG) foram realizadas em um analisador termogravimétrico simultâneo TGA/DTA Seiko, modelo 6300, com uso de atmosfera de ar (vazão de 50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 25 a 1000°C. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD. O equipamento está localizado no laboratório LABMAT do *Campus* CEDETEG (Unicentro).

4.3.3 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR-8300, na região 400-4000/cm⁻¹ com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram caracterizadas na forma de pastilha feitas a partir de 1 % da amostra em KBr prensadas a para formar pastilhas para obtenção de espectros no modo por transmissão. O equipamento está localizado no laboratório LABMAT do *Campus* CEDETEG (Unicentro)⁷⁷.

4.3.4 Fluorescência de Raios X

Na análise de fluorescência de Raios-X o sistema de medidas é composto por um tubo de raios X portátil (alvo de Ag, filtro de Ag de 50 µm, 4 W) para excitar a amostra, um detector de Si-PIN (resolução de 190 eV para energia de 5,9 keV e janela de Be de 25 µm) com eletrônica para aquisição e avaliação do espectro e um suporte para acomodar o conjunto para realização das medidas em campo. As condições de medidas foram: 28 kV, 10 µA, colimador de Ag, 500 s de aquisição.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas em um microscópio Jeol modelo 5900LV (Scanning Electron Microscope – Low Vacuum) equipado com EDS (Electron Dispersive Spectrometer) do Centro de Nanociência e Nanotecnologia César Lattes (C2Nano) no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas-SP. As amostras foram modificadas com filme condutor de ouro, através da técnica de *sputtering* disponível no C2Nano.

4.3.6 Determinação do pH de carga zero

Preparou-se uma solução de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e foram retiradas alíquotas de 20 mL dessa solução em que o pH foi ajustado para valores entre 1 e 11 com NaOH $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Para este estudo, as alíquotas de 20,00 mL foram adicionadas às amostras de 200 mg dos compósitos AV₅₀, AV₅₀, AC₈₅, AC₅₀, CA₁₀₀, Argel₁₀₀ e Volcklay₁₀₀ separadamente e as misturas foram mantidas sob agitação em banho termostático a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, por uma hora. Em seguida, as misturas foram filtradas e determinado o pH final com pHmetro calibrado. Os experimentos foram realizados no LabGati, *Campus* CEDETEG (Unicentro)⁸⁰.

4.3.7 Análise da área superficial (BET)

As análises de BET foram realizadas pelo Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Determinou-se a área superficial específica das amostras CA₁₀₀, Argel₁₀₀, Volcklay₁₀₀, AC₅₀, AC₈₅, por meio do equipamento Analisador de Área Superficial e Porosidade, ASAP 2420 da

Micromeritics capaz de fornecer os valores de adsorção e dessorção de N_2 no material para construção de isotermas. Com o modelo matemático B.E.T.⁵⁴, foi calculada a área superficial específica dos sólidos, conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir em monocamada a superfície dos sólidos. Em geral há uma relação linear para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato entre as pressões relativas (p_0-p) 0,05 a 0,35 (região BET)⁵⁴. A análise foi realizada utilizando temperaturas de 77,61 K, com massas de 0,2043 g. O volume total dos poros foi calculado utilizando o volume de gás adsorvido para uma pressão relativa próxima da saturação, considerando o modelo de BET a partir das isotermas de adsorção⁵⁴.

4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS

4.4.1 Escolha dos corantes reativos

Preparou-se soluções de cinco diferentes corantes reativos Remazol amarelo ouro, Remazol vermelho, Remazol azul marinho, Remazol azul procion e Remazol laranja, na concentração de 100 mg L^{-1} e adicionou-se 25,00 mL as amostras de 500 mg dos adsorventes AC₈₅, AC₅₀, CA₁₀₀, Argel₁₀₀, sob agitação de 150 rpm por 3 horas. Após este tempo as amostras foram centrifugadas e a concentração remanescente dos corantes foi determinada em um espectrofotômetro de absorção molecular UV/Vis Spectrophotometer SP 2000UV. Para cada corante testado foi realizada a varredura para verificação do comprimento de onda de máxima absorção.

4.4.2 Estudos da massa dos adsorventes CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₅₀ na adsorção do corante reativo azul marinho

Foram adicionados 25,00 mL de solução 100 mg L⁻¹ de corante azul marinho em diferentes massas de CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₅₀. As amostras foram levadas a agitação de 150 rpm e temperatura termostaticada de 25±1 °C por 3 horas. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

4.4.3 Estudos com corante reativo azul marinho

4.4.3.1 Planejamento fatorial 2³ para a adsorção do corante reativo azul marinho

Um planejamento fatorial foi realizado para compósito AC₅₀, sendo que foram investigadas três variáveis : pH, temperatura e força iônica (Tabela 6). Os 8 ensaios foram realizados em duplicata e estão apresentados na Tabela 7.

Neste estudo foram utilizados 50,00 mL de solução do corante azul marinho 200 mg L⁻¹ e 300 mg de adsorvente, sob agitação de 150 rpm e temperatura termostaticada de 25±1 °C, por 3 horas. Após, as amostras foram centrifugadas e as concentrações de corante foram determinadas por espectrofotometria na região do visível (UV/VIS Spectrophotometer SP 2000UV) em comprimento de onda de 616 nm. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o "Minitab for Windows 16".

Tabela 6 Planejamento Fatorial 2^3 para adsorção do corante reativo azul marinho com compósito AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
pH	2,0	Sem controle
Temperatura (°C)	30	50
Força Iônica (adição KCl mol L ⁻¹)	0	0,10

Tabela 7 Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante reativo azul marinho com compósito AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Força Iônica
1	(-) 2,0	(-) 30	(-) 0,0
2	(+) sem controle *	(-) 30	(-) 0,0
3	(-) 2,0	(+) 50	(-) 0,0
4	(+) sem controle **	(+) 50	(-) 0,0
5	(-) 2,0	(-) 30	(+) 0,10
6	(+) sem controle ***	(-) 30	(+) 0,10
7	(-) 2,0	(+) 50	(+) 0,10
8	(+) sem controle ****	(+) 50	(+) 0,10

* 4,88; ** 5,10; *** 4,94; **** 5,03;

4.4.4 Estudos com corante reativo amarelo ouro

4.4.4.1 Planejamento fatorial para a adsorção do corante reativo amarelo ouro

Um planejamento fatorial 2^3 foi realizado para o AC₅₀, foram investigadas três variáveis: pH, temperatura e força iônica (Tabela 8) . Os 8 ensaios foram realizados em duplicata e estão apresentados na Tabela 9.

Neste estudo foram utilizados 50,00 mL de solução do corante reativo amarelo ouro 1000 mg L⁻¹ e 300 mg de adsorvente, sob agitação de 150 rpm e

temperatura termostatzada de 25 ± 1 °C, por 3 horas. Após, as amostras foram centrifugadas e as concentrações de corante foram determinadas por espectrofotometria na região do visível (UV/VIS Spectrophotometer SP 2000UV) em comprimento de onda de 616 nm.

Tabela 8 Planejamento Fatorial 2^3 para adsorção do corante reativo amarelo ouro para o compósito AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
pH	2,0	Sem controle
Temperatura	30	50
Força Iônica (adição de KCl mol.L ⁻¹)	0	0,10

Tabela 9 Matriz do Planejamento 2^3 para adsorção do corante amarelo ouro pelos adsorventes CA₁₀₀ e AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Ensaio	pH	Temperatura	Força Iônica
1	(-) 2,0	(-) 30	(-) 0,0
2	(+) sem controle	(-) 30	(-) 0,0
3	(-) 2,0	(+) 50	(-) 0,0
4	(+) sem controle	(+) 50	(-) 0,0
5	(-) 2,0	(-) 30	(+) 0,10
6	(+) sem controle	(-) 30	(+) 0,10
7	(-) 2,0	(+) 50	(+) 0,10
8	(+) sem controle	(+) 50	(+) 0,10

* 5,45; ** 4,10; *** 5,26; **** 4,30;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM O CORANTE AZUL DE METILENO

Neste estudo inicial os compósitos preparados foram avaliados em relação à eficiência de adsorção do corante azul de metileno. Este corante foi escolhido por ser considerado um corante sonda no que diz respeito à capacidade de formação de diferentes espécies, que apresentam espectros de absorção bem distintos. De acordo com a literatura²³, corantes catiônicos devido principalmente ao fato de exibirem variações espectrais em função de sua concentração ou do meio em que se encontram, é que eles se constituem boas sondas para avaliação de sistemas chamados micro-heterogêneos, como são as argilas em suspensões. Solução do corante azul de metileno na concentração de 5 mg L⁻¹ obtendo-se 665 nm (Figura 8).

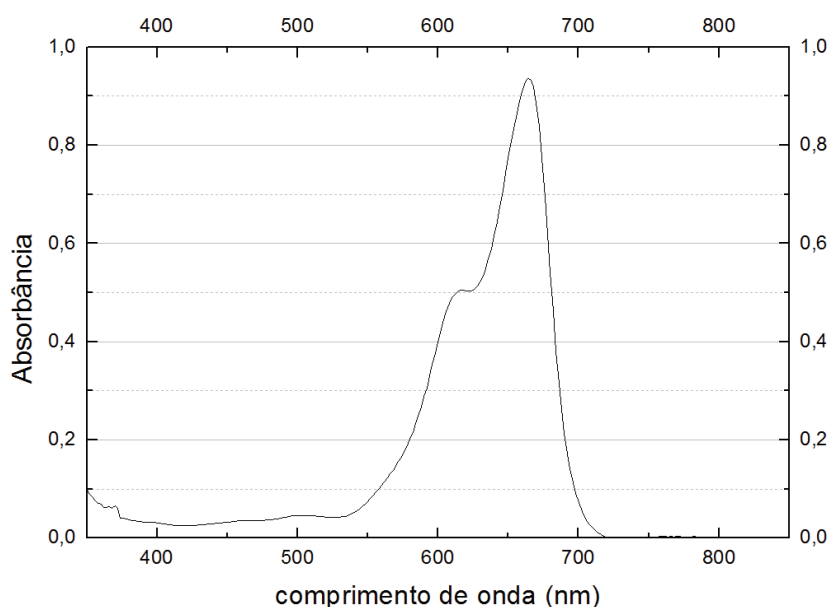


Figura 8 Espectro de absorção para o corante azul de metileno em pH 5,52 e concentração 5 mg L⁻¹

Esta característica reforça a utilização do corante azul de metileno em vários trabalhos que testam a capacidade de adsorção em vasta gama de adsorventes, tais como carvão ativado⁹⁸, argilas⁸, carvão de coco⁷⁵, rejeito de café⁵⁶, semente de araucária⁹⁹ entre outros. Na Tabela 10 encontram-se os resultados obtidos para os compósitos avaliados em relação à eficiência de adsorção do corante azul de metileno.

Com base neste estudo inicial observou-se que era difícil a distinção entre os compósitos no que diz respeito à adsorção do azul de metileno, sendo assim fez-se um estudo da massa dos precursores CA₁₀₀, Volclay₁₀₀ e Argel₁₀₀, na tentativa de conseguir observar diferenças na adsorção do corante e assim selecionar as melhores composições.

Tabela 10 Resultados obtidos em duplicata para adsorção de azul de metileno com os materiais preparados. Condições: concentração do corante 1000 mg L⁻¹ pH_{inicial} = 5,0, 200 mg, 50,00 mL.

Amostra	pH_{final}	Q (mg g⁻¹)	Eficiência (%)
CA₁₀₀	6,30	74,97	99,96
Argel₁₀₀	4,68	74,83	99,93
Volckay₁₀₀	7,10	74,96	99,89
AC₁₅	5,00	74,67	99,96
AC₅₀	4,87	74,79	99,93
AC₈₅	5,22	74,88	99,86
AV₁₅	4,60	74,93	99,96
AV₅₀	4,75	74,80	99,94
AV₈₅	5,72	74,89	99,86
AC'₁₅	4,95	74,80	99,94
AC'₅₀	4,97	70,79	94,76
AC'₈₅	4,55	35,61	47,87
AV'₁₅	5,20	74,97	99,96
AV'₅₀	4,56	74,28	99,73
AV'₈₅	4,64	45,16	60,22
AC''₁₅	4,48	74,97	99,95
AC''₅₀	4,46	74,63	99,86
AC''₈₅	4,51	7,820	10,47
AV''₁₅	5,66	75,01	99,97
AV''₅₀	5,36	12,64	16,88
AV''₈₅	4,62	10,27	13,72

Legenda : AX = 500 °C; AX' = 700°C; AX'' = 900°C, onde X pode ser C ou V.

Observa-se pela Figura 9, que a partir de massas de 100 mg, a eficiência na remoção do corante para todos os precursores CA₁₀₀, Volclay₁₀₀ e Argel₁₀₀ foi similar, não sendo possível a distinção entre os mesmos. Deste modo, foi escolhida a massa de 50 mg para a realização dos demais estudos de adsorção.

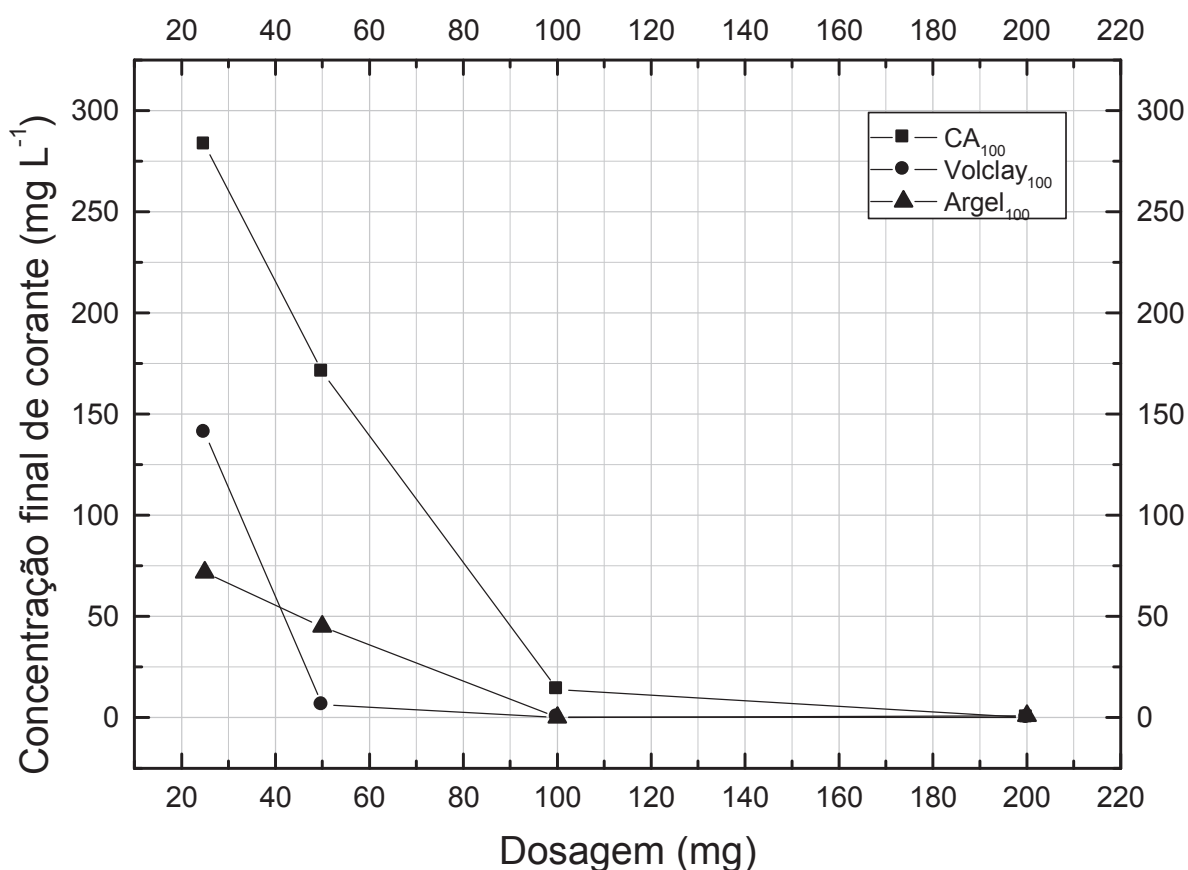


Figura 9 Estudo das massas dos precursores em duplicata: CA₁₀₀, Argel₁₀₀ e Volcklay₁₀₀ para adsorção do corante azul de metileno. Concentração do corante 300 mg L⁻¹, pH 5,00 e volume de 50,00 mL.

Repetiu-se os experimentos de adsorção para o corante azul de metileno em pH = 5,0, agitação de 3 horas a 25±1 °C e 150 rpm, utilizando-se massa de adsorvente de 50 mg.

Os dados obtidos neste experimento foram avaliados por análise de componentes principais (PCA) utilizando o software *STATISTIC 7.0*, que permite a observação de vários fatores e a distinção de qual ou quais fatores são mais relevantes, além de verificar possíveis correlações entre estes. A PCA mostrou que a componente principal 1 (PC1) descreveu 60,38 % da variância total e a

componente principal 2 (PC2) 19,44 %, totalizando 79,82 % de variância capturada pelas duas PCs.

De acordo com o gráfico de PCA para os fatores ou componentes (Figura 10), a quantidade de corante adsorvida, expresso por q , foi inversamente correlacionada com a concentração final de corante na solução, o que não poderia ser diferente uma vez que esta concentração é referente à quantidade de corante que não foi adsorvida pelos materiais. Observa-se ainda que, as variáveis temperatura de calcinação e composição dos materiais estão fortemente relacionadas, enquanto o pH final da solução de azul de metileno, ou seja, após o estudo de adsorção, ficou inversamente correlacionada a estas variáveis.

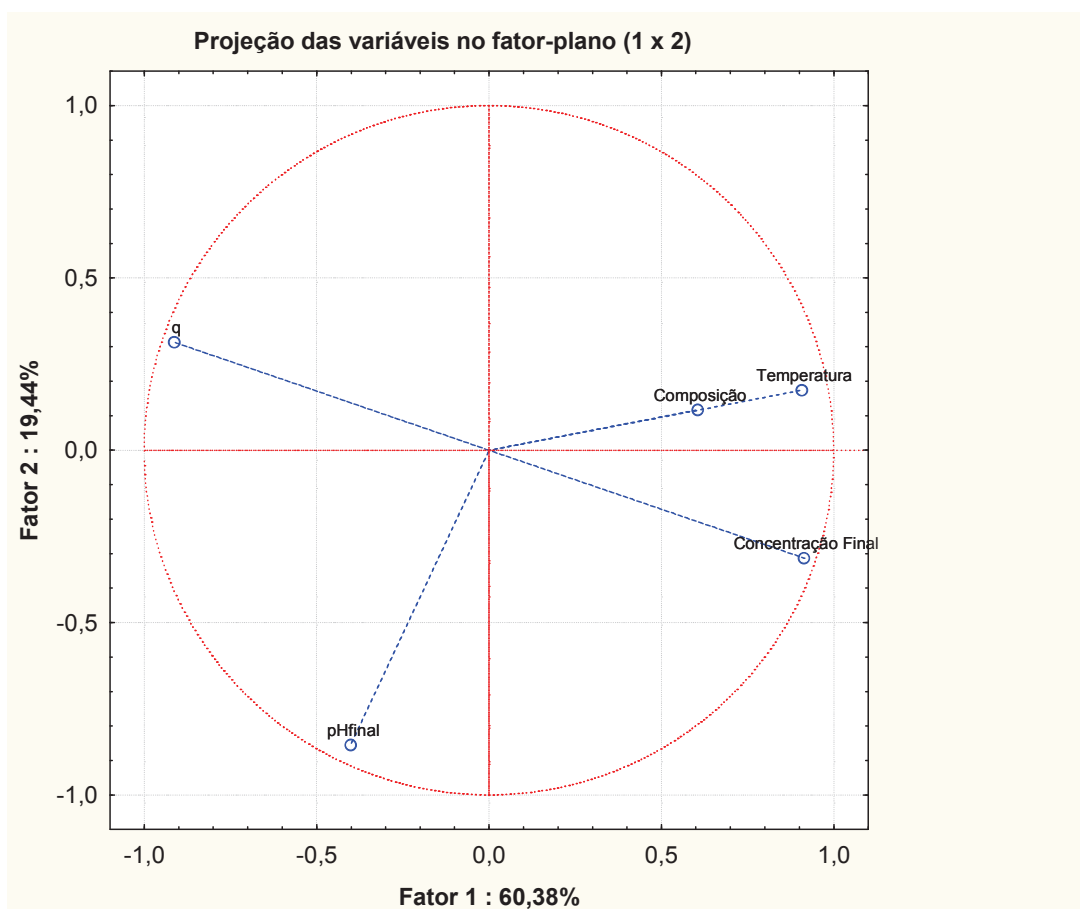


Figura 10 Pesos da primeira e da segunda componentes principais.

O gráfico de escores (Figura 11) mostra a posição das amostras com relação às variáveis analisadas. Pelos escores e de acordo com os pesos da PC1 e PC2, observa-se que as amostras padrão Volckay₁₀₀ e CA₁₀₀ e o compósito AV₁₅ correlacionam-se entre si pelo fator pH final da solução. As amostras AV''₁₅ e AV'₅₀ estão fracamente correlacionadas com as outras amostras, e também correlacionam-se entre si pelo fator concentração final de corante na solução. Diversas de amostras estão correlacionando-se sendo que não foi possível destacar qual o fator predominante, se é a temperatura de calcinação ou a composição do material compósito, já que ambas as variáveis estão fortemente correlacionadas. As amostras AC''₈₅, AV''₈₅ e AV''₅₀ apresentam correlação forte entre elas em relação a concentração final de corante, mas uma pequena correlação com as demais amostras, possuindo adsorção de azul de metileno muito pequenas quando comparadas com amostras em experimentos nas mesmas condições.

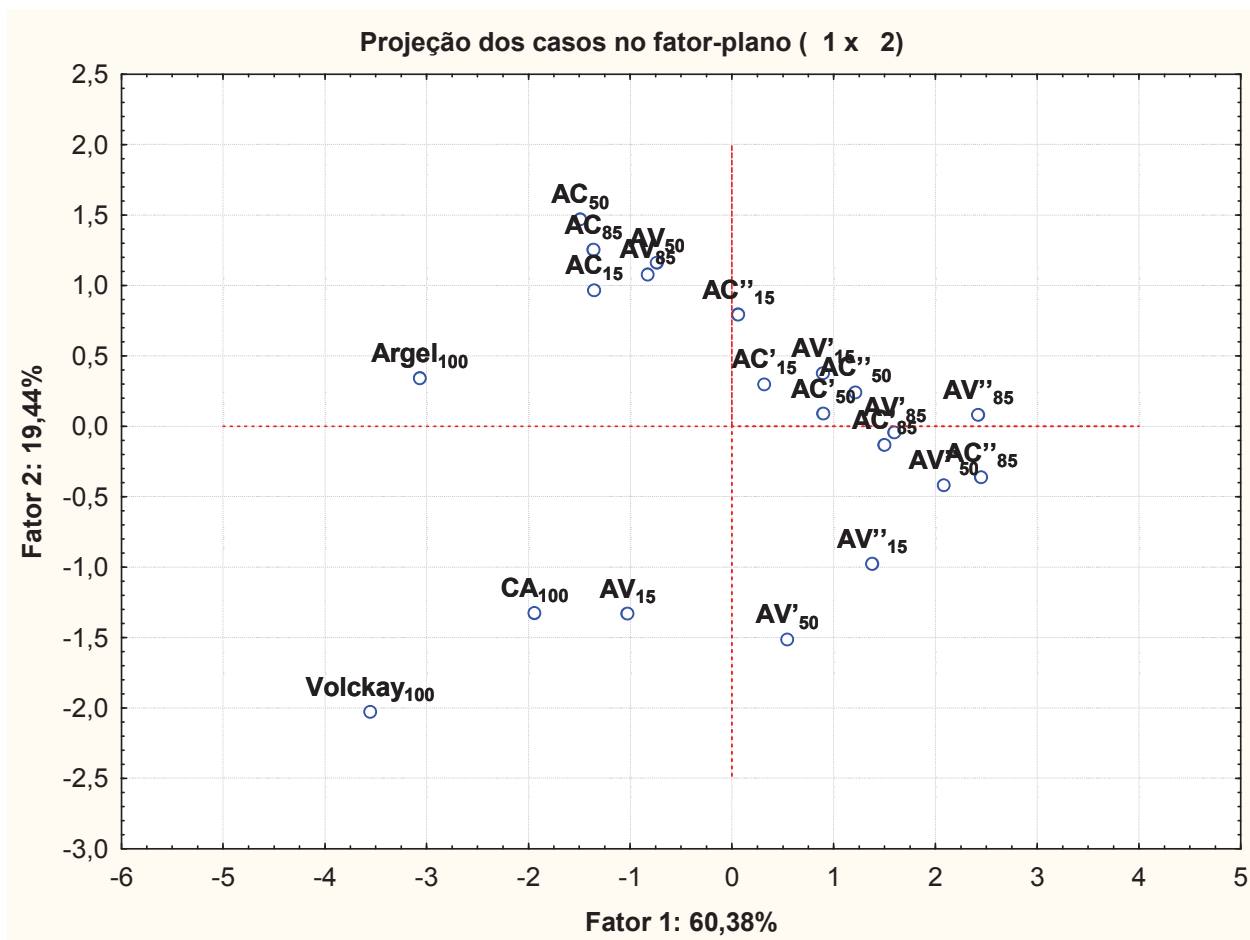


Figura 11 Escores da primeira e segunda componentes principais

A análise de PCA permitiu verificar quais as variáveis mais importantes para a continuidade do trabalho, destacando-se a composição e a temperatura de calcinação dos materiais e o pH.

Pode-se ser observado nas Figuras 12 e 13 que os compósitos AC₈₅, AC₅₀, AV₈₅ e AV₅₀ apresentaram melhor eficiência de adsorção para o corante azul de metileno. Estes resultados tornam-se interessantes uma vez que os materiais de melhor eficiência foram preparados em uma temperatura de calcinação menor. Outro ponto a ser destacado entre os compósitos AC₈₅, AC₅₀ foi a maior capacidade de adsorção em relação aos compósitos AV₈₅ e AV₅₀. Os compósitos AC₈₅ e AC₅₀

apresentaram eficiência média de adsorção do corante azul de metileno igual a $97,1 \pm 0,8 \%$ enquanto que os compósitos AV_{85} e AV_{50} apresentaram $90,0 \pm 4 \%$ de eficiência.

A eficiência média de adsorção para os materiais tratados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ considerando as três composições foi de $39,8 \pm 7,2 \%$, enquanto que para aqueles tratados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ foi $24,0 \pm 7 \%$. Os compósitos tratados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, exibiram uma eficiência média de $84,0 \pm 9 \%$

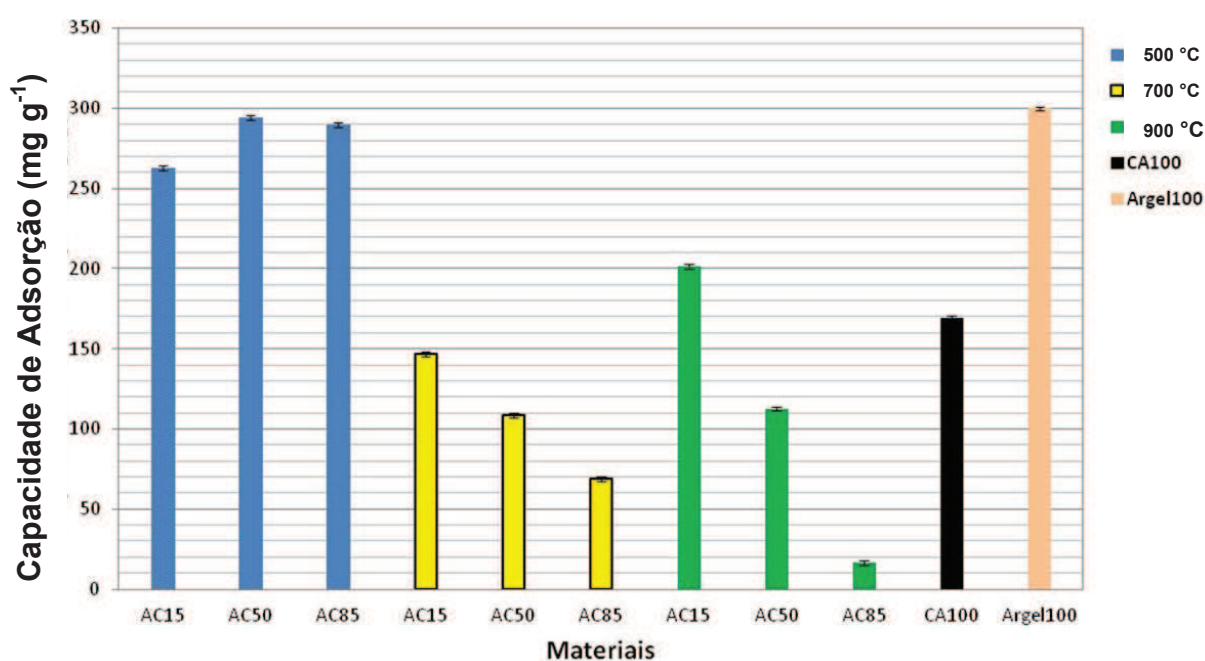


Figura 12 Comparativo da adsorção do corante azul de metileno pelos compósitos preparados pelos precursores CA_{100} (carvão ativado) e $Argel_{100}$ (argila Argel T). Concentração do corante 300 mg L^{-1} , massa de 50 mg, pH 5,0.

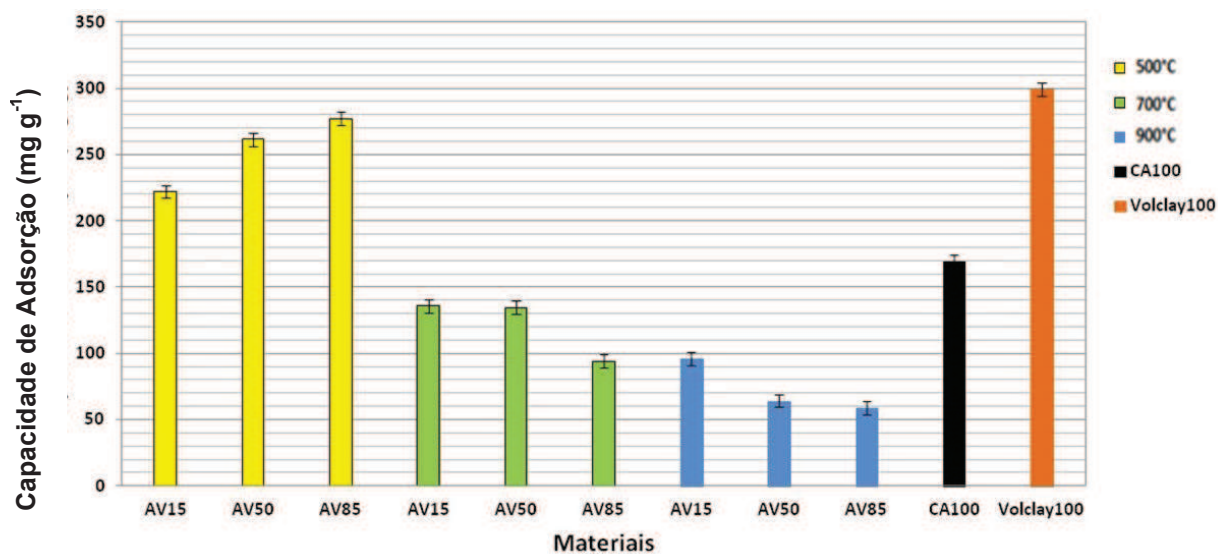


Figura 13 Comparativo da adsorção do corante azul de metileno pelos compósitos preparados pelos precursores CA₁₀₀ (carvão ativado) e Volclay₁₀₀ (argila Volclay SPV). Concentração do corante 300 mg L⁻¹, massa de 50 mg, pH 5,0.

Os resultados sugerem que um aumento na temperatura de preparação leva à contração (encolhimento) da estrutura da argila, diminuindo a área total da superfície do compósito, influenciando assim diretamente a capacidade de adsorção dos materiais. No trabalho encontrado na literatura^{67,100} sobre a caracterização de argilas bentonitas e diatomitas para aplicação como adsorventes verificou-se uma diminuição do espaçamento basal (001) resultante do aquecimento do material eliminando águas de hidratação e cátions interlamelares interferindo diretamente na adsorção do corante azul de metileno⁸. Desta forma os compósitos e AC₅₀ e AV₅₀ foram escolhidos para o estudo de adsorção do corante azul de metileno por exibirem uma melhor eficiência na adsorção do corante do que o carvão ativado. A composição também torna-se um diferencial pois em suas composições apresentam 50% de cada um dos precursores e mostram-se mais eficientes na remoção dos

corantes. Na literatura o trabalho utilizando com bentonitas fornecida pela Bentonit União Nordeste foi realizado tratamento químico, a argila foi organofilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide (Vetec)⁷⁴ para obtenção de compósitos⁷⁴, enquanto que no presente trabalho somente o tratamento térmico mostrou-se efetivo para remoção do corante azul de metileno.

Portanto, um estudo mais completo, considerando um planejamento fatorial 2^3 com a variação do pH, força iônica e da temperatura foi realizado para estes compósitos (AC₅₀ e AV₅₀).

5.1.1 Planejamento fatorial para adsorção do corante azul de metileno pelos compósitos AC₅₀ e AV₅₀

A literatura sugere que os fatores pH, temperatura e força iônica^{83,86} interferem nos processos de adsorção, por este fato, estas foram as variáveis escolhidas para o estudo. Variações nos valores de pH podem diminuir o número de cargas negativas ou positivas nos sítios ativos da superfície dos adsorventes, provocando assim alteração na carga superficial^{86,90}. O pH tem um efeito mais pronunciado quando corantes catiônicos e aniônicos são empregados como adsorvatos^{75,90}. O aumento da temperatura também está relacionado ao aumento da velocidade de vários processos físicos e químicos. A dependência da temperatura com a constante de velocidade de adsorção pode ser observada na Equação 12, 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)⁹⁰.

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Outro fator que influencia nos processos de adsorção é a adição de sais sendo que o aumento da força iônica poderá resultar em uma diminuição da adsorção, caso exista uma forte interação eletrostática entre o sal e o adsorvente. Porém, se há uma fraca interação entre sal e adsorvente, um aumento da força iônica poderá aumentar a capacidade de adsorção^{75,91}.

Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial 2^3 para o estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando o compósito AV₅₀ são mostrados na Tabela 11 e os efeitos calculados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 11 Planejamento 2^3 em duplicata para estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando o compósito AV₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Força Iônica (KCl mol L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	q ± SD* (mg g ⁻¹)
0,01	3,0	25	217,15 ± 0,49
0,1	3,0	25	218,60 ± 0,99
0,01	8,0	25	212,35 ± 1,50
0,1	8,0	25	211,15 ± 1,00
0,01	3,0	40	226,69 ± 0,20
0,1	3,0	40	223,70 ± 0,40
0,01	8,0	40	234,30 ± 0,20
0,1	8,0	40	228,15 ± 0,30

*SD: desvio padrão (standard deviation)

Tabela 12 Efeitos e seus erros padrão calculados para o estudo do planejamento fatorial 2^3 da adsorção do corante azul de metileno utilizando AV₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”,

Efeitos	Estimativa ± E.P.*
Média Global	221,48 ± 0,24
Efeitos Principais	
Força iônica (1)	-2,17 ± 0,48
pH (2)	-0,08 ± 0,48
Temperatura (3)	13,46 ± 0,48
Efeitos de interação de segunda ordem	
(1)x(2)	- 1,42 ± 0,48
(1)x(3)	- 2,41 ± 0,48
(2)x(3)	6,16 ± 0,48
Efeitos de interação de Terceira ordem	
(1)x(2)(3)	- 0,206 ± 0,48

*E.P.: erro puro

Na Figura 14 demonstra-se pela análise do gráfico de probabilidade normal no nível de confiança de 95% que os fatores temperatura, força iônica, bem como os efeitos de interação de segunda ordem entre as variáveis: pH e temperatura, força iônica e temperatura e entre força iônica e do pH foram significativos.

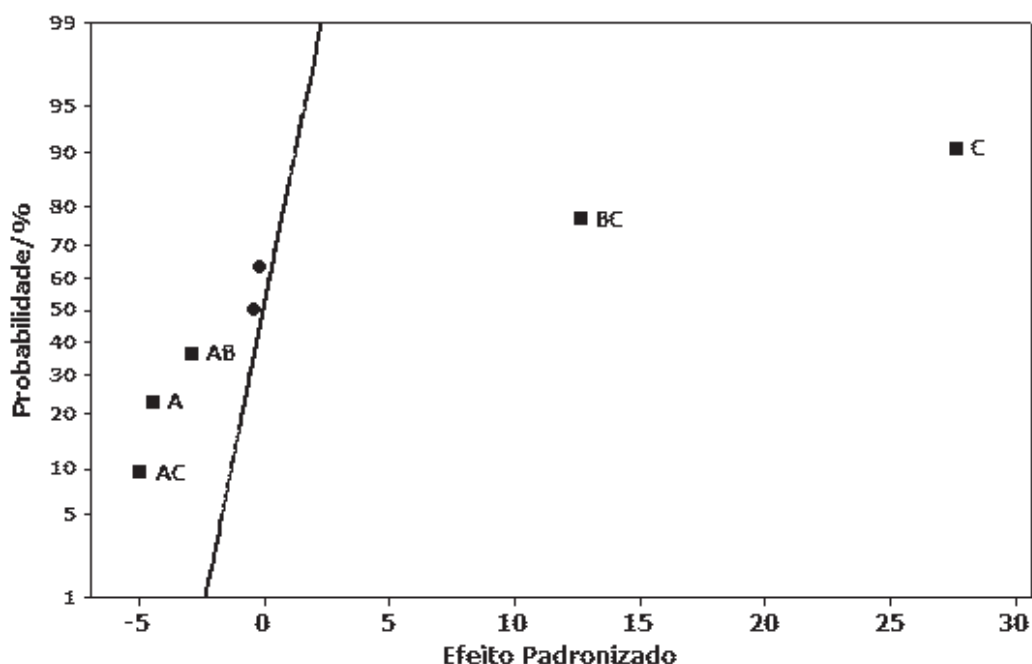


Figura 14 Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padrão para o estudo do planejamento fatorial 2^3 do corante azul de metileno pelo compósito AV₅₀ com nível de confiança de 95%. Tipo de efeito: não significativo (●), significativo (■). Fatores: força iônica (A); pH (B); temperatura (C).

Pode ser observado na Figura 15 que, ao aumentar a força iônica de 0,01 mol L⁻¹ a 0,10 mol L⁻¹, ocorre uma diminuição nos valores de “q” em aproximadamente 2,17 unidades (Tabela 12). Os resultados sugerem que a adição de 0,01 mol L⁻¹ de KCl aumenta a adsorção das moléculas do corante pelo adsorvente. Por outro lado, o aumento da concentração de sal de 0,10 mol L⁻¹ causou uma diminuição na capacidade de adsorção (q), possivelmente devido a competição entre as moléculas de corante e os cátions de sal nos sítios do adsorvente. Sugere-se que um aumento da temperatura de 25 °C para 40 °C aumentou a capacidade de adsorção do corante pelo compósito, enquanto que o pH se analisado independentemente da

temperatura e da força iônica não apresentou aumento ou diminuição da capacidade de adsorção.

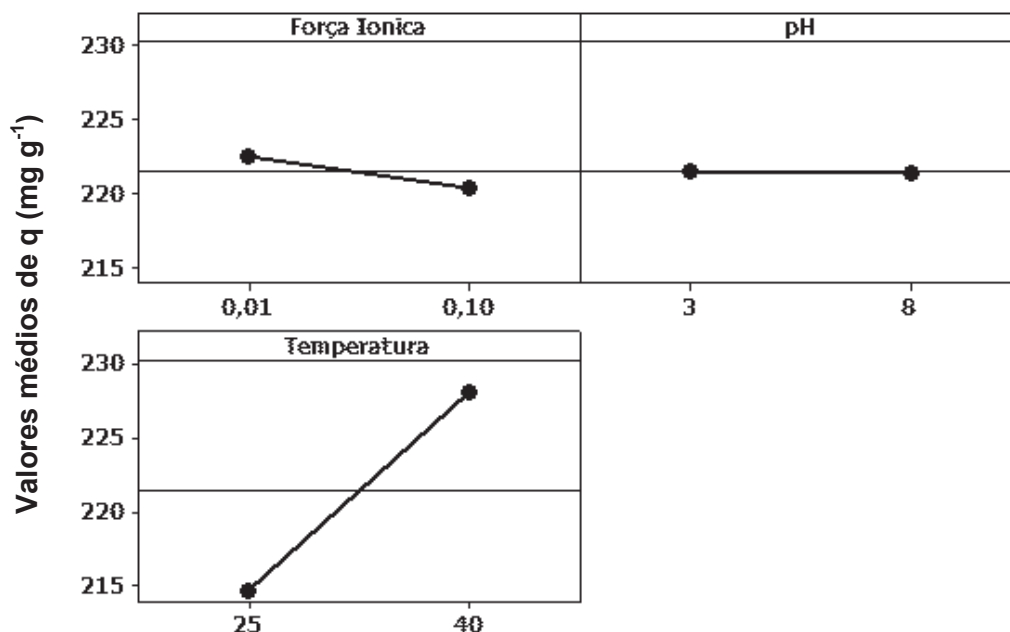


Figura 15 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo composto AV₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

A Figura 15 sugere que o aumento na temperatura foi significativo para a adsorção do corante azul de metileno pelo composto. Com a mudança na variável de 25 °C para 40 °C observou-se um aumento de 13,46 unidades na capacidade de adsorção do composto (valor de q). Em trabalho reportado na literatura é sugerido que com o aumento da temperatura há um aumento da taxa de difusão das moléculas do corante sobre toda superfície externa do adsorvente, isto justificado pela redução da viscosidade da solução⁹⁰. Portanto a temperaturas mais elevadas levariam a uma melhora significativa na mobilidade das moléculas do corante, influenciando diretamente a capacidade de adsorção do adsorvente.

É relatado na literatura que o pH é um parâmetro importante para o processo de adsorção e que influencia a capacidade de adsorção do material adsorvente, uma vez que afeta a estrutura química das moléculas de corante e a superfície adsorvente⁹⁰. No entanto, quando o pH foi aumentado de 3 para 8, alterações não foram observadas no processo de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AV₅₀ (Figura 15), enquanto que sua interação com as variáveis temperatura e força iônica foram significativas (Figura 16). Em pH 8,0 sugere-se que a superfície do compósito AV₅₀ esteja carregado negativamente, favorecendo assim a adsorção do corante azul de metileno um corante catiônico. Em pH 3,0 a superfície do compósito AV₅₀ tende a estar carregada positivamente diminuindo assim a interação do corante com a superfície do adsorvente, porém a adição de KCl possibilita uma interação dos íons Cl⁻ com os prótons presentes na superfície do adsorvente levando a uma compensação da dupla camada elétrica da solução, facilitando a interação do corante com o adsorvente. Em estudos reportado na literatura a justificativa para a maior adsorção do corante azul de metileno em pH 8,0 é a desprotonação de grupos silanóis presentes na superfície da argila, o que se justifica pelo aumento da mobilidade eletroforética em altos valores de pH¹⁰¹.

Em adição aos efeitos principais, foram observados efeitos significativos de interação entre as variáveis, ou seja, estas não podem ser analisadas separadamente, porque os efeitos de cada um dependem dos níveis das outras variáveis.

A adsorção do corante em solução é aumentada (maior valor de q), quando o pH é aumentado de 3 para 8 e a força iônica é de 0,01 mol L⁻¹. No entanto, pode-se melhorar a adsorção do corante na região de pH ácido com a utilização de força iônica de 0,10 mol L⁻¹.

Sugere-se que em pH básico a superfície do compósito esteja com carga líquida negativa favorecendo assim a adsorção do corante azul de metileno um corante catiônico. Com carga superficial negativa, o compósito atrai com mais facilidade o corante catiônico azul de metileno. Este fato está relacionado ao pH de carga zero do material ($7,0625 \pm 0,157$), permitindo sugerir que os experimentos foram realizados utilizando-se de valores superiores ao pH de carga zero do compósito.

Sugere-se que a adição do sal em baixas concentrações permitiu que os íons cloreto neutralizassem cargas positivas presentes na superfície do compósito conferindo maior eficiência na adsorção do corante.

O mesmo não foi observado em concentrações maiores de sal o que sugere uma possível competição do corante catiônico e dos cátions do íon potássio pela superfície negativa do compósito.

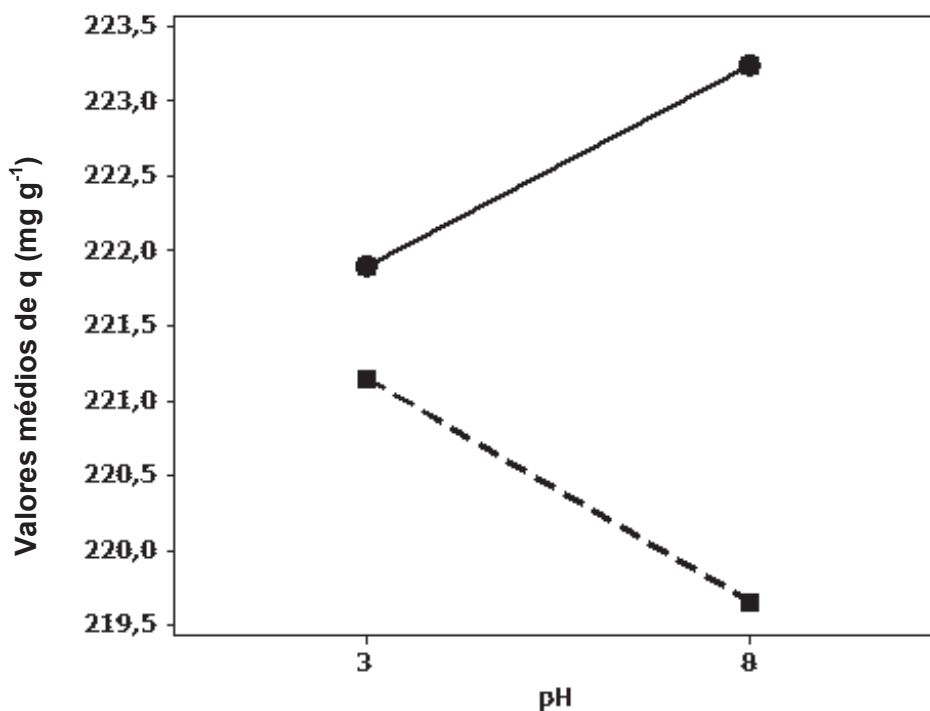


Figura 16 Efeito de interação entre pH e força iônica: 0,01 mol L⁻¹ (●) e 0,10 mol L⁻¹ (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo composto AV₅₀.

A Figura 17 possibilita a interpretação de que a 40 °C houve um aumento da capacidade de adsorção para a força iônica de 0,10 mol L⁻¹, sendo assim uma concentração elevada de sal acarreta na diminuição da capacidade de adsorção do corante pelo composto AV₅₀. Por outro lado, verificou-se que a força iônica não afetou os valores de capacidade de adsorção (q) quando a temperatura era de 25 °C.

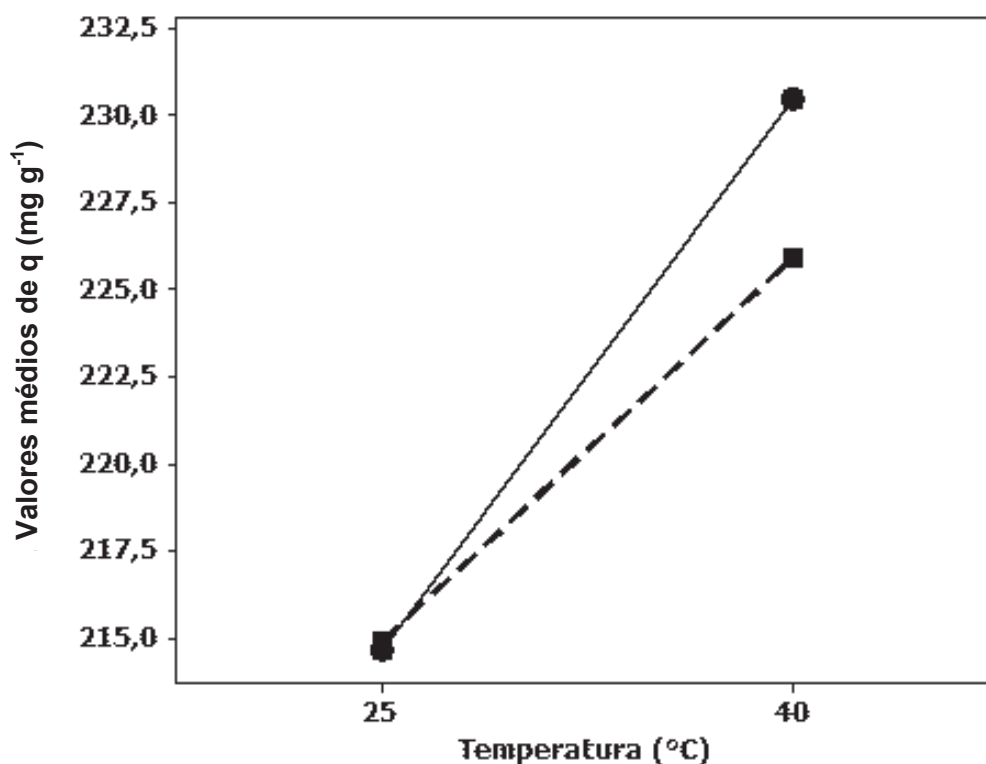


Figura 17 Efeito da interação entre temperatura e força iônica: 0,01 mol L⁻¹ (●) e 0,10 mol L⁻¹ (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo composto AV₅₀.

O efeito da interação entre o pH e a temperatura pode ser observado na Figura 18. Verifica-se que a 25 °C, houve um aumento na capacidade de adsorção em pH 3,0 enquanto que a 40 °C, a capacidade de adsorção é mais elevada em pH de 8,0. No ponto onde as linhas se interceptam, ou seja, a uma temperatura de aproximadamente 32,5 °C é indicativo que a adsorção é independente do pH.

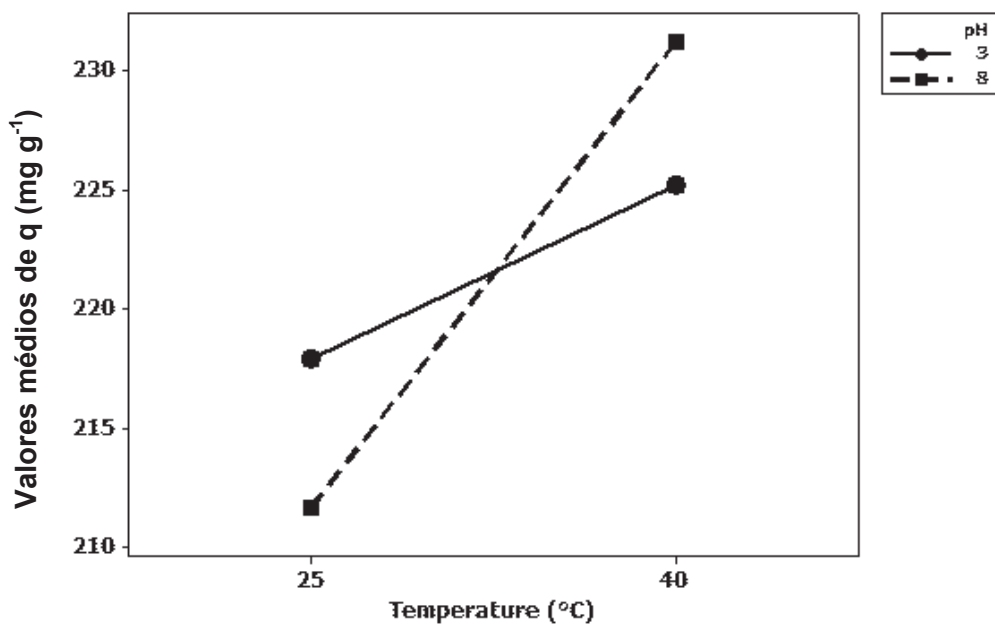


Figura 18 Interação entre o efeito do pH (3,0 (●) e 8,0 (■)) e a temperatura no estudo de adsorção do corante azul de metileno pelo composto AV₅₀.

Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial para o estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando o composto AC₅₀ são mostrados na Tabela 13, e os efeitos calculados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 13 Planejamento fatorial 2^3 para estudo de adsorção de corante azul de metileno utilizando compósito AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”.

Força Iônica (KCl mol L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	q ± SD* (mg g ⁻¹)
0,01	3,0	25	204,45 ± 0,40
0,1	3,0	25	195,50 ± 0,20
0,01	8,0	25	200,68 ± 1,70
0,1	8,0	25	189,63 ± 0,30
0,01	3,0	40	229,26 ± 0,60
0,1	3,0	40	213,33 ± 0,60
0,01	8,0	40	230,30 ± 0,20
0,1	8,0	40	218,00 ± 0,20

*SD: desvio padrão (standard deviation)

Tabela 14 Efeitos e seus erros padrão calculados para o estudo do planejamento fatorial 2^3 para adsorção do corante azul de metileno utilizando o compósito AC₅₀. Análise dos dados pelo software “Minitab for Windows 16”, R = 99,76.

Efeitos	Estimativa ± E.P.*
Média Global	210,14 ± 0,18
Efeitos Principais	
Força Iônica (1)	-12,06 ± 0,36
pH (2)	25,16 ± 0,36
Temperatura (3)	-0,98 ± 0,36
Efeitos de interação de segunda ordem	
(1)x(2)	- 2,06 ± 0,36
(1)x(3)	0,38 ± 0,36
(2)x(3)	3,84 ± 0,36
Efeitos de interação de terceira ordem	
(1)x(2)(3)	1,43 ± 0,36

*E.P.: erro puro

O gráfico de probabilidade normal (Figura 19) no nível de confiança de 95% para o estudo do planejamento fatorial 2^3 demonstra que todos os fatores são

significativos bem como os efeitos de interação entre pH e temperatura, força iônica e pH e a interação entre os três fatores (pH, força iônica e temperatura).

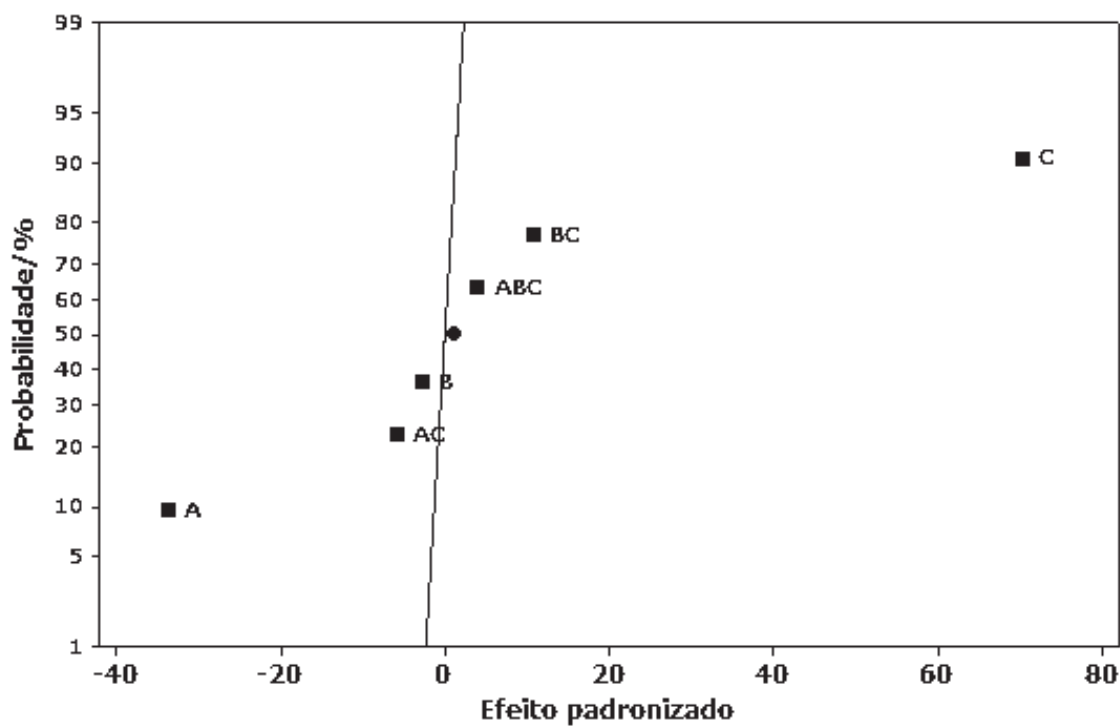


Figura 19 Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para o estudo do planejamento fatorial 2^3 no nível de confiança de 95%. Tipo de efeito: não significativo (●), significativo (■). Fatores: força iônica (A); pH (B); temperatura (C).

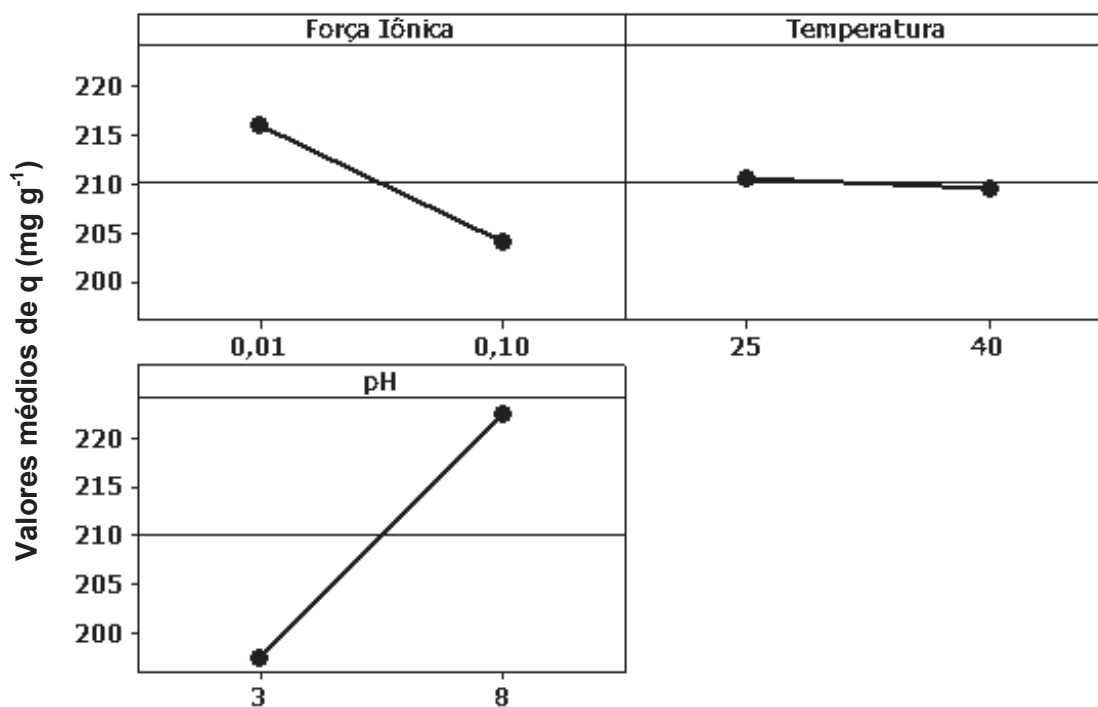


Figura 20 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis para estudo do planejamento fatorial 2^3 no estudo de adsorção do corante azul do metileno utilizando como adsorvente o composto AC₅₀.

A Figura 20 sugere que um aumento no pH de 3,0 para 8,0 foi significativo para adsorção do corante azul de metileno para o composto AC₅₀, levando a um aumento de 25,16 unidades na capacidade de adsorção do composto. Estudos presentes na literatura¹⁰² investigaram a adsorção de corantes reativos utilizando lodo residual da indústria têxtil e foi observado que, em valores de pH acima de 7,5, a superfície do adsorvente foi carregada negativamente e a adsorção de corantes catiônicos é favorecida, sugerindo que processo semelhante pode ter ocorrido com o corante azul de metileno, corante catiônico utilizado neste estudo. Outro estudo utilizando carvão ativado como adsorvente para remoção dos corantes reativos aniônicos, remazol reativo amarelo, remazol reativo preto e remazol reativo vermelho,

reporta que quando o pH estava abaixo de 7,5, a superfície do adsorvente fica carregada positivamente e, neste caso, a adsorção de ânions foi favorecida⁴². Sendo assim, semelhante a este estudo sugere-se no presente trabalho que em pH 8,0 a superfície do adsorvente fica carregada negativamente favorecendo a adsorção do corante azul de metileno¹⁰³.

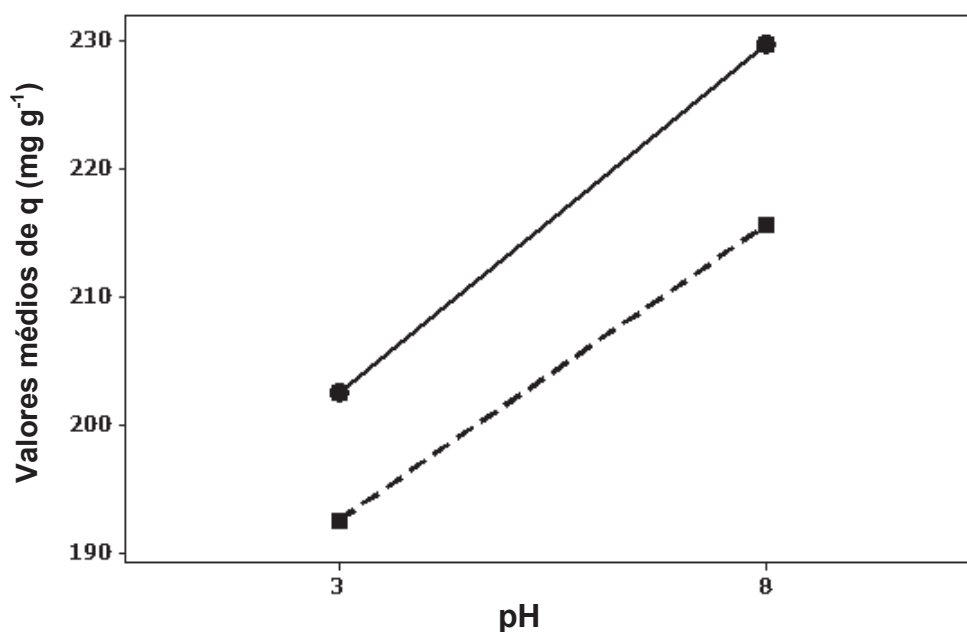


Figura 21 Efeito de interação entre pH e força iônica: 0,01 mol L⁻¹ (●) e 0,10 mol.L⁻¹ (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente o compósito AC₅₀.

Observa-se na Figura 21 que a adsorção do corante em solução é elevada (valores de q mais altos), quando o pH é aumentado de 3,0 para 8,0 e com a adição de KCl a adsorção é diminuída quando a concentração de KCl passa de 0,01 mol L⁻¹ a 0,1 mol L⁻¹. Verificou-se novamente que a presença de sal, na forma de KCl, favorece a interação eletrostática do corante pela superfície do adsorvente semelhante ao reportado na literatura^{103,104,105}.

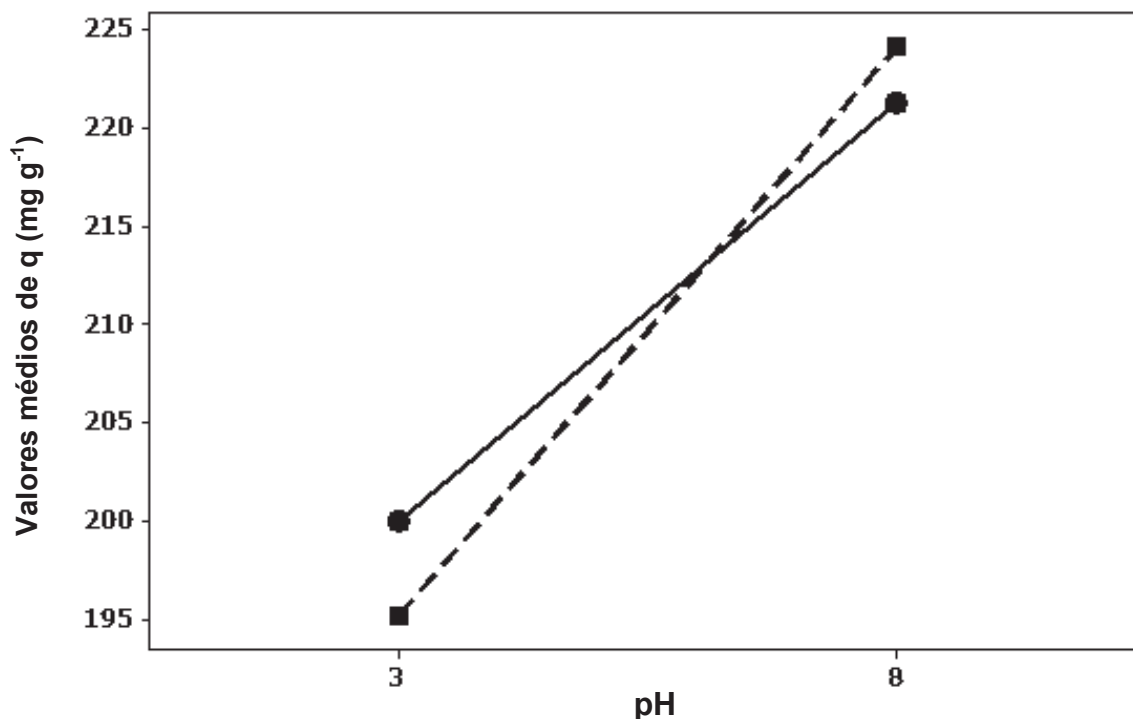


Figura 22 Efeito da interação entre temperatura e pH: 25 °C (●) e 40 °C (■) no estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente o compósito AC₅₀.

A Figura 22 possibilita a interpretação de que a 40 °C em pH 8,0 houve um aumento da capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito AC₅₀.

Para justificar este fato sugere-se que o aumento da temperatura melhora a mobilidade das moléculas de corante, potencializando o processo de adsorção na superfície do adsorvente. Como já comentado anteriormente, em pH 8,0 tem-se um maior número de cargas negativas na superfície do adsorvente favorecendo assim a adsorção do corante azul de metileno, um corante catiônico.

Sabe-se que quanto maior o valor de q maior foi a adsorção do corante pelo adsorvente, percebe-se na Figura 23 que a adsorção do corante azul de metileno

pelo compósito AC₅₀ apresentou melhores resultados em pH igual a 8,0 e força iônica 0,01 mol L⁻¹, porém verifica-se que os experimentos que apresentaram melhores valores de q , 230,30 e 229,65 não apresentam uma diferença significativa entre eles, permitindo sugerir que a temperatura não influencia significativamente no processo de adsorção nestas condições podendo ser 25 °C ou 40 °C.

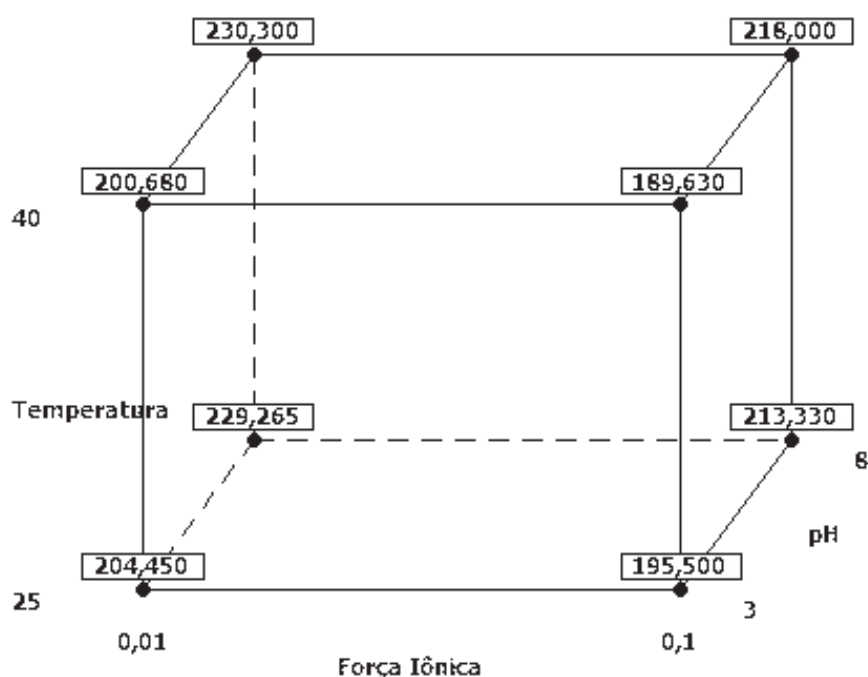


Figura 23 Gráfico cúbico das respostas da tabela 13.

5.1.2 Cinética de Adsorção para o corante azul de metileno

Com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem¹⁰⁶ e de difusão intrapartícula foram usados para testar os dados experimentais na remoção do corante azul de metileno.

A validade destes modelos pode ser avaliada pelos plotes lineares de cada modelo $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo da pseudo-primeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula¹⁰⁶.

Os resultados dos estudos cinéticos (Figuras 24 e 25) para as amostras de CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀ sem ajuste de pH e sem adição de KCl e com ajuste de pH 8,0 e com adição de KCl 0,10 mol L⁻¹ resultaram em tempos de equilíbrio alcançado respectivamente em 240 e 300 minutos para o carvão ativado, 120 minutos e 360 minutos para a argila, 180 e 360 minutos para AC₈₅ e 240 e 300 minutos para AC₅₀.

Os compósitos foram melhores adsorventes que o carvão nas condições dos experimentos realizados com ajuste de pH em 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, potencializando sua aplicabilidade em possível substituição do carvão como adsorvente.

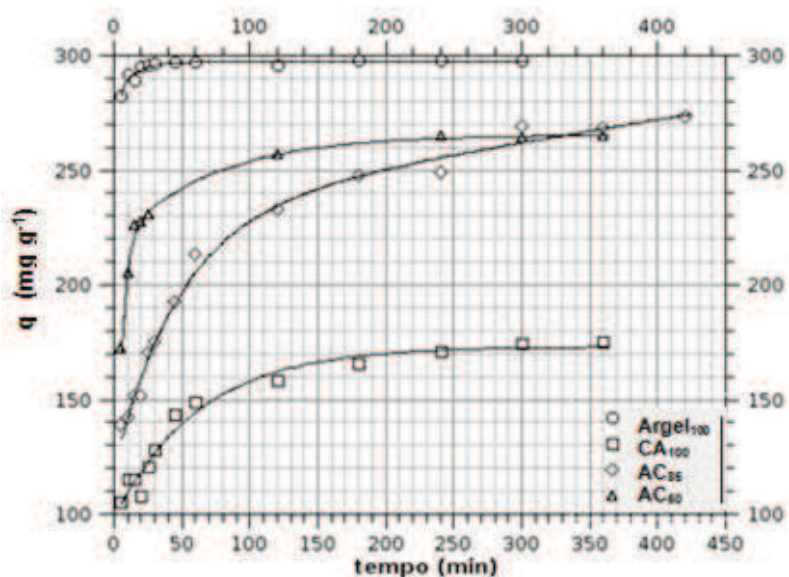


Figura 24 Cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀. Concentração de 300 mg L^{-1} nas condições normais (sem ajuste de pH e de KCl) para 50 mg dos adsorventes.

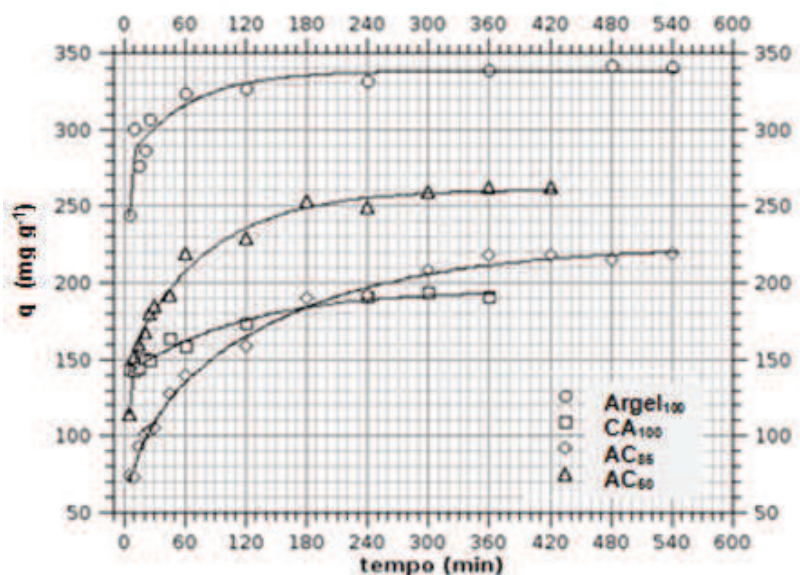


Figura 25 Cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀. Concentração de corante 400 mg L^{-1} nas condições avaliadas (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 30°C , 150 rpm, massa de 50 mg).

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do azul de metileno pelos diferentes adsorventes utilizados neste estudo foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabelas 15 e 16).

Tabela 15 Coeficiente de correlação (r) para os modelos cinéticos estudados para adsorção de azul de metileno pela argila Argel₁₀₀ e CA₁₀₀ nas condições normais e avaliada (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30°C, 150 rpm, massa de 50 mg).

Modelo cinético	Argel ₁₀₀		CA ₁₀₀	
	Condições normais	Condições avaliada	Condições normais	Condições avaliada
	r	r	r	R
Pseudoprimeira ordem	0,8482	0,9642	0,9905	0,9683
Pseudosegunda ordem	0,9998	0,9995	0,9996	0,9992
Difusão intrapartícula	0,6519	0,8272	0,9456	0,9823

Tabela 16 Coeficientes de correlação (r) para os modelos cinéticos estudados para adsorção de azul de metileno pelos compósitos AC₈₅ e AC₅₀ nas condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl) e avaliada (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30°C, 150 rpm, massa de 50 mg).

Modelo cinético	AC ₈₅		AC ₅₀	
	Condições normais	Condições avaliadas	Condições normais	Condições avaliadas
	r	r	r	R
Pseudoprimeira ordem	0,9719	0,9463	0,9742	0,9538
Pseudosegunda ordem	0,9990	0,9982	0,9997	0,9981
Difusão intrapartícula	0,9732	0,9720	0,8778	0,9347

Com base nos coeficientes de correlação obtidos é possível sugerir que o melhor modelo para a cinética do corante azul de metileno frente aos adsorventes

em condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl) ou avaliadas (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 30°C , 150 rpm) é o de segunda ordem, apresentando o melhor ajuste dos resultados cinéticos e sendo, portanto, o mais adequado para interpretação do mecanismo de adsorção. Este mecanismo sugere que a etapa determinante do mecanismo cinético é uma quimissorção, evidenciando que a velocidade de adsorção é dependente das quantidades do corante na superfície do adsorvente e adsorvido no equilíbrio. Em estudos encontrados na literatura com adsorção de corantes reativos em soluções aquosas o modelo cinético de primeira ordem também não foi adequado sugerindo que o modelo de adsorção fosse de segunda ordem e, portanto sendo efetivado por quimissorção¹⁰⁷. Resultado semelhante foi obtido no estudo de adsorção de azul de metileno de soluções aquosas utilizando zeólitas, sugerindo que o controle da velocidade deve envolver um mecanismo de quimissorção^{72,73}.

Nas Figuras 26 e 27 estão ilustradas as curvas obtidas através da equação de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀.

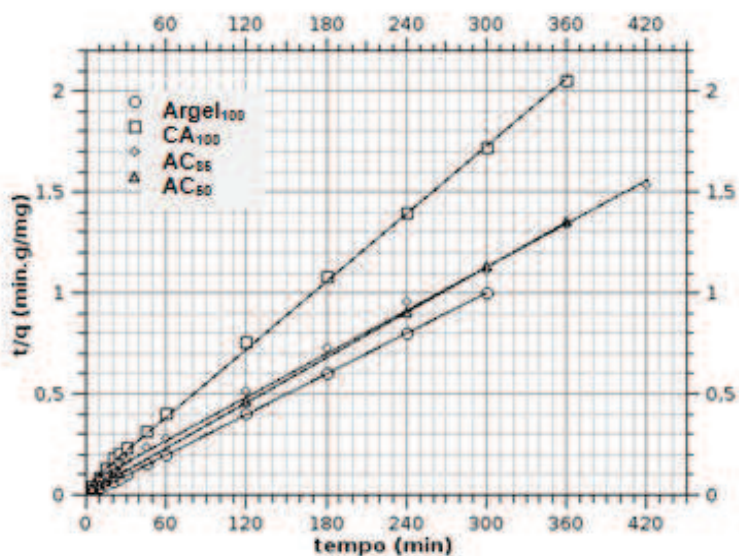


Figura 26 Linearização da equação cinética de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀ nas condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl, massa de 50 mg).

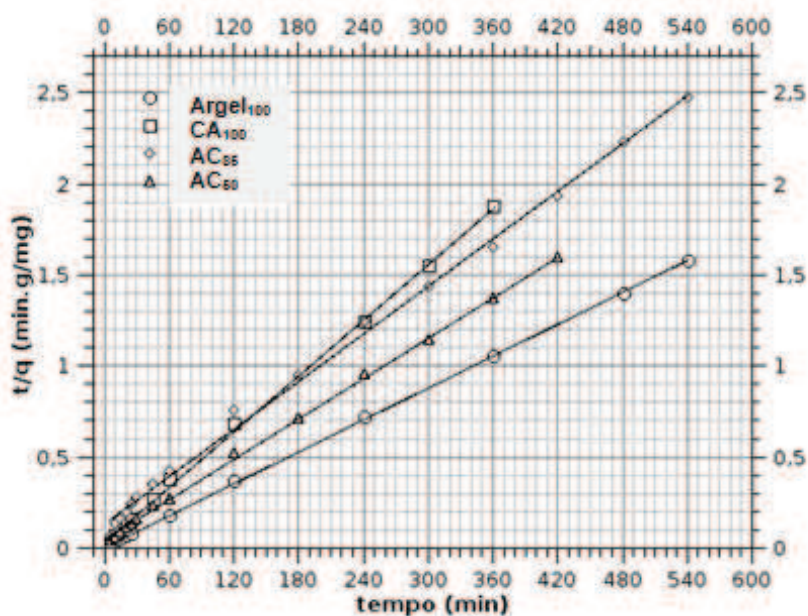


Figura 27 Linearização da equação cinética de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes: Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀ nas condições avaliadas (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa de 50 mg)

A Tabela 17 mostra que para os adsorventes avaliados neste estudo, os valores da quantidade adsorvida no equilíbrio calculado ($q_{e(\text{calculado})}$) foram muito próximos dos obtidos experimentalmente ($q_{e(\text{experimental})}$), mostrando uma confiabilidade na metodologia utilizada.

Tabela 17 Parâmetros cinéticos para adsorção de azul de metileno pelos compósitos AC₈₅ e AC₅₀ nas condições normais (sem ajuste de pH e adição de KCl) e avaliadas (ajuste do pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30°C, 150 rpm, massa 50 mg)

Material	Condições normais (mg g ⁻¹)		Condições avaliadas (mg g ⁻¹)		Constantes de Velocidade - k (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	
	q _{experimental}	q _{calculado}	q _{experimental}	q _{calculado}	Condições normais	Condições otimizadas
CA ₁₀₀	178,64	180,83	193,85	196,46	4,98 . 10 ⁻⁴	7,57. 10 ⁻⁴
Argel ₁₀₀	298,23	298,50	339,01	340,13	1,16. 10 ⁻²	3,78. 10 ⁻³
AC ₈₅	272,9	279,32	217,90	229,89	2,23. 10 ⁻⁴	1,41. 10 ⁻⁴
AC ₅₀	265,29	268,82	259,65	272,50	7,13. 10 ⁻⁴	2,35. 10 ⁻⁴

5.1.3 Isotermas de Adsorção para o corante azul de metileno

Para avaliar o equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀ foi realizado estudos de isotermas de adsorção as quais representam a quantidade do soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

De acordo com estudos encontrados na literatura modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich^{90,81} são comumente utilizadas para descrever as isotermas de adsorção, sendo essenciais para interpretação dos sistemas de adsorção e

aquisição de informações sobre a homogeneidade e heterogeneidade da superfície do adsorvente^{107,108}.

Os gráficos com os resultados obtidos para as isotermas de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes utilizados neste estudo encontram-se nas Figuras 28, 29, 30 e 31.

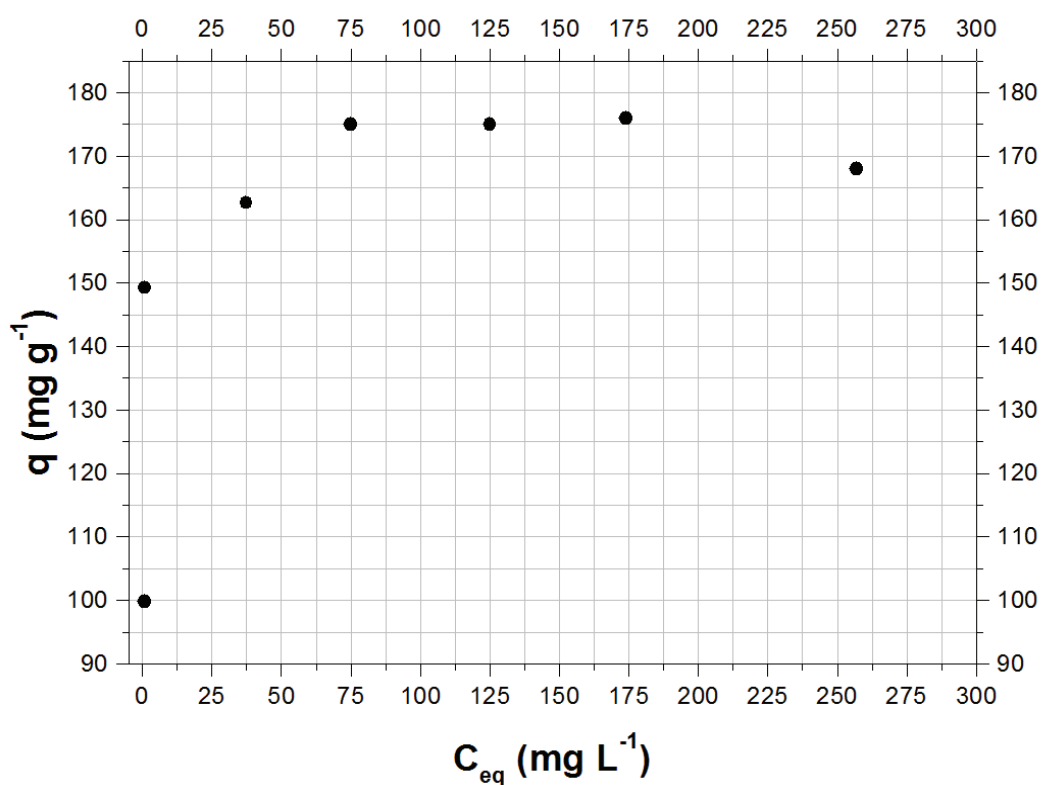


Figura 28 Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente CA₁₀₀ nas condições otimizadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg)

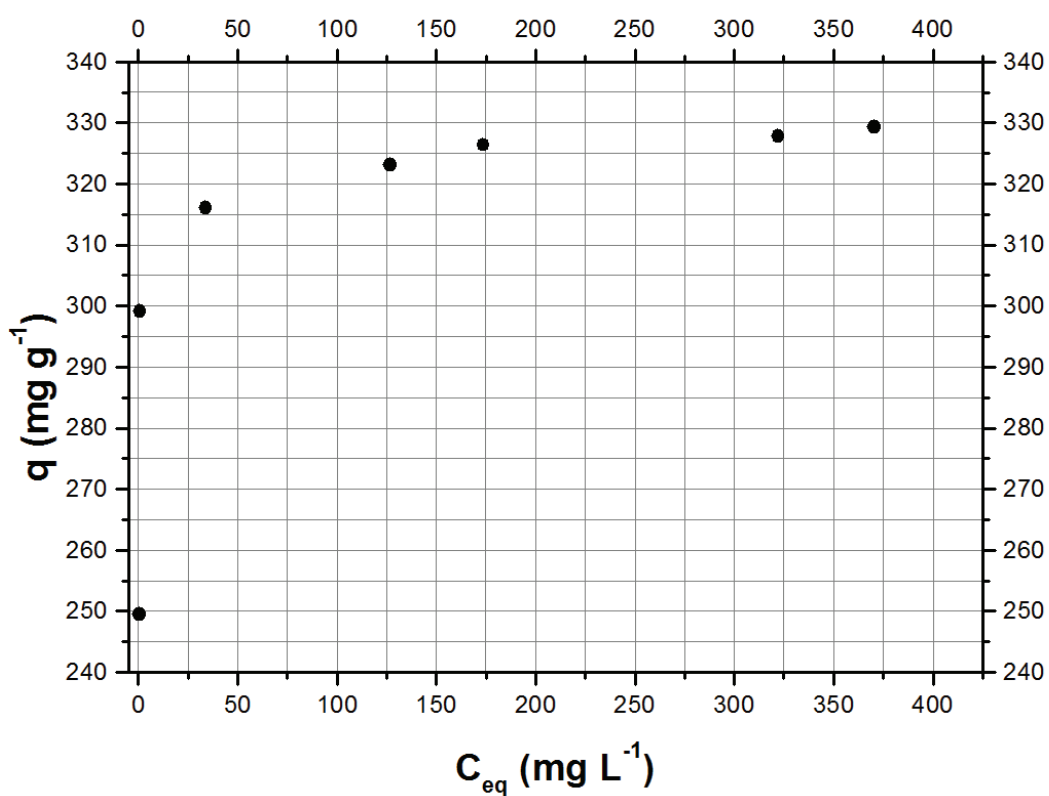


Figura 29 Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente Argel₁₀₀ nas condições avaliadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg)

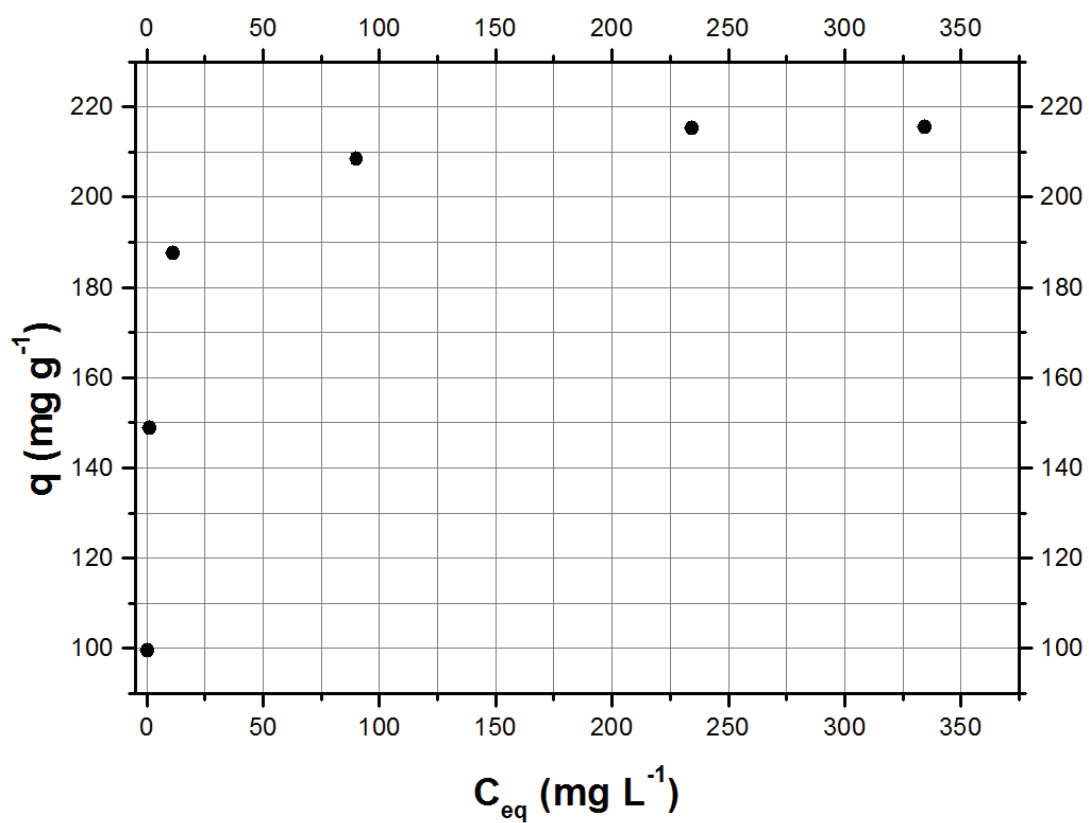


Figura 30 Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC₈₅ nas condições avaliadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg).

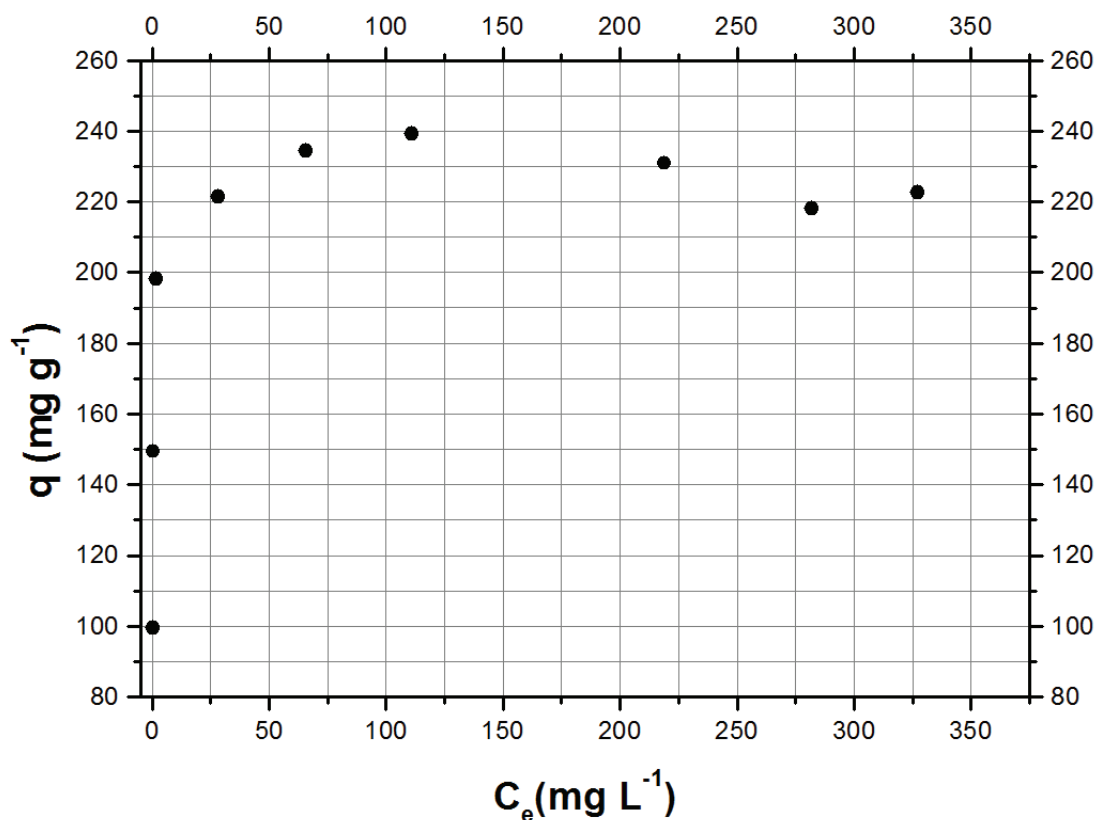


Figura 31 Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC₅₀ nas condições avaliadas (pH 8,0 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg)

A forma linear da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2, o plote de C_e/q_e vs C_e , (Figuras 32,33,34 e 35) permite-nos calcular os valores de K_L e Q .

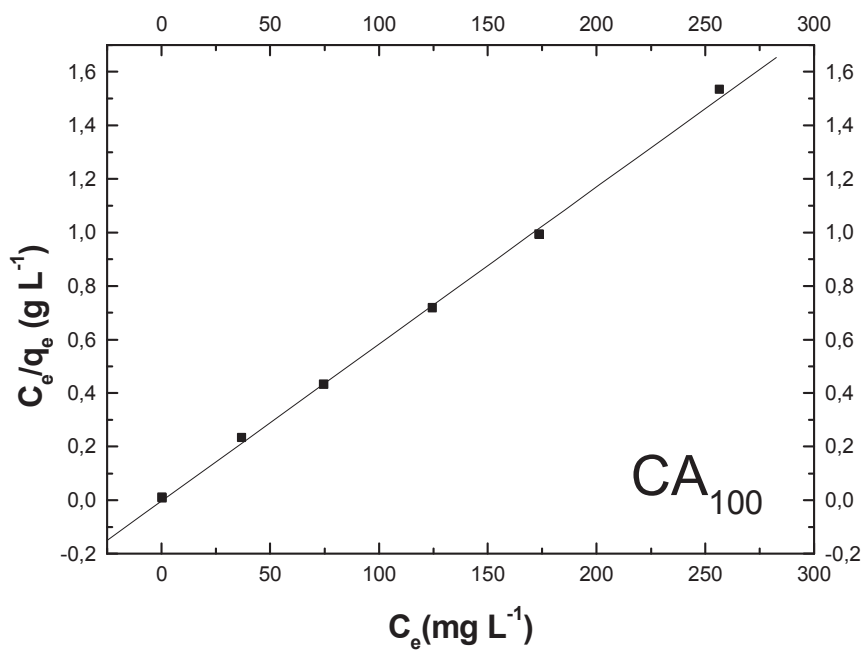


Figura 32 Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente CA₁₀₀ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.

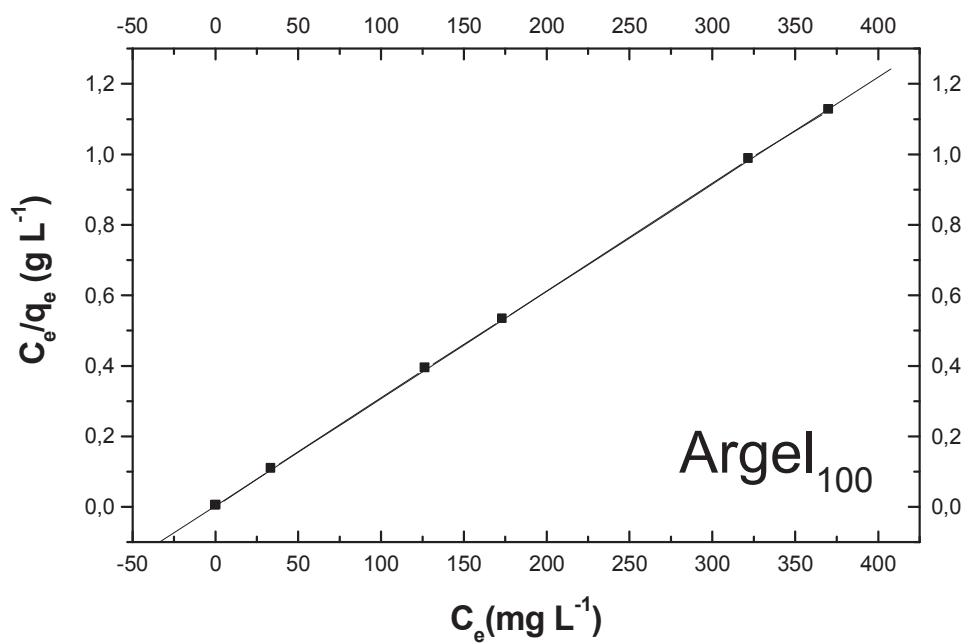


Figura 33 Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente Argel₁₀₀ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.

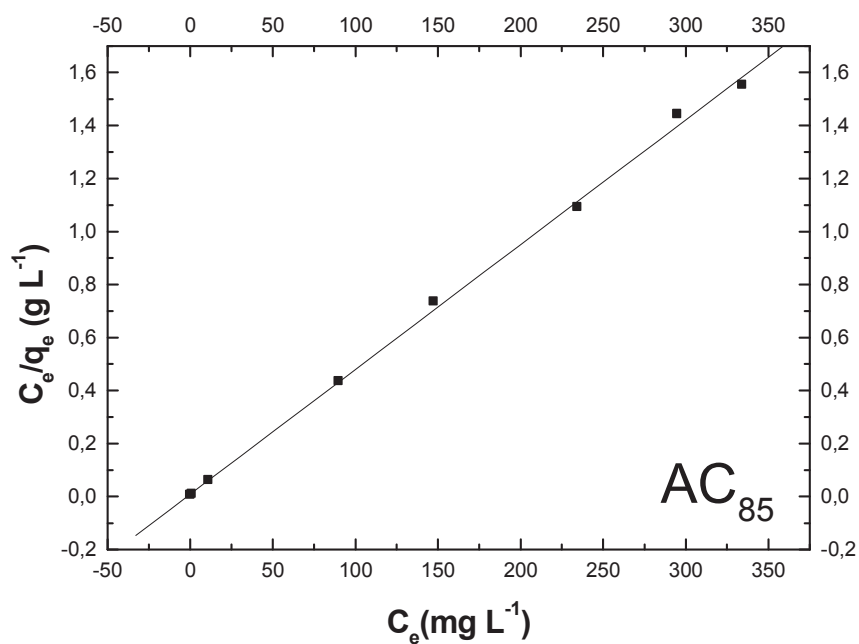


Figura 34 Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC₈₅ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.

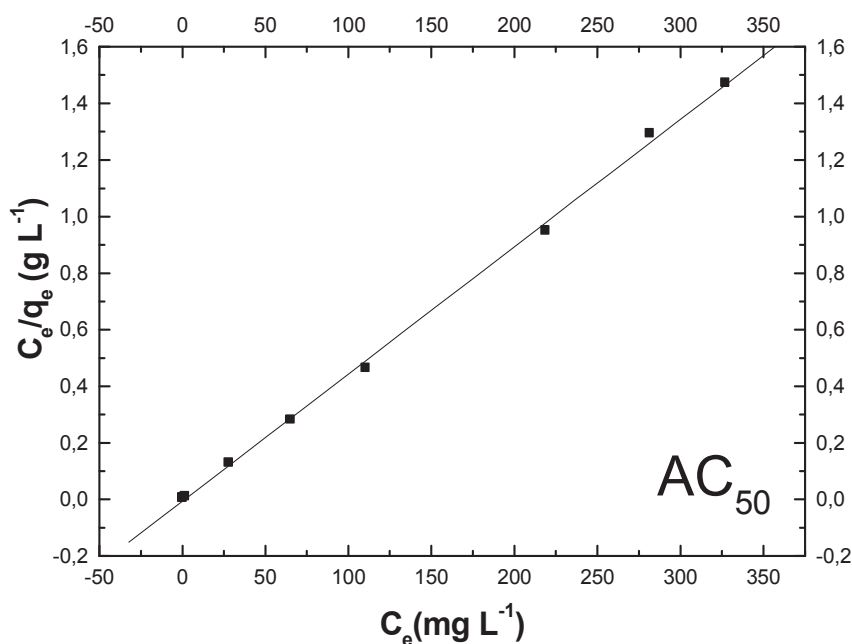


Figura 35 Linearização da isoterma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente AC₅₀ nas condições otimizadas (pH 8 e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, 30 °C, 150 rpm, massa 50 mg) segundo o modelo de Langmuir.

Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich foram determinadas por regressão linear das equações linearizadas e os dados apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 Resultados obtidos para os adsorventes nas condições: pH = 8,0; 150 rpm; 30 °C; adição de KCl 0,10 mol L⁻¹, massa 50 mg.

Amostras	Langmuir			Freundlich		
	K_L	Q(mg/g)	r	K_F	n	r
CA ₁₀₀	1,73	170,65	0,9995	150,69	36,914	0,9375
Argel ₁₀₀	1,08	328,95	0,9990	276,68	31,566	0,8747
AC ₈₅	0,56	212,31	0,9992	151,84	16,526	0,6727
AC ₅₀	0,66	222	0,9994	147,50	11,256	0,8181

Os dados da Tabela 18 demonstram que os dados não se ajustaram ao modelo de adsorção de Freundlich com base na comparação dos valores de r o modelo de Langmuir é mais adequado para interpretação dos dados. Este fato sugere que os resultados obtidos seguem as proposições do modelo de Langmuir, ou seja, há formação de monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes de adsorção. A constante de Langmuir, está relacionada com a capacidade de adsorção máxima, onde a sequência de capacidade para o azul de metileno foi $Argel_{100} > AC_{50} > AC_{85} > AC_{100}$. Observa-se também pelos gráficos que a quantidade adsorvida de corante até alcançar o equilíbrio para o compósito AC_{50} foi superior ao AC_{85} e também ao precursor CA_{100} . No estudo de adsorção de corantes em soluções aquosas em carvão ativado presente na literatura o modelo de isoterma de Langmuir apresentou altos coeficientes de correlação 0,9751 e 0,9991 mostrando que este seria o mais adequado para explicar os dados experimentais²⁴. Outro trabalho reportado na literatura, mostra que o modelo de Langmuir ajustou-se aos dados experimentais da adsorção do corante amarelo remazol em diferentes valores de pH, apresentando valores superiores a 0,99⁸⁶.

5.2 CARACTERIZAÇÃO

Os materiais foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, infravermelho, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, determinação do pH de carga zero. E análise da área superficial (BET).

5.2.1 Caracterização dos compósitos AC₈₅, AC₅₀ e seus precursores Argel₁₀₀, CA₁₀₀

5.2.1.1 Análise de Difração de raios-X

Os materiais Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅, AC₅₀ foram inicialmente caracterizados por difração de raios X, sendo que a Figura 36 apresenta a os difratogramas de raios-X obtidos. Observou-se que os materiais apresentaram um pico em aproximadamente $2\theta = 7$ indicando que são essencialmente montmorillonitas. Ao calcinar os materiais a 500 °C, observou-se uma mudança dos picos de difração dos compósitos AC₈₅ e AC₅₀ em relação à argila pura Argel₁₀₀ para ângulos menores em 2θ . Este deslocamento sugere um aumento no espaçamento interlamelar devido ao processo de intercalação do carvão CA₁₀₀ entre as lamelas da argila. Observou-se que os valores correspondem à distância basal (d_{001}) para a argila Argel₁₀₀ de 12,34Å enquanto que para os compósitos foram de 13,85 Å para AC₈₅ e 14,59 Å para AC₅₀. Portanto este espaçamento interlamelar foi mais pronunciado para os compósitos quando comparado com a argila Argel₁₀₀.

Em trabalhos realizados com nanocompósitos argila organofílica/borracha¹² foi observado um aumento nas distâncias basais do argilomineral evidenciando a intercalação do sal quaternário de amônio sugerindo assim que o aumento das distâncias basais verificado neste estudo com os compósitos tenha sido efetivamente da incorporação de carvão nas lamelas da argila.

Em outro trabalho reportado na literatura foi observado um aumento nos espaços interlamelares da argila organofílicas utilizada em seu estudo⁷⁰. As distâncias basais (d_{001}) da argila verde-lodo organofílica, tratada com quaternário de amônio em relação à argila verde-lodo sem tratamento confirmaram, a hipótese

de que o sal brometo de cetiltrimetilamônio havia sido intercalado nos espaços lamelares da argila verde-lodo devido ao aumento nos espaços interlamelares.

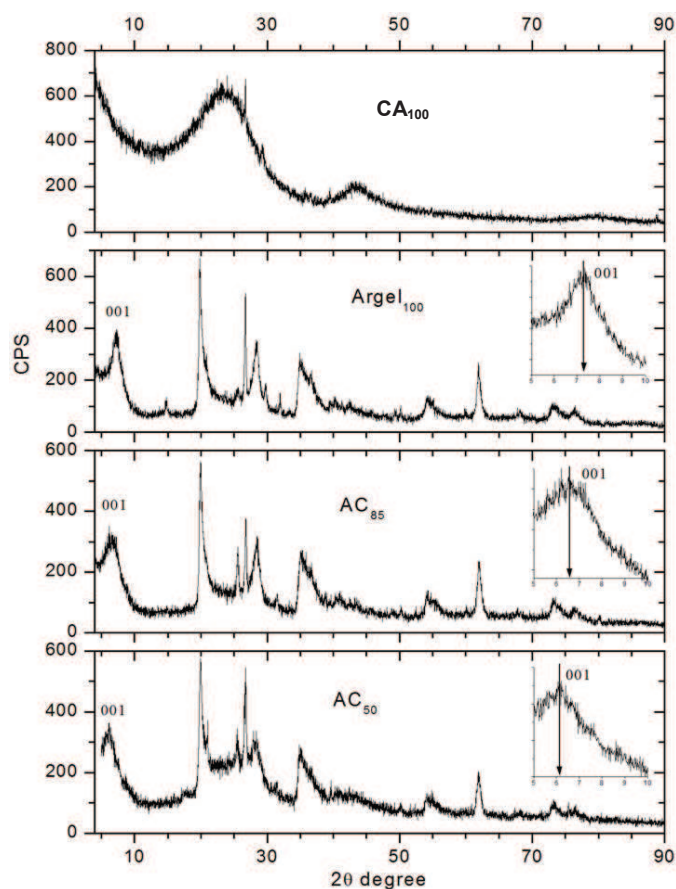


Figura 36 Difratomogramas de raios-X dos materiais de partida e dos compósitos: a) CA₁₀₀, b) Argel₁₀₀, c) AC₈₅ e (d) AC₅₀.

Sendo assim sugere-se que houve a intercalação de carvão entre as lamellas da argila Argel₁₀₀ devido os compósitos AC₈₅ e AC₅₀ apresentarem aumentos nas distâncias basais quando comparados com a argila pura Argel₁₀₀ que possui um pico no eixo 2θ em aproximadamente 12,34 Å e os compósitos 13,85 Å para AC₈₅ e 14,59 Å para AC₅₀.

Outro fator importante encontrado na literatura¹⁰⁸ sobre o decaimento da intensidade do pico principal da argila pura em relação às amostras, sugerindo uma

desorganização das lamelas da argila presente nas amostras de nanocompósitos obtidos em seu trabalho sobre nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica. Este fato também pode ser evidenciado na Figura 36 comparando o pico da Argel₁₀₀ com os compósitos AC₈₅ e AC₅₀.

Também foi reportado na literatura no trabalho de caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada difratograma semelhante ao da Figura 37⁷⁴. Neste estudo observa-se um deslocamento da posição do plano (001) para ângulos inferiores, 2θ em $4,82^\circ$, refletindo um aumento na distância basal, $d(001)$, de 1,3 nm para a bentonita natural oriunda da Bentonit União Nordeste denominada ASCN para 1,8 nm na argila modificada organicamente pelo uso do sal cetil trimetil amônio Cetremide denominada ASCM. Com este fato, neste trabalho os pesquisadores confirmam a troca iônica no espaço entre as camadas da argila e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas.

Outro trabalho que está de acordo com o observado neste estudo realizado é o reportado na fotooxidação de nanocompósitos PP/Bentonita¹⁰⁹. Os pesquisadores verificaram a ocorrência de um deslocamento do pico obtido no difratograma de seu compósito quando comparado com a argila padrão para ângulos menores, em termos de distância basal a aumento de 10,15 Å para 12,35 Å, esta mudança no difratograma pode ter ocorrido devido à formação de um nanocompósito intercalado. No trabalho presente na literatura de preparação de um material com inserção de alumínio nas lamelas da argila montmorilonita. Foi observado um deslocamento ocorrido na primeira banda (001) para valores menores em 2θ , indicando que no processo ocorria a incorporação de alumínio na argila natural utilizada¹¹⁰.

O aumento no espaçamento basal neste trabalho foi de aproximadamente 3 Å ou 8,5 Å (em comparação com a argila) e isto indicou que as folhas do argilomineral

tenham sido separadas pelo alumínio. Outro fator relevante do trabalho de Pergher *et.al.* (1999)¹¹⁰ é a verificação da banda 001 para uma amostra com Al / Mont = 20 (a relação Al/Mont mostra a quantidade de alumínio incorporado em função da relação Al/Mont) calcinados a diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de calcinação, promovia uma diminuição da intensidade da banda de 001 a 750 °C, e a 900 °C. Estes resultados sugerem que a temperatura de calcinação adequada seria 450 °C, e este estudo reforça a escolha dos compósitos preparados neste trabalho a temperatura de 500 °C, AC₈₅ e AC₅₀.

A Figura 37 mostra o difratograma obtido para Argel₁₀₀ sugerindo a presença das fases montmorilonita e quartzo¹⁰⁹, neste trabalho o difratograma da argila sódica natural ARGEL¹⁰⁶ possibilita a observação de picos característicos do quartzo (SiO₂), $2\theta = 21,5^\circ$ e $27,8^\circ$, e picos característicos da montmorilonita (Si_{3,74}Al_{2,03}Fe_{0,03}Mg_{0,20}O₁₁), $2\theta = 8,7^\circ$, $19,9^\circ$ e $27,9^\circ$, também observados no presente trabalho na Figura 36.

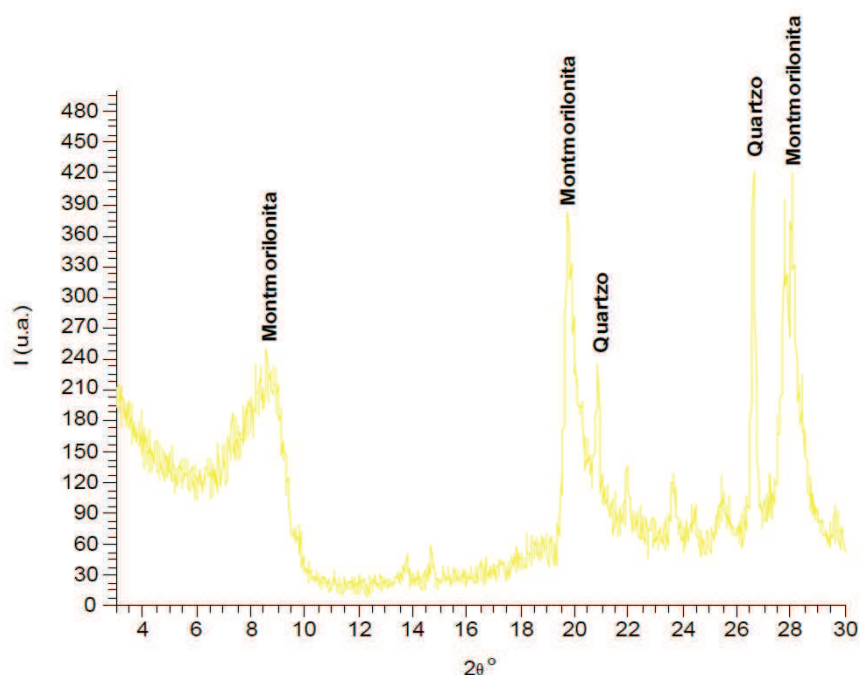


Figura 37 Difratograma da argila esmectita sódica natural ARGEL da União Nordeste Indústria e Comércio LTDA¹⁰⁹.

Fonte : Bär, M. (2008)¹⁰⁹.

5.2.1.2 Análise Térmica

Em trabalho reportado na literatura a termogravimetria foi usada para determinação do grau de hidratação (n) e da estabilidade térmica do material preparado. Neste trabalho a análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas dos materiais⁸⁷.

A Figura 38 apresenta a curva de perda de massa para os precursores CA₁₀₀, Argel₁₀₀ e compósitos AC₈₅ e AC₅₀. Nesta Figura observa-se que as curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos AC₈₅ e AC₅₀, apresentam quatro eventos com perda de massa totalizando aproximadamente 15,4 % da massa inicial para o CA₁₀₀, 11 % para Argel₁₀₀, 15,4 % para AC₅₀ e 28 % para AC₈₅.

Atribui-se que o primeiro evento de perda de massa (entre 40 e 200°C) está associado à evaporação de 1,14 moléculas de água de hidratação ou fracamente ligadas para o compósito AC₈₅ (5,4% de perda de massa) e de 2,7 moléculas de água de hidratação para o compósito AC₅₀. Citação encontrado na literatura sobre a caracterização de duas argilas esmectitas reporta¹¹¹ que de modo geral, o motivo do comportamento das curvas de TG apresentarem tendências negativas deve-se ao fato de que a queima de radicais orgânicos diminuem a massa da amostra e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG, tal fato pode ser observado na imagem do compósito AC₅₀ presente na Figura 38.

O evento que ocorre entre 40 e 100°C é reportado na literatura refere-se à perda de água livre, essa perda deve-se a água intercalada e adsorvida na estrutura do argilomineral⁷¹. Outro fator contribuinte é provavelmente pela presença de montmorilonita que apresenta a primeira região de perda de massa entre 40 e 200°C, correspondente à água volatilizada. O segundo evento ocorre entre 200-550°C está relacionada à volatilização da água de solvatação (interlamelar), mais fortemente ligada.

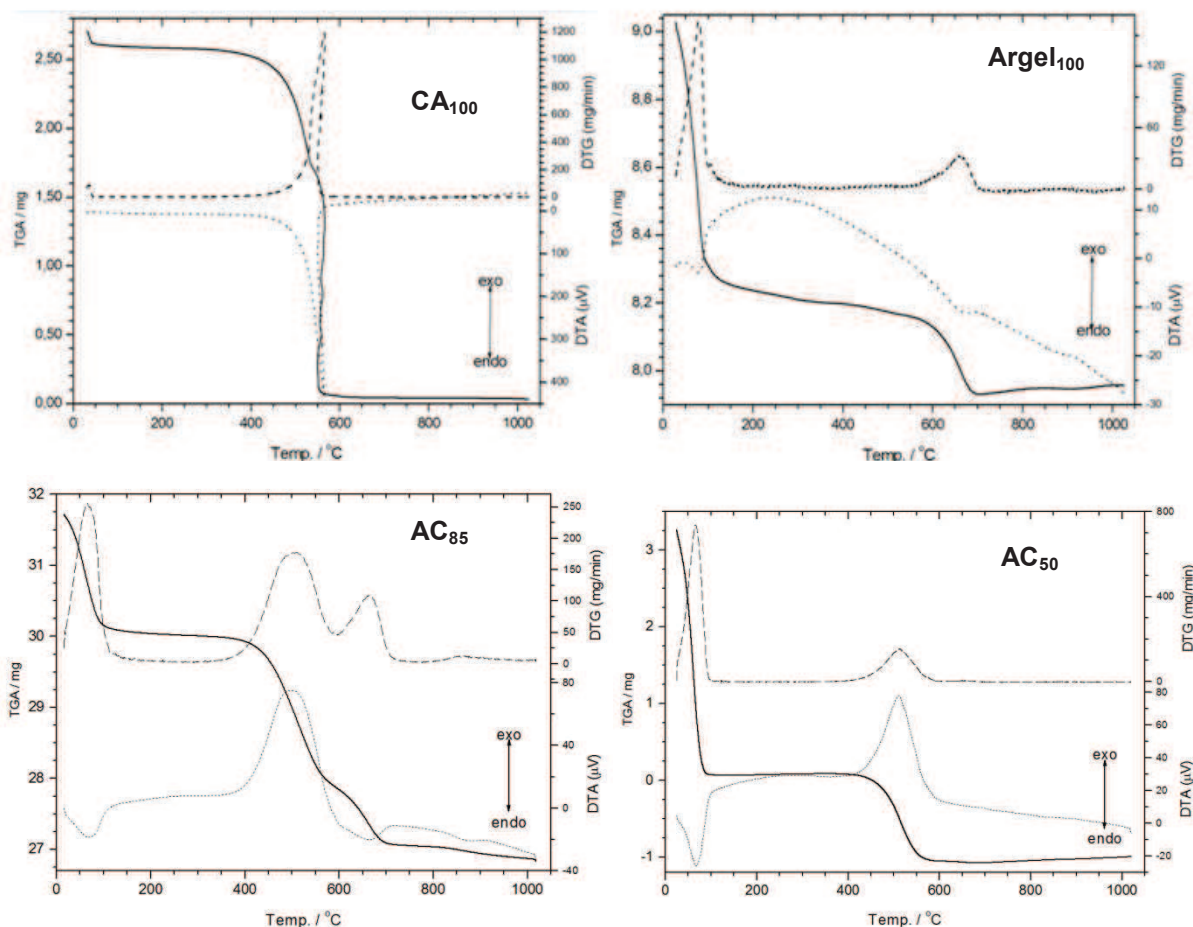


Figura 38 Curvas simultâneas TG/DTA dos precursores: CA₁₀₀, Argel₁₀₀, e compósitos AC₈₅ e AC₅₀

O terceiro evento de perda de massa entre 500-700°C é relacionado à perda de hidroxilas estruturais, e verifica-se que eventos acima de 750°C estão presentes em todos os compósitos, mostrando assim que ocorre uma decomposição dos óxidos presentes nas amostras ocorrendo, portanto, uma decomposição dos mesmos em temperaturas acima de 700°C.

A análise térmica diferencial consiste no registro da diferença de temperatura entre a amostra e referência esta técnica fornece parâmetros para relacionar os eventos em endotérmicos e exotérmicos. Durante a análise das amostras observa-

se que não há uma uniformização de perda ou ganho de energia sendo, constituído de eventos endotérmicos e eventos exotérmicos. Percebe-se que os eventos endotérmicos antecedem sempre os eventos exotérmicos, portanto provavelmente no primeiro evento tenha ocorrido somente absorção de calor para evaporação de água decorrente da umidade absorvida pelo material pelo manuseio e armazenamento. O evento seguinte que ocorre no intervalo de temperatura 200°C a aproximadamente 600°C é decorrente de desidratação de óxidos presentes nas amostras. É possível verificar que o evento que ocorre no intervalo de 600 a 800°C é decorrente da liberação de águas contidas nas estruturas dos óxidos e o último evento é decorrente da decomposição destes óxidos.

5.2.1.3 Análise de Fluorescência de raios X

A análise química qualitativa dos compósitos AC₈₅ e AC₅₀ e os precursores CA₁₀₀ e Argel₁₀₀ foram realizadas por fluorescência de raios X, e os elementos identificados (estrôncio, rubídio, ítrio, zirconio, zinco, cobre, mangnésio) estão presentes em quantidades vestigiais, em proporções menores do que 0,05%. As composições químicas foram determinadas semiquantitativamente através da espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e os resultados obtidos são resumidos na Tabela 19. Elementos encontrados em quantidades significativas foram obtidos diretamente do software do equipamento utilizado para as micrografias.

Tabela 19 Percentuais em massa dos principais elementos presentes nos compósitos e seus percursos determinados por EDS.

Amostra	Percentual em massa								
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	C	O	K
CA₁₀₀		0,07			0,71		98,56		0,66
Argel₁₀₀	2,09	1,49	10,18	40,26	1,13	4,94		39,89	
AC₈₅	0,53	0,46	2,91	9,27	0,87	2,23	61,26	22,16	
AC₅₀	0,55	0,41	3,02	10,14	0,48	2,56	59,53	22,88	0,42

Os resultados obtidos por EDS para os materiais CA₁₀₀, Argel₁₀₀, compósitos AC₈₅ e AC₅₀, indicando a presença dos principais elementos nas amostras, confirmando a presença de carvão vegetal nos compósitos presentes na Figura 39.

De acordo com trabalho encontrado na literatura a presença de cálcio nas amostras de argilominerais é geralmente na forma de cátion trocável e o magnésio indica a possibilidade de presença de argilomineral montmotilonita¹², isto entra em concordância com o obtido na difração de raios X e no EDS, apresentados na Figura 36 e semelhante aos obtidos na Figura 39 para a Argel₁₀₀, respectivamente.

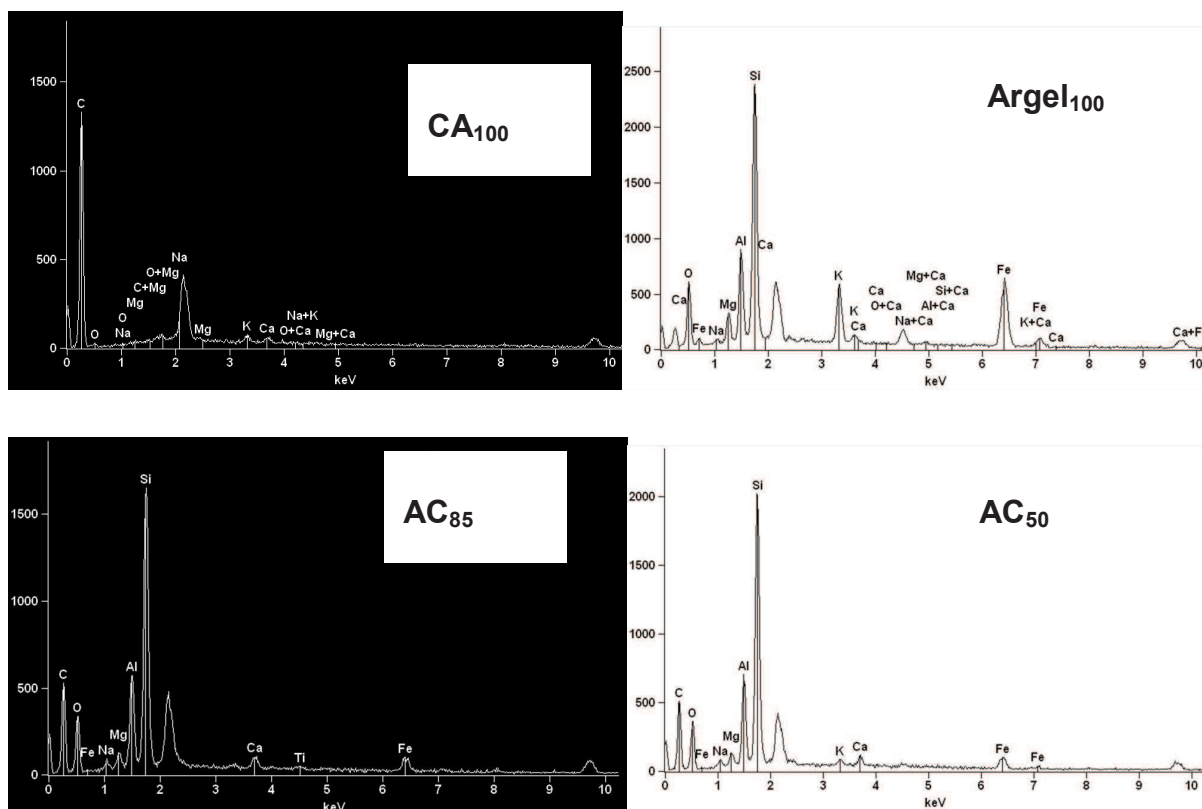


Figura 39 A análise química por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) dos precursores CA₁₀₀, Argel₁₀₀, dos compósitos AC₈₅ e AC₅₀.

De acordo com o trabalho de adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais encontrado na literatura as propriedades encontradas para as argilas empregadas no trabalho mostrou que as argilas montmorilonitas apresentam composições, características, basicamente, Si e Al, traços de Na, K, Ti, Mg e Fe²³, semelhante a este trabalho a confirmação de carvão nos compósitos é demonstrada na Figura 39, observa-se que a Argel₁₀₀ não possui o pico referente ao carvão, sendo sugerido a intercalação de carvão devido à presença do pico referente ao carvão no EDS dos compósitos AC₈₅ e AC₅₀.

5.2.1.4 Análise de Infravermelho

As análises de infravermelho da argila Argel₁₀₀, CA₁₀₀ e dos compósitos AC₈₅ e AC₅₀ estão apresentadas na Figura 40. Nos espectros são observados a presença de bandas : em 3633 cm⁻¹ na argila Argel T, nos compósitos referentes a frequência de vibração dos grupos -OH de água presentes na argila, em 3462 cm⁻¹ presentes no carvão, e em 3430 cm⁻¹ no compósito AC₅₀ correspondem às vibrações -OH (estiramento) de água adsorvida. A banda observada em 1650cm⁻¹ presentes na Argel₁₀₀ e no compósito AC₅₀ corresponde a água absorvida. A banda em 1035 cm⁻¹ presentes na argila e nos compósitos está provavelmente relacionada com as vibrações de grupos Si-O. É reportado em trabalho na literatura¹⁰⁹ que na região em torno de 516 cm⁻¹, as vibrações são características de deformação angular Si – O e que em torno de 563 cm⁻¹ sugere-se que está relacionada ao modo vibracional de deformação da ligação Al – O – Si. Sendo assim sugere-se que as vibrações em 522 cm⁻¹ presentes na Figura 40 dos materiais AC₈₅ e AC₅₀ são das camadas octaédricas presentes na argila devido à presença da montmorilonita também evidenciada nas análises de difração de raios X. Neste mesmo trabalho¹⁰⁹ sugere-se para as vibrações em 1000-1100 cm⁻¹ correpondem a vibrações de deformação axial de Si – O, também observadas na Figura 40 para os materiais Argel₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀ em 1035 cm⁻¹. De acordo com os trabalhos de caraterização de duas argilas esmectitas do município de Boa Vista-PB/Sítio Juá¹¹¹ e a produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do café¹¹² sugere-se que as vibrações entre 1622 e 1454 cm⁻¹ seriam atribuídas a ácidos fracos de Lewis e em 1548 e 1639 cm⁻¹ a ácidos de Lewis possuindo acidez mais significativa. É sugerido na literatura que vibração em 1168 cm⁻¹ pode ser devido a presença de ácidos carboxílicos¹¹². Uma vibração que

pode ser atribuída a estes ácidos conforme os trabalhos anteriormente reportados estão evidenciados em 1650 cm^{-1} para Argel₁₀₀, e em 1620 cm^{-1} para os compósitos AC₈₅ e AC₅₀.

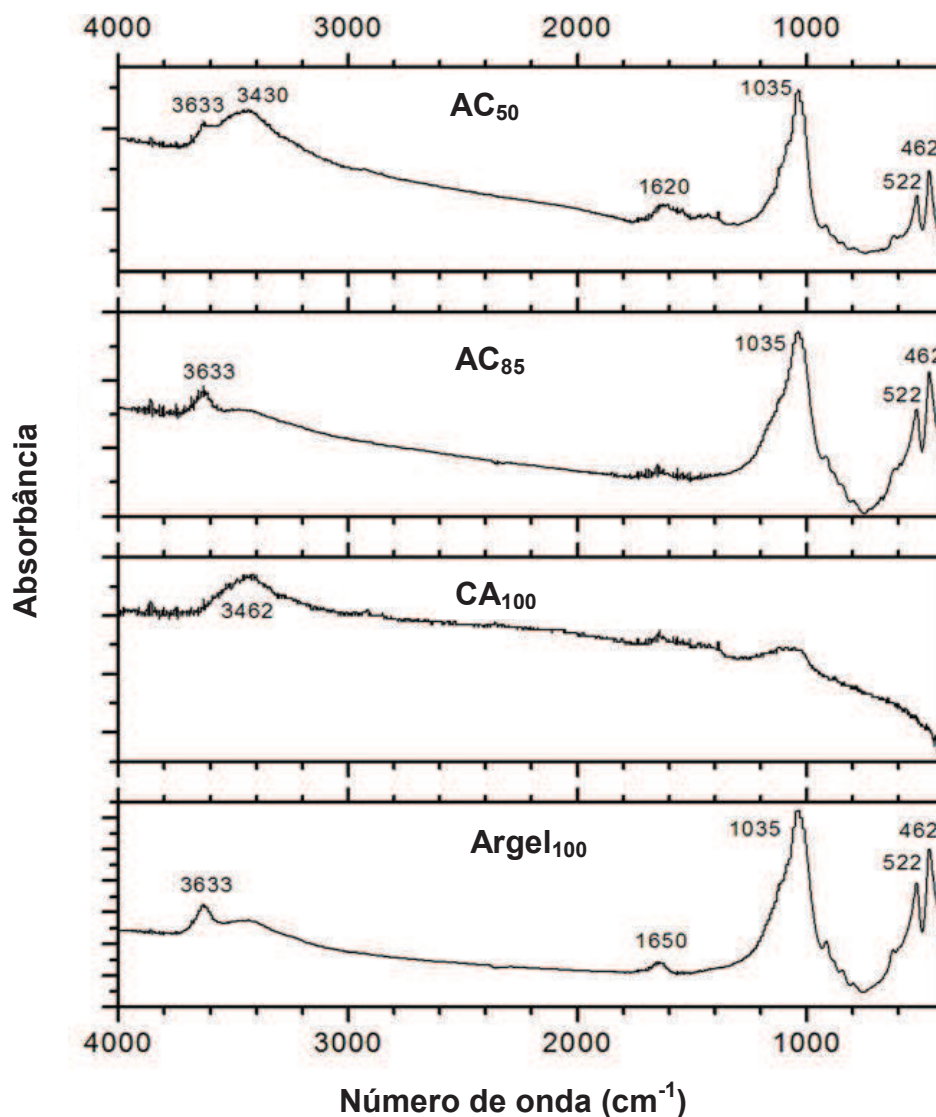


Figura 40 Espectros no infravermelho da argila Argel T₁₀₀, CA₁₀₀, compósitos AC₈₅ e AC₅₀

5.2.1.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas as imagens de MEV para o CA₁₀₀ bem como as imagens de MEV da argila bentonita Argel₁₀₀. O CA₁₀₀ apresenta forma

irregular semelhante à de pedaços de vidro quebrado enquanto a argila possui forma menos irregular de tamanhos diferentes. Também sugere-se que na argila não possua uma distribuição homogênea de partículas, apresentam-se forma de grãos de diversos tamanhos ocasionando uma distribuição irregular de partículas. Sugere-se também que a argila é formada pela presença de agregados de tamanhos e forma uniforme, ou seja, constituídos por aglomerados de perfil irregular.

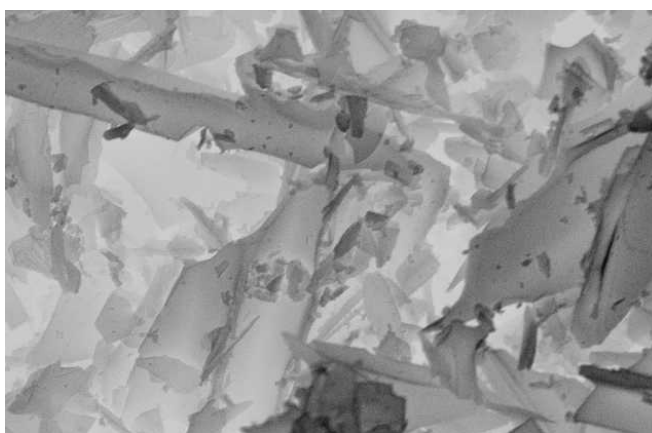


Figura 41 Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CA₁₀₀

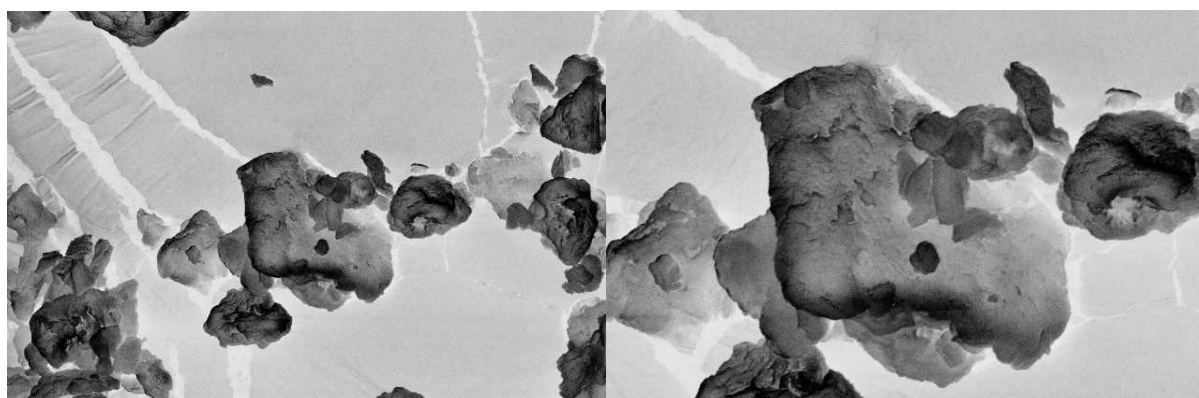


Figura 42 Imagem de microscopia eletrônica de varredura da argila bentonita Argel₁₀₀

De forma geral, a partir das observações das imagens das amostras dos compósitos (Figura 43) sugere-se que estas amostras apresentam carvão em sua

superfície, devido aos pedaços semelhantes a vidro característicos da forma do carvão evidenciado na Figura 41, sendo mais pronunciada no compósito AC₅₀. No compósito AC₅₀, é possível observar vários fragmentos de carvão na superfície da argila, a presença de carvão foi demonstrada pela análise de difração de raios X, que sugeriu um maior deslocamento entre as lamelas devido à intercalação do carvão.

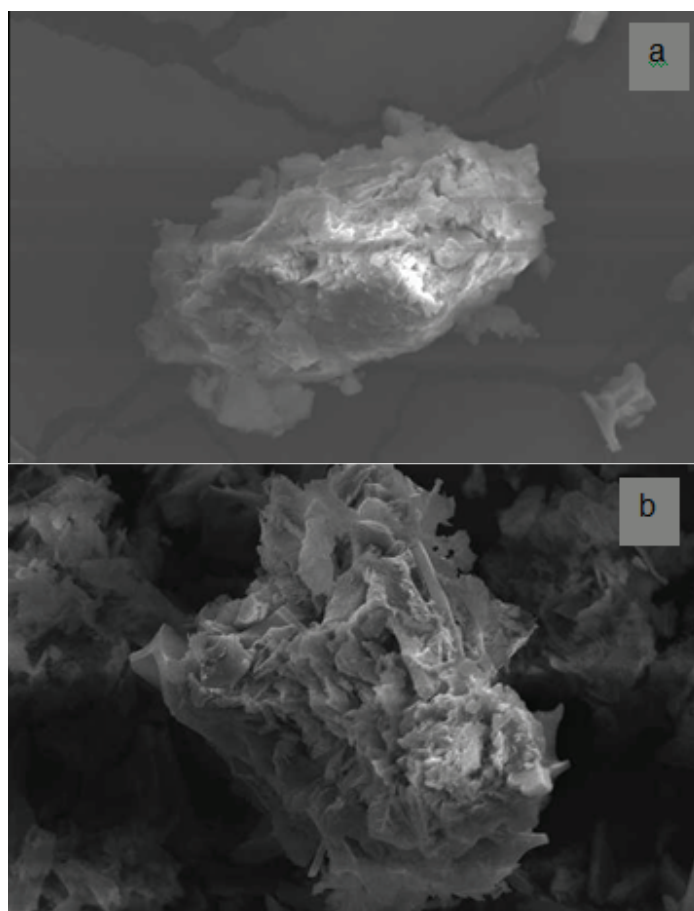


Figura 43 Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos AC₈₅ (a); AC₅₀ (b);

5.2.1.6 Análise do pH do ponto de carga zero

Trabalhos encontrados na literatura sugerem que pH do ponto de carga zero (PCZ) pode ser usado para caracterizar um material sorvente, pois seu valor indica o pH no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas presentes no material é nulo^{113,114}. A Figura 44 mostra as curvas usadas para a determinação do pH do ponto de carga zero das amostras de CA₁₀₀, argila Argel₁₀₀, compósitos AC₈₅, AC₅₀.

O pH do ponto de carga zero dos materiais (o potencial de carga zero, é o pH em que a superfície é neutra, com um potencial zero), Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀ foi obtido por meio de análises em diferentes valores de pH, estes foram (5,33±0,17), (7,55 ± 0,17), (6,92 ± 0,08) e (6,43 ± 0,15), respectivamente. Estes dados permitiram a análise dos planejamentos fatoriais realizados com os corantes reativos azuis marinhos e amarelo ouro.

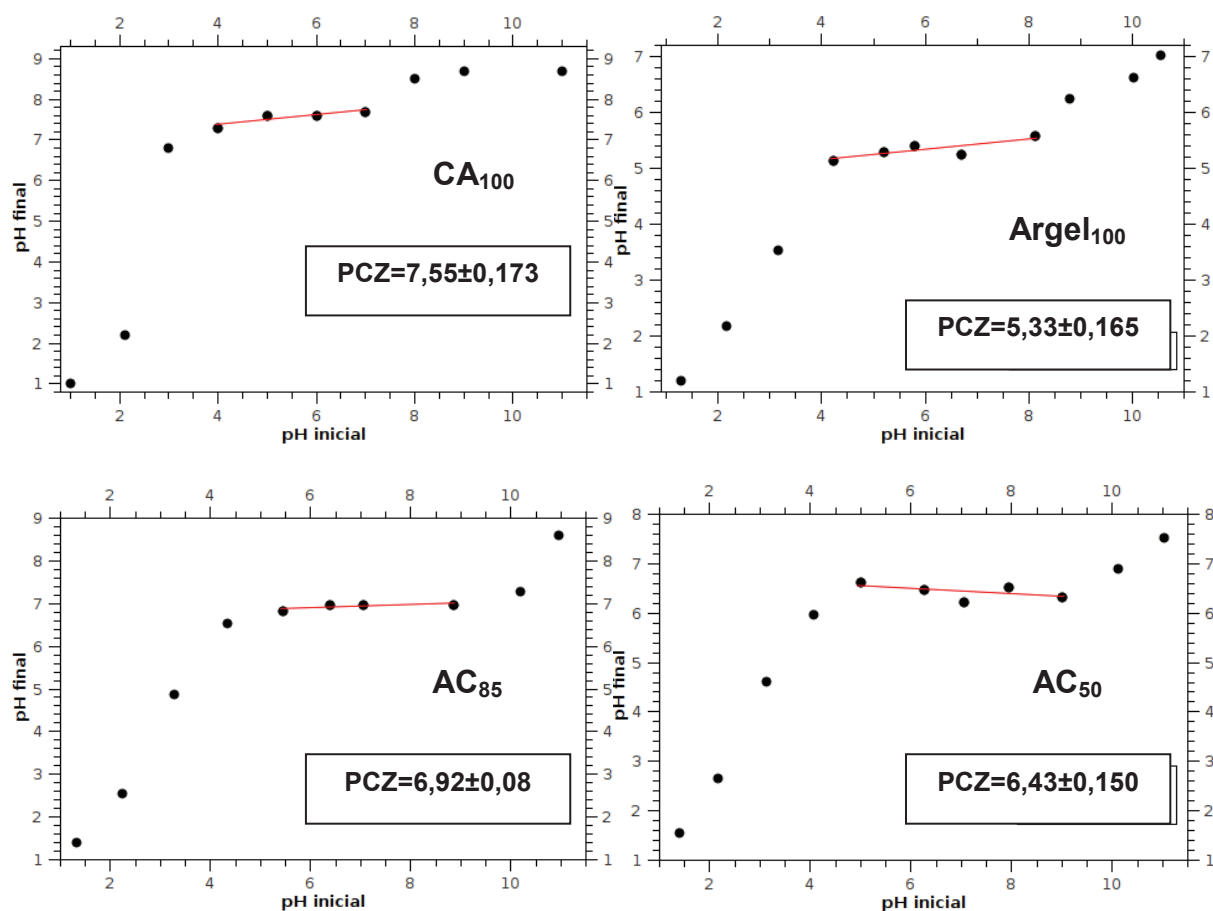


Figura 44 Resultado do pH do ponto de carga zero das amostras Argel₁₀₀, CA₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀. Massa de 200 mg, 20,00 mL, agitação de 1 hora.

5.2.1.7 Análise de BET

As isotermas de adsorção/dessorção para os materiais CA₁₀₀ (carvão ativado), argila Argel₁₀₀ (Argel T) e compósito AC₅₀ e AC₈₅ estabelecem a relação entre a quantidade de N₂ absorvida ou dessorvida pelo material em função da pressão relativa P/P_0 , onde P é a pressão de trabalho e P_0 a pressão de vapor de N₂ na temperatura de 77,3K. A Figura 45 mostra as isotermas obtidas para cada um dos

adsorventes.

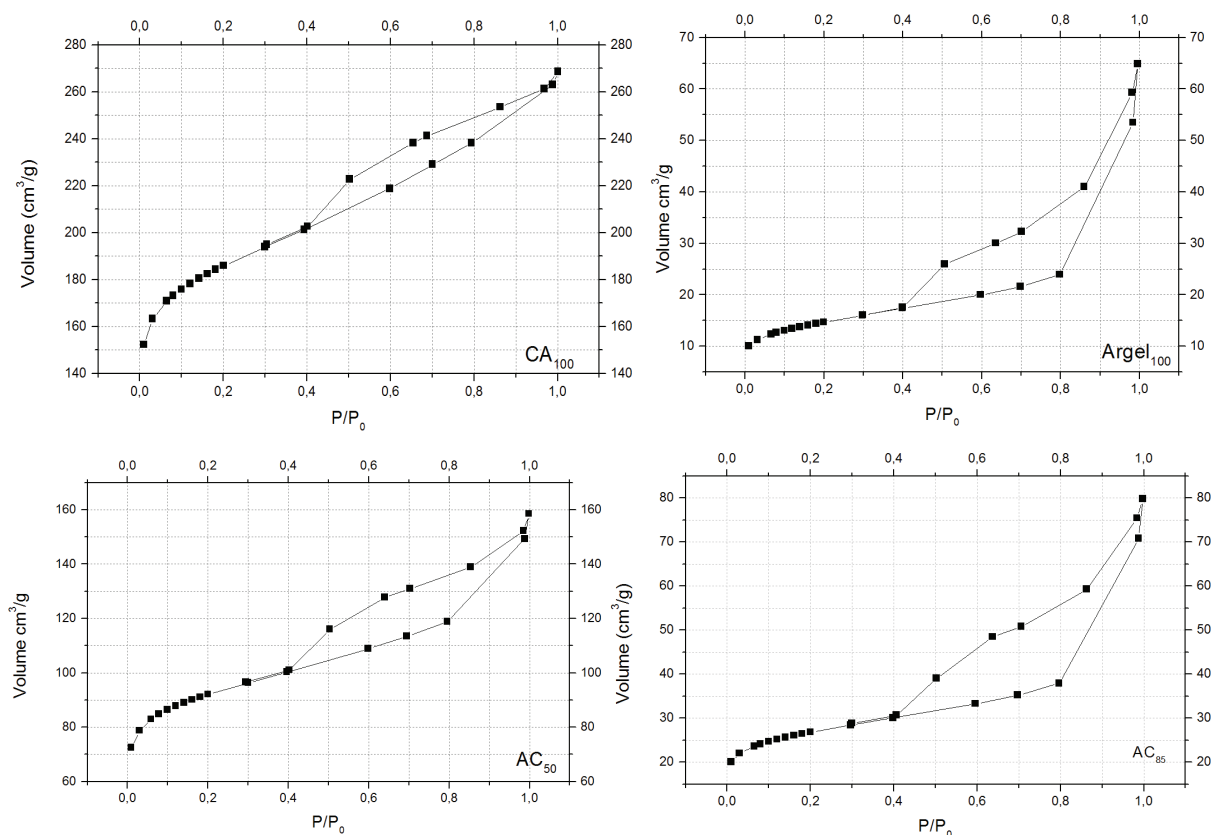


Figura 45 Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais adsorventes CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₈₅, AC₅₀.

A Tabela 20 mostra a área superficial específica (método BET), o diâmetro dos poros e o volume de poros (método BJH) de cada um dos materiais. Cita-se na literatura que o formato da isoterma dá-se em função do tipo de porosidade do sólido⁸³. As isothermas observadas para os adsorventes utilizados assemelham-se à isoterma do tipo IV (Figura 4), características de sólidos contendo mesoporos confirmando-se pelo tamanho dos poros apresentados na Tabela 20, e reportado por na Tabela 1⁵³.

A faixa de linearidade existente nas isothermas dos três adsorventes enquadra-se na faixa de pressões relativas para qual o método de BET é indicado (0,03 a

0,35) esta característica foi também sugerido em trabalho referenciado na literatura o qual tinha por objetivo analisar o efeito de microondas na estrutura de argilas¹¹⁵.

Tabela 20 Dados da área superficial, volume de poros e diâmetro de poros para cada um dos adsorventes utilizados

Material	BET (área superficial) $m^2 g^{-1}$	Volume de poros $cm^3 g^{-1}$	Área de Microporos $m^2 g^{-1}$	Diâmetro de poros Å
CA ₁₀₀	632,24	0,188	404,66	42,47
Argel ₁₀₀	51,53	0,006	14,99	92,31
AC ₅₀	315,67	0,086	188,10	53,55
AC ₈₅	92,58	0,020	43,84	87,21

Trabalhos na literatura reportam que o formato do *loop* de histerese, pode indicar o formato dos poros do material adsorvente, sugere-se que *loop* de histerese semelhantes aos obtidos na Figura 4 são do tipo fenda (IV)^{115,116}. O formato da isoterma está diretamente relacionado ao tipo de porosidade do sólido^{117,118}.

5.2.2 Caracterização dos compósitos AV₈₅, AV₅₀ e seus precursores Volclay₁₀₀, CA₁₀₀

A caracterização dos materiais foi realizada mediante às técnicas de difração de raios X, análise térmica, fluorescência de raios X, infravermelho e pH do ponto de carga zero.

5.2.2.1 Análise de Difração de raios X

Os compósitos (AV₈₅ / AV₅₀) e seus materiais de partida argila e carvão (AV₁₀₀ e CA₁₀₀) foram caracterizados por difração de raios X (Figura 46). A Figura 46 mostra o perfil de difração para o carvão ativado (CA₁₀₀) com dois picos largos (2Φ /distância

planar) em $23,85^\circ/3,703\text{Å}$ e $43,50^\circ/2,029\text{Å}$, característicos de bandas da estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo grafite, representados por picos bem alargados correspondentes a reflexões tridimensionais (001) com 1 par e bidimensionais (hk) ^{44,71,74}.

O padrão de difração de raios X para a argila (AV₁₀₀) é típico de argilas esmectitas (Figura 46), a distância basal de $12,20\text{ Å}$ ($7,25^\circ$) foi calculada pelo pico de difração 001, os demais picos são referentes a cristallitos presentes na argila, tais como quartzo, kaolinita, illita e goetita⁵³. Para o AV₈₅ o pico 001 ($6,05^\circ$) corresponde à distância basal de $14,63\text{ Å}$, valor esse maior que o da a Volclay₁₀₀ sugerindo à incorporação do carvão ativado no espaço interlamelar da esmectita, não sendo possível o distanciamento ser devido a águas de hidratação uma vez que os materiais foram tratados a 500°C . De acordo trabalho reportado na literatura a 500°C ocorre eliminação de águas de hidratação de cátions interlamelares, provocando o colapso da estrutura o que seria indicado por uma diminuição do espaçamento basal (d 001)⁸. Por outro lado, para o composto AV₅₀ são destacados dois picos em $8,96^\circ/9,86\text{Å}$ e $63,45^\circ/1,39\text{Å}$, sugerindo a formação de uma nova fase com possível esfoliação ou ruptura de parte da estrutura da argila esmectita^{60,119}.

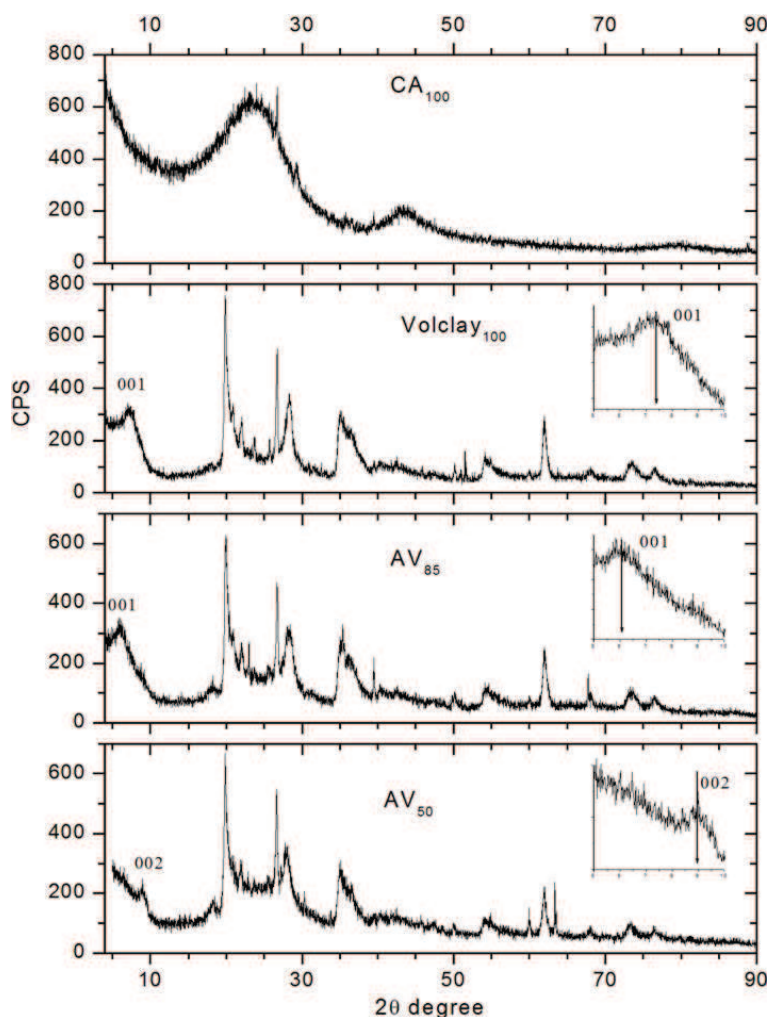


Figura 46 Difractogramas de raios-X dos materiais de partida e dos compósitos: a) CA₁₀₀, b) Volclay₁₀₀, c) AV₈₅ e (d) AV₅₀.

5.2.2.2 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG)⁶¹ foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas dos materiais, Figura 47. A curva de perda de massa para os compósitos AV₈₅ e AV₅₀, apresenta o primeiro evento de perda de massa entre 40 e 200°C que está associada à saída de água residual fracamente absorvida^{3, 109}. No compósito AV₈₅ a perda de massa está associada à saída de 1,8 moléculas de água, enquanto que o compósito AV₅₀ refere-se a 0,7 moléculas de água. Estas desidratações

ocorrem provavelmente pela presença de montmorilonita que apresenta a primeira região de perda de massa entre 40 e 200°C (Volclay₁₀₀), este evento pode ser atribuído à volatilização da água fracamente ligada, presente na superfície dos aglomerados e entre os agregados. O segundo evento está relacionado à volatilização da água de solvatação (interlamelar) mais fortemente ligada, que ocorre no intervalo de 200-560°C⁵. O terceiro evento de perda de massa entre 500-700°C está relacionado à perda de hidroxilas estruturais, e verifica-se que eventos acima de 750°C estão presentes nos compósitos, mostrando assim que ocorre uma decomposição dos óxidos presentes nas amostras ocorrendo, portanto uma decomposição dos mesmos em temperaturas acima de 700°C.

A análise térmica diferencial (DTA)⁵³ que consiste no registro da diferença de temperatura entre a amostra e referência fornece parâmetros para relacionar os eventos como endotérmicos ou exotérmicos^{61,22}. Os eventos endotérmicos antecedem sempre os eventos exotérmicos, por exemplo, provavelmente no primeiro evento tenha ocorrido absorção de calor para evaporação de água decorrente da umidade absorvida pelo material durante o manuseio e armazenamento. O evento seguinte que ocorre no intervalo de temperatura 200°C a aproximadamente 600°C é decorrente de desidratação de óxidos presentes nas amostras. É possível verificar que o evento que ocorre no intervalo de 600 a 800°C é decorrente da liberação de águas contidas nas estruturas dos óxidos e o último evento é decorrente da decomposição destes óxidos^{3,112}.

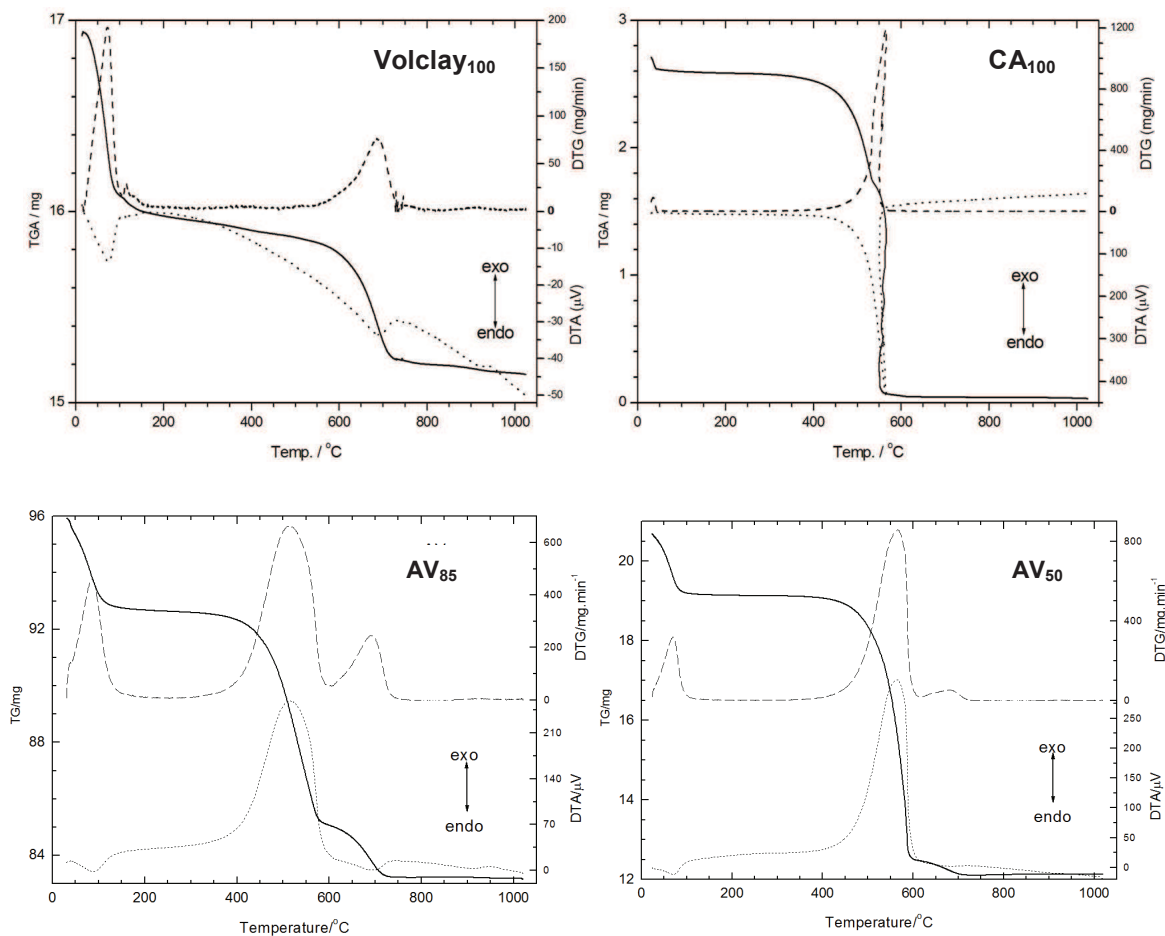


Figura 47 Curvas simultâneas TG/DTA dos precursores: CA₁₀₀, Volclay₁₀₀, e compostos AV₈₅ e AV₅₀

5.2.2.3 Análise de Fluorescência de raios X

A análise química qualitativa dos compostos AV₈₅ e AV₅₀ e dos precursores Volclay₁₀₀ e CA₁₀₀ foram realizada por fluorescência de raios X (resultados não apresentados), onde os elementos identificados (estrôncio, rubídio, ítrio, zircônio, cobre, zinco, manganês) apresentam-se em níveis traço, em proporções menores do que 0,05 %, ou seja, não serão considerados como interferentes no processo de estabilidade química, estrutural ou responsáveis pelas propriedades de adsorção.

A Figura 48 apresenta a análise composicional obtida pela técnica de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) dos precursores e dos compósitos, os resultados destacam a presença dos principais elementos que compõem Volclay₁₀₀ destacando a participação majoritária do elemento silício (Si); por outro lado, o perfil composicional do CA₁₀₀ mostra a presença de vários cátions trocáveis e compatível com a natureza da Volclay₁₀₀.

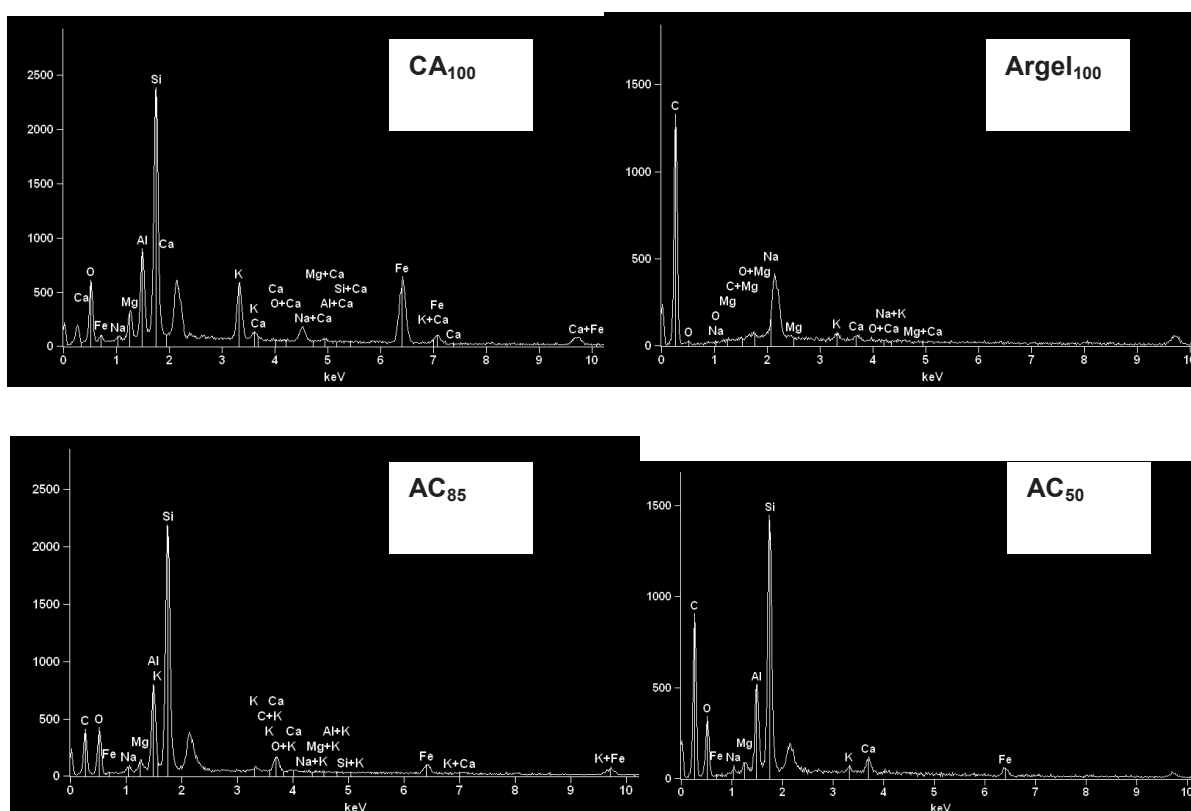


Figura 48 A análise química por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) dos precursores (a) CA₁₀₀, (b) Volclay₁₀₀, dos compósitos (c) AV₈₅ e (d) AV₅₀.

As composições químicas foram determinadas semiquantitativamente através da espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e os resultados obtidos são resumidos na Tabela 21. Elementos encontrados em quantidades significativas

foram obtidas diretamente do software do equipamento utilizado para as micrografias.

Tabela 21 Percentuais em massa dos principais elementos presentes nos compósitos e seus precursores por análise EDS.

Amostra	Percentual em massa								
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	C	O	K
CA₁₀₀		0,07			0,71		98,56		0,66
Volclay₁₀₀	0,89	2,77	8,19	23,69	0,44	24,66		31,80	7,58
AV₈₅	0,65	0,50	4,06	12,18	1,43	1,89	52,48	26,54	0,80
AV₅₀	0,35	0,27	2,00	6,30	0,65	1,12	68,27	20,82	0,21

5.2.2.4 Análise de Infravermelho

O espectro vibracional na região do infravermelho da argila Volclay (Volclay₁₀₀), do carvão ativado de pinus (CA₁₀₀) e dos compósitos AV₈₅ e AV₅₀ estão apresentados na Figura 49. Nos espectros a presença de picos em 3633 cm⁻¹ é atribuída à frequência de vibração dos grupos OH⁻ presentes na argila. O pico em 3461 cm⁻¹ presente no carvão, e em 3461 cm⁻¹ no compósito AV₅₀ correspondem ao estiramento OH⁻ referente à água adsorvida. Resultados similares foram encontrados na literatura^{22,67} o pico observado em 1640 cm⁻¹ presentes na Volclay e no compósito AV₅₀ corresponde à água absorvida, provavelmente do manuseio da amostra para análise. O pico em 1035 cm⁻¹ presente na argila e nos compósitos está relacionado com as vibrações de grupos Si-O^{22,67}. Outro estudo reportado na literatura refere-se as posições 522 cm⁻¹ e 462 cm⁻¹ a picos característicos das camadas octaédricas presentes na argila¹¹⁷.

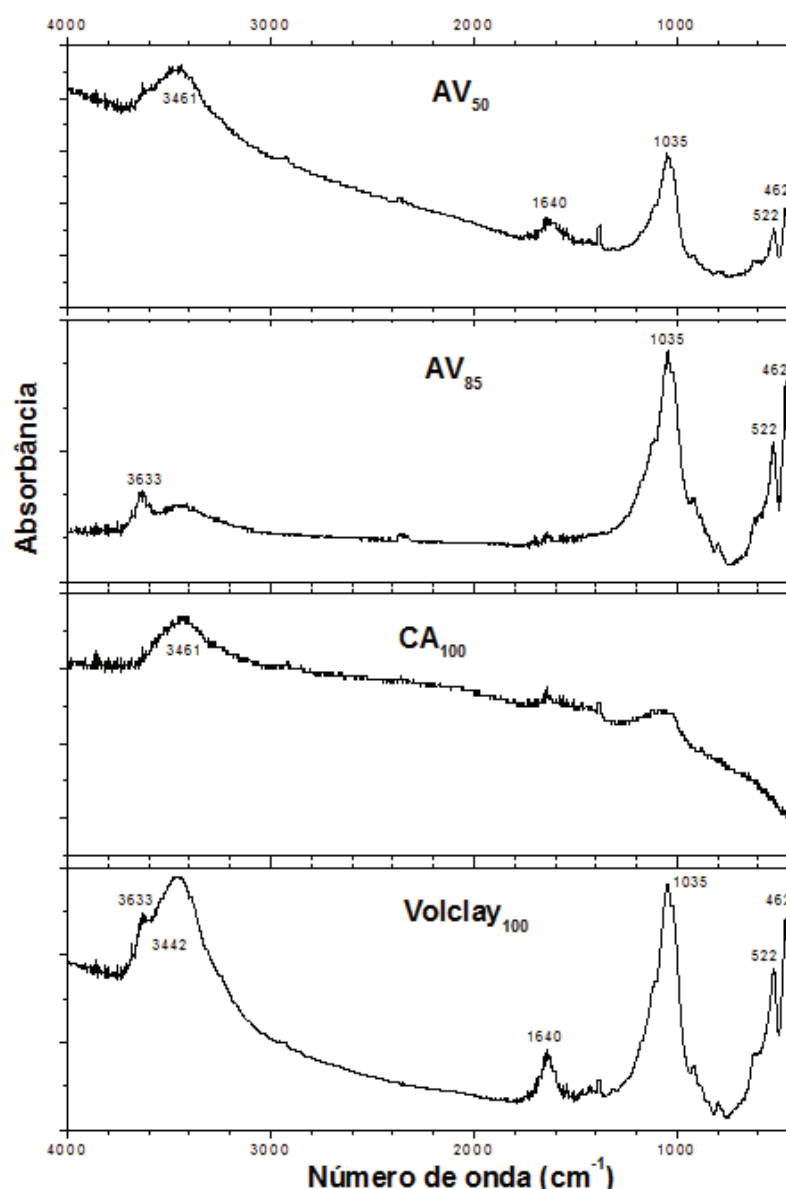


Figura 49 Espectros no infravermelho da argila Volclay₁₀₀, CA₁₀₀, compósitos AV₈₅ e AV₅₀

5.2.2.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 50 são apresentadas as imagens de MEV dos materiais de partida, carvão ativado de pinus (CA₁₀₀), argila Volclay (AV₁₀₀) e dos compósitos. O carvão apresenta forma e tamanhos irregulares, enquanto que a argila possui forma menos irregular e tamanhos similares. Nas micrografias das argilas (Fig. 50c e 50d) pode-se

observar a natureza porosa do sólido, verifica-se lamelas irregulares de diferentes tamanhos e sendo também presentes agregados não uniformes^{44,118}. De forma geral, a partir das observações das micrografias eletrônicas de varredura das amostras dos compósitos AV₈₅ e AV₅₀ é possível verificar que estas amostras, apresentam carvão em sua superfície, sendo mais pronunciada a presença no compósito AV₅₀. Na imagem da Figura 50d, é possível observar vários fragmentos de carvão na superfície da argila. O compósito AV₈₅ parece ter a forma da argila pura, mas sugere-se a presença de carvão intercalado²².

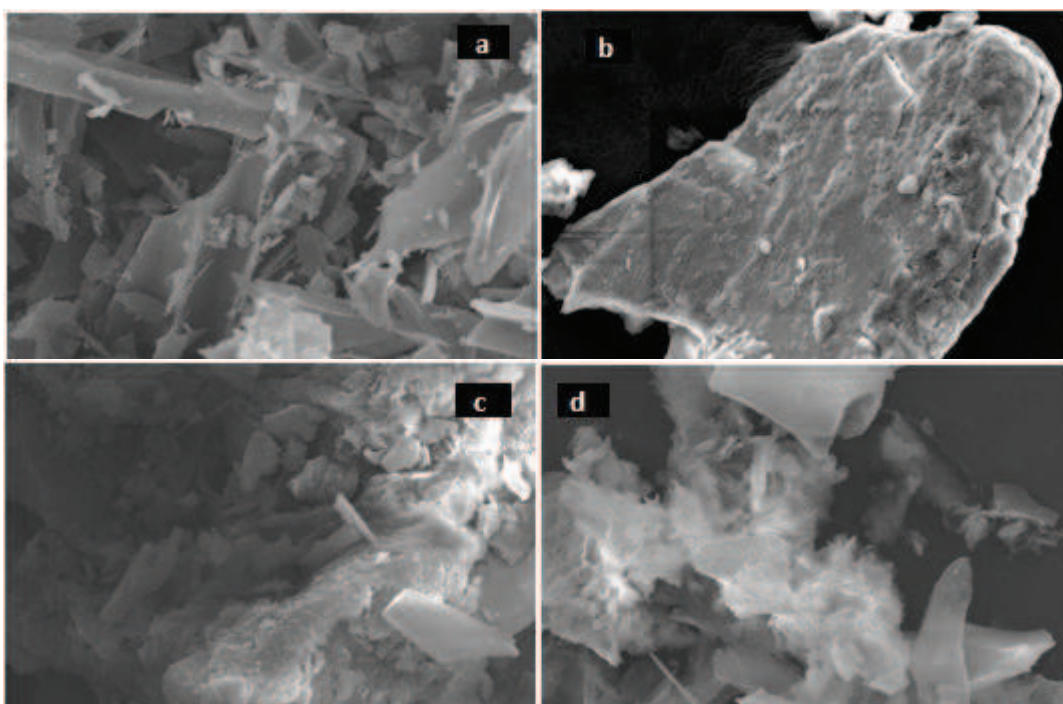


Figura 50 Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos AC₁₀₀(a), Volclay₁₀₀(b), AV₈₅ (c); AV₅₀(d);

5.2.2.6 Análise do pH do ponto de carga zero

A Figura 51 mostra as curvas usadas para a determinação do pH do ponto de carga zero das amostras de CA₁₀₀, argila Volclay₁₀₀, compósitos AV₈₅, AV₅₀.

O pH do ponto de carga zero dos materiais (o potencial de carga zero, é o pH em que a superfície é neutra, com um potencial zero), CA₁₀₀, Volclay₁₀₀, AV₈₅ e AV₅₀ foi obtido por meio de análises em diferentes valores de pH, estes foram (7,55 ± 0,17), (7,67 ± 0,157), (7,76 ± 0,08) e (7,06 ± 0,157), respectivamente.

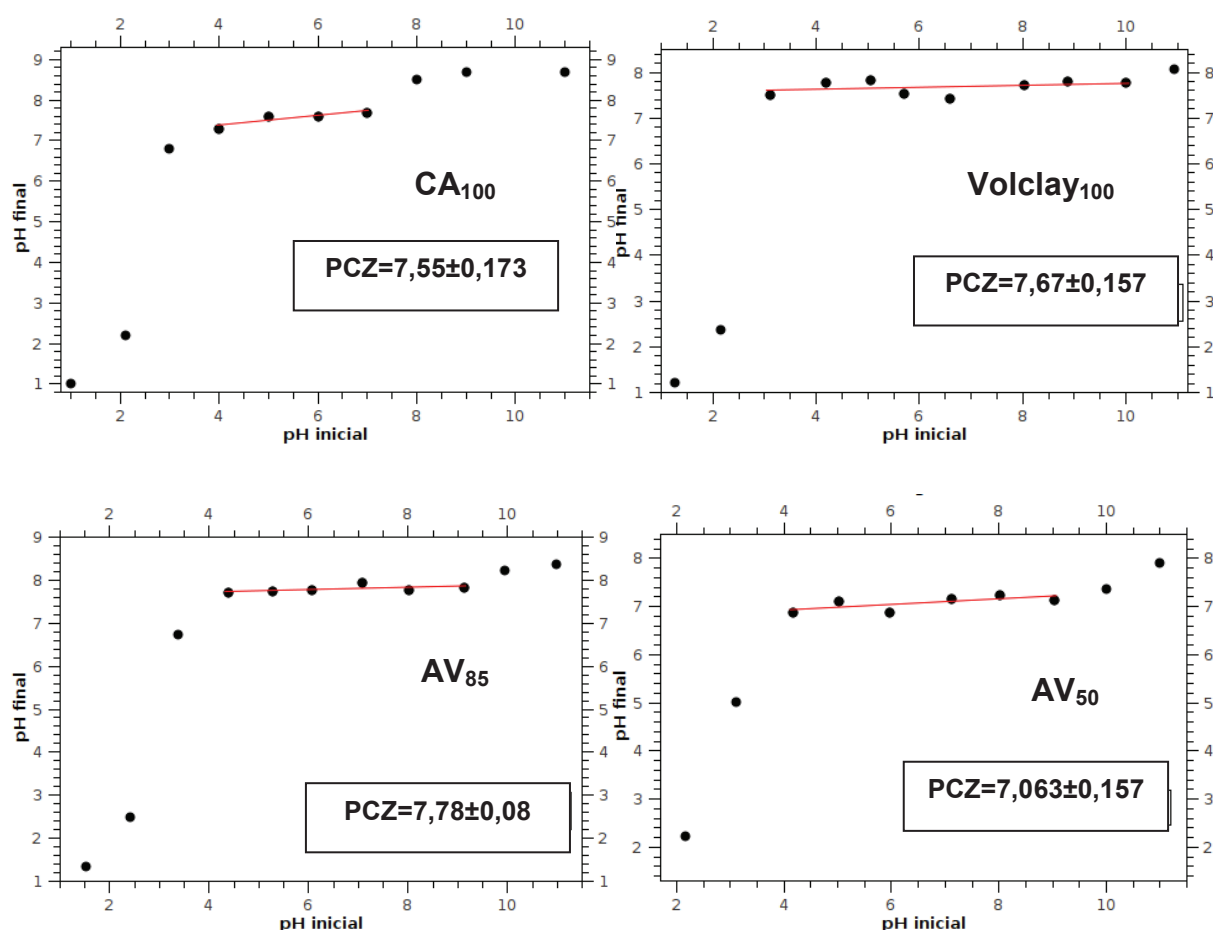


Figura 51 Resultado do pH do ponto de carga zero das amostras CA₁₀₀, Volclay₁₀₀, AV₈₅ e AV₅₀

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM CORANTES REATIVOS

5.3.1 Escolha dos corantes reativos

Para realizar os estudos de adsorção com corantes reativos utilizou-se 500 mg dos compósitos AC₈₅ e AC₅₀ bem como de seus precursores (Tabela 22). Os

corantes reativos foram escolhidos uma vez que estes tem sido amplamente utilizados pelas indústrias têxteis pois apresentam elevada fixação as fibras de tecido, uniformidade na cor, resistência ao desbotamento entre outras características que os fazem bastante utilizados.

A escolha dos compósitos AC₅₀ e AC₈₅ foi realizada através desempenho na adsorção do corante azul de metileno. Neste estudo observou-se que a adsorção do corante reativo azul marinho resultou em melhor capacidade de adsorção dentre os cinco corantes testados para todos os adsorventes, sendo este um dos corantes escolhidos para os estudos posteriores. Observou-se que a eficiência de remoção do corante reativo azul marinho pelos compósitos AC₅₀ e AC₈₅ foi de aproximadamente 70% para um tempo de 3 horas, o que sugere que os compósitos AC₅₀ e AC₈₅ são potenciais adsorventes para remoção de corantes reativos, o carvão apresentou eficiência de aproximadamente 56 % para um tempo de 3 horas enquanto a argila não mostrou-se adequada para adsorção dos corantes reativos resultando em nenhum percentual de remoção dos corantes. Os compósitos mostraram-se adequados também na remoção dos demais corantes reativos mas considerou-se para os demais estudos os corantes reativos amarelo ouro e azul marinho.

Tabela 22 Estudo da adsorção de corantes reativos na concentração de 100 mg L⁻¹ pelos adsorventes CA₁₀₀, Argel₁₀₀, AC₈₅ e AC₅₀. Tempo de agitação 3 hora, 25±1 ° C, 25,00 mL.

Adsorventes	Corantes Reativos	q _{médio} (mg g ⁻¹)
AC ₅₀	Amarelo - Ouro	2,86
AC ₅₀	Vermelho	1,95
AC ₅₀	Azul Marinho	4,22
AC ₅₀	Laranja	3,54
AC ₅₀	Azul	3,72
AC ₈₅	Amarelo - Ouro	-----
AC ₈₅	Vermelho	-----
AC ₈₅	Azul Marinho	0,31
AC ₈₅	Laranja	---
AC ₈₅	Azul	---
CA ₁₀₀	Amarelo - Ouro	0,21
CA ₁₀₀	Vermelho	-----
CA ₁₀₀	Azul Marinho	2,79
CA ₁₀₀	Laranja	1,08
CA ₁₀₀	Azul	1,21
Argel ₁₀₀	Amarelo - Ouro	---
Argel ₁₀₀	Vermelho	---
Argel ₁₀₀	Azul Marinho	---
Argel ₁₀₀	Laranja	---
Argel ₁₀₀	Azul	---

----- não houve adsorção do corante, ensaios realizados em duplicata

A escolha dos compósitos AC₅₀ e AC₈₅ em relação aos compósitos AV preparados com a argila Volclay, foi em função dos melhores resultados obtidos com o corante azul marinho e a maior facilidade de preparo. Os compósitos da argila Volclay durante o preparo adquiriam uma consistência plástica entumecida, apresentando dificuldades durante o manuseio e a agitação mecânica para a homogeneização da mistura.

O carvão ativado não apresentou adsorção significativa frente ao corante Remazol amarelo, mesmo sendo o carvão considerado na literatura um bom adsorvente para corantes. Escolheu-se este corante para avaliar a capacidade de

adsorção dos compósitos AC_{50} e AC_{85} e verificar se os compósitos apresentariam regularidade na adsorção independente do corante utilizado.

5.3.2 Estudo da massa dos adsorventes

Um estudo da massa dos adsorventes foi realizado para obtenção da massa ideal na realização dos testes de adsorção dos corantes reativo azul marinho.

Observa-se pela Figura 52, que a concentração final de corante em solução, ou seja, a adsorção para cada um dos adsorventes nas diferentes massas estudadas foram bem distintas. A massa de 300 mg foi utilizada nos demais estudos, esta massa permitiu obter uma distinção entre os adsorventes na remoção do corante azul marinho da solução.

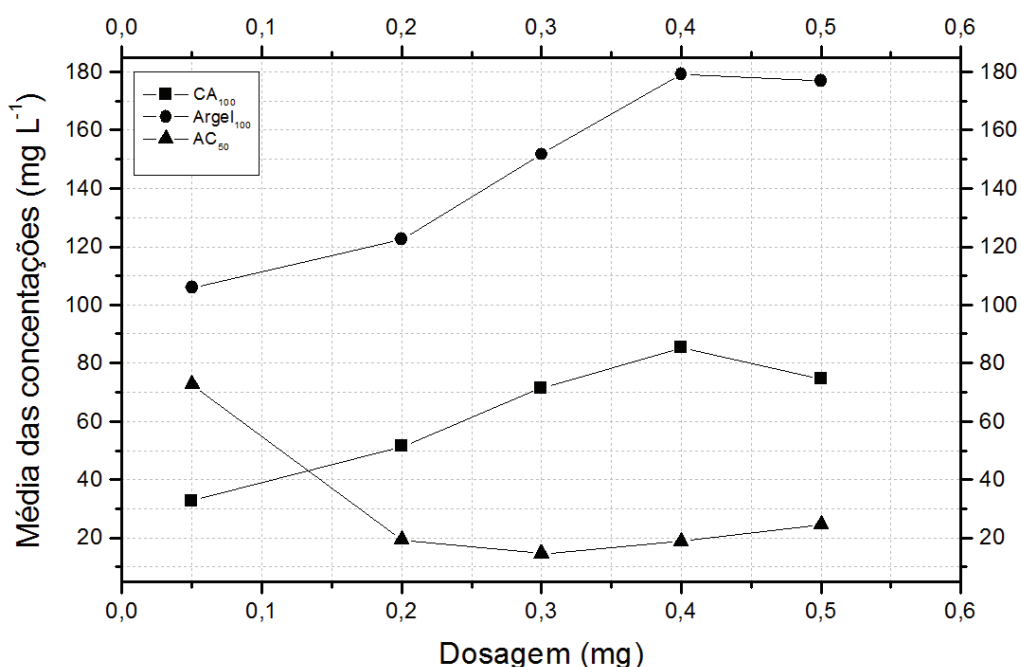


Figura 52 Variação da massa dos diferentes adsorventes: CA_{100} , $Argel_{100}$ e compósito AC_{50} para adsorção do corante reativo azul marinho. Condições : concentração do corante 100 mg L^{-1} , $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$, $25,00 \text{ mL}$, 150 rpm por 3 horas, duplicata.

Um estudo complementar foi realizado para verificar a influência do pH na absorvância e no comprimento de onda do corante azul marinho. Na Figura 53 observa-se que as varredura foram feitas em pH 2,0, 5,0 e 11,0, não sendo observadas alterações significativas nos valores de absorvância ou comprimento de onda para esses três valores de pH.

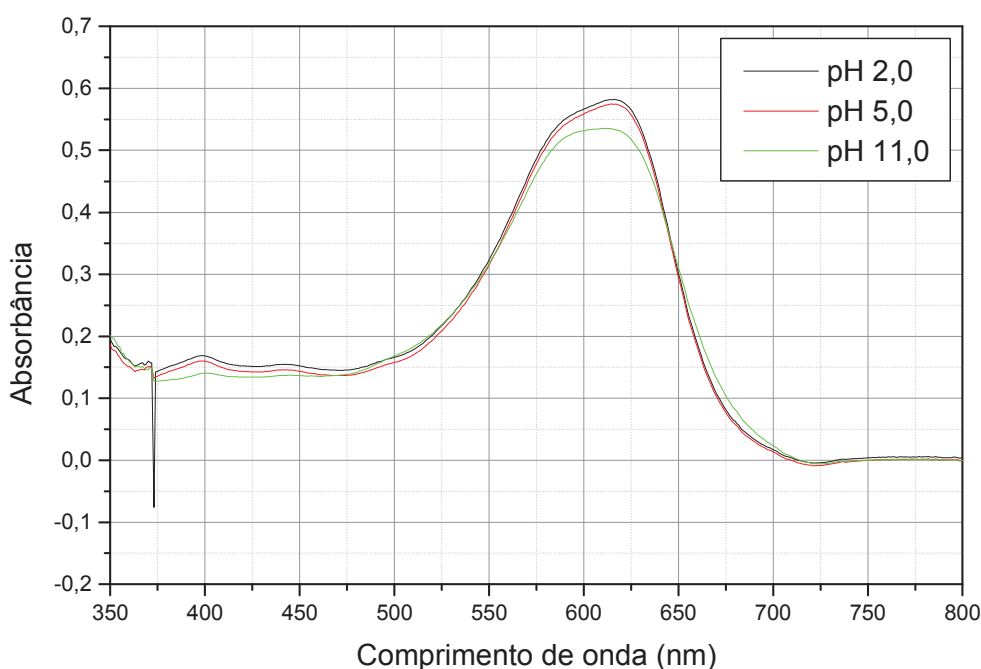


Figura 53 Varredura no espectro UV-visível para obtenção do comprimento de onda máximo para o corante reativo em pH 2,0; 5,0; 11,0;

5.3.3 Planejamento fatorial para adsorção do corante reativo azul marinho (AM) pelo composto AC₅₀

Após a realização dos estudos de adsorção para o corante azul de metileno verificou-se que para qualquer processo de adsorção, os principais parâmetros a serem considerados são concentração do corante, pH, tamanho da partícula, tempo de contato, temperatura, velocidade de agitação e adição de sais. Para o corante

reativo azul marinho, investigou-se as relações entre a eficiência de adsorção e as variáveis temperatura, pH e força iônica pela adição de solução 0,10 mol L⁻¹ de cloreto de potássio.

A Tabela 23 mostra os resultados obtidos das duplicatas do planejamento fatorial 2³ para remoção do corante reativo azul marinho pelo adsorvente AC₅₀.

Tabela 23 Resultado obtido da matriz do planejamento fatorial 2³ para remoção do corante reativo azul marinho. Condições: concentração do corante 200 mg L⁻¹, 300 mg de adsorvente, 150 rpm, 25±1 °C, 50,00 mL, 3 horas.

Ensaio	pH*	Temperatura	Força iônica	q ± SD** (mg g⁻¹)
1	(-) 2,0	(-) 30	(-) 0,0	30,32 ±0,13
2	(+) sem controle	(-) 30	(-) 0,0	11,07 ±0,07
3	(-) 2,0	(+) 50	(-) 0,0	31,19 ±0,07
4	(+) sem controle	(+) 50	(-) 0,0	19,80 ±0,02
5	(-) 2,0	(-) 30	(+) 0,10	30,08 ±0,35
6	(+) sem controle	(-) 30	(+) 0,10	31,01 ±0,04
7	(-) 2,0	(+) 50	(+) 0,10	32,69 ±0,16
8	(+) sem controle	(+) 50	(+) 0,10	32,31 ±0,03

*sem controle pH = 5,0

**SD: desvio padrão (standard deviation)

Na análise dos dados apresentados na Tabela 23, observa-se que com exceção dos ensaios dois e quatro nos demais o compósito mostrou-se com melhor ou igual desempenho na remoção do corante reativo azul marinho quando comparados com o carvão ativado, obteve-se eficiências de remoção superiores a 90%. Os compósitos mostram-se promissores uma vez que sua performance na remoção do corante reativo azul marinho na maioria dos ensaios foi equivalente ou superior as dos precursores. Diante disto, o material torna-se interessante já que

agrega valor a argila um abundante recurso natural.

No estudo realizado para avaliar o processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo presente na literatura¹¹⁶ foi utilizado planejamento fatorial 2^3 para avaliar a influência das variáveis massa de adsorvente, velocidade de agitação e granulometria do adsorvente e assim obter as melhores condições de trabalho. Observou como resultado do planejamento que o maior valor de q foi de $18,7 \text{ mg g}^{-1}$ quando a massa de adsorvente utilizada foi de 100 mg, granulometria $<0,419 \text{ mm}$ e agitação de 30 rpm, condições estas utilizadas no estudo cinético e equilíbrio químico. No presente trabalho semelhante ao anteriormente reportado na literatura utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 para avaliar a influencia que os fatores pH, força iônica e a interação entre eles teriam na remoção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC₅₀, os resultados estão presentes no gráfico de Pareto (Figura 54).

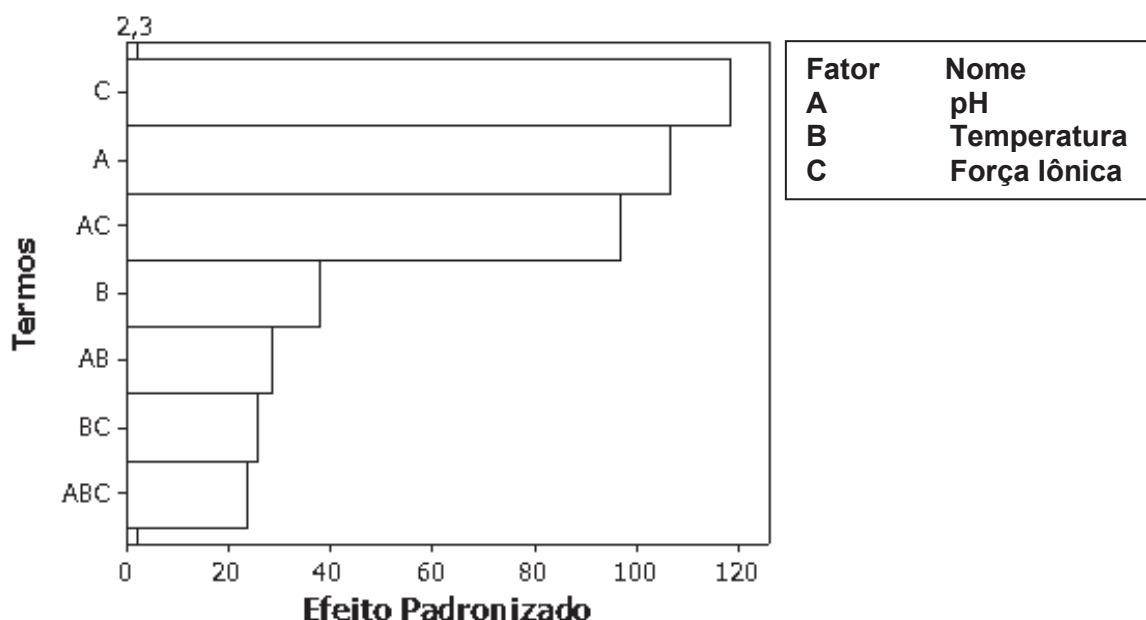


Figura 54 Gráfico de Pareto (95 % de confiança) para os efeitos de pH, temperatura e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2^3

O gráfico de Pareto mostra que todas as variáveis estudadas são significativas na adsorção do corante reativo azul marinho bem como as interações: pH e temperatura, temperatura e força iônica e há interação entre as três variáveis, sendo assim verifica-se que as variáveis não poderão ser analisadas separadamente.

Pode ser observado na Figura 55 que há um aumento na capacidade de adsorção quando o pH é igual a 2,0, sendo um resultado interessante para a aplicação do mesmo na remoção de corantes de águas residuais. Isto pode ser justificado, pois o potencial de carga zero do compósito AC₅₀ é 6,43 em pH menor que este a superfície do material permanece carregada positivamente atraindo assim os grupos SO₃⁻ presente na estrutura do corante promovendo maior capacidade de adsorção. Observa-se também que ao adicionar o sal na concentração 0,10 mol L⁻¹, e a temperatura aumentada de 30 °C para 50°C os valores de q tornam-se maiores.

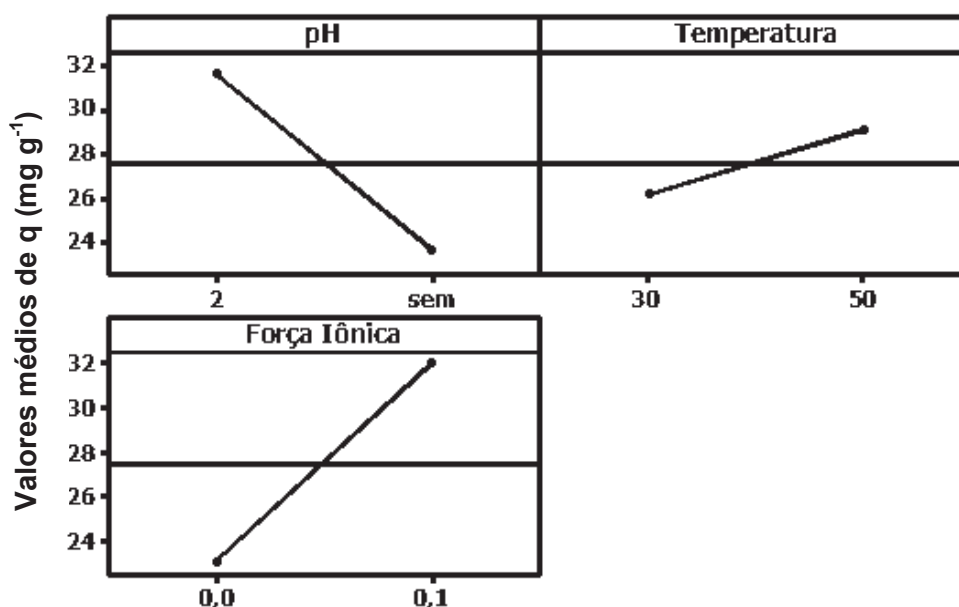


Figura 55 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

Os resultados apresentados na Figura 56 mostram que sem adição de sal nas temperaturas de 30 °C e 50 °C há um aumento na capacidade de adsorção do corante reativo azul marinho. Entretanto sem a adição de KCl, a temperatura de 50 °C sugere-se uma maior expressividade na adsorção do corante pelo adsorvente.

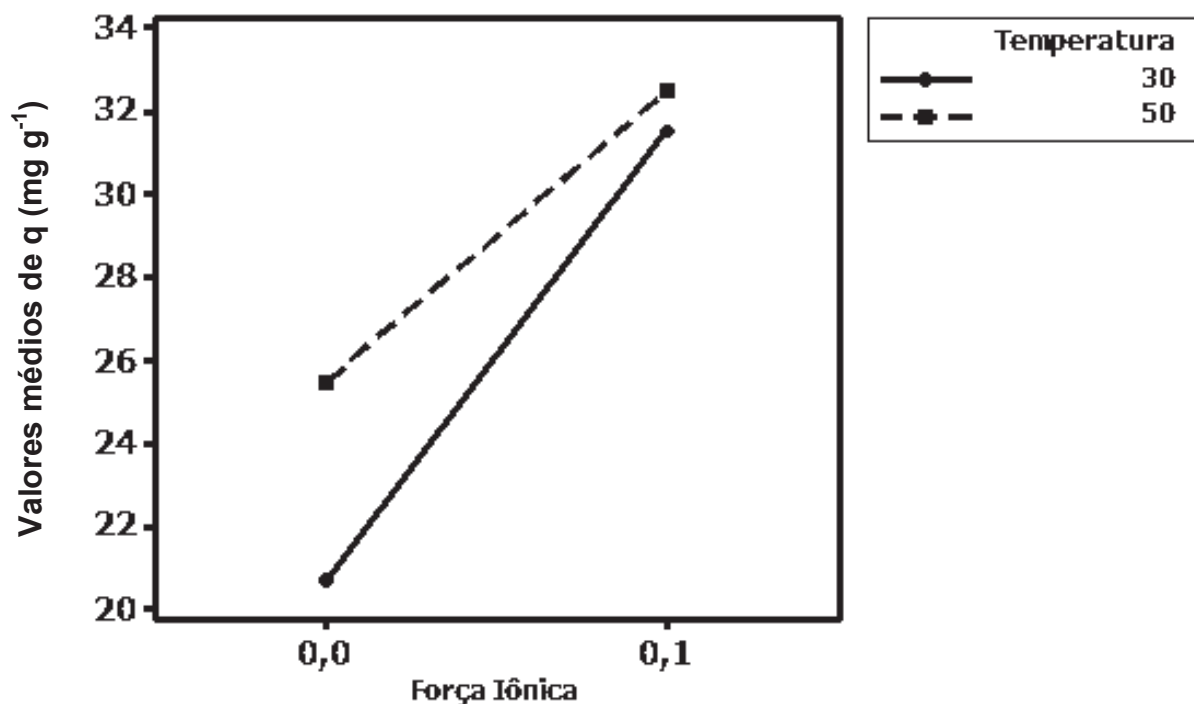


Figura 56 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis temperatura e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo compósito AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

Observa-se que a força iônica promovida pela adição de cloreto de potássio ocasionou uma contribuição significativa na adsorção do corante pelo compósito AC₅₀. Este efeito sugere que a presença de sal, na forma de KCl, favorece a interação eletrostática do corante pela superfície do adsorvente aumentando assim a capacidade de adsorção do adsorvente AC₅₀ pelo corante reativo azul marinho.

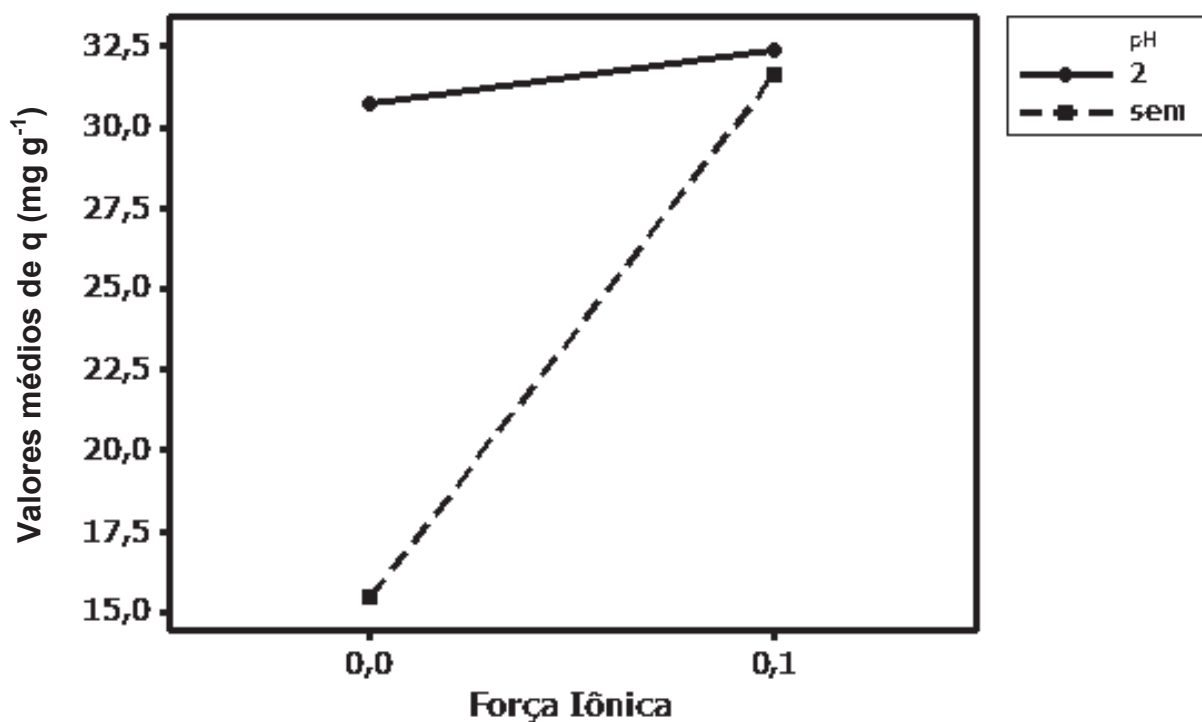


Figura 57 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis pH e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo azul marinho pelo composto AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

Para o estudo foi observado efeitos significativos de interação entre as variáveis de pH e força iônica, ou seja, as variáveis não podem ser analisadas separadamente. O efeito de interação entre a pH e força iônica (Figura 57), revelou que, sem controle de pH, houve um aumento na capacidade de adsorção para a força iônica de 0,10 mol L⁻¹. Para pH 2,0 não há um aumento muito acentuado podendo ser observado que melhora a capacidade de adsorção porém de maneira não abrupta.

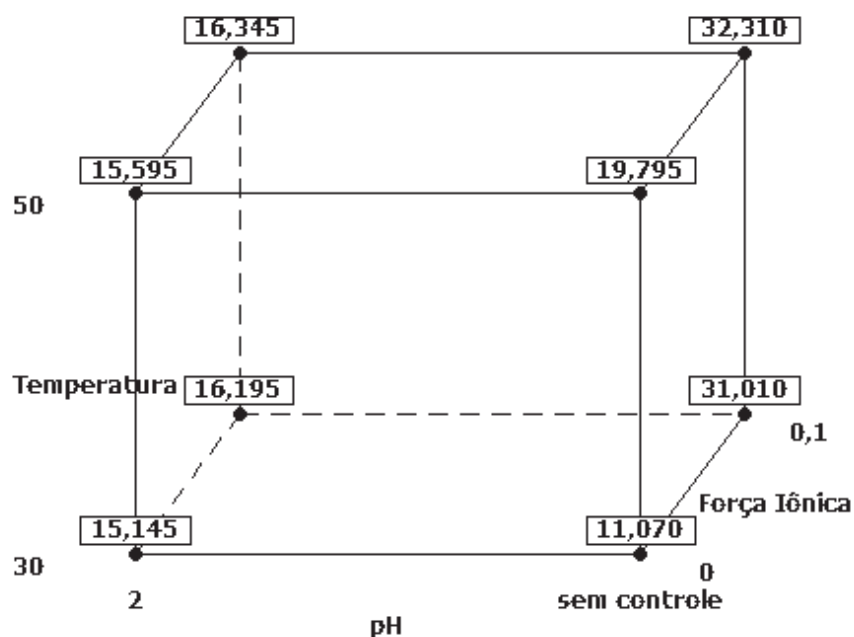


Figura 58 Gráfico cúbico das respostas da tabela 23

Percebe-se na Figura 58 que a adsorção do corante reativo Remazol azul marinho pelo compósito AC₅₀ apresentou melhores resultados sem controle e força iônica 0,1 mol L⁻¹, porém verifica-se que os experimentos que apresentaram melhores valores de q , 32,310 e 31,010 não apresentam uma diferença significativa entre eles, permitindo sugerir que a temperatura não influencia significativamente no processo de adsorção nestas condições podendo ser 30 °C ou 50 °C.

5.3.4 Planejamento fatorial para adsorção do corante reativo amarelo ouro (AO) pelo compósito AC₅₀

Para o corante reativo amarelo ouro, investigou-se as relações entre a eficiência de adsorção e as variáveis temperatura, pH e força iônica pela adição de solução 0,10 mol L⁻¹ de cloreto de potássio.

A Tabela 24 mostra os resultados obtidos das duplicatas do planejamento

fatorial 2³ para remoção do corante remazol amarelo ouro (AO) pelo adsorvente AC₅₀.

Tabela 24 Resultado obtido da matriz do Planejamento 2³ para remoção do corante reativo amarelo ouro (AO). Condições: concentração do corante 1000 mg L⁻¹, 300 mg de adsorvente, 150 rpm, 25±1 °C, 50,00 mL, 3 horas.

Ensaio	pH*	Temperatura	Força Iônica	q ± SD** (mg g ⁻¹)
1	(-) 2,0	(-) 30	(-) 0,0	102,19±0,12
2	(+) sem controle	(-) 30	(-) 0,0	85,98±0,02
3	(-) 2,0	(+) 50	(-) 0,0	101,02±0,55
4	(+) sem controle	(+) 50	(-) 0,0	89,02±0,39
5	(-) 2,0	(-) 30	(+) 0,10	130,01±0,39
6	(+) sem controle	(-) 30	(+) 0,10	116,87±0,52
7	(-) 2,0	(+) 50	(+) 0,10	133,86±0,45
8	(+) sem controle	(+) 50	(+) 0,10	118,56±0,04

*sem controle pH = 5,0

**SD: desvio padrão (standard deviation)

A análise dos dados apresentam-se na Tabela 24, mostra que para o corante amarelo ouro o comportamento foi semelhante ao obtido para o corante reativo azul marinho sendo menos satisfatório na adsorção os experimentos dois e quatro, porém a adsorção mostrou-se menos eficientes atingindo máximo de 78% de remoção do corante em solução.

O gráfico de pareto (Figura 59) para adsorção do corante reativo amarelo ouro percebe-se que os fatores pH e temperatura influenciam mais na adsorção do corante reativo amarelo ouro que as demais variáveis. As interações entre as três variáveis bem como a interação entre temperatura e força iônica também influenciam no processo de adsorção.

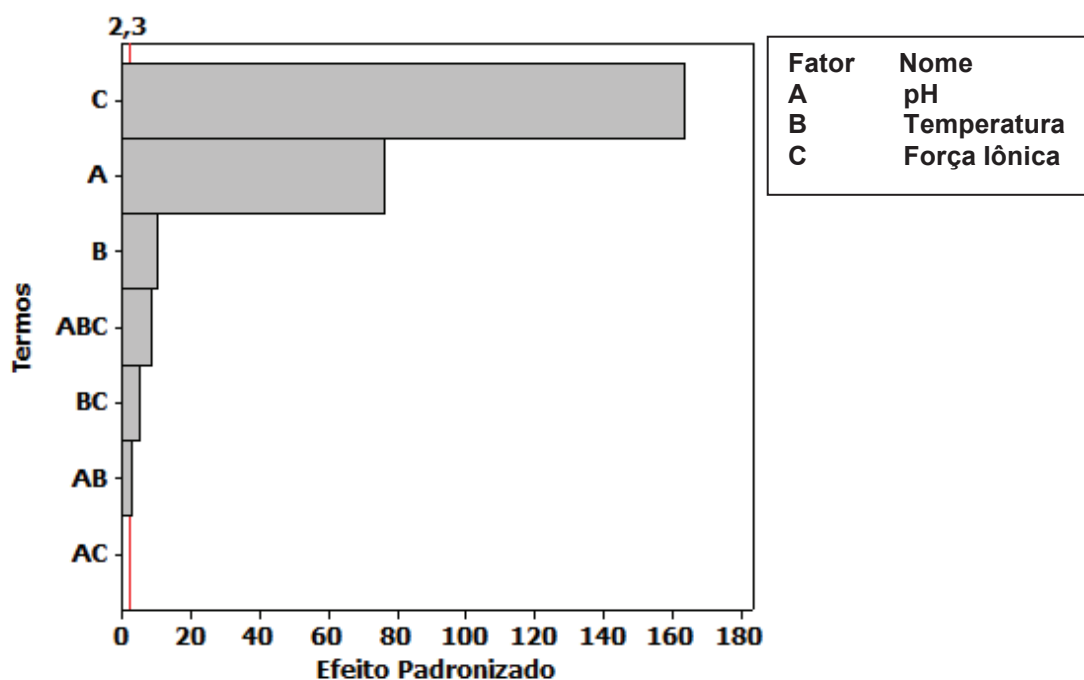


Figura 59 Gráfico de Pareto para os efeitos de pH, temperatura e força iônica no estudo de adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo composto AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

A Figura 60 sugere que em pH 2, temperatura de 50 °C e adição de KCl 0,10 mol L⁻¹ a adsorção do corante reativo amarelo ouro é favorecida. De trabalhos reportados na literatura valores de pH inferiores ao pH de carga zero do material a superfície do material adsorvente se apresenta carregada positivamente^{42,102} e, nesse caso, a adsorção de ânions é favorecida e que quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao pH do ponto de carga zero a superfície do material adsorvente é neutra^{42,102,120}, sendo assim pode-se sugerir que esta seja uma justificativa para a contribuição evidenciada nos experimentos realizados em pH 2,0 para o corante reativo amarelo ouro.

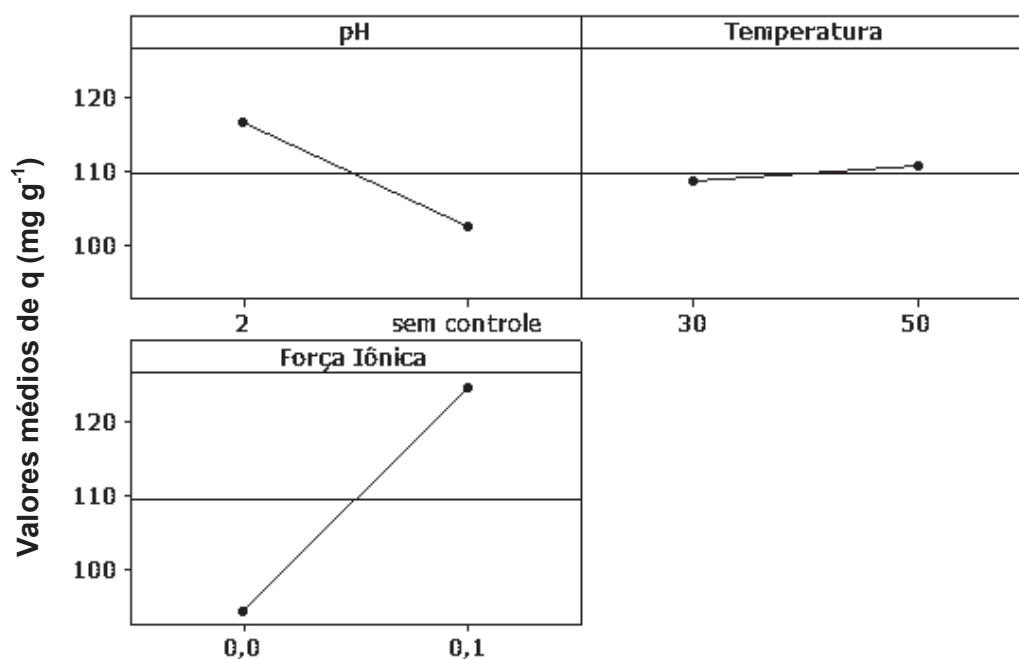


Figura 60 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis no estudo de adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo compósito AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

Semelhante ao corante reativo azul marinho a adição de cloreto de potássio ocasionou uma maior contribuição na adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo adsorvente AC₅₀, isto provavelmente devido à adição do sal proporcionar a solução uma alta concentração de íons cloreto, que neutralizam os cátions da superfície do adsorvente. O aumento da temperatura (Figura 61) favorece a adsorção de corantes devido a maior mobilidade das moléculas do corante o que permite a potencialização no processo de adsorção na superfície do compósito AC₅₀ tal como sugerido na adsorção do corante azul marinho.

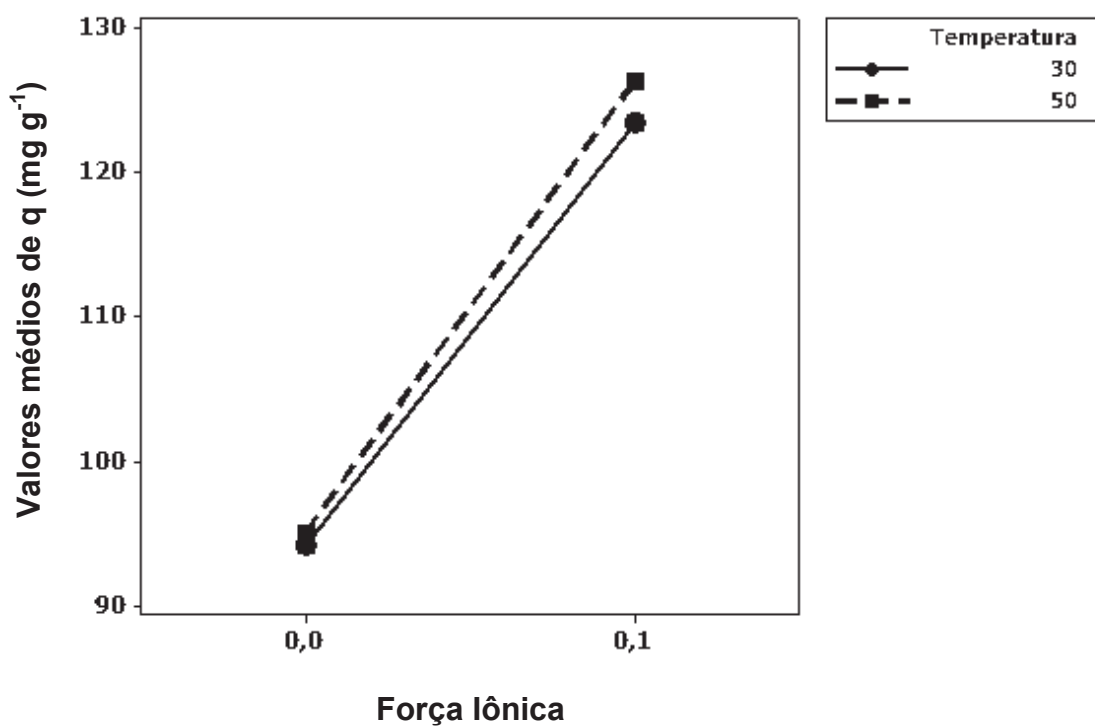


Figura 61 Gráfico para a interpretação dos efeitos das variáveis força iônica e temperatura no estudo de adsorção do corante reativo amarelo ouro pelo compósito AC₅₀ utilizando planejamento fatorial 2³

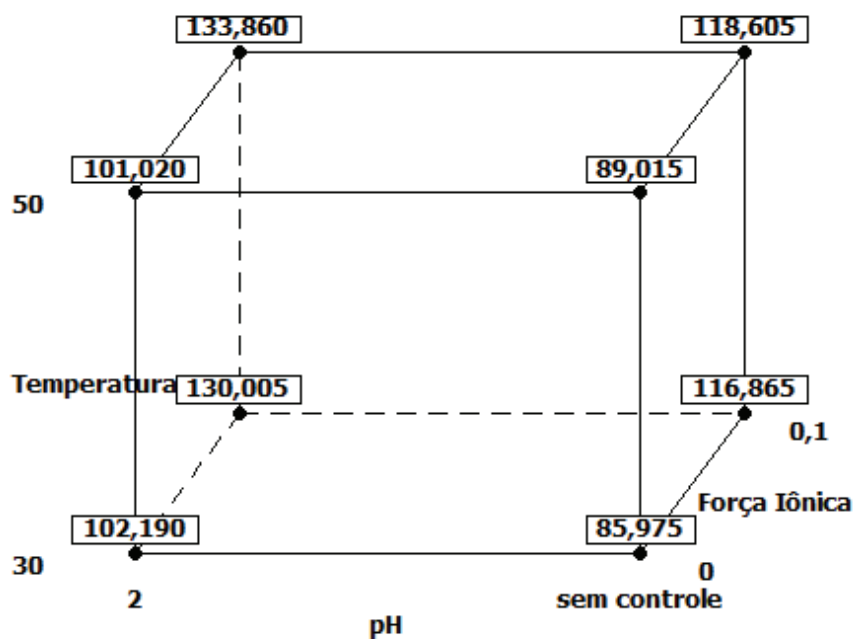


Figura 62 Gráfico cúbico das respostas da tabela 24

Percebe-se na Figura 62 que a adsorção do corante amarelo ouro pelo composto AC₅₀ apresentou melhores resultados em pH igual a 2,0, força iônica 0,10 mol L⁻¹ e temperatura de 50 °C, mostrando que as variáveis não podem ser analisadas separadamente no processo de adsorção do corante reativo Remazol amarelo ouro.

6 CONCLUSÕES

Os materiais obtidos da associação de 50 % de argila Argel T (AC₅₀) e 50 % de carvão e outro de mesmos percentuais em massa porém utilizando argila Volclay e carvão (AV₅₀) tratados termicamente a 500 °C foram caracterizados por análises de difração de raios X e mostram a intercalação de carvão entre as lamelas das argilas. Os resultados indicam que a morfologia, a área superficial e a composição química dos compósitos apresentaram um papel importante nos processos de adsorção, ou seja, remoção de corantes, confirmando o potencial para remoção de corantes de águas.

Nos estudos cinéticos realizados para o corante azul de metileno o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste dos resultados experimentais, e, sendo, portanto, o mais adequado para interpretação do mecanismo de adsorção. Este sugere que a etapa determinante do mecanismo cinético é uma quimissorção, evidenciando que a velocidade de adsorção é dependente das quantidades do corante na superfície do adsorvente e adsorvido no equilíbrio.

Resultados obtidos pelo estudo das isotermas de adsorção realizadas com o corante azul de metileno utilizando o compósito AC₅₀ mostraram que o modelo de Langmuir, foi o mais adequado. Sendo assim sugere-se que há formação de monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes de adsorção.

Os resultados do planejamento fatorial 2³ evidenciaram que a temperatura e as variáveis temperatura e força iônica influenciam no processo de adsorção do corante azul de metileno e dos corantes reativos azul marinho e amarelo ouro. Para

o corante azul de metileno também foi verificado que há interação entre as três variáveis, quando utiliza-se o compósito AV₅₀. Através destes estudos verificou-se que as variáveis não podem ser estudadas separadamente, além de reduzir o número de experimentos realizados.

Os resultados encontrados podem ser vantajosos para aplicação dos compósitos em nível industrial como descolorante de águas residuais, pois foi verificado que os compósitos possuem maior regularidade na adsorção dos corantes estudados quando comparado aos resultados obtidos para os precursores. Os compósitos apresentaram bons resultados em termos de capacidade de adsorção independente do corante utilizado, ou seja, tanto para corante catiônico quanto para aniônico.

7 REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 25 nov 2013.
2. ALBUQUERQUE, S.A. Cartilha ecológica: educação ambiental. Curitiba: Educarte, 2001.
3. MOURA, A.C.; ASSUMPÇÃO, R.A.B.; BISCHOFF, J. Monitoramento físico-químico e microbiológico da água do rio Cascavel durante o período de 2003 a 2006. Arq Inst Biol, São Paulo, v.76, n.1, p.17-22, jan./mar., 2009.
4. KUNZ, A; ZAMORA-PERALTA P.; GOMES, S.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Quim Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p.78-82, Jan/Fev. 2002.
5. BANGASH, F. K.; ALAM, S. Adsorption of acid blue 1 on activated carbon produced from the wood of *Ailanthus Altissima*. Braz J Chem Eng, v. 26, n. 02, p. 275 - 285, Apr.– June, 2009.
6. DENG, H.; YANG, L.; DAI, J.; Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. J Hazard Mater, p.1514-1521, 2009.
7. SOARES, J.L. Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. p.1-84. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

8. ROSSETO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, G.F.; PERGHE, S.B.C.; Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Quím Nova*, v.32,n.8, p.2064-2067, 2009.

9. QADA, E.N.E.; ALLEN, J.S.; WALKER, G.M.; Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal : A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chem Eng J*, p.103-110. 2006.

10. NETO, E. T.; NETO, A.A.N.; Modificação química de argilas : desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim Nova*, v.32, n.3, p. 809-817, 2009.

11. DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. de.; Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím Nova*. v.28. n.3, p.433-437, 2005.

12. RODRIGUES, M. G.; SILVA, M.L.P.; SILVA, M.G.C. da.; Characterization of smectite clays for application in the removal of lead from synthetic effluent. *Cerâmica*, v.50. p. 190-196. 2004.

13. ABRAHANT, E. N.; *Dyes and Their Intermediates*; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.

14. VENKATARAMAN, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes*; Academic Press; New York, vol.III (1970), v.VII (1974).

15. GUARATINI, C.C.I; ZANONI, M.V.B. *Corantes Texteis – Revisão*. *Quim Nova*. v.23, n. 1, p.71-78, 2000.

16. ALCÂNTARA, M.R.; DALTIM, D.; *a Química do Processamento Textil*. *Quim Nova*,v.19, n.3,p.320-330, 1996.

17. LEAL, P.V.B., ANJOS, J.P. dos; MAGRIOTIS, Z.M.; Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. *J Biotec Biodivers*, v.2, n.3, p.38-42, Aug. 2011.
18. CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J. C.; Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quim Nova*, v.33, n.2, p.358-363, 2010.
19. ERDEN,E.; UCAR, M.C.; GEZER, T.; PAZARLIOGLU, N.K.; Screening for ligninolytic enzymes from autochthonous fungi and applications for decolorization of remazole marine blue. *Braz J Microbiol*,v.40, n.2, p.346-353. Apr./June, 2009.
20. LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.DE;. Adsorção de Azul de Metileno em crocanato amarelo pelo biopolímero quitina. *Quim Nova*, v.19, n.3, p.221-224. 1996.
21. BARBOSA, E. M. C. Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal. Guarapuava, 2009. 56p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada)-Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2009.
22. AHMAD, A.L.; LOH, M.M., AZIZ, J.A.; Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes Pigm.* v.75, p.263-272, 2007.
23. SARTORI, R.A.; MORAIS, L.C.; CONSOLIN, N.F.; MARQUES, D.D.; GESSNER, F.; Adsorção de corante azul de metileno em partículas de argilominerais : análise dos tamanhos das partículas. *Quim Nova*, v.XY, n.00_,p.1-5, 200_.
24. IQBAL, M. J.; ASHIQ, N.; Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *J Hazard Mater*, v.139, p.57-66, 2007.

25. RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A.; Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents : A review. *J Hazard Mater*, v.177, p.70-80, 2010.
26. SOHRABI, M.R.; GHAVAMI, M.; Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters. *J Hazard Mater*, v.153, p.1235–1239, 2008.
27. SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.M.; Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl Catal*, v.77, p.1–11, 2007.
28. ABBASI, M.; ASL, N.R.; Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *J Hazard Mater*, v.153, p.942–947, 2008.
29. ZAGHBANI, N; HAFIANE, A., DHAHBI, M.; Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. *Desalination*, v.222, p.348-356, 2008.
30. WU, J.S.; LIU, C.H.; CHU, K.H.; SUEN, S.Y.; Removal of cationic dye methyl Violet 2B from water by cation exchange membranes. *J Membr Sci*, v.309, p.239-245, 2008.
31. FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F.; Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes Pigm.*, v.76, p.440-446, 2008.
32. ZHU, M.X.; LEE, L.; WANG, H.H.; WANG, Z.; Removal of an anionic dye by adsorption/ precipitation processes using alkaline white mud. *J Hazard Mater*, v.149, p.735–741, 2007.

33. SUDARJANTO, G.; KELLER-LEHMANN, B.; KELLER, J.; Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *J Hazard Mater*, v.138, p.160–168, 2006.
34. MONTANO, J.G.; ESTRADA, P.L.; OLLER, I.; MALDONADO, M.I.; TORRADES, F.; PERAL, J.; Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *J Photochem Photobiol A*, v.195, p.205–214,2008.
35. LODHA, B.; CHAUDHARI, S.; Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *J Hazard Mater*, v.148, p.459–466, 2008.
36. HAMEED, B.H.; DAUD, F.B.M.; Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat. *Chem Eng J*. v.139, p.48-55, 2008.
37. WU, F.C.; TSENG, R.L.; High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *J Hazard Mater*, v. 152, p.1256–1267, 2008.
38. FILIPKOWSKA, U.; KLIMIUK, E.; GRABOWSKI, S.; SIEDLECKA, E.; Adsorption of reactive dyes by modified chitin from aqueous solutions. *Pol J Environ Stud*, v. 11, n. 4, p. 315-323, 2002.
39. JAIN, A.K.; GUPTA, V.K.; BHATNAGAR, A.; Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J Hazard Mater*, p.31-42, 2003.
40. POOTS, V.J.P.; MCKAY, G.; HEALY, J.J.; The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat. *Water Res*, v.10, n12, p.10-12,1976.
41. LIU, Z.; ZHANG, F.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, v.89,n.2,p. 510-514,2010.

42. AL-DEGS, Y.S.; KHRAISHEH, M.AM.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res*, v.34, n. 15, p.927-935,2000;
43. KIMURA, I.Y.; GONÇALVES, A.C. Jr.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. DE; . Efeito do pH e o tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros*, p.51-57, 1999.
44. RODRIGUES, A.W.; BRASILEIRO, M.I.; ARAUJO, W.D.; ARAUJO, E.M.; NEVES, G.A.; MELO, T.J.A. DE. Desenvolvimento de Nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento de argila e influência compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros*, v.17, n.3, p.219-227. 2007.
45. CHARPENTIERA, D.; DEVINEAU, K.; MOSSER-RUCJ, R.; CATHELINEAU, M.; VILLIÉRAS, F.; Bentonite–iron interactions under alkaline condition: An experimental approach. *Appl Clay Sci*, v.32, p.1–13, 2006.
46. NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F.; The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Appl Clay Sci*. Volume 22. 153-168. 2003.
47. SOUSA, F.W.; MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A.G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F.; ROSA, M.F.; Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Quim Nova*, v.30, n.5, p.1153-1157, 2007.
48. RAJESHWARI, S.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K.; Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions . *Waste Manage* , v.21, n.1, p.105-110, 2001.

49. COSTA, E.P.; SANTANA, S.A.A.; SILVA, H.A.S.; BEZERRA, C.W.B.; SCHULTZ, M.S.; The application of rice husk as adsorbent in removing the textile dye red remazol 5R. *Cad. Pesq.*, São Luís, v. 16, n. 2, abr./jul. 2009.
50. VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.S.; Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution. *Ind Eng Chem Res*, v.46, n.2, p.608-617, 2007.
51. SOUZA, S.M.U.; FORGIARINI, E.; SOUZA, U.S. Toxicity and degradation of textile dyes by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). *J Hazard Mater*, v.147, n.3, p.1073–1078, 2007.
52. BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater*, v.97, p. 219-243,2003.
53. TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES,A.S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, v.24, n.6, p.808-818,2001.
54. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*, v.60, p.309-319,1938.
55. ALVES, C.C.O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorbente preparados de resíduo agrícola. Belo Horizonte, 2012. 209p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais).
56. PEREIRA, E; OLIVEIRA, L.C.A., VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M.; Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente oxidante. *Quim Nova*, v.31.n.6, p.1296-1300, 2008.

57. KOROISHI, E.T.; BONAN, A.A.; ANDRADE, C.B. DE; SILVA, A.F. DA; SANTOS, W.L.F. DOS; SILVA, C.F.DA;. Determinação de isothermas de adsorção de corante textil em carvão ativado, serragem e algas marinhas arribadas. *Acta Scientiarum*, v.22, n.5, p.1185-1188, 2000.
58. DONNAPERNA, L.; DUCLAUX, L.; GADIOU, R.; , D.; *et al.* Adsorption of Remazol Black B dye on Activated Carbon Felt. *Carbon–Sci Tech*, p.66-71, 2008.
59. REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; LEHOCINE, MB.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L.; Carbons prepared from coffe grounds by H₃PO₄ activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J Hazard Mater*, v.15; p.779-788, 2009.
60. SOUZA, R. S.; CARVALHO, S.M.L.; GARCIA, R.L.JR.; SENA, R.S.F.; Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amaz*, v.39, n.3, p.661-668, 2009.
61. ANAISSI, F.J.; VILLALBA, J.C.; FUJIWARA, S.T.; CÓTICA, L.F.; SOUZA, C.R.L.DE; ZAMORA-PERALTA, P.; Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado. *Quim Nova*, v.32, n.8, p.2006-2010, 2009
62. Disponível em :<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumentos/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf>. Acesso em Nov. 2013.
63. ROSS, C.S., SHANNON, E.V., *Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties*. *J American Ceramic Society*, v.9, n.2, p.77-96, 1926.
64. DARLEY, H.C.H. & GRAY, G.R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
65. COELHO, A.C.V.S.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H.S.S. Argilas especiais : o que são, caracterização e propriedades *Quim Nova*, v. 30, n.1, p.146-152, 2007.

66. PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V.; An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. *Appl Clay Sci*, v.42,p..8-24, 2007
67. SILVA, A.; FERREIRA, H. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *REMAP*, v.3.2, p.26-35, 2008.
68. BRINDLEY, G.W., *Structural Mineralogy of Clays, Clays and Clays Technology Bulletin*, v.53, p.169,1955.
69. LUMMUS, J.L., AZAR, J.J., *Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach*, Penn- Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma. 1986.
70. SANTOS, C.P.F.; MELO, D.M.A., MELO, M.A.F.; SOBRINHO, E.V.; Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para a adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, v.48,n.308, 2002.
71. CABRAL, S.B.; RODRIGUES, S.C.G.; PEREIRA, K.R.O.; DÍAZ-VALENZUELA, F.R.; RODRIGUES, M.G.F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. *REMAP*, v. 4.3, p. 21-28, 2009.
72. FUNGARO, D.A.; BRUNO, M.; Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. *Orbital*, p.49-63. 2009.
73. FUNGARO, D.A.; BRUNO, M.; Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Quim Nova*, v.32, n.4,p. 955-959, 2009.
74. LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L.; Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita. *Matéria*, v.11, n. 3, p. 260-266, 2006.

75. COLLET, L. 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. Guarapuava, 2009. 72p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada)- Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapauva, 2009.
76. ALBANEZ, N. E. F. K. Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argila esmectita (bentonita) amido e sacarose. São Paulo, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), São Paulo, 2008
77. ATKINS, P.W; JONES, L. L. Físico-química. Ponto Alegre. Editora Bookman. Volume 3. p.1-159. 1999.
78. CHIARELLO, L.M.; BARCELLOS, I.O.; SPENGLER, G.; ROZA, D.E.; Treatment of acidic dyes solutions by adsorption in doybean meal. *Acta Sci*, p 97-103. 2012.
79. PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café : utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Quim. Nova*. v.31,n.6, p.1296-1300, 2008.
80. SANTOS, H.S.; KIYOHARA, P.; COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; Electron microscopy study of the transformations during of Brazilian high-alumina clays. *Cerâmica*, v.52, n.322, p.125-137, 2006.
81. VARGAS, A.M.M.; CAZETTA, A.L.; KUNITA, M.H.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C.; Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem Eng J*, v. 168, p.722–730, 2011.
82. RIBEIRO, B.T.; LIMA, J.M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G.C.; LIMA, P.L.T.; *et. al.* Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinha e fósforo. *Quim Nova*, v.34, n.1, p.5-10, 2011.

83. SING, K.S.W.; Reporting physisorption data for gás/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* v.57, n.4, p.603-619, 1985.
84. ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v.48. p.34-37, 2002.
85. FELSNER, M.L.; BRUNS, R.E.; MATOS, J. DO R.; CANO, C.B.; ALMEIDA-MURANDIAN, L.B.; Influência do material e volume do porta-amostra na determinação termogravimétrica do teor de cinzas em mel. *Quim Nova*, v.28, n.4. p.713-715, 2005.
86. RUTZ, E.G.; CARVALHO, C.F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G.L.; Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. *Rev. Esc. Minas*, v.61, n.4, 2008.
87. TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, P.H.F.; RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.L.C.P.DA.; Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Quim Nova*, v. 34. n.1, p.101-105, 2011.
88. LYRA, W.S.; SILVA, E.C.DA; ARAUJO, M.C.U.DE; FRAGOSO, W.D.; VERAS, G.; Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. *Quim Nova*, v.33,n.7, p.1594-1597, 2010.
- 89.WEBER, W.J.; MORRIS, J.C.; Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng*, v.89, p.53–61, 1963.

90. ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COLLET, L.; MELLO, C.A.D.; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite Clay. *J Colloid Interface Sci*; v.332, p. 46-53, 2009.
91. ALMEIDA, C.A.P.; SANTOS, A. DOS; JAERGER, S.; DEBACHER, N.A.; HANKINS, N.P.; Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions. *Desalination*, v. 264, p.181-187, 2010.
92. PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, R.O.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.36, n.8, p. 1077-1084, 2001.
93. BARROS, B.DE; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.; *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Ed. da Unicamp: Campinas, 2003.
94. BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; ROYER, B.; SANTOS, A.A.DOS; SIMON, N.M.; PAVAN, F.A.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C.; Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. *Quim Nova*, v.30, n.3, p.548-553, 2007.
95. COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J. C.; MAY, G. M.; O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. *Quim Nova*, v.28, n.6, p.1116-1122, 2005.
96. ALAM, Z.; AMEEM, E.S.; MUYIBI, S. A.; KABBASHI, N.A.; The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chem Eng J*, v.155, p.191–198, 2009.

97. GOTTIPATI, R.; MISHRA, S.; Process of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. *Chem Eng J*, v.160, p.99–107, 2010.
98. LIMA, L.S.DE; ARAUJO, M.D.M.; QUINAIA, S.P.; MIGLIORINE, D.W.; GARCIA, JR.; Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. *Chem Eng J*, v.166, p.881-889, 2011
99. ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente. Dissertação de Mestrado do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRS, 2008.
100. LEITE, I.F.; RAPOSO, M. O.; SILVA, S.M.L.; Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada : antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Ceramica*, v.54,p.303-308, 2008.
101. THOMAS, F.; MICHOT, L.J.; VANTELON, D.; MONTARGES, E.; PRÉLOT, B.; CRUCHAUDET, M.; DELON, J.F.; Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloid Surface Physicochem Eng Aspect*, v.152, n.2-3, p.351-352,1999.
102. VASQUES, A.R.; Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando iodo residual da indústria têxtil. *Eng Sanit Ambient*, v.16, n.3, p.245-252, 2011.
103. NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; CAVALHEIRO, C.C.S.; Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Quim Nova*, v.23, n.6, p.818-824, 2000.
104. NEUMANN, R.; *et al.* Caracterização Mineralógicas das Bentonitas Brasileiras. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2002.
105. ARAFAT, H.A.; FRANZ, M.; PINTO, N.G.; Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, v.15, p.5997-6003, 2000.

106. HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater*, v.136, p.681–689, 2006.
107. ÖZACAR, M.; SENGIL, I.A.; Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, p.211-224, 2003.
108. MORELLI, F.C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica. *Polímeros*, v.20, n.2, p.121-125, 2010.
109. BÄR, M. Estudo da fotooxidação de nanocompósitos PP/Bentonita. Ponta Grossa, 2008. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais)-Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
110. PERGER, S.B.; CORMA, A.; FORNÉS, V.; Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio. *Quim Nova*. v.22, n.5, 1999.
111. SILVA, A.A.; *et.al.*; Caracterização de duas argilas esmectitas do município de Boa Vista-PB/Sítio Juá. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006.
112. RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M.C.; RESENDE, E.D.DE; GONÇALVES, M.; Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde ardido (PVA) do café. *Quim Nova*, v.32, n.5, p.1139-1143, 2009.
113. MONTANHER, S. F. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. Maringá, 2009.135p. Tese (Doutorado).
114. SILVA, F.; *et al.* Adsorption of textile dye blue remazol R by banana (musa SP) pseudostem. *Cad. Pesq.*, São Luís, v. 17, n. 3, set/dez. 2010.

115. PINTO, A.C.; OLIVEIRA, C.H.; RIBEIRO, N.M.; Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. *Quim Nova*, v.31, n.3, p. 562-568, 2008.
116. GARCIA, I.T.S.; NUNES, M.R.; CARREÑO, N.L.V.; WALLAW, W.M.; FAJARDO, H.V.; PROBST, L.F.D.; Obtenção e Caracterização de Carbono Ativado a partir de resíduos provenientes de bandas de rodagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.17, n.4, p.329-333, 2007.
117. ARAUJO, S. S., *et.al.*; Influência da purificação e organofilização da argila nas propriedades de nanocompósitos PP/Bentonita. In *Proceedings of the 17th Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, November 15–19, 2006 (pp. 8713). Foz do Iguaçu – PR, Brasil: CBECIMAT.2006.
118. VILAR, W.C.T.; BRITO, A.L.F.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, G.G.F.; FERREIRA, H.S.; Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4, p.39-47, 2009.
119. ROCHA, O.R.S.; NASCIMENTO, G.E.DO.; CAMPOS, N.F.; SILVA, V.L.DA.; DUARTE, M.M.M.B.; Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Quim. Nova*, v.35, n.7, 2012.
120. AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTHI, M.I.; EL-SHEIKH, A.H.; WALKER, G. M.; , Y. S.; *et.al.* Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pigm*, v.77, n.1; p.16–23, 2008.
121. MALL. I. D., SRIVASTAVA, V.C., AGARWAL, N. K.; Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigm*, v.69, 2006.

122. AKAR, S. T.; AKAR, T.; ÇABUK, A.; Decolorization of a textile dye, reactive Red 198 (RR 198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. *Braz J Chem Eng* v.26, n. 02, 2009.
123. CERVELIN, P. C.; Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia* sp. Toledo. 106p. 2010. Tese (Doutorado).
124. JAIKUMAR, V.; RAMAMURTHI, V.; Effect of biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid Green dye biosorption from aqueous solution by brewery waste. *Int J Biol*, v.1, 2009.
125. AHMEDNA, M.; *et.al.* Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology*, v.71, p. 113-123, 2000.
126. ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P.A.C.; Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (Araraquara). *Ciência Hoje*, v.29, n.174.

TRABALHOS FUTUROS

- Estudo cinético dos compósitos AC₅₀ com corantes reativos;
- Aplicação do compósito AC₅₀ em amostras reais de efluentes obtidos de indústrias têxteis;
- Aplicação do compósito AC₅₀ na remoção de íons metálicos de efluentes;
- Estudar a aplicação do compósito AC₅₀ na remoção de odor de águas de lagoas de tratamento de efluentes industriais;

APÊNDICE 1

Artigo publicado em revista científica



Chemical Papers
DOI: 10.2478/s11696-013-0472-z

ORIGINAL PAPER

**Clay and charcoal composites: characterisation and application
of factorial design analysis for dye adsorption**

Neucineia Vieira Chagas*, Sueli Pércio Quinaia, Fauze Jacó Anaissi,
Jeferson Meira Santos, Maria Lurdes Felsner, Karin Cristiane Justi

Department of Chemistry, Campus Cedeteg, Universidade Estadual do Centro-Oeste, 85040-080 Guarapuava, Brazil

Received 26 February 2013; Revised 2 June 2013; Accepted 24 June 2013