



FERNANDA CRISTINA ALVES

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO
UTILIZANDO ARGILAS COMO
ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO
CORANTE VERDE MALAQUITA**

LAVRAS - MG

2013

FERNANDA CRISTINA ALVES

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS
COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERDE
MALAQUITA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Alves, Fernanda Cristina.

Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como
adsorventes para remoção do corante verde malaquita / Fernanda
Cristina Alves. – Lavras: UFLA, 2013.

102 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Argilominerais. 2. Cinética. 3. Isotermas. 4. Tratamento de
efluentes. 5. Adsorventes. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD – 547.860453

FERNANDA CRISTINA ALVES

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS
COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERDE
MALAQUITA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de fevereiro de 2013.

Dra. Fabiane de Oliveira Cantão Fonseca UFLA

Dr. Walclée de Carvalho Melo UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientador

LAVRAS - MG

2013

*Aas meus pais, Raymundo e Maria, e ao
meu marido, Júlio César, por todo
amor e incentivo.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao Júlio, que sempre acreditou em mim, pelo incentivo e carinho nos momentos mais difíceis e por todo seu amor e dedicação.

Aos meus pais, pelo amor e incentivo, durante todos os momentos da minha vida.

Ao meu irmão, Fernando e à Ana, pelo carinho, apoio e compreensão.

À professora Zuy, por todos os ensinamentos, amizade e incentivo, durante esses dois anos.

À professora Adelir, por acreditar em mim, pela amizade e oportunidade dada quando mais precisei.

A Priscila, pela amizade e pelo esforço e dedicação a este trabalho.

A Mohana, pela companhia, amizade, ajuda e pelos momentos de descontração.

Aos amigos de laboratório: Sara, Sabrina, Nadiene, Bianca, Hugo, Marco, Ricardo, Guilherme, Elaísa, Stéfani e Tiago, pela agradável convivência e troca de experiências.

Aos professores com quem convivi durante o mestrado, pela contribuição para a minha formação e por serem exemplos de profissionais competentes.

A Sara, pelas análises de infravermelho.

À InterCement, pela realização das análises de fluorescência.

A Eloísa, Marcos e Olívia, pelo auxílio nas análises de MEV.

Ao professor João José, pelas análises de difração de raios X.

Aos professores Rísia Magriotis Papini e Paulo Roberto de Magalhães Viana, pelas análises de potencial zeta.

À Bentonisa - Bentonita do Nordeste S.A, pelas amostras de bentonitas.

À mineradora Química e Minério de Ijaci, MG, pelas amostras de caulinita.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade.

À FAPEMIG, pelo financiamento do projeto e a concessão da bolsa de pesquisa.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os argilominerais caulinita e bentonitas N₃ e N₆ foram avaliados como adsorventes para a remoção do corante verde malaquita em soluções aquosas. Os adsorventes foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e potencial zeta. Os efeitos da concentração inicial de corante, relação massa de adsorvente por volume de adsorvato, pH e tempo de contato foram avaliados. O equilíbrio de adsorção foi atingido em um tempo relativamente curto, sendo inferior a 2 horas. Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Sips, tendo os modelos de Sips e Langmuir sido os que melhor representaram os dados experimentais dos três adsorventes estudados. Os dados cinéticos otimizados para cada modelo de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo de pseudossegunda ordem apresentou melhor descrição da adsorção do corante pelos argilominerais. O processo foi avaliado como endotérmico e espontâneo, nas temperaturas estudadas. De modo geral, os argilominerais se mostraram adsorventes adequados para a remoção do corante têxtil verde malaquita, pois apresentam alta eficiência, como avaliado neste estudo, além das vantagens associadas ao baixo custo e à abundância.

Palavras-chave: Argilominerais. Verde malaquita. Adsorção.

ABSTRACT

The clay minerals kaolinite, bentonite N₃ and N₆ has been evaluated as adsorbents for removal of malachite green dye in aqueous solutions. The adsorbents were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, absorption spectroscopy using Fourier Transform Infrared spectra (FTIR), scanning electron microscopy (SEM/ EDS) and zeta potential. The effects of the initial concentration of the dye, relative mass of the adsorbent per adsorbate volume, pH and contact time were evaluated. The adsorption equilibrium was reached in a relatively short time, less than 2 hours. Experimental data for the adsorption equilibrium were fitted by Langmuir, Freundlich, Sips and Dubinin-Radushkevich isotherms, and the Langmuir and Sips models were those that best represented the experimental data of the three adsorbents studied. The kinetic optimized data for each adsorption model were fitted to the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models. The pseudo-second order model bet of adsorption of the dye by clay minerals. The process was found to be endothermic and spontaneous. The clay minerals is adequate for the removal of waste dye in textile effluents by virtue of its efficiency, as shown in this study, and by its low cost and abundance.

Keywords: Clay minerals. Malachite green. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fórmula estrutural do corante verde malaquita.....	22
Figura 2	Esquema representativo da adsorção (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006).....	25
Figura 3	Tipos de isotermas de adsorção (SCHMAL, 2010).....	32
Figura 4	Estrutura esquemática de uma folha tetraédrica (a) e uma octaédrica (b) (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009)	37
Figura 5	Estrutura química típica da argila esmectítica (COSTA FILHO; GOMES; LUCAS, 2005).....	39
Figura 6	Estrutura da camada 1:1 de caulinita. Folha octaédrica de alumina (a), folha tetraédrica de sílica (b), processo de montagem da estrutura da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d) (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).....	42
Figura 7	Fórmula estrutural do corante têxtil verde malaquita	47
Figura 8	Espectro de absorção na região do infravermelho dos argilominerais de caulinita, bentonita N ₃ e N ₆	58
Figura 9	Micrografia com magnitude de 300X da região analisada para a caulinita.....	60
Figura 10	Micrografia com magnitude de 300X da região analisada para a bentonita N ₃	61
Figura 11	Micrografia com magnitude de 300X da região analisada para a bentonita N ₆	61
Figura 12	Isoterma de adsorção do corante verde malaquita em caulinita nas temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C e (d) 55 °C. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados conforme a legenda.....	77
Figura 13	Isoterma de adsorção do corante verde malaquita em bentonita N ₃ nas temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C e (d) 55 °C. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados conforme a legenda.....	78
Figura 14	Isoterma de adsorção do corante verde malaquita em bentonita N ₆ nas temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45°C e (d) 55 °C. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados conforme a legenda.....	79

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Destino das exportações brasileiras de produtos manufaturados à base de caulim, em 2010	40
Gráfico 2	Difratograma de raios X da caulinita	56
Gráfico 3	Difratograma de raios X da bentonita N ₃	57
Gráfico 4	Difratograma de raios X da bentonita N ₆	57
Gráfico 5	Influência do pH no potencial zeta da caulinita.....	63
Gráfico 6	Influência do pH no potencial zeta da bentonita N ₃	63
Gráfico 7	Influência do pH no potencial zeta da bentonita N ₆	64
Gráfico 8	Cinética de adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonita N ₃ e N ₆ , até 24 horas	66
Gráfico 9	Cinética de adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonitas N ₃ e N ₆ , até 30 minutos	67
Gráfico 10	Influência da concentração inicial na remoção do corante verde malaquita pelos argilominerais caulinita, bentonita N ₃ e N ₆	68
Gráfico 11	Influência da quantidade de massa de adsorvente na remoção do corante verde malaquita pela caulinita, na concentração 25 mg L ⁻¹ e bentonita N ₃ e N ₆ , na concentração 400 mg L ⁻¹	70
Gráfico 12	Influência do pH na adsorção de verde malaquita em caulinita ...	73
Gráfico 13	Influência do pH na adsorção de verde malaquita em bentonita N ₃	74
Gráfico 14	Influência do pH na adsorção de verde malaquita em bentonita N ₆	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Consumo de água por setor de atividade.....	16
Tabela 2	Produtos químicos auxiliares utilizados no processo têxtil.....	18
Tabela 3	Principais grupos de corantes das indústrias têxteis	20
Tabela 4	Comparação de características entre fisissorção e quimissorção (SCHMAL, 2010)	27
Tabela 5	Composição química em base seca dos argilominerais	54
Tabela 6	Valores dos espaçamentos basais dos argilominerais	56
Tabela 7	Resultado quantitativo do EDS para os argilominerais caulinita, bentonita N3 e N6.....	62
Tabela 8	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente nos testes de adsorção avaliando a influência da massa do adsorvente.....	71
Tabela 9	Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isothermas testados para caulinita	80
Tabela 10	Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isothermas testados para bentonita N3	80
Tabela 11	Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isothermas testados para bentonita N6	81
Tabela 12	Valores de capacidade máxima (Qm) reportados na literatura para a adsorção do corante verde malaquita.....	83
Tabela 13	Valores dos parâmetros termodinâmicos para os argilominerais estudados.....	84
Tabela 14	Resultados de parâmetros cinéticos e ajuste aos modelos estudados na adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonita N3 e N6, a 25 °C.....	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	As indústrias têxteis	15
2.2	O meio ambiente e as indústrias têxteis	16
2.3	Corantes	18
2.3.1	Verde malaquita	22
2.4	Tratamento de efluentes têxteis	23
2.5	Adsorção	24
2.6	Cinética de adsorção	27
2.6.1	Pseudoprimeira ordem	27
2.6.2	Pseudosegunda ordem	28
2.6.3	Difusão intrapartícula	28
2.7	Termodinâmica do processo de adsorção	29
2.8	Isotermas de adsorção	30
2.8.1	Modelos de adsorção	32
2.8.1.1	Isoterma de Langmuir	32
2.8.1.2	Isoterma de Freundlich	33
2.8.1.3	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	34
2.8.1.4	Isoterma de Sips	35
2.9	Adsorventes	35
2.9.1	Argilominerais	36
2.9.1.1	Bentonita	38
2.9.1.2	Caulinita	39
2.9.2	Uso de argilominerais como adsorventes alternativos	42
3	METODOLOGIA	47
3.1	Adsorvato	47
3.2	Adsorventes	47
3.3	Caracterização dos adsorventes	48
3.3.1	Composição química	48
3.3.2	Difração de raios X	48
3.3.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	49
3.3.5	Potencial Zeta	50
3.4	Experimentos de adsorção	50
3.4.1	Cinética de adsorção	50
3.4.1.1	Tempo de equilíbrio	52

3.4.1.2	Efeito da concentração inicial da solução do adsorvato	52
3.4.1.3	Influência da quantidade de adsorvente	52
3.4.1.4	Influência do pH inicial da solução	52
3.4.2	Isotermas de adsorção	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Caracterização dos adsorventes	54
4.1.1	Análise da composição química	54
4.1.2	Difração de raios X (DRX)	55
4.1.3	Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	58
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.1.5	Potencial zeta	62
4.2	Ensaio de adsorção	65
4.2.1	Tempo de equilíbrio	65
4.2.2	Influência da concentração inicial	67
4.2.3	Influência da quantidade de massa de adsorvente	69
4.2.4	Influência do pH inicial da solução de corante	72
4.2.5	Isotermas de adsorção	75
4.2.6	Estudos termodinâmicos	83
4.2.7	Cinética de adsorção do corante verde malaquita nas condições otimizadas	84
5	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais, nos últimos anos, têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, e um dos principais fatores é o aumento da atividade industrial (KUNZ et al., 2002).

Apesar de o desenvolvimento industrial trazer benefícios à sociedade, verifica-se que o mesmo tem causado problemas, provenientes da poluição e da grande quantidade de efluentes tóxicos gerados, fazendo com que, especialmente as indústrias têxteis, se responsabilizem pelo tratamento de seus efluentes.

Os efluentes provindos dessas indústrias são difíceis de serem tratados, já que possuem uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, com baixo potencial de biodegradabilidade e forte coloração (COMMAROTA; COELHO, 2001; KOYUNCU, 2002; NIETO, 2000). Assim, esses tipos de efluentes têm sido alvo de muitos estudos, nos quais a adsorção desponta como um dos processos mais eficientes de tratamento. A adsorção tem características vantajosas em relação a outros métodos, dentre elas, o baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade, facilidade de execução e insensibilidade às substâncias tóxicas (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

Na busca de um processo de adsorção economicamente viável e eficiente no tratamento de efluentes, várias pesquisas industriais e institucionais têm avaliado diferentes materiais que possam ser utilizados como adsorventes. Dentre esses, os argilominerais apresentam-se como bastante promissores, uma vez que possuem alta disponibilidade, custo significativamente baixo, propriedades de adsorção elevada, não toxicidade e grande potencial de troca iônica (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a eficiência de adsorção do corante têxtil verde malaquita, utilizando duas classes diferentes de argilominerais: a caulinita e a bentonita.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 As indústrias têxteis

O setor têxtil tem importante papel no cenário mundial. No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) representa 30 mil empresas instaladas por todo o território nacional. Esse setor tem se destacado, no país, como um dos primeiros em geração de empregos e faturamento. As indústrias empregam mais de 1,7 milhão de trabalhadores e, juntas, têm um faturamento anual de US\$ 47 bilhões (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL - ABIT, 2011).

As indústrias têxteis brasileiras são, em sua maioria, de pequeno e médio porte e grande parcela delas está localizada na região sudeste do país (LEÃO et al., 2002). O setor têxtil brasileiro já está entre os seis maiores produtores do mundo, sendo o segundo maior produtor de jeans e o terceiro na produção de malhas, além de já ser autossuficiente na produção de algodão (ABIT, 2011).

Os resultados promissores e a importância do setor têxtil no país fazem com que o mesmo invista cada vez mais para atingir um desenvolvimento e um faturamento adequados para competir no mercado externo.

Esse crescente desenvolvimento das indústrias têxteis resulta na geração de grandes quantidades de poluentes tóxicos e persistentes nos cursos de água, os quais causam problemas ecológicos e podem representar ameaça grave ao meio ambiente e, principalmente, ao homem (SHANNON et al., 2008).

2.2 O meio ambiente e as indústrias têxteis

Pode-se dizer que as principais questões ambientais associadas com a manufatura têxtil são o uso e o tratamento da água e a disposição dos efluentes (ROBINSON et al., 2001; YUSUFF; SONIBARE, 2004).

Na Tabela 1 apresentam-se alguns dos materiais têxteis com o seu valor de consumo de água para cada quilograma de tecido produzido (em média). A água utilizada nas etapas têxteis enquadra-se como um importante veículo de transporte para os reagentes químicos que participam do processo de tingimento, gerando, inevitavelmente, efluentes líquidos (AMORIM, 2007).

Tabela 1 Consumo de água por setor de atividade

Tingimento de	Consumo de água L kg⁻¹ produzido
Fios acrílicos e náilon	130
Fios acrílicos, náilon e algodão	180
Malha de algodão	120
Malha de algodão e poliéster	110
Tecido plano de algodão	110
Tecido plano de seda e viscose	100

Fonte: Hart (1994)

As indústrias têxteis são conhecidas como uma das principais fontes poluidoras da água, pois seus efluentes são um dos principais contaminantes em águas residuais (ROBINSON et al., 2001). Por esta razão, este setor está entre aqueles que contribuem para a busca de um tratamento eficiente para seus efluentes e procuram fazer com que haja uma redução da quantidade de água utilizada no processamento têxtil.

Os efluentes têxteis têm baixa biodegradabilidade e isto se deve ao fato de haver grandes quantidades de corantes, surfactantes e aditivos que, geralmente, são compostos orgânicos de estruturas complexas (LEÃO et al., 2002).

Verifica-se que, uma vez lançados nos cursos d'água, os efluentes têxteis podem interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico, além de trazerem consequências maléficas à saúde, uma vez que algumas substâncias presentes têm caráter carcinogênico e mutagênico (GRIEP, 2007). Devido a isso, vários tratamentos de efluentes economicamente viáveis e eficientes têm sido estudados.

O processamento têxtil é composto de várias etapas, até a obtenção dos produtos finais, ou seja, há uma transformação, desde o tecido cru até seu acabamento (BROADBENT, 2001; LEÃO et al., 2002).

O tingimento é a etapa que confere cor aos tecidos e nela é utilizada uma enorme variedade de compostos corantes e produtos químicos auxiliares. Outra etapa muito importante é a de acabamento, na qual são realizadas as lavagens dos tecidos, em que também são adicionados à água vários produtos químicos auxiliares (na Tabela 2 estão relacionados alguns desses produtos). Pode-se dizer que é nessas etapas que se obtém a maior quantidade dos efluentes líquidos da indústria têxtil (BROADBENT, 2001; LEÃO et al., 2002).

Tabela 2 Produtos químicos auxiliares utilizados no processo têxtil

Tipos	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle do pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle do pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corantes
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de corante
Carregadores ("carriers")	Organoclorados	Aumenta a adsorção

Fonte: Souza e Rosado (2009)

Até concluir cada etapa do processo têxtil e obter o produto final, há a necessidade da utilização de vários produtos químicos e estes, por sua vez, geram uma grande quantidade de efluentes com diferentes substâncias. No final do processo há também uma considerável perda de corantes (cerca de 20% são descartados) e, caso não haja um tratamento adequado para esses efluentes, os riscos de contaminação podem surgir (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Pode-se dizer que os efluentes têxteis são um dos mais difíceis de tratar, por causa, justamente, da considerável quantidade de sólidos em suspensão que são depositados durante o desenvolvimento das etapas no processamento têxtil e da presença de uma grande quantidade e variedade de corantes, sais aditivos, detergentes e surfactantes (PRIGIONE et al., 2008).

2.3 Corantes

Corantes são substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes, que podem ser naturais, artificiais ou sintéticos e têm a propriedade de alterar a cor

de diversos materiais considerados substratos por adsorção seletiva da luz (ASPLAND, 1980; GUARATINI; ZANONI, 2000).

O início da utilização dos corantes sintéticos se deu por volta de 1856 e, hoje, são muito utilizados nas indústrias em geral. Eles têm estruturas químicas praticamente iguais às dos corantes naturais, mas sua síntese é realizada em laboratório (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002). Hoje em dia, muitos corantes e pigmentos de utilização comerciais são substâncias sintéticas devido às suas vantagens na coloração. Essas vantagens estão relacionadas à resistência à descoloração e à exposição à luz e à água e muitos produtos químicos (PERUZZO, 2003).

Os corantes podem ser encontrados no mercado na forma de pó, pasta ou líquido e têm um amplo grupo de substratos, que podem ser borrachas, cosméticos, domissanitários, papéis, plásticos, couros e têxteis, entre outros.

As indústrias têxteis utilizam corantes em grandes quantidades, pois a etapa de tingimento precisa de uma grande variedade dessas substâncias. Isso acontece devido ao fato de a fixação dos corantes às fibras estar relacionada à natureza do corante e da composição química das fibras. A fixação dos corantes às fibras pode acontecer por diferentes tipos de interações, como ligações de Van der Waals, de hidrogênio, iônicas ou covalentes (AKSU; TEZER, 2005; GUARATINI; ZANONI, 2000; MATYJAS; RYBICKI, 2003).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), existem diferentes tipos de interações entre as moléculas dos corantes e as fibras dos tecidos. Elas são descritas a seguir.

Interações de Van der Waals - se referem a tingimentos baseados na interação que vem da máxima aproximação entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de forma que, por um processo de afinidade, as moléculas do corante ficam “ancoradas” firmemente sobre a fibra, mas não chegam a formar uma ligação propriamente dita. Alguns exemplos são a

tintura da lã e a do poliéster, com corantes que apresentam alta afinidade por celulose.

Interações de hidrogênio - vêm da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Tintura de lã, seda e fibras sintéticas (como acetato de celulose) são exemplos desse tipo de interação.

Interações iônicas - são tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Esse tipo de interação pode ser encontrado na tintura da lã, da seda e da poliamida, por exemplo.

Interações covalentes - vêm da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra (ex: tintura de fibra de algodão).

Os principais grupos de corantes utilizados nas indústrias e seus principais substratos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 Principais grupos de corantes das indústrias têxteis

Corantes	Substratos
Básicos ou catiônicos	Acrílicos, lã, seda e fibras celulósicas
Ácidos ou aniônicos	Seda, náilon, couro, lã
Reativos	Algodão, lã
Diretos ou substantivos	Lã, seda e algodão
Dispersos	Poliéster e náilon
Corantes ao enxofre ou sulfurosos	Algodão

Fonte: Hunger (2003)

Cada grupo de corante tem suas características e aplicações, como descrito a seguir (ABRAHANT, 1977; ALCÂNTARA; DALTIM, 1995; GUARATINI; ZANONI, 2000; HUNGER, 2003).

Básicos - também chamados de corantes catiônicos, são utilizados para colorir papel e fibras acrílicas, entre outros. Neste grupo, as ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. Exemplo: corante verde malaquita.

Ácidos - também conhecidos como corantes aniônicos, são bastante aplicados para diversos substratos na indústria têxtil, tais como náilon, seda, couro e lã. Exemplo: corante ácido violeta.

Reativos - são chamados assim por apresentarem grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com as fibras. São utilizados para substratos, tais como algodão, lã e celulose. Exemplo: corante violeta brilhante.

Diretos - também chamados de corantes substantivos, podem ser aplicados, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras, em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Caracterizam-se por uma menor perda durante aplicação e menor teor no efluente, tingindo diretamente as fibras por meio das interações de Van der Waals. Os corantes diretos são bastante aplicados nos substratos, tais como lã, seda e algodão. Exemplo: corante vermelho do congo.

Dispersos - são também denominados corantes não iônicos, sendo insolúveis em água e aplicados em fibras por meio de suspensão. Esses corantes são muito utilizados em acetato, poliéster e náilon, entre outros, e o tingimento ocorre por dispersões aquosas aplicadas utilizando-se altas temperaturas e pressão. Exemplo: vermelho de lonamina KA.

Sulfurosos - a característica principal desta classe de corante é a presença de enxofre na molécula, sendo bastante utilizado em fibras celulósicas. Esses corantes são, geralmente, insolúveis em água e são aplicados após redução com sulfeto de sódio. Exemplo: BN preto 200%.

Essas categorias de corantes são amplamente utilizadas nas indústrias têxteis, de papel, de borracha, de plástico, de couro e de cosméticos, entre

outras. A água contaminada, mesmo com concentrações baixas de corantes, pode causar problemas significativos, tais como toxicidade, aumento da demanda química de oxigênio da água e redução da penetração da luz, que ocasiona diminuição dos fenômenos fotossintéticos.

Dentre os diversos tipos de corantes utilizados na indústria têxtil, no presente trabalho utilizou-se o corante catiônico verde malaquita para os estudos de adsorção em soluções aquosas.

2.3.1 Verde malaquita

O corante verde malaquita, ou verde básico 4, é um trifenilmetano (DING et al., 2012). Representa a categoria dos corantes básicos, ou seja, catiônico, que tem alta solubilidade em solução aquosa, em que apresenta uma coloração verde azulada. É também solúvel em alcoóis metílicos, etílicos e amílicos (MALIK; RAMTEKE; WATE, 2007; PERUZZO, 2003).

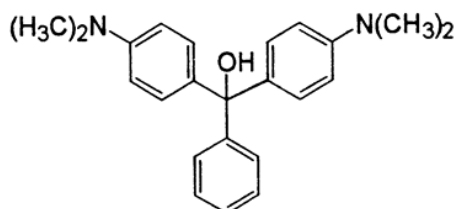


Figura 1 Fórmula estrutural do corante verde malaquita

Sua coloração pode variar, sendo amarelo em pH inferior a 2, verde em pH 2, verde azulado em pH com valor aproximadamente 11,6 e incolor em pH 14 (PERUZZO, 2003).

O corante verde malaquita sintético é bastante utilizado nas indústrias têxteis, no tingimento de tecidos, tais como, seda, lã, couro e algodão. É também

utilizado para tingir papéis e tem aplicação na área veterinária, como fungicida e bactericida para a piscicultura (COSTA, 2009). Possui toxicidade, podendo causar problemas, tais como irritação e tumores gastrintestinais, e irritações na pele e, caso os efluentes contendo alta concentração desta substância não sejam tratados corretamente, eles podem causar danos, afetando os meios aquáticos (CHOWDHURY; SAHA, 2010; COSTA, 2009; KUMAR; SIVANESAN; RAMAMURTHI, 2005).

2.4 Tratamento de efluentes têxteis

As indústrias, cada vez mais, se conscientizam da importância de se obter um tratamento eficaz para seus resíduos gerados, até mesmo porque os consumidores e o mercado internacional estão mais rígidos na busca de produtos que poluam menos o meio ambiente.

A legislação ambiental tem se tornado cada vez mais rigorosa, obrigando o tratamento dos efluentes industriais antes do descarte, para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicada em 2011, que regulamenta o descarte de efluentes nos corpos de água, obriga o tratamento dos poluentes e a automonitoração, e estipula os limites das características do material a ser despejado. Tais limites se referem ao pH, à temperatura, à demanda bioquímica de oxigênio (DBO), à ausência de materiais flutuantes e materiais sedimentáveis, ao regime de lançamento e aos limites de óleos minerais, óleos vegetais e gorduras animais (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011).

Nesse contexto, as indústrias que mais se destacaram no mercado internacional, a partir dos anos 1990, foram aquelas que mais se preocuparam

com o meio ambiente e com os tratamentos dos resíduos gerados (YOUNG; LUSTOSA, 2001).

Existem vários métodos de tratamento de efluentes têxteis, que envolvem processos físico-químicos, químicos e biológicos. Dentre eles, estão processos oxidativos avançados, biodegradação, fitoquímica, degradação química, eletrofloculação, coagulação, osmose reversa, precipitação e adsorção, entre outros. Dentre estes, a adsorção é bastante empregada. As vantagens, em comparação aos outros métodos, incluem baixo custo, devido à simplicidade de operação, as elevadas taxas de remoção e, em alguns casos, a possibilidade de recuperação do adsorvente, por ser um método não destrutivo (ARAMI et al., 2005; MAGDALENA et al., 2008).

A adsorção consiste em um processo no qual uma substância é capaz de adsorver partículas de outra substância, quando em contato com ela após um determinado tempo (ATKINS; PAULA, 2008). Na adsorção utiliza-se, normalmente, como adsorvente, o carvão ativado, devido à sua grande capacidade e eficiência nos tratamentos dos efluentes, porém, seu emprego faz com que o tratamento não seja economicamente viável. A utilização do carvão ativado é onerosa, por causa das perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, devido à sua dificuldade de regeneração (SINGH et al., 2003). Nesse sentido, vários trabalhos têm apresentado materiais alternativos ao carvão ativado no processo de adsorção, na tentativa de tornar este método mais viável e eficaz no tratamento de efluentes.

2.5 Adsorção

O fenômeno da adsorção foi descoberto por volta do século XVIII. As primeiras observações foram feitas por Scheele, em 1773, idealizando experimentos com carvão ativado e argilas, descobrindo que esses materiais

poderiam reter certos gases. Mais tarde, no ano de 1973, Lowitz observou o mesmo fenômeno, realizando experimentos com soluções (MCKAY, 1995; WEBER, 1972). Porém, foi durante a I Guerra Mundial que a adsorção foi bastante utilizada com a fabricação de máscaras que continham carvão ativado, as quais eram usadas para a proteção do trato respiratório humano contra gases tóxicos (ZUIM, 2010).

Atualmente, a adsorção é bastante utilizada devido às suas vantagens e por se tratar de um processo bastante simples e eficiente (WEBER, 1972). Ela pode ser definida como um processo de acumulação do adsorvato na superfície do material adsorvente, usualmente um sólido, promovendo, desse modo, a remoção da espécie química líquida ou gasosa (BALDISSARELLI, 2006).

O processo pode ser formado pelos sistemas líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido (MCKAY, 1995). Um esquema representativo do processo de adsorção pode ser observado na Figura 2, em que as moléculas de adsorvato (substância a ser adsorvida) são transferidas para a superfície do adsorvente (material onde ocorre a adsorção) (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006; ROYER, 2008; STUMM; MORGAN, 1996).

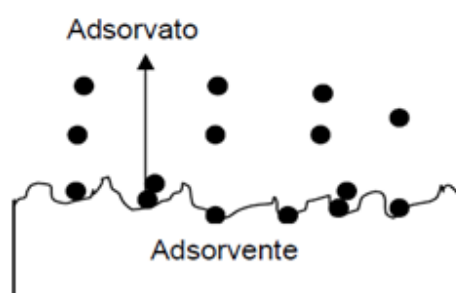


Figura 2 Esquema representativo da adsorção (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006)

As moléculas e os átomos podem aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas, que são a química, ou quimissorção e a física, ou fisissorção.

A fisissorção é um processo que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para entalpias de condensação ou evaporação dos gases (0,5 a 5 kcal mol⁻¹). Essa energia é insuficiente para o rompimento das ligações e as moléculas mantêm, assim, sua identidade. A fisissorção ocorre a temperaturas baixas e, devido à baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010).

A quimissorção, ao contrário, é irreversível e envolve interações fortes (ligações químicas). As entalpias de quimissorção são da ordem de -10 a -100 kcal/mol, portanto, da mesma ordem de grandeza que as envolvidas em ligações químicas (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010).

No processo de quimissorção, especialmente em baixas temperaturas, longos períodos são necessários até que o equilíbrio seja atingido. Há dois tipos de quimissorção: a ativada e a não ativada. No primeiro tipo, a taxa de adsorção varia com a temperatura, com uma energia de ativação própria e ela segue a equação de Arrhenius. Já a não ativada acontece rapidamente, o que indica uma energia de ativação praticamente nula (SCHMAL, 2010).

Na Tabela 4 apresentam-se, resumidamente, algumas características, para efeito de comparação entre os fenômenos de adsorção física e química.

Tabela 4 Comparação de características entre fisissorção e quimissorção (SCHMAL, 2010)

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição do gás
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal mol ⁻¹)	Alto (-10 a -100 kcal mol ⁻¹)

2.6 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos são de muita importância, pois é por meio dos modelos cinéticos que se obtêm informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo de adsorção (OLIVEIRA, 2009).

Há diversos modelos cinéticos que são empregados para os estudos do mecanismo de adsorção. Entre eles destacam-se os modelos de pseudoprimeira ordem, de pseudosegunda ordem e a difusão intrapartícula.

2.6.1 Pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, descrito por Lagergren (1898), baseia-se na capacidade de adsorção do sólido (HASAN; AHMAD; HAMEED, 2008; PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTARA, 2008). A forma não linear é representada pela Equação 1.

$$Q_t = Q_{\infty}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

em que Q_t é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) em um tempo t (h^{-1}), Q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e k_1 é a constante de pseudoprimeira ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

2.6.2 Pseudosegunda ordem

O mecanismo de pseudosegunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e assume que a adsorção química controla o processo de adsorção (CRINI; BADOT, 2008). A forma não linear é dada pela Equação 2.

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (2)$$

em que k_2 é a constante de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), Q_t é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) em um tempo t (h^{-1}) e Q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

2.6.3 Difusão intrapartícula

O mecanismo de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato pode envolver várias etapas, como, por exemplo, o transporte das moléculas de adsorvato até a superfície do adsorvente e a difusão das moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente para o interior dos macro, meso e microporos (BHATNAGAR; MINOCHA; SILLANPAA, 2010; SUN; YANG, 2003). A difusão intrapartícula pode ser avaliada pela equação (3) não linear.

$$Q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

em que k_{dif} é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), Q_t é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) em um tempo t (h^{-1}) e C é a constante relacionada com a espessura das camadas de difusão (mg g^{-1}).

2.7 Termodinâmica do processo de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos podem ser avaliados com base nos resultados de equilíbrio em diferentes temperaturas (CLARK, 2010). É por meio da análise dos parâmetros termodinâmicos que se pode determinar se o processo de adsorção é espontâneo, se é exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta ou baixa afinidade pelo adsorvato (ARAÚJO et al., 2009).

Os valores das grandezas ΔH° (variação de entalpia), ΔS° (variação de entropia) e ΔG° (variação da energia livre de Gibbs) são determinados pelas seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

em que K é a constante do equilíbrio termodinâmico (que é obtida a partir da isoterma de adsorção), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Os valores de ΔH° e ΔS° , obtidos pela equação de Van't Hoff (Equação 6), são calculados a partir da inclinação e do intercepto da curva $\ln K$ versus $1/T$ (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008). Uma vez calculados os valores de ΔH° e ΔS° , pode-se obter o valor da energia livre de Gibbs para a temperatura do sistema, utilizando-se a Equação 5.

2.8 Isotermas de adsorção

As isotermas são construídas com o objetivo de melhor compreender o que acontece no processo de adsorção. É por meio da isoterma de equilíbrio que se descreve como o adsorvente interage com o adsorvato, pois a correlação dos resultados experimentais com o modelo de adsorção pode ajudar a explicar o mecanismo de adsorção (BARROS; ARROYO, 2002).

As isotermas são classificadas em seis tipos característicos, que estão representados na Figura 3. A isoterma do tipo VI é aquela encontrada quando acontece adsorção física; já para a quimissorção, ocorre a isoterma de tipo I e esse tipo de isoterma tem características de sólidos microporosos. A adsorção física de múltiplas camadas sobrepostas em sólidos não porosos ou macroporosos é representada pelas isotermas de tipo II e tipo III, cujas quantidades adsorvidas tendem ao infinito, quando $P/P_0 \rightarrow 1$ (SCHMAL, 2010).

No caso de sólidos que têm macro ou mesoporos e cuja quantidade adsorvida é limitada ao enchimento dos poros (tendendo, portanto, a um valor finito), as isotermas são dos tipos IV e V. Por fim, para superfícies uniformes não porosas, a isoterma VI representa uma adsorção camada a camada. Nesse caso, a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida é vista como a

altura do degrau (SCHMAL, 2010).

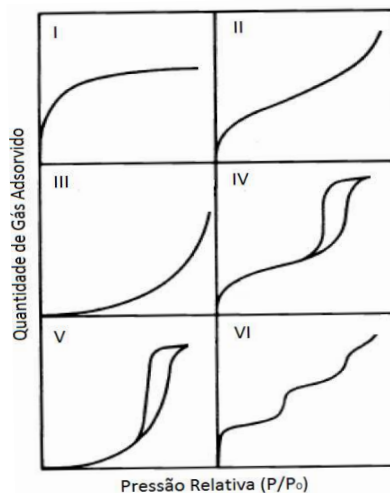


Figura 3 Tipos de isothermas de adsorção (SCHMAL, 2010)

2.8.1 Modelos de adsorção

Existem vários modelos de isothermas de adsorção e cada uma utiliza teorias e equações para interpretar os resultados do mecanismo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais comumente utilizados no estudo de adsorção (ALBUQUERQUE-JUNIOR, 2002; CLAUDINO, 2003), porém, há vários outros modelos de isothermas que também descrevem o processo de adsorção e sua eficiência, tais como a isoterma de Dubinin-Radushkevich e Sips.

2.8.1.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir é muito utilizada para a descrição de dados experimentais de adsorção. Sua aplicação é feita a partir das considerações básicas: cada sítio é equivalente em energia, não há interação entre as espécies

adsorventes e os adsorvatos são adsorvidos quimicamente em um número fixo e definido de sítios (BRANDÃO, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 7,

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

em que

Q_e = quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1});

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

2.8.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é modelada como uma equação exponencial e tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos. Tal teoria parte do pressuposto de que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato (FREUNDLICH, 1906 citado por CLARK, 2010).

O modelo de Freundlich leva em consideração as interações entre o substrato e o substrato adsorvido, tendo em vista a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (ATKINS; PAULA, 2008).

De modo geral, a equação (8) representa a isoterma de Freundlich,

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

em que

Q_e = quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no

equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg L^{-1});

K_F = constante de Freundlich, que representa a capacidade de adsorção do sólido ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$);

n = constante relacionada com a intensidade de adsorção e dá uma indicação se a isoterma é favorável ou não. Quando $n < 1$, a adsorção é favorável e se $n > 1$, a adsorção é desfavorável (MCKINLEY; JENNE, 1991).

2.8.1.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química (DUBININ-RADUSHKEVICH, 1947 citado por FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010).

A isoterma de D-R é mais geral que a adsorção de Langmuir, uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou uma potência de adsorção constante (FOO; HAMEED, 2010). A Equação 9 representa o modelo de D-R.

$$Q_e = Q_m \exp\left(-B \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (9)$$

em que

Q_e = quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}),

B = constante relacionada com a energia livre média de adsorção por cada mol do adsorvato, em que é transferida para a superfície do sólido a partir de uma distância infinita na solução (HASANY; CHAUDHARY, 1996);

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = a temperatura absoluta (K);

C_e = a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}).

Uma característica única do modelo de isoterma de D-R encontra-se no fato de que ele é dependente da temperatura (FOO; HAMEED, 2010).

2.8.1.4 Isotherma de Sips

O modelo de isoterma de Sips é uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich em que, em concentrações baixas, a adsorção reduz-se à isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010; TSAI; JUANG, 2000).

A Equação 10 representa o modelo de isoterma de Sips.

$$Q_s = \frac{K_S Q_m (C_e)^{\frac{1}{n_S}}}{1 + K_S (C_e)^{\frac{1}{n_S}}} \quad (10)$$

em que K_S é a constante de Sips (L mg^{-1})^{1/n}, C_e é a concentração de adsorvente no equilíbrio (L mg^{-1}), Q_m corresponde à máxima capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e n representa o grau de heterogeneidade do sistema. O valor de n_S pode variar de 0 a 1, sendo que $n_S = 1$, o sistema é homogêneo, e segue o modelo de Langmuir. Mas, se o valor de n for menor que 1, o sistema é heterogêneo e, se o n for maior que 1, indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente (PAPAGEORGIOU et al., 2006).

2.9 Adsorventes

Os adsorventes podem ser substâncias naturais ou sintéticas, geralmente com estrutura monocristalina. O material adsorvente é considerado bom se reunir uma série de características, tais como seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo aglomeração, inércia química, densidade e área superficial (NÓBREGA, 2001).

Nos últimos anos, muitos trabalhos têm sido realizados com o objetivo de encontrar adsorventes que sejam consideravelmente eficientes na remoção de corantes de águas residuais e que atendam favoravelmente ao meio ambiente. Estes adsorventes têm muitas vantagens sobre os adsorventes disponíveis comercialmente, tais como baixo custo, alta disponibilidade, elevadas propriedades de adsorção, não toxicidade e grande potência de troca iônica (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

2.9.1 Argilominerais

Argilas podem ser definidas, mineralogicamente, como um agregado de minerais muito finos em que predominam, principalmente, minerais argilosos que são chamados de silicatos hidratados. Silicatos são uma classe de minerais compostos por silício e oxigênio, os quais se ligam a outros elementos, tais como Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} (REINOSO; SOLANO, 1989).

Os argilominerais têm suas estruturas organizadas por lamelas ou folhas, podendo ser folhas tetraédricas ou folhas octaédricas. Os grupos de folhas tetraédricas são, principalmente, de Si^{4+} e, ocasionalmente, Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} , e os grupos de folhas octaédricas são, principalmente, Al^{3+} e, ocasionalmente, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , com um certo grau de substituição isomórfica (GOMES, 1988). Na Figura 4 estão representadas, esquematicamente, as estruturas das folhas tetraédricas e octaédricas.

Em relação às suas camadas, os argilominerais podem ser classificados

em 1:1, 2:1, 2:2 ou 2:1:1 (SANTOS, 1989), sendo os de camadas 1:1 aqueles organizados com uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica; os classificados de camadas 2:1 são organizados com uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas e os de camadas 2:2 ou 2:1:1 são os organizados com duas folhas tetraédricas e duas folhas octaédricas.

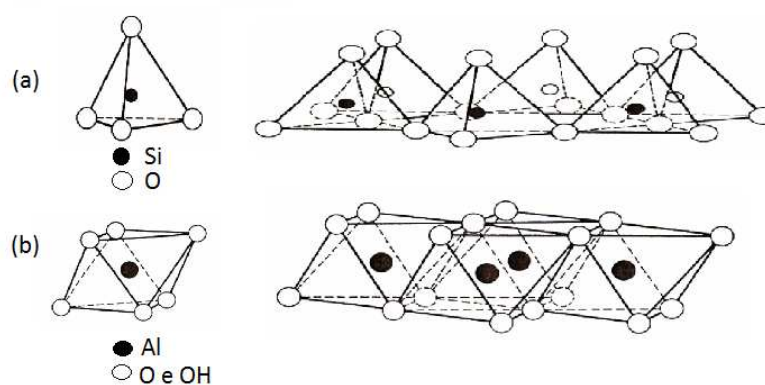


Figura 4 Estrutura esquemática de uma folha tetraédrica (a) e uma octaédrica (b) (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009)

Os argilominerais apresentam propriedades físicas que podem se manifestar de forma diferente nas diversas espécies. Como exemplo, podem-se citar plasticidade, sorção, hidratação, troca de íons e endurecimento acentuado, quando secos ou aquecidos em altas temperaturas (SANTOS, 1989).

Os argilominerais são classificados em grupos e subgrupos, sendo os mais comuns os grupos da vermiculita, micas, caulinita e esmectitas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Dentre estes grupos, o das esmectitas é comumente aplicado nos estudos de adsorção. As espécies mais conhecidas do grupo das esmectitas são saponita, hectorita, montmorilonita, beidelita e nontronita.

Outro grupo bastante empregado nos estudos de adsorção é o da caulinita, que corresponde ao componente mais importante do caulim. Este, por sua vez, é um composto usualmente branco, quimicamente inerte e que apresenta granulometria fina (BERTOLINO et al., 2010b; PANDA et al., 2010).

2.9.1.1 Bentonita

As bentonitas são argilas formadas por argilominerais do grupo das esmectitas. Na indústria, as argilas esmectíticas são, geralmente, chamadas de bentonitas. A origem desse termo veio da descoberta de um depósito de argilas com características tecnológicas específicas no Fort Benton, Wyoming, EUA, em 1898. Em termos geológicos, a bentonita é uma rocha formada por montmorilonita (um argilomineral esmectítico), formada a partir de um material vítreo de origem vulcânica, que sofre desvitrificação e alteração química (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM, 2011; PERGHER, 1998; SANTOS, 1989).

As bentonitas apresentam partículas muito finas, com elevada carga superficial e alta capacidade de troca catiônica. Elas têm grande área superficial e incham na presença de água (DNPM, 2011). Todas essas características definem suas formas de uso nos setores industriais, tais como nos fluidos ou lamas de perfuração, em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro, em dessecantese como impermeabilizante de barragens, entre outros (GOMES, 1988).

Em 2010, a produção mundial de bentonita teve um aumento de 8,87% em relação ao ano anterior, enquanto, no Brasil, o aumento de produção de bentonita bruta foi de 101,2%, chegando a 531.696 t. A grande maioria da produção brasileira está concentrada em três estados: Paraíba (79%), Bahia (15%) e São Paulo (5%). Já em relação às reservas ainda não lavradas, estima-se

que o Brasil possui 31,3 milhões de toneladas, distribuídas entre Paraná (48%), Paraíba (25%), São Paulo (18%) e Bahia (9%) (DNPM, 2011).

A bentonita é formada pelo empilhamento de camadas 2:1, podendo apresentar substituições isomórficas de cátions, tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas (AGUIAR, 2002).

A estrutura típica de uma esmectita é apresentada na Figura 5.

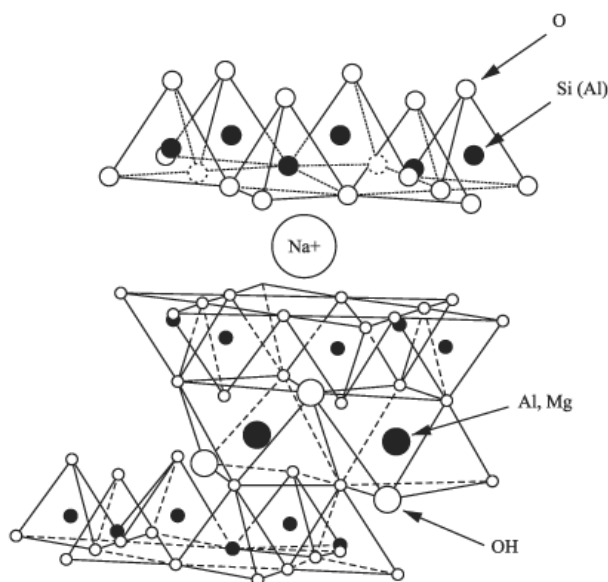


Figura 5 Estrutura química típica da argila esmectítica (COSTA FILHO; GOMES; LUCAS, 2005)

Em comparação com outros argilominerais, ela tem grande capacidade de hidratação e maior capacidade de troca catiônica entre 80 e 150 meq/100 g (AGUIAR, 2002).

2.9.1.2 Caulinita

A argila caulim, cujo principal constituinte é o argilomineral caulinita, é

um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos (GUERRA et al., 2008). As reservas de caulim existentes no mundo são abundantes e o Brasil se destaca pela quantidade e qualidade desse tipo de material (possuindo reservas de 7,3 bilhões de toneladas) (DNPM, 2011).

Seis países têm concentrado 66,5% da produção mundial ao longo dos últimos anos (EUA, Uzbequistão, Alemanha, República Tcheca, Brasil e Reino Unido). O Brasil produz 6,8% da produção mundial, mas, por outro lado, é o único país que disponibiliza grandes quantidades do minério beneficiado, principalmente para o mercado externo (98%) (DNPM, 2011).

Em 2010, a produção brasileira de caulim beneficiado cresceu 10,7% em relação ao ano anterior, chegando a 2,2 milhões de toneladas. Já as exportações aumentaram 61%, em quantidade, no mesmo período (o que correspondeu a um aumento de 75% em faturamento). No Gráfico 1 mostram-se os principais destinos dos bens manufaturados à base de caulim exportados pelo Brasil naquele ano (DNPM, 2011).

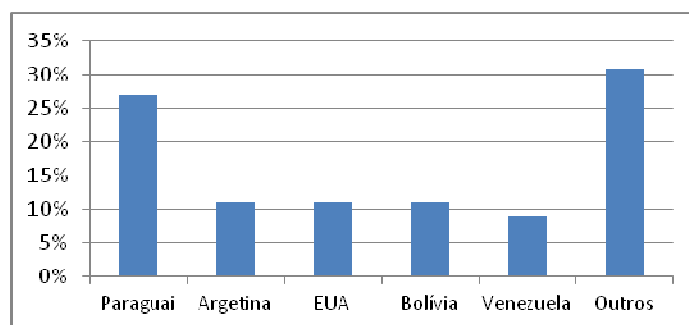


Gráfico 1 Destino das exportações brasileiras de produtos manufaturados à base de caulim, em 2010

Diversos setores industriais em todo o mundo utilizam o caulim em seus processos, com destaque para os setores de papel (45%) e de cerâmica (31%). O restante se divide entre os setores de tinta, borracha, plásticos e outros (DNPM,

2011).

A caulinita é um dos minerais filosilicatos mais comuns, contendo, geralmente, quartzo e mica e, em quantidades menores, pode conter feldspato, illita, montmorilonita, hematita e bauxita, entre outros componentes. Sua fórmula é dada por $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, sua massa molecular é $258,071 \text{ g mol}^{-1}$ e tem baixa capacidade de troca catiônica (1-15 meq/100 g) (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; PANDA et al., 2010).

A caulinita é formada por duas camadas sobrepostas, uma tetraédrica e outra octaédrica. A camada tetraédrica é formada por uma estrutura de sílica (SiO_4^{4-}), em que os átomos de silício ocupam o centro dos tetraedros e os átomos de oxigênio são os vértices. Já a camada octaédrica é formada pela unidade básica da gibsitita, ou seja, por octaedros de alumina ($\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$) dispostos em um plano. As camadas 1:1 sucessivas são mantidas ligadas entre si por meio de uma ligação de hidrogênio com a sílica adjacente e as camadas de alumina (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2009).

Na Figura 6 está representada a estrutura da camada 1:1 de caulinita, mostrando sua formação a partir da folha tetraédrica de sílica e a folha octaédrica de alumina.

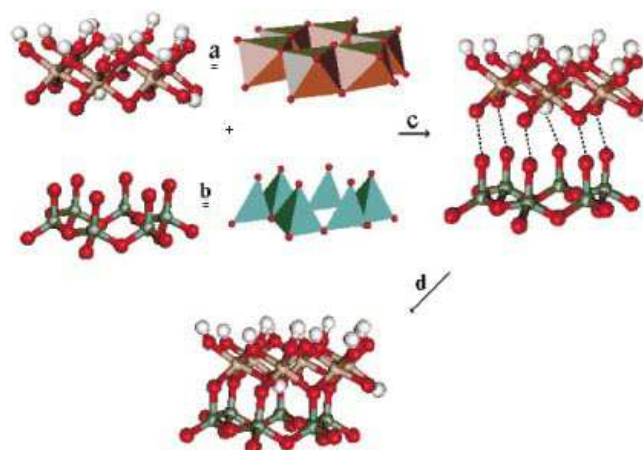


Figura 6 Estrutura da camada 1:1 de caulinita. Folha octaédrica de alumina (a), folha tetraédrica de sílica (b), processo de montagem da estrutura da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d) (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003)

2.9.2 Uso de argilominerais como adsorventes alternativos

Em diversos trabalhos encontrados na literatura foram utilizados os argilominerais como adsorventes alternativos no processo de adsorção de corantes. Especificamente em relação à bentonita, por exemplo, os trabalhos demonstram que esta é um adsorvente alternativo promissor e numerosos estudos têm sido realizados para investigar a eficácia desse argilomineral na remoção de poluentes (BILGIÇ, 2005; LIN; JUANG, 2002). A seguir são apresentados vários trabalhos nos quais foi utilizada a bentonita como adsorvente e, em seguida, trabalhos que fizeram uso da caulinita.

Baskaralingam et al. (2006) e Khenifi et al. (2007) relatam que a bentonita modificada por cátions orgânicos é amplamente utilizada na descoloração de corantes de efluentes industriais. Já Andini et al. (2006) e Yue et al. (2007) citam que existem muitos trabalhos utilizando bentonita modificada e esta demonstra excelente desempenho, tanto na separação quanto na remoção de corantes em íons metálicos.

Gurses et al. (2006) realizaram estudos de adsorção do corante catiônico azul de metileno em argilominerais da classe das esmectitas: a montmorilonita e a nontronita. A concentração inicial do corante, a temperatura e o pH foram analisados e os resultados mostraram que a adsorção atingiu o tempo de equilíbrio em uma hora. Verificou-se que a quantidade adsorvida de azul de metileno decresce com a temperatura e aumenta com o pH. Verificou-se também que o mecanismo de pseudossegunda ordem é predominante e que a capacidade máxima de remoção para a concentração inicial de 100 mg L^{-1} foi de 58 mg g^{-1} .

Gök, Özcan e Özcan (2010) realizaram estudos a fim de avaliar a cinética de adsorção, isothermas e os parâmetros termodinâmicos do corante azul reativo 19 (RB19) em bentonitas modificadas. A bentonita natural foi modificada utilizando-se solução de 1,6-diamino-hexano (DAE). Nesse estudo foram avaliadas diversas propriedades, tais como pH, tempo de contato, concentração inicial do corante e temperatura. O valor de pH ótimo para os experimentos de adsorção foi de 1,5 e o modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, tendo a isoterma de Langmuir sido a mais aplicável. Os autores ainda indicaram que as bentonitas modificadas são um adsorvente adequado para a adsorção de corantes têxteis.

Já os estudos de Jiang et al. (2008) tiveram como objetivo investigar a possibilidade de utilizar bentonita como adsorvente de baixo custo para a remoção do corante violeta básico 14 (BV14), a partir de soluções aquosas. Os autores avaliaram o tempo de contato e a concentração inicial do corante e foi verificado que a adsorção de BV14 aumenta com o aumento da concentração inicial. Os dados experimentais puderam ser representados pelos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich e as capacidades máximas de adsorção, a partir do modelo de Langmuir, foram de $147,9$ e 100 mg g^{-1} de Na-bentonita e Ca-bentonita, respectivamente. Os modelos de pseudoprimeira ordem e de

pseudossegunda ordem foram utilizados para descrever os dados cinéticos, tendo o último modelo se ajustado melhor aos dados experimentais. Os resultados demonstraram, então, que as bentonitas foram eficientes para a remoção do corante.

Jovic-Jovicic et al. (2010) utilizaram bentonita natural modificada com diferentes quantidades de brometo de hexadeciltrimetila-amônio. O argilomineral modificado pelo processo de intercalação foi utilizado nos estudos de adsorção do corante têxtil laranja ácido 10. De acordo com os resultados, a bentonita modificada mostrou-se eficiente para a remoção do corante.

Bulut, Özacar e Sengil (2008) e Tahir e Rauf (2006) estudaram a adsorção do corante verde malaquita em bentonita das regiões de Islamabad (Paquistão) e Istambul (Turquia), respectivamente. A capacidade de remoção do corante foi avaliada em diferentes parâmetros, tais como concentração, pH, quantidade de adsorvente e tempo de contato. Nos estudos de Tahir e Rauf (2006), os dados experimentais se ajustaram aos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, e a cinética de adsorção foi mais bem descrita pelo modelo de pseudoprimeira ordem. A isoterma apresentou uma quantidade de corante adsorvida por unidade de adsorvente de, aproximadamente, $7,2 \text{ mg g}^{-1}$. Já os estudos de Bulut, Özacar e Sengil (2008) demonstraram que a adsorção foi mais bem descrita pelo modelo da isoterma de Langmuir e a cinética melhor se ajustou ao modelo de pseudossegunda ordem. A isoterma apresentou uma quantidade de corante adsorvida por unidade de adsorvente de, aproximadamente, $178,6 \text{ mg g}^{-1}$.

Além da bentonita, a caulinita também tem recebido reconhecimento considerável como adsorvente, devido à sua capacidade de adsorção elevada (KAROAGLU; DOGAN; ALKAN, 2010). Karoaglu, Dogan e Alkan (2010), por exemplo, estudaram o potencial desse argilomineral como adsorvente alternativo para a remoção do corante azul reativo 221, a partir de águas

residuais. Foram avaliados a velocidade de agitação, o tempo de contato, a concentração inicial do corante, o pH e a temperatura. A taxa de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial de corante e com a temperatura, mas diminuiu com o aumento do pH. A cinética de adsorção foi muito bem descrita pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem. O estudo apresentado revelou que a caulinita pode ser utilizada como adsorvente de baixo custo para a remoção de corantes aniônicos.

Unuabonah, Adebowale e Dawodu (2008) estudaram a adsorção do corante azul de anilina em caulinita natural e modificada com o reagente tetraborato de sódio. Os resultados mostraram que a caulinita modificada tem maior capacidade de adsorção. Os dados experimentais da caulinita modificada se mostraram mais ajustados à isoterma de Langmuir, o que sugere que os sítios de adsorção sobre o adsorvente sejam homogêneos. Já os resultados para a caulinita natural mostraram que ela se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, o que indica que seus sítios são heterogêneos. Os autores analisaram a influência do pH da solução, da velocidade de agitação, a quantidade de adsorvente e a concentração de corante inicial. A caulinita modificada apresentou maior eficiência, quando comparada com a natural, para a remoção do corante azul de anilina.

Magriotis et al. (2010) estudaram a adsorção de eteramina em três tipos de caulinita. A adsorção seguiu um mecanismo de pseudossegunda ordem e os resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. As isotermas apresentaram uma quantidade de eteramina adsorvida por unidade de adsorvente de, aproximadamente, 23 mg g⁻¹, para caulinita amarela; de 33 mg g⁻¹, para a caulinita branca e de 34 mg g⁻¹, para caulinita rosa.

Nandi, Goswami e Purkait (2009) estudaram a adsorção dos corantes verde brilhante e violeta cristal, em caulinita. Os resultados mostraram que a cinética seguiu o modelo de pseudossegunda ordem e que a isoterma de

Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais dos dois corantes. Os autores concluíram que a caulinita é um adsorvente eficaz para a remoção dos corantes em meio aquoso.

Além de adsorção de corantes, os argilominerais, tais como montmorilonita, vermiculita, ilita, caulinita e bentonita, têm sido bastante utilizados também para a remoção de metais pesados, se mostrando bastante eficientes (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; SAJIDU et al., 2008). Covelo, Vega e Andrade (2008) mostraram, em seus trabalhos, por exemplo, que os adsorventes argilominerais demonstram bastante eficiência na remoção de Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Ni simultaneamente, a partir de soluções em diferentes concentrações.

3 METODOLOGIA

3.1 Adsorvato

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorvato o corante catiônico verde malaquita ($C_{23}H_{26}N_2O$, $346,48 \text{ g mol}^{-1}$, *color index* 42000, CAS: 41272-40-6, $\lambda_{\text{máx}} = 614 \text{ nm}$, Figura 7) obtido da Vetec - Química Fina, com 95% de pureza.

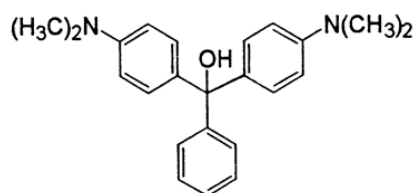


Figura 7 Fórmula estrutural do corante têxtil verde malaquita

As soluções de corantes utilizadas nos experimentos foram diluídas a partir das soluções estoque preparadas numa concentração de 1.000 mg L^{-1} . O pH das soluções foram ajustados com solução de hidróxido de sódio e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 Adsorventes

Foram utilizadas como adsorventes duas classes de argilominerais, caulinita e bentonita. A caulinita foi fornecida pela Mineradora Química e Minérios de Ijaci (Ijaci, MG, Brasil). As amostras de bentonita foram fornecidas pela Bentonisa - Bentonita do Nordeste S.A (PB, Brasil).

Os estudos de adsorção com o argilomineral bentonita foram realizados utilizando-se duas amostras que apresentam composições químicas diferentes e foram nomeadas como bentonita N₃ e N₆, devido à numeração do lote que apresentavam. As amostras de bentonita foram peneiradas, a fim de verificar a granulometria que apresentavam, tendo sido verificado que ela era de 200 mesh, aproximadamente.

Com o objetivo de estudar os argilominerais nas mesmas condições, as amostras de caulinita foram, então, trituradas e peneiradas (200 mesh). Os adsorventes foram utilizados nos testes de adsorção sem passarem por qualquer tratamento ou purificação.

3.3 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados pela análise de composição química, difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e potencial zeta.

3.3.1 Composição química

As composições químicas foram determinadas por fluorescência de raios X (Phillips CUBIX 3600). As análises foram realizadas na Fábrica de Cimentos Cauê.

3.3.2 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um espectrômetro Phillips modelo PW 1710, usando radiação $\text{CoK}\alpha_1$ com scanning

de 5° a 75°, velocidade de varredura correspondente a 1° Θ min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Ambiental localizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras.

3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras das argilas, em forma de pastilhas de KBr (200 mg de KBr e 2 mg de amostra), foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, na faixa espectral de 400 a 4.000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se o equipamento Bruker, série Vertex 70V.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A fim de caracterizar a morfologia da superfície, as amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio (*stubs*), fixadas com fita de carbono dupla face, metalizadas no evaporador de carbono (modelo Union CED020) e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (modelo LEO EVO 40XVP, da marca Carl Zeiss SMT). As amostras também foram analisadas quanto à composição química por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) (aparelho Quantax XFLASH 5010 BRUKER). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

3.3.5 Potencial Zeta

O potencial zeta das amostras foi medido utilizando-se um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc). As suspensões dos adsorventes, previamente moídos abaixo de 37 μm , foram sedimentadas/condicionadas, à temperatura de 22 $^{\circ}\text{C}$, por duas horas, no pH selecionado, em provetas de 250 mL, com a adição de solução $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , usado como eletrólito indiferente. A tensão aplicada foi variada no intervalo de 75-200 mV. Foram realizadas 20 medições, para a representação do potencial médio medido. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.4 Experimentos de adsorção

3.4.1 Cinética de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se frascos de vidro de 12 mL, que continham 10 mL de solução de adsorvato e determinadas massas de argilas (caulinita ou bentonitas). Os sistemas adsorvato/adsorvente foram submetidos à agitação em mesa agitadora (incubadora shaker – ACB Labor), com velocidade de agitação de 200 rpm, em intervalos de tempos predeterminados.

Para verificar a eficiência dos argilominerais como adsorvente, estudou-se o efeito de vários parâmetros, tais como tempo de contato, concentração inicial da solução do adsorvato, relação de massa de adsorvente (g) por volume de solução (mL) e pH da solução.

A eficiência de remoção foi avaliada analisando-se as concentrações do corante em solução, antes e após os ensaios de adsorção. Após os intervalos de agitação predeterminados, as amostras foram centrifugadas, por 10 minutos (centrífuga microprocessada Quimis) e alíquotas foram analisadas por espectroscopia de UV-vis (aparelho Femto, modelo 800XI), em comprimento de onda de 614 nm. A concentração remanescente de corante foi calculada pela equação da reta obtida pela curva analítica, construída nas seguintes concentrações de corante verde malaquita: 0,1; 0,5; 2; 4; 6; 8 e 10 mg L⁻¹. A porcentagem adsorvida e a quantidade adsorvida por massa de adsorvente foram avaliadas de acordo com as equações 11 e 12, respectivamente:

$$\% \text{ adsorvida} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

(11)

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

(12)

em que C_i é a concentração inicial da solução do corante (mg L⁻¹), C_e é a concentração no equilíbrio do corante (mg L⁻¹), V é o volume da solução de adsorvato (L), m é a massa de adsorvente e q_e é quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹).

Todos os testes de adsorção foram realizados em duplicatas. Os testes de adsorção e análises foram realizados no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

3.4.1.1 Tempo de equilíbrio

Testes preliminares, a fim de determinar o tempo de equilíbrio do sistema adsorvato/adsorvente, foram realizados, fixando-se a concentração inicial da solução (50 mg L^{-1}), pH natural da solução ($\text{pH} \approx 4$) e quantidade de massa de adsorvente (0,1 g). Os sistemas foram analisados em intervalos de tempos regulares (1 minuto a 24 horas), à temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.4.1.2 Efeito da concentração inicial da solução do adsorvato

Após a determinação do tempo de equilíbrio do sistema adsorvato/adsorvente, foram realizados experimentos de adsorção para determinar a influência da concentração inicial de corante. Os experimentos foram realizados variando-se as concentrações iniciais de corante (25, 50, 100, 200 e 400 mg L^{-1}), a massa de adsorvente de 0,1 g e pH natural da solução.

3.4.1.3 Influência da quantidade de adsorvente

A influência da quantidade de adsorvente foi estudada realizando-se experimentos, com o tempo de equilíbrio e a concentração inicial de corante otimizados, pH natural da solução e variando-se as quantidades de massa de adsorventes (0,01 g, 0,05 g, 0,1 g e 0,2 g).

3.4.1.4 Influência do pH inicial da solução

Estudou-se a variação do pH inicial da solução do corante verde malaquita e verificou-se a eficiência na adsorção do referido corante. Os valores estudados de pH foram 3, 5, 6, 7 e 8, além do pH da própria solução. Os ajustes

de pH da solução foram realizados utilizando-se soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH foi medido em um microprocessador pH Meter (modelo HI221 da Hanna Instrumentos). Os testes de adsorção foram realizados com valores otimizados de tempo de equilíbrio, concentração inicial de corante e quantidade de massa de adsorventes.

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se os parâmetros otimizados nos ensaios de adsorção. Foram preparadas soluções do corante verde malaquita, nas concentrações de 50, 100, 250, 500, 750, 1.000, 1.500 e 2.000 mg L^{-1} . Todos os experimentos realizados foram feitos em duplicatas para garantir a reprodutibilidade dos resultados. A quantidade máxima adsorvida de corante por massa de adsorvente foi avaliada de acordo com a equação 12, citada no item 3.4.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Análise da composição química

Os constituintes da caulinita e das bentonitas N₃ e N₆ foram determinados por fluorescência de raios X e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Composição química em base seca dos argilominerais

Constituinte (%)	Caulinita	Bentonita N ₃	Bentonita N ₆
SiO ₂	52,75	69,36	46,72
Al ₂ O ₃	43,13	13,75	23,41
Fe ₂ O ₃	3,05	7,6	3,81
CaO	0	0,80	1,68
MgO	0,46	1,24	1,15
Na ₂ O	0,09	0,42	0,23
K ₂ O	0,52	0,87	0,17

Como se observa na Tabela 5, para todos os argilominerais, a sílica e a alumina são os constituintes majoritários, correspondentes a uma quantidade superior a 70% da composição química, o que é característico da estrutura dos filossilicatos, que são formados, basicamente, de tetraedros de silício ligados aos octaedros de alumínio (AMORIN et al., 2006; GUERRA et al., 2008). Quanto ao teor de Al₂O₃, os argilominerais em estudo são classificados, pela ABNT, como sílico-aluminosos, uma vez que apresentam a porcentagem desse óxido inferior a 46% (LUZ, 2008).

A quantidade de óxido de ferro (III) pode estar associada à substituição isomórfica dos íons Al^{3+} pelos Fe^{3+} em sítios octaédricos (AMORIN et al., 2006; ARAÚJO et al., 2006).

Pode-se inferir que, para o argilomineral caulinita, os cátions trocáveis predominantes foram Mg^{2+} e Na^+ . Já para as bentonitas, nos espaços entre as camadas encontram-se os cátions trocáveis Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , o que mostra que esses argilominerais são policatiônicos.

Dentre as amostras estudadas, a bentonita N₃ foi a que apresentou o maior teor de K_2O , que pode interferir no comportamento reológico das argilas e na penetração de água entre as camadas (AMORIM et al., 2006).

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A fim de analisar características sobre a estrutura dos adsorventes caulinita, bentonitas N₃ e N₆, foram realizadas análises de DRX. A partir dos espectros obtidos, foram calculados os espaçamentos basais utilizando-se a lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda emitido (λ), o ângulo de difração (Θ) e a distância entre os planos (d). Os valores de espaçamento basal das argilas são dados pelo primeiro pico encontrado (d_{001}) por meio da Lei de Bragg (BERTELLA, 2010) e os espaçamentos basais encontrados neste trabalho são apresentados na Tabela 6, juntamente com outros valores publicados na literatura para os mesmos argilominerais.

O valor do espaçamento basal (d) pode variar de acordo com o cátion intercalar predominante nas camadas do argilomineral. Como exemplo, para valores próximos a 12,5 Å, o cátion intercalar predominante é o Na^+ ; já para valores próximos a 15,5 Å, o cátion é o Ca^{2+} (GOMES, 1988).

O difratograma da amostra de caulinita apresentou picos característicos da caulinita e quartzo, e, secundariamente, picos de haloisita, demonstrando que

a caulinita é essencialmente caulínica (Gráfico 2). Os picos encontrados nesta análise são compatíveis com os apresentados por Berlonilo et al. (2009).

Tabela 6 Valores dos espaçamentos basais dos argilominerais

Argilomineral	d_{001} (Å)	Referência
Caulinita	7 Å	Panda et al. (2010)
Caulinita	7,23 Å	Este estudo
Bentonita	12,6 Å	Rosseto et al. (2009)
Bentonita N ₃	13,49 Å	Este estudo
Bentonita	15,12 Å	Bertella et al. (2010)
Bentonita N ₆	15,97 Å	Este estudo

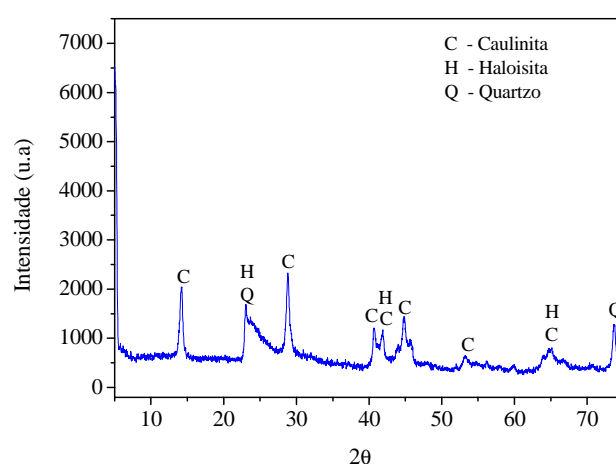


Gráfico 2 Difratograma de raios X da caulinita

Os difratogramas das bentonitas indicam que as amostras são constituídas, essencialmente, por montmorilonita, caulinita e quartzo, e, secundariamente, ocorrem picos característicos de iluminita (N₃), tridinita (N₃) e cristobalita (N₆) (Gráficos 3 e 4). As duas amostras (bentonita N₃ e N₆) apresentam composição semelhante, embora a bentonita N₆ apresente picos de

montmorilonita mais intensos. Os picos encontrados nas bentonitas em estudo são compatíveis com os apresentados por Bertolino et al. (2010a), Resende et al. (2005) e Silva (2011).

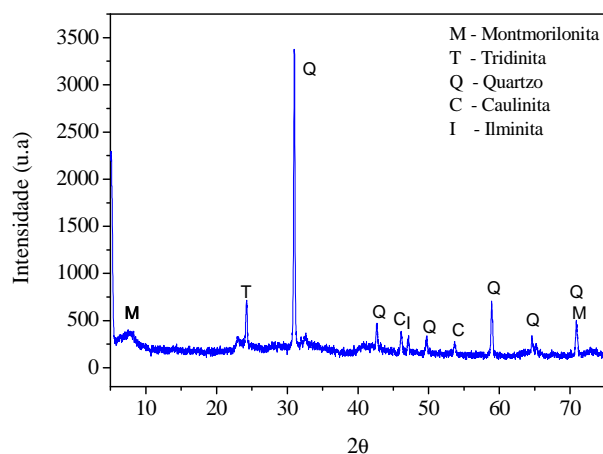


Gráfico 3 Difratoograma de raios X da bentonita N₃

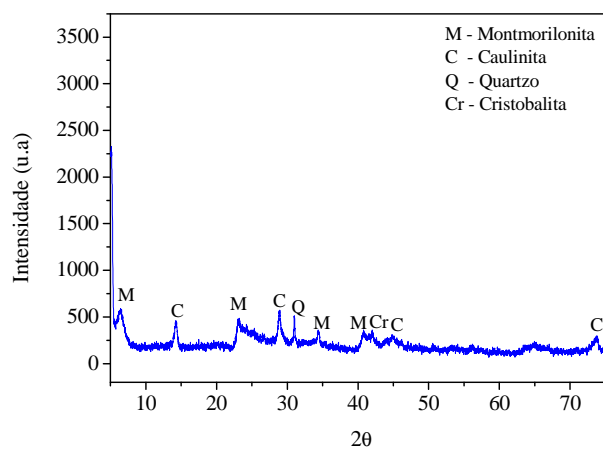


Gráfico 4 Difratoograma de raios X da bentonita N₆

4.1.3 Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fim de analisar os grupos funcionais na estrutura dos argilominerais caulinita e bentonitas N₃ e N₆, foram realizadas análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 8.

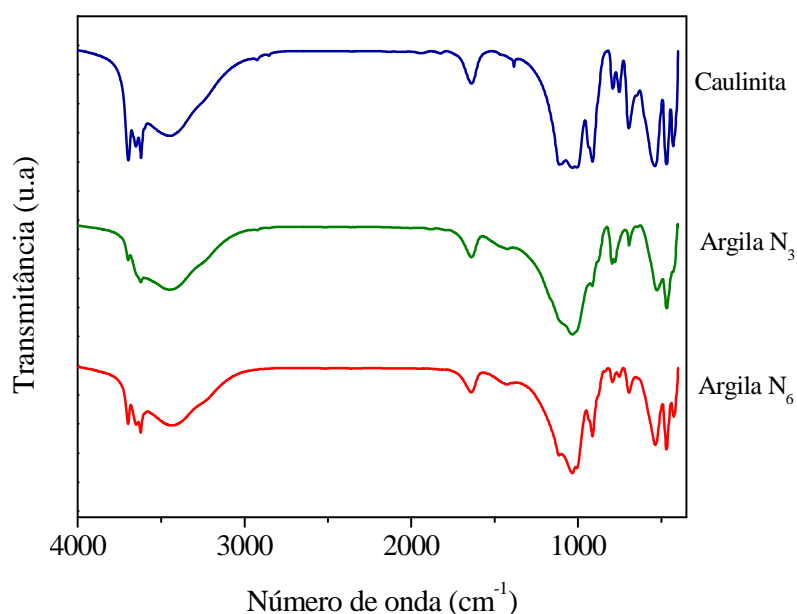


Figura 8 Espectro de absorção na região do infravermelho dos argilominerais de caulinita, bentonita N₃ e N₆

As bandas próximas de 3.700 cm⁻¹ podem ser atribuídas às deformações axiais de OH do grupo SiOH (MAKÓ et al., 2006). Já as bandas próximas de 3.650 cm⁻¹ podem ser atribuídas à ligação entre a hidroxila basal de uma camada e o oxigênio próximo à camada. As bandas próximas de 3.620 cm⁻¹ podem ser

atribuídas aos grupos hidroxilas da camada de octaedros de alumínio (COUCEIRO, 1997).

As amostras do argilominerais em estudo apresentaram bandas localizadas entre 3.455 e 3.430 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento do grupo hidroxila, o que é observado em quase todos os silicatos naturais hidratados (SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010).

A banda em 1.640 cm^{-1} , presente nos espectros das três amostras, se refere à interação do grupo OH com o oxigênio da estrutura dos argilominerais (ROSSETO et al., 2009).

Bandas atribuídas a Si-O ocorrem entre 1.100 e 830 cm^{-1} , os quais são verificados em bandas correspondentes a 1.033 e 1.034 cm^{-1} (MAKÓ et al., 2006). Já as bandas desdobradas ao redor de 800 cm^{-1} , bem como as localizadas em 913 cm^{-1} , correspondem à ligação Al-O-H das argilas (HILDERANDO et al., 2009).

As bandas próximas de 540 e 470 cm^{-1} indicam o estiramento típico da ligação Si-O-Al (COUCEIRO, 1997; HILDERANDO et al., 2009). As bandas próximas a 760 e 695 cm^{-1} são atribuídas às diferentes vibrações Si-O e Si-O-Al (ROSSETO et al., 2009).

A partir da análise dos resultados do infravermelho, verificou-se que as amostras dos argilominerais apresentaram diferenças relacionadas à intensidade dos picos e ao alargamento das bandas.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo do MEV foi utilizado a fim de analisar a morfologia das amostras e a técnica de EDS foi empregada para microanálise da composição química.

As micrografias eletrônicas de varredura dos argilominerais caulinita, bentonitas N_3 e N_6 são mostradas nas Figuras 9, 10 e 11.

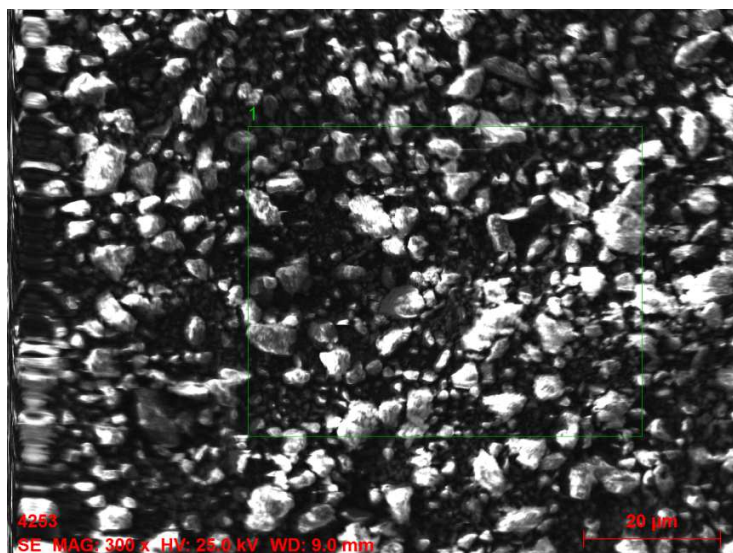


Figura 9 Micrografia com magnitude de 300X da região analisada para a caulinita

A partir das micrografias, foi possível observar que todos os argilominerais apresentaram morfologia com textura granular. A micrografia da caulinita apresenta uma morfologia com topografia irregular e acidentada, a qual apresenta partículas espaçadas. Já as bentonitas N_3 e N_6 apresentam morfologia mais similar, com uma distribuição bem homogênea de partículas.

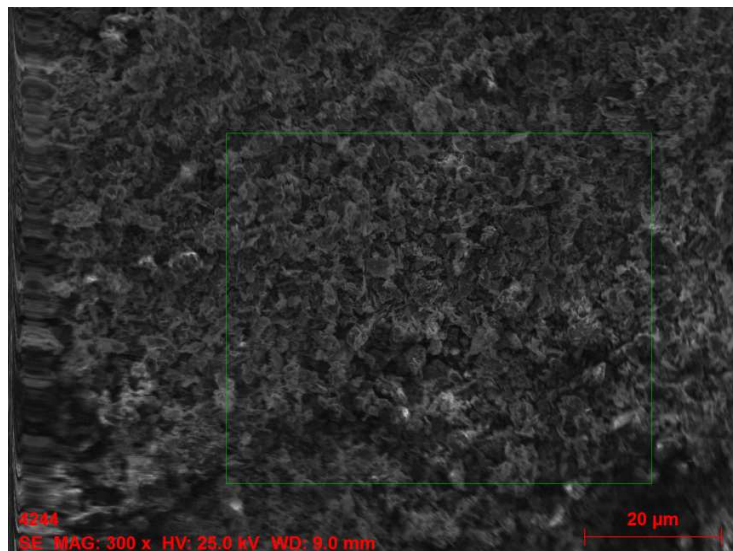


Figura 10 Micrografia com magnitude de 300X da região analisada para a bentonita N₃

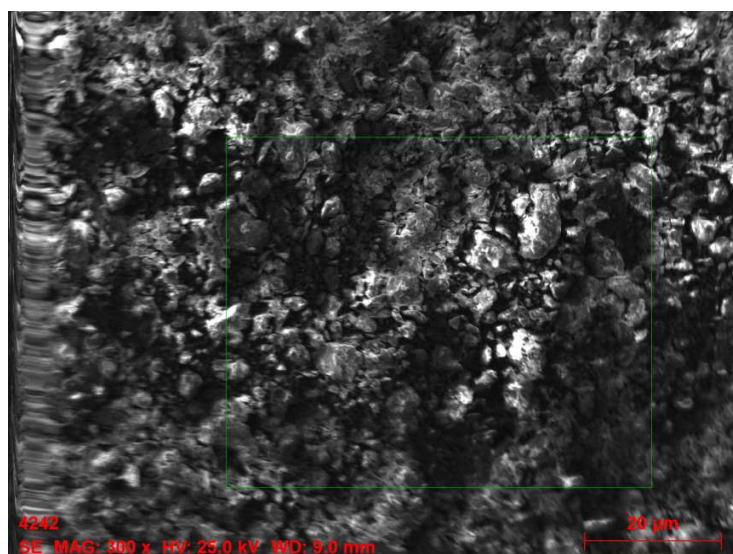


Figura 11 Micrografia com magnitude de 300X da região analisada para a bentonite N₆

Na Tabela 7 são apresentados os resultados quantitativos da técnica de EDS dos elementos analisados na região demarcada em cada uma das amostras dos argilominerais. Analisando-se os dados, pode-se observar que os maiores constituintes dos argilominerais são oxigênio, alumínio e silício, confirmando os resultados de fluorescência de raios X. Para as amostras de bentonita N₃ e caulinita, observaram-se maiores teores de SiO₂ e Al₂O₃, respectivamente, confirmando os resultados de FRX. Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos reportados na literatura (AMORIM et al., 2006; ARAÚJO et al., 2006).

Tabela 7 Resultado quantitativo do EDS para os argilominerais caulinita, bentonita N₃ e N₆

Elemento	Caulinita	Bentonita N ₃	Bentonita N ₆
Oxigênio	49,01	50,20	48,48
Alumínio	24,84	13,46	18,50
Silício	22,04	32,81	25,01
Potássio	0,80	3,53	-----
Titânio	1,30	-----	0,73
Ferro	2,01	-----	3,13
Magnésio	-----	-----	1,72
Cálcio	-----	-----	1,88
Sódio	-----	-----	0,55
Total	100	100	100

4.1.5 Potencial zeta

Análises de potencial zeta foram utilizadas, a fim de se verificar mudanças na carga superficial (ponto isoelétrico – PIE) dos adsorventes. Os resultados obtidos para a caulinita e para as bentonitas N₃ e N₆ se encontram nos Gráficos 5, 6 e 7, respectivamente.

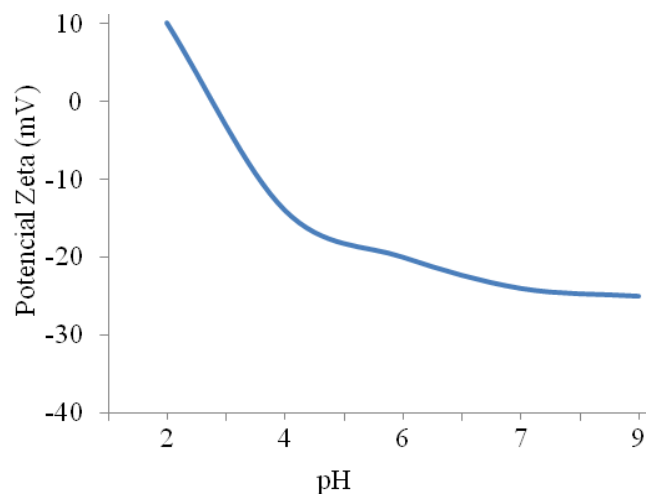


Gráfico 5 Influência do pH no potencial zeta da caulinita

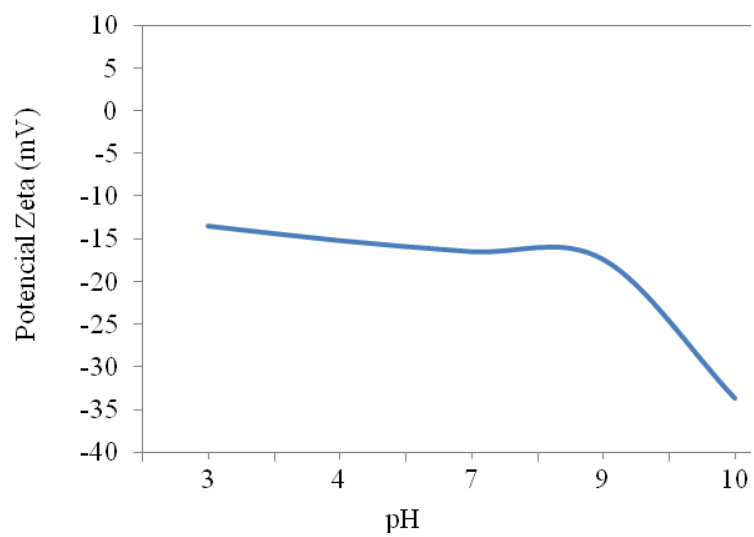


Gráfico 6 Influência do pH no potencial zeta da bentonita N₃

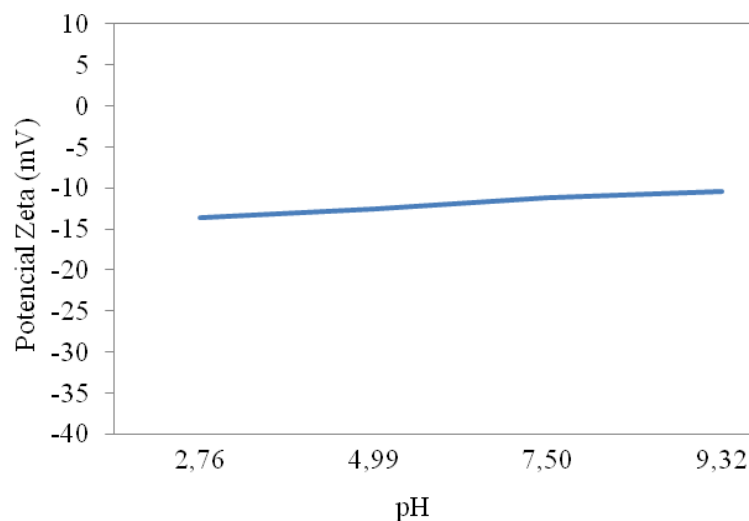


Gráfico 7 Influência do pH no potencial zeta da bentonita N₆

Os resultados mostram que a caulinita apresenta uma carga superficial positiva em valores de pH ácido, o que pode estar relacionado à adsorção de íons H^+ nos centros negativos. À medida que se aumenta o pH, há um aumento da concentração de íons OH^- , promovendo, assim, a adsorção dos mesmos em centros de cargas positivas, fazendo com que o material fique carregado negativamente (ALKAN et al., 2008; RODRIGUES, 2009). Por outro lado, observa-se que, na faixa de pH situada entre 3 e 9, as carga superficiais das bentonitas N₃ e N₆ mantiveram-se praticamente constante e negativa. Verifica-se uma diminuição do potencial zeta em valores de pH acima de 9 para a bentonita N₃, o que pode ser atribuído à presença de uma grande quantidade de íons OH^- que, supostamente, adsorvam nos centros de carga positiva.

4.2 Ensaios de adsorção

A fim de verificar a influência do uso dos argilominerais caulinita e bentonita N₃ e N₆, no processo de adsorção do corante têxtil verde malaquita, foram realizados estudos cinéticos, analisando-se os parâmetros de adsorção. Com os resultados otimizados, ou seja, nas melhores condições experimentais, foram feitas as isotermas.

4.2.1 Tempo de equilíbrio

O estudo de adsorção para verificar a influência do tempo de contato na remoção do corante verde malaquita foi realizado com solução à concentração inicial 50 mg L⁻¹, relação de massa adsorvente por volume de adsorvato de 1:100, ou seja, 0,1 g de massa de adsorvente para 10 mL de solução de corante, pH da solução (≈4), temperatura de 25±1 °C e, como adsorvente, os argilominerais caulinita, bentonitas N₃ e N₆. As amostras foram analisadas em diferentes intervalos de tempo, que variaram entre 1 minuto a 24 horas. Os resultados encontram-se nos Gráficos 8 e 9.

Observa-se que os sistemas verde malaquita/caulinita e verde malaquita/bentonita N₃ atingiram o equilíbrio em, aproximadamente, 10 minutos, com uma remoção de, aproximadamente, 90%. O sistema de verde malaquita/bentonita N₆ apresentou um tempo de equilíbrio relativamente curto, sendo de, aproximadamente, 1 minuto e com uma remoção próxima de 100%.

O argilomineral bentonita N₆ foi o material que mostrou maior eficiência, com um tempo significativamente mais curto e com uma alta taxa de remoção, quando comparado aos outros dois materiais.

Gurses et al. (2006), no estudo de adsorção do corante catiônico azul de metileno em argilominerais da classe das esmectitas (a nontronita e a montmorilonita), observaram que um tempo de contato de 1 hora foi suficiente para que o equilíbrio fosse atingido.

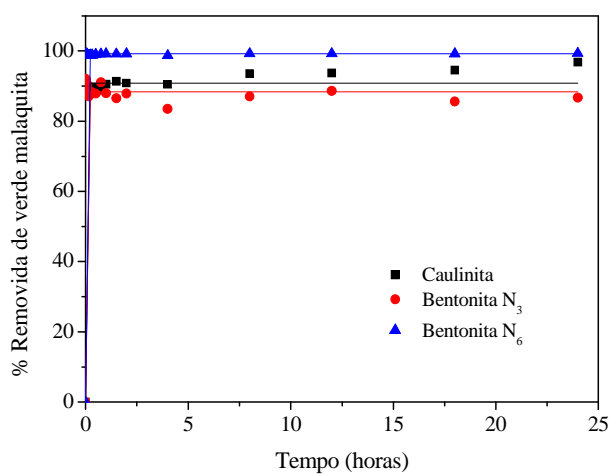


Gráfico 8 Cinética de adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonita N₃ e N₆, até 24 horas

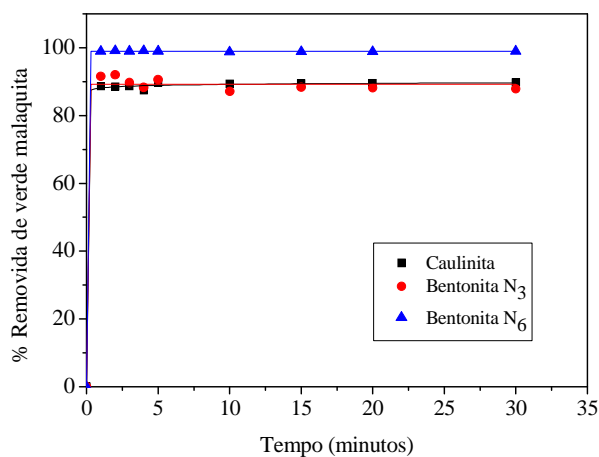


Gráfico 9 Cinética de adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonitas N₃ e N₆, até 30 minutos

No estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita, Leal, Anjos e Magriotis (2011) verificaram que o tempo de equilíbrio foi menor que 20 minutos.

Dessa forma, os experimentos posteriores foram realizados utilizando-se o tempo de equilíbrio de duas horas. Os experimentos foram conduzidos empregando-se um tempo de equilíbrio superior, a fim garantir as condições de equilíbrio do sistema.

4.2.2 Influência da concentração inicial

A fim de avaliar a influência da concentração inicial do corante verde malaquita no processo de adsorção, foram realizados experimentos nas concentrações 25, 50, 100, 200 e 400 mg L⁻¹, a 25±1 °C, utilizando a relação de massa adsorvente por volume de adsorvato de 1:10 (0,1 g de massa de

adsorvente para 10 mL de solução de corante) e pH natural da solução. Os resultados são apresentados no Gráfico 10.

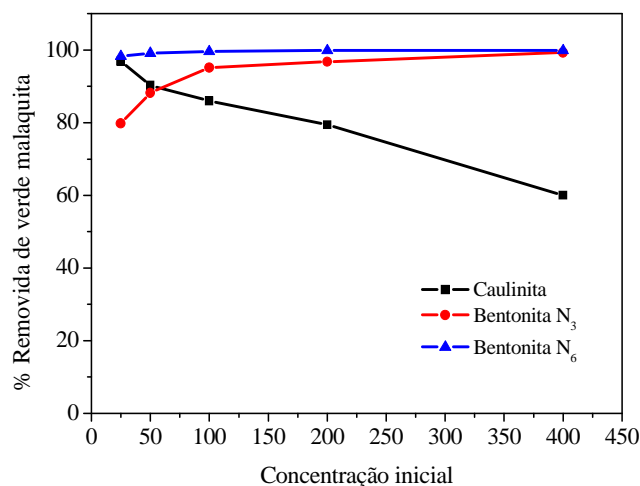


Gráfico 10 Influência da concentração inicial na remoção do corante verde malaquita pelos argilominerais caulinita, bentonita N₃ e N₆

Para a caulinita, a eficiência do processo de adsorção diminuiu com o aumento da concentração inicial da solução de corante. Desse modo, a concentração de 25 mg L⁻¹ contou com uma remoção 36 pontos percentuais acima, em comparação com a concentração de 400 mg L⁻¹, que foi a maior concentração estudada. O processo se mostrou menos eficiente, devido à quantidade de sítios disponíveis na superfície da caulinita e, após a saturação dos locais onde ocorre a adsorção, o corante não pode mais ser adsorvido, diminuindo, assim, a quantidade de remoção (LEAL, 2010).

Já para a bentonita N₃, a quantidade adsorvida aumentou com o aumento da concentração inicial da solução (até 200 mg L⁻¹). Para concentrações superiores a 200 mg L⁻¹, o aumento da remoção foi menor, fenômeno que pode estar relacionado à diminuição de sítios de adsorção disponíveis, devido à

saturação da superfície dos adsorventes (MAGRIOTIS et al., 2013). O processo de adsorção mostrou-se mais eficiente para a concentração inicial de corante mais elevada em estudo, que corresponde a 400 mg L^{-1} , contando com uma remoção de 99%.

Para a bentonita N_6 não houve influência significativa da concentração inicial do corante na porcentagem de remoção. Isso pode advir do fato de que o argilomineral bentonita N_6 tem sítios suficientes, de forma que a existência de mais moléculas de adsorvato não influenciou a eficiência da adsorção.

Assim, as concentrações iniciais ótimas de verde malaquita foram de 25 mg L^{-1} , para a caulinita e de 400 mg L^{-1} , para as bentonitas N_3 e N_6 .

4.2.3 Influência da quantidade de massa de adsorvente

A fim de avaliar o efeito da quantidade de massa de adsorvente no processo de adsorção do corante verde malaquita nos argilominerais caulinita, bentonitas N_3 e N_6 , foram realizados experimentos variando-se as quantidades de massa de adsorvente (g) por volume de solução de corante (mL) nas proporções de 1:100, 1:20, 1:10 e 1:5, correspondendo a 0,01; 0,05; 0,1; 0,2 g. Todos os experimentos foram realizados com as concentrações iniciais de 25 mg L^{-1} (caulinita) e 400 mg L^{-1} (N_3 e N_6), no tempo de equilíbrio de 2 horas, pH natural da solução e temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 11.

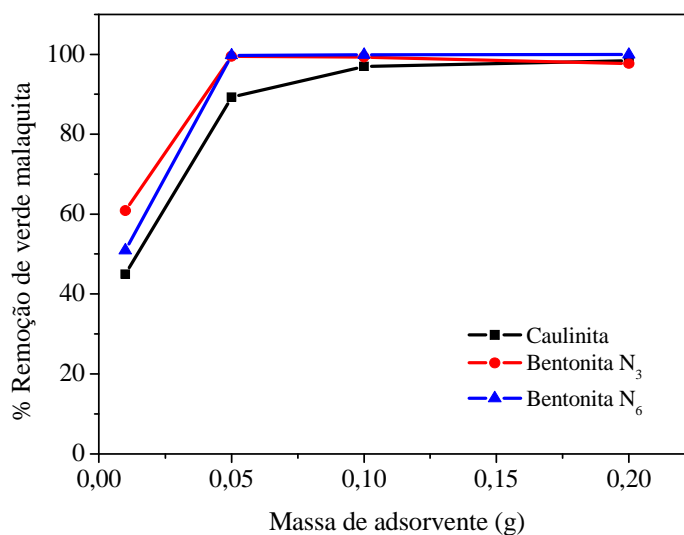


Gráfico 11 Influência da quantidade de massa de adsorvente na remoção do corante verde malaquita pela caulinita, na concentração 25 mg L^{-1} e bentonita N_3 e N_6 , na concentração 400 mg L^{-1}

Como pode ser observado no Gráfico 11, os dados obtidos para o argilomineral caulinita, na concentração de corante de 25 mg L^{-1} , mostram que a quantidade removida aumenta com o aumento quantidade de massa de adsorvente até 0,1 g. Após este valor, o aumento na quantidade de adsorvente não teve influência significativa. Este comportamento pode ser atribuído ao fato que uma maior quantidade de massa aumenta a quantidade de área superficial do material e, com isso, há mais sítios disponíveis para a adsorção (CLARK, 2010; HAMZEH et al., 2012).

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram os valores da quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_e) obtida pela Equação 12. Verifica-se que o valor de q_e diminui com a redução da razão adsorvato/adsorvente. Desse modo, o sistema com menor massa será o que tem menor quantidade de sítios para a adsorção e, conseqüentemente, uma maior

competição das moléculas de adsorvato por aquela unidade. Logo, a menor quantidade de massa será a que adsorverá, por grama de adsorvente, uma maior quantidade de adsorvato (CLARK, 2010).

Tabela 8 Quantidade adsorvida por grama de adsorvente nos testes de adsorção avaliando a influência da massa do adsorvente

Adsorvente	Quantidade de massa de adsorvente (g)	Quantidade removida (%)	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g ⁻¹)
Caulinita	0,01	45	10,6
	0,05	89	4,2
	0,1	97	2,3
	0,2	98	1,1
Bentonita N₃	0,01	61	220,4
	0,05	99	80,52
	0,1	99	38,43
	0,2	98	20,18
Bentonita N₆	0,01	51	207,71
	0,05	100	82,34
	0,1	100	38,37
	0,2	100	20,62

Dessa forma, para a caulinita, a quantidade de adsorvente ótima foi de 0,1 g, uma vez que apresentou porcentagem de remoção próxima da relação de massa da 0,2 g, com a vantagem de uma maior quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_e).

Para a bentonita N₃ e N₆ (Tabela 8), observa-se que a quantidade de massa correspondente a 0,01 g resultou em uma menor quantidade de corante removida, quando comparada com as outras relações de massa de adsorvente avaliadas. A menor quantidade removida pode ser atribuída à menor quantidade de sítios de adsorção, devido à menor quantidade de massa do adsorvente. As demais quantidades de massa de adsorvente estudadas apresentaram eficiências similares com relação à quantidade removida de corante (%).

Sendo assim, a relação 1:20, ou seja, 0,05 g, foi definida como a mais adequada para as bentonitas N₃ e N₆, pois, de acordo com os resultados (Tabela 8), esta quantidade de massa foi a que apresentou maior porcentagem de remoção e maior quantidade adsorvida por grama de material adsorvente.

4.2.4 Influência do pH inicial da solução de corante

O pH da solução inicial do corante é um parâmetro importante que controla o processo de adsorção e, em particular, a capacidade de adsorção. O pH da solução pode modificar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorvato e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009).

A fim de avaliar a influência do pH da solução no processo de adsorção do corante verde malaquita nos argilominerais caulinita, bentonita N₃ e N₆, foram realizados experimentos utilizando soluções do adsorvato com valores de pH de, aproximadamente, 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, na concentração de 0,1 mol L⁻¹ para o ajuste do pH das soluções.

Todos os experimentos foram realizados utilizando-se a concentração inicial do corante verde malaquita de 25 mg L⁻¹ e uma quantidade de massa de adsorvente de 0,1 g (caulinita), concentração inicial de 400 mg L⁻¹ e uma quantidade de massa de adsorvente de 0,05 g (bentonita N₃ e N₆), no tempo de equilíbrio de 2 horas, à temperatura ambiente (25±1 °C).

Os resultados de adsorção do corante nos argilominerais caulinita, bentonita N₃ e N₆ são apresentados nos Gráficos 12, 13 e 14, respectivamente.

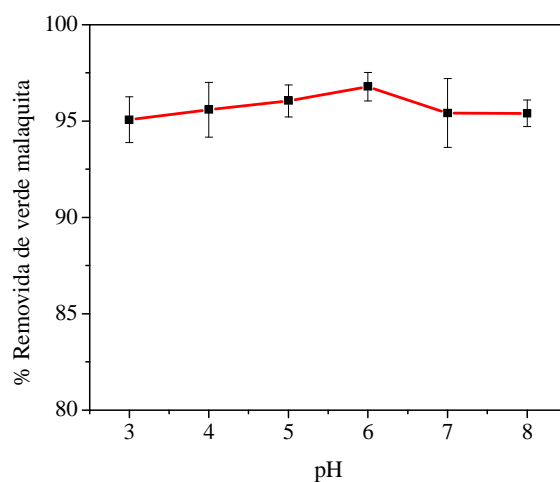


Gráfico 12 Influência do pH na adsorção de verde malaquita em caulinita

Como pode ser observado, as capacidades de adsorção dos três adsorventes não sofreram mudanças significativas com a variação do pH da solução de corante. Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Bilgiç (2005) e Bulut, Özacar e Sengil (2008), que relataram que a capacidade de adsorção de verde malaquita pela bentonita era, essencialmente, independente dos valores de pH entre 2-11,5.

A bentonita é formada pelo empilhamento de camadas 2:1, podendo apresentar substituições isomórficas de cátions, tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). A caulinita, no entanto, é formada pelo empilhamento de camadas 1:1, podendo também apresentar substituições isomórficas.

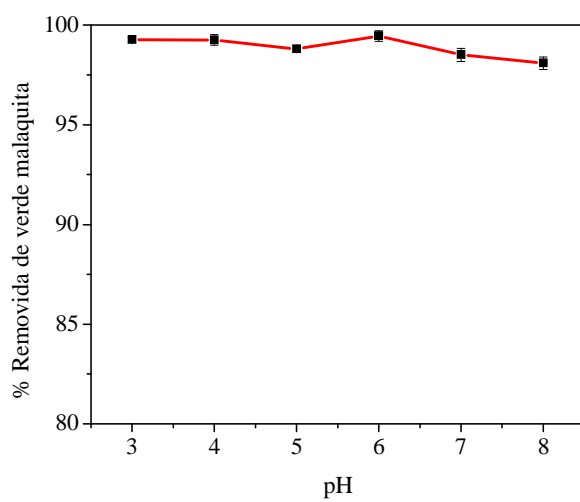


Gráfico 13 Influência do pH na adsorção de verde malaquita em bentonita N₃

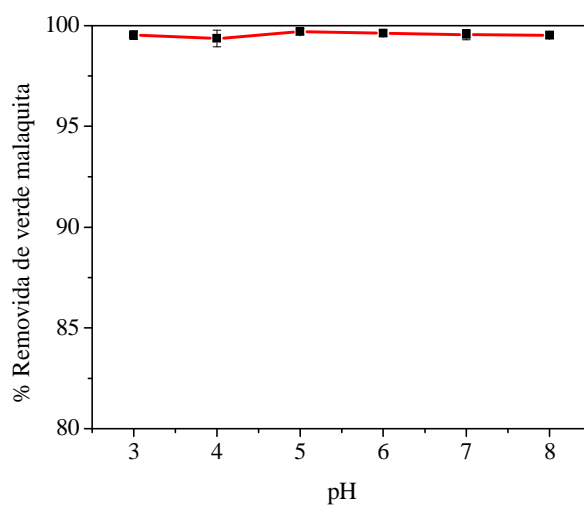
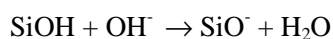
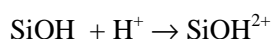


Gráfico 14 Influência do pH na adsorção de verde malaquita em bentonita N₆

As substituições isomórficas de Al^{3+} por Si^{4+} na camada tetraédrica e as de Mg^{2+} por Al^{3+} na octaédrica resultam em uma superfície líquida negativa (BULUT; ÖZACAR; SENGIL, 2008). A carga negativa da superfície do material adsorvente vai ser atraída por corante catiônico. De acordo com Tahir e Rauf (2006), na superfície dos argilominerais, como constatado nas análises de infravermelho, há ligações de Si-OH e Al-OH. E, quando há um aumento no pH, a concentração de íons hidroxílicos (OH^-) livres e o (H^+) da ligação de (Si-OH e Al-OH) na superfície dos argilominerais dissociam e reagem com os íons hidroxilas, formando, como produto, a água.



Quando o pH diminui, há um aumento da concentração de (H^+) e as cargas negativas dos oxigênios dos silicatos são bloqueadas.



A pouca influência da capacidade de adsorção pode estar relacionada com o PCZ (ponto de carga zero ou ponto isoelétrico - PIE), que significa o valor de pH no qual a superfície apresenta o mesmo número de radicais com cargas positivas (protonados) e negativas (desprotonado). O PIE da caulinita é 2,8 (SALES, 2011), assim, os resultados indicam que a variação na carga superficial da caulinita não influenciou o processo de adsorção. Já para a bentonita N_3 , os resultados de potencial zeta (Gráfico 6) mostraram que a carga superficial não modificou até o pH próximo de 9, o que justifica os resultados de adsorção, em que não houve influência significativa deste parâmetro.

4.2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante verde malaquita em caulinita e bentonitas N_3 e N_6 foram construídas utilizando-se as melhores condições experimentais obtidas, que foram a concentração inicial do corante verde

malaquita de 25 mg L^{-1} , a quantidade de massa de adsorvente de 0,1 g e pH 4 (caulinita) e a concentração inicial de 400 mg L^{-1} , a quantidade de massa de adsorvente de 0,05 g e o pH 4 (bentonita N₃ e N₆), no tempo de equilíbrio de 2 horas.

Foram investigados quatro modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Sips e D-R. As isotermas de adsorção do corante verde malaquita nos argilominerais foram avaliadas nas temperaturas de: 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C. As curvas de ajuste aos modelos estudados são apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14, e os parâmetros e coeficientes de cada modelo, nas Tabelas 9, 10 e 11, para caulinita, bentonitas N₃ e N₆, respectivamente

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11, pode-se inferir que o modelo de Sips é o que melhor descreve os dados experimentais para os argilominerais avaliados. Apesar de o modelo de Langmuir ter apresentado um ajuste aproximado, o modelo de Sips, no geral, apresentou maiores coeficientes de correlação e maior homogeneidade dos dados, quando avaliado em diferentes temperaturas.

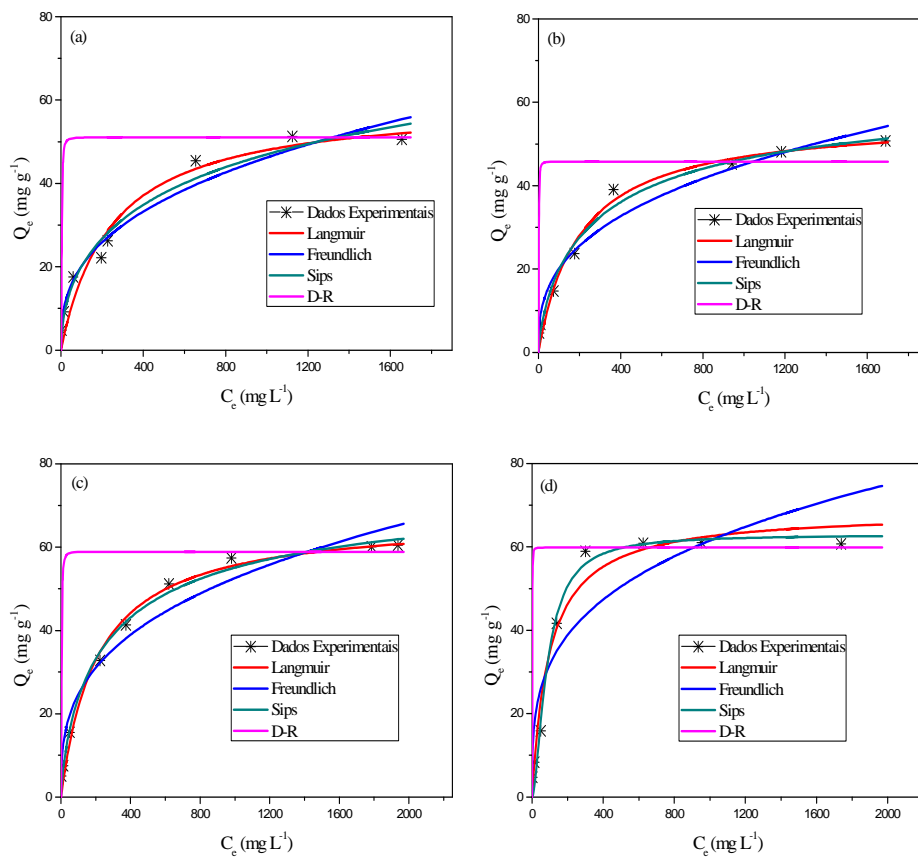


Figura 12 Isotherma de adsorção do corante verde malaquita em caulinita nas temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C e (d) 55 °C. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados conforme a legenda

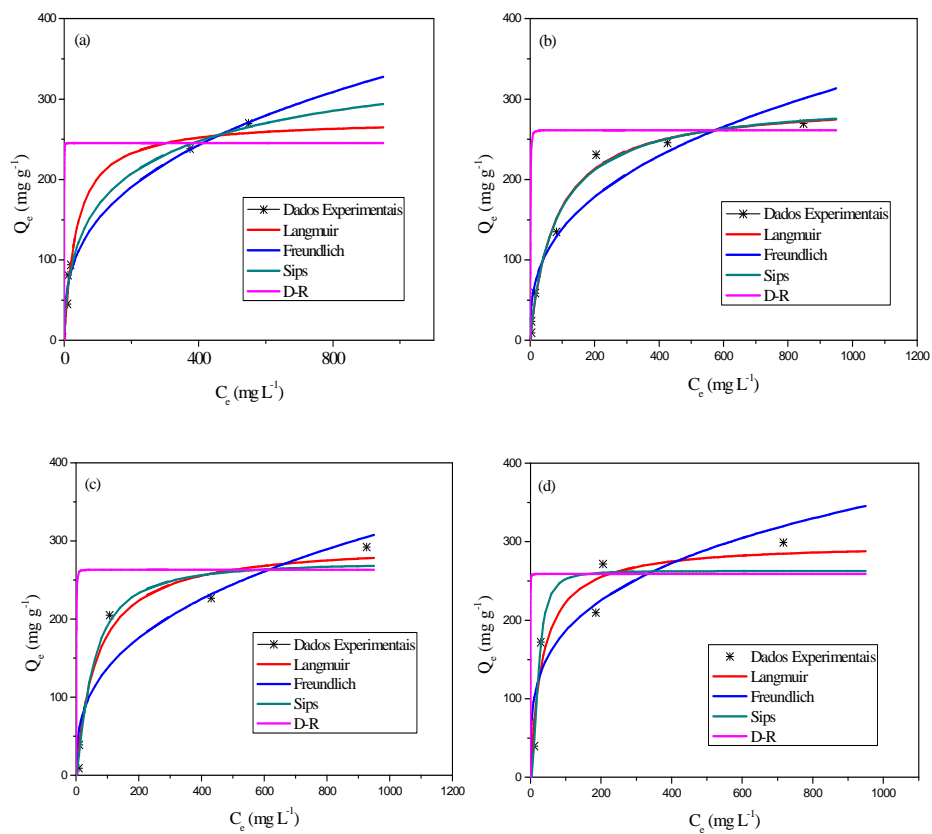


Figura 13 Isotherma de adsorção do corante verde malaquita em bentonita N_3 nas temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C e (d) 55 °C. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados conforme a legenda

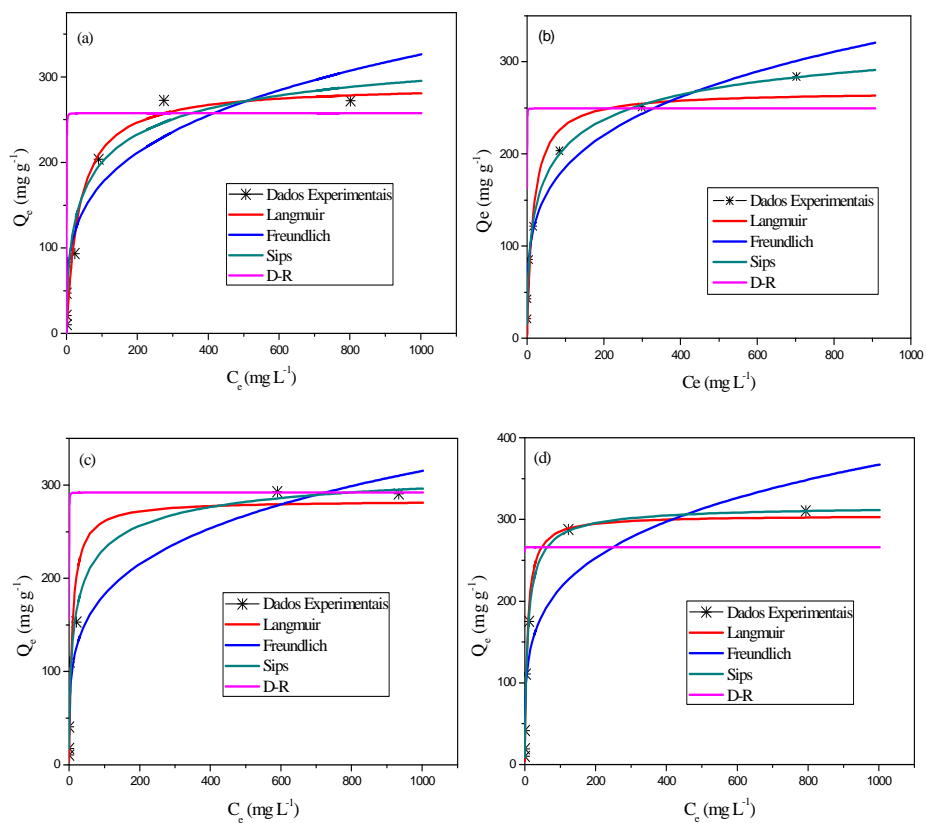


Figura 14 Isotherma de adsorção do corante verde malaquita em bentonita N_6 nas temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45°C e (d) 55 °C. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados conforme a legenda

Tabela 9 Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isotermas testados para caulinita

Modelo	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Q_m Exp. (mg g⁻¹)	50,6	50,73	60,47	60,74
Langmuir				
K_L (L mg⁻¹)	0,0041	0,005	0,0048	0,0104
Q_m (mg g⁻¹)	59,7069	56,3104	67,2194	68,5635
R	0,9801	0,9932	0,9951	0,9884
Freundlich				
K_F (mg^{1-(1/n)}L^{1/n}g⁻¹)	3,865	3,9765	5,5034	8,56
N	2,7843	2,8449	3,0611	3,5023
R	0,9895	0,9867	0,985	0,9399
Sips				
K_S (L mg⁻¹)^{1/n}	0,0204	0,0141	0,0143	0,0007
Q_m (mg g⁻¹)	104,1434	65,7634	76,5764	62,9422
N	1,8694	1,3451	1,3313	0,6105
R	0,9895	0,9944	0,9972	0,9935
D-R				
Q_m (mg g⁻¹)	51,0597	45,7864	58,9081	59,8756
B	0,0054	0,0017	0,005	0,0005
R	0,9234	0,9606	0,9647	0,9856

Tabela 10 Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isotermas testados para bentonita N₃

Modelo	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Q_m Exp. (mg g⁻¹)	269,59	269,52	292,15	298,87
Langmuir				
K_L (L mg⁻¹)	0,0278	0,0127	0,0152	0,0294
Q_m (mg g⁻¹)	274,7393	297,3835	295,3835	298,2084
R	0,9911	0,9949	0,9809	0,9450
Freundlich				
K_F (mg^{1-(1/n)}L^{1/n}g⁻¹)	30,3047	26,3471	26,2097	52,7615
N	2,8794	2,7694	2,7837	3,6489
R	0,9917	0,9616	0,9396	0,9006
Sips				
K_S (L mg⁻¹)^{1/n}	0,0505	0,0144	0,0060	0,0013
Q_m (mg g⁻¹)	421,6589	301,7129	274,5026	262,6644
N	1,7950	1,0383	0,7734	0,4675
R	0,9926	0,9950	0,9838	0,9504
D-R				
Q_m (mg g⁻¹)	245,3690	261,4036	263,0148	258,9109
B	3,581x10 ⁻⁵	0,0007	0,0004	3,926x10 ⁻⁵
R	0,9489	0,9709	0,9710	0,9452

Tabela 11 Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isotermas testados para bentonita N₆

Modelo	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Q_m Exp. (mg g⁻¹)	272,07	272,71	290,61	310,6
Langmuir				
K_L (L mg⁻¹)	0,0282	0,0642	0,118	0,1456
Q_m (mg g⁻¹)	290,7739	267,8062	283,4045	305,0394
R	0,9631	0,9804	0,9641	0,9913
Freundlich				
K_F (mg^{1-(1/n)}L^{1/n}g⁻¹)	50,8483	59,2825	61,3078	74,6066
N	3,7166	4,0345	4,2191	4,3339
R	0,9631	0,9883	0,9711	0,9399
Sips				
K_S (L mg⁻¹)^{1/n}	0,1023	0,1368	0,1892	0,1761
Q_m (mg g⁻¹)	367,9399	366,7238	333,95	317,9811
N	1,8755	2,0412	1,8521	1,2256
R	0,9785	0,9982	0,9842	0,9935
D-R				
Q_m (mg g⁻¹)	257,4648	249,35	291,9476	265,854
B	9,6178x10 ⁻⁵	2,9798x10 ⁻⁵	4,2348x10 ⁻⁵	1,3311x10 ⁻⁶
R	0,9385	0,9219	0,9284	0,9513

Na Tabela 12, adaptada dos estudos de Bulut, Özacar e Sengil (2008), mostra-se a comparação da capacidade máxima de adsorção (Q_m) para alguns materiais adsorventes utilizados na adsorção do corante verde malaquita. Porém, devem-se levar em consideração, para a comparação, a natureza do material estudado e o fato de os experimentos serem realizados em diferentes condições. Uma vez que são alterados o tamanho de partículas, a concentração inicial do corante, o tempo de contato, a velocidade de agitação e a natureza do material adsorvente, o processo de adsorção pode ser mais ou menos eficiente na remoção de uma determinada substância.

Como se observa na Tabela 12, os argilominerais bentonita N₃ e N₆ mostraram resultados bastante satisfatórios, com alta capacidade de remoção do corante têxtil verde malaquita. O argilomineral caulinita ficou com valores intermediários, quando comparados com outros adsorventes da literatura.

Observa-se também que os adsorventes bentonita N₃ e N₆, estudados neste trabalho, apresentaram maiores quantidades de remoção do que aqueles estudados por Bulut, Özacar e Sengil (2008); uma diferença maior ainda pode ser observada quando comparados com os estudos de Tahir e Rauf (2006), que utilizaram o argilomineral bentonita.

De acordo com Bulut, Özacar e Sengil (2008), essa diferença pode ser explicada pelas condições experimentais de estudo e possíveis diferenças na estrutura do adsorvente, o que influencia os resultados de adsorção. Ainda segundo o autor, a adsorção do corante verde malaquita aumentou quando foram utilizados tamanhos de partículas menores. Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a sua eficiência pode ser relacionada à área superficial e ao tamanho das partículas. Portanto, como, no presente trabalho, utilizaram-se partículas menores, isso pode explicar os melhores resultados encontrados.

Tabela 12 Valores de capacidade máxima (Q_m) reportados na literatura para a adsorção do corante verde malaquita

Adsorvente	Q_m (mg g ⁻¹)	Referências
Carvão ativado	509	(KUMAR, 2006)
Bentonita N ₆	290,77	Este estudo
Bentonita N ₃	274,73	Este estudo
Bentonita	178,6	(BULUT; ÖZACAR; SENGIL, 2008)
Fibra de óleo de palma	149,35	(HAMEED; EL-KHAIARY, 2008a)
Fibra de juta	136,6	(PORKODI; KUMAR, 2007)
Biomassa de <i>Pithophora</i> sp.	117,6	(KUMAR; SIVANESAN; RAMAMURTHI, 2005)
Carvão ativado (resíduos de damasco)	116,3	(AKMIL-BASAR, 2006)
Adsorvente baseado em ciclodextrina	91,9	(CRINI et al., 2007)
Solo argiloso da Índia	78,57	(SAHA et al., 2010)
Escória ativada	74,2	(GUPTA; SRIVASTAVA; MOHAN, 1997)
Serragem	62,71	(HAMEED; EL-KHAIARY, 2008b)
Caulinita	59,7	Este estudo
Coco	27,44	(UMA; BANERJEE; SHARMA, 2013)
Penas de galinha	26,1	(MITTAL, 2006)
Carvão da raiz da cana <i>arundo donax</i>	8,69	(ZHANG; ZHANG; JING, 2008)
Bentonita	7,22	(TAHIR; RAUF, 2006)

4.2.6 Estudos termodinâmicos

Na Tabela 13 apresentam-se os valores dos parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonitas N₃ e N₆. A avaliação termodinâmica foi realizada em quatro temperaturas distintas, 25 °C, 30 °C, 45 °C e 55 °C, utilizando-se as equações 4, 5 e 6 e os parâmetros otimizados da isoterma de Sips.

Tabela 13 Valores dos parâmetros termodinâmicos para os argilominerais estudados

Adsorvente	Temp. (K)	K_L (L mg ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)
Caulinita	298	0,0041	-17,85	22,06	146,77
	308	0,005	-19,32		
	318	0,0048	-20,78		
	328	0,0104	-22,25		
Bentonita N ₃	298	0,0278	-19,45	35,03	182,81
	308	0,0127	-21,27		
	318	0,0152	-23,10		
	328	0,0294	-24,93		
Bentonita N ₆	298	0,0282	-23,06	45,26	229,26
	308	0,0642	-25,36		
	318	0,118	-27,65		
	328	0,1456	-29,94		

Os valores negativos de ΔG° indicam que a adsorção do corante nos três argilominerais foi um processo espontâneo e favorável. Os valores positivos de ΔH° mostram a natureza endotérmica da adsorção. E, por fim, os valores de entropia positivos indicam um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido, durante a adsorção do corante. De acordo com abordagens relatadas na literatura, os valores positivos de ΔS° estão associados à desorganização da estrutura do adsorvente modificada pela substituição das moléculas de água adsorvidas por moléculas de adsorvato (WANG et al., 2006). Os valores encontrados estão de acordo com a literatura (BULUT; ÖZACAR; SENGIL, 2008; TAHIR; RAUF, 2006).

4.2.7 Cinética de adsorção do corante verde malaquita nas condições otimizadas

A cinética de adsorção foi estudada utilizando-se os parâmetros otimizados (concentração inicial, quantidade de massa de adsorvente (g), pH da

solução e tempo de contato) e teve como objetivo descrever o mecanismo controlador da adsorção do sistema em estudo. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula. Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção foram obtidos pelas regressões não lineares dos gráficos de cada modelo. Os resultados, incluindo os valores de q_e determinados experimentalmente, são apresentados na Tabela 14, para os dados de adsorção a 25 °C.

Tabela 14 Resultados de parâmetros cinéticos e ajuste aos modelos estudados na adsorção do corante verde malaquita em caulinita, bentonita N₃ e N₆, a 25 °C

Modelos cinéticos	Caulinita	Bentonita N ₃	Bentonita N ₆
Q_e experimental (mg g⁻¹)	2,23	80,229	82,025
Pseudoprimeira ordem			
Q_e (mg g⁻¹)	2,2271	80,2872	82,1371
k₁ (min⁻¹)	2,4977	92,5926	82,1371
R	0,9984	0,9997	0,9999
Erro	0,0352	0,5805	0,2551
Pseudosegunda ordem			
Q_e (mg g⁻¹)	2,2523	80,313	82,2799
k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	4,6704	7,6738	0,9829
R	0,9992	0,9993	1
Erro	0,0256	0,5794	0,1655
Difusão intrapartícula			
K_{dif} (g mg⁻¹ min^{-0,5})	0,0766	2,4196	2,4959
C	1,7242	64,1375	65,4725
R	0,4313	0,3772	0,3807
Erro	0,5578	20,6907	21,1147

O processo de adsorção do corante verde malaquita nos adsorventes caulinita, bentonita N₃ e N₆ se ajustou ao mecanismo pseudosegunda ordem. O modelo de pseudosegunda ordem descreve bem os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o

adsorvente, como forças covalentes e troca iônica (HO, 2006; HO; MCKAY, 2000).

O modelo cinético pseudosegunda ordem tem sido amplamente utilizado para descrever processos de adsorção de vários sistemas adsorvente/adsorvato. Na literatura, são encontrados vários estudos com a utilização dos argilominerais caulinita e bentonita como adsorvente em vários poluentes e os resultados de tais estudos mostram que o mecanismo de pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção (BULUT; ÖZACAR; SENGIL, 2008; NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009; UNUABONAH; ADEBOWALE; DAWODU, 2008).

5 CONCLUSÕES

Os argilominerais caulinita, bentonita N₃ e bentonita N₆ demonstraram eficiência para a adsorção do corante têxtil verde malaquita. Para os estudos de adsorção, as condições que apresentaram adsorção máxima do corante foram: concentração de 25 mg g⁻¹, para caulinita e de 400 mg g⁻¹, para as bentonitas N₃ e N₆; a quantidade de massa de adsorvente foi de 0,1 g, para caulinita e 0,05 g, para bentonitas N₃ e N₆, tempo de equilíbrio de aproximadamente 2 horas e pH natural da solução. A remoção do corante, nas melhores condições experimentais, foi de, aproximadamente, 95,6% para caulinita, 99,3% para bentonita N₃ e 99,4% para bentonita N₆.

Foram investigados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin. Foi possível observar uma proximidade entre os valores encontrados nos modelos de Sips e Langmuir, porém, o modelo de Sips prevaleceu, devido à maior homogeneidade dos resultados nas diferentes temperaturas estudadas. As isotermas apresentaram as quantidades máximas de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente de 59,7 mg g⁻¹ (caulinita), 274,73 mg g⁻¹ (bentonita N₃) e 290,77 mg g⁻¹ (bentonita N₆).

O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção para os três argilominerais.

A análise termodinâmica demonstrou que a adsorção é espontânea e favorável, nas quatro temperaturas estudadas.

De modo geral, os argilominerais caulinita, bentonitas N₃ e N₆ podem ser considerados como uma alternativa para a remoção do corante têxtil verde malaquita, uma vez que as amostras de adsorventes estudadas tiveram alta eficiência, sem a necessidade de passar por qualquer tipo de tratamento ou purificações, ou seja, tiveram um bom resultado utilizando-se um processo fácil.

Soma-se a isso o fato de esses argilominerais apresentarem as vantagens de serem de baixo custo e de grande abundância.

REFERÊNCIAS

ABRAHANT, E. N. **Dyes and their intermediates**. London: E. Arnold, 1977. 265 p.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, nov./dez. 2002.

AKMIL-BASAR, C. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 135, n. 1/3, p. 232-241, 2006.

AKSU, Z.; TATLI, A. Í.; TUNÇ, Ö. A comparative adsorption/biosorption of acid blue 161: effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 142, n. 1, p. 23-39, Aug. 2008.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 3/4, p. 1347-1361, Mar. 2005.

ALBURQUERQUE-JUNIOR, E. C. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde: produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol Black B**. 2002. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 320-330, maio/jun. 1995.

ALKAN, M. et al. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 5, p. 867-876, Sept. 2008.

AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios x**. 2007. 145 p. Tese (Doutorado Ciências em Engenharia Nuclear) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

AMORIM, L. V. et al. Estudo comparativo entre a variedade de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ANDINI, S. et al. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 31, n. 1/2, p. 126-133, Jan. 2006.

ARAMI, M. et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 288, n. 2, p. 371-376, Aug. 2005.

ARAÚJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, Aracajú, v. 5, n. 12, p. 1-6, 2009.

ARAÚJO, J. C. et al. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios x. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 361-371, 2006.

ASPLANT, J. R. What are dyes? what is dyeing? **Textile Chemist and Colorist**, Research Triangle Park, v. 12, n. 1, p. 40-42, 1980.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL. **Quem somos: muito mais força para o setor e para o Brasil**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/abit.aspx>>. Acesso em: 14 jul. 2011.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427 p.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado:** caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Métodos de remoção de cromo de águas residuais. In: _____. **Métodos de adsorção.** Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2002. p. 76-99.

BASKARALINGAM, P. et al. Adsorption of acid dye onto organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 128, n. 2/3, p. 138-144, Feb. 2006.

BERTELLA, F. et al. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Prespectiva**, Erechim, v. 34, n. 127, p. 105-111, 2010.

BERTOLINO, L. C. et al. Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita de pedra lavrada-PB. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2., 2010, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010a. p. 20-30.

_____. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim de Silvânia, Estado de Goiás. **Anuário do Instituto de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 32, p. 26-32, 2009.

_____. Influence of iron on kaolin whiteness: an electron paramagnetic resonance study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 170-175, 2010b.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPAA, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. **Journal Biochemical Engineering**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 181-186, Jan. 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, New York, v. 140, n. 2, p. 114-131, Aug. 2008.

BILGIÇ, C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 281, n. 1, p. 33-38, Jan. 2005.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo de efluentes**. 2006. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Bradford: Society of Dyes and Colourists, 2001. 592 p.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 115, n. 3, p. 234-246, Nov. 2008.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 355 p.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 164, n. 1, p. 168-177, Oct. 2010.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COMMAROTA, M. C.; COELHO, M. A. Z. Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil. **Química Têxtil**, São Paulo, n. 65, p. 40-48, dez. 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Brasília, 2011. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em: 5 ago. 2011.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, jul./dez. 2002.

COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânio na fotodegradação de corantes**. 2009. 100 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 212-217, 2005.

COUCEIRO, P. R. C. **Caulinita Amazônica**: caracterização e permutabilidade. 1997. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 1997.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, n. 2/3, p. 342-347, 2008.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 33, n. 4, p. 399-447, Apr. 2008.

CRINI, G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, London, v. 53, n. 1, p. 97-110, 2007.

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

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário mineral**. Brasília, 2011. 103 p.

DING, F. et al. Potential toxicity and affinity of triphenylmethane dye malachite green to lysozyme. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 78, p. 41-49, Apr. 2012.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorbente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, ago. 2010.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, Jan. 2010.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 30-35, jan./fev. 2003.

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

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.

GRIEP, V. N. **Degradação de Alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente**. 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

GUARATINI, C. C. J.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

GUERRA, D. L. et al. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com Zn (II) em meio aquoso-cinética do processo de adsorção. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 331, p. 273-279, jul./set. 2008.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; MOHAN, D. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 36, n. 6, p. 2207-2218, 1997.

GÜRSES, A. et al. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, n. 1/3, p. 217-228, Apr. 2006.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 154, n. 1/3, p. 234-244, 2008a.

_____. Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, n. 2/3, p. 574-579, 2008b.

HAMZEH, Y. et al. Removal of acid orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 32, n. 6, p. 1394-1400, Aug. 2012.

HART, E. Reciclagem de água, um programa economicamente viável e tecnicamente inovativo: tecnologia meio ambiente. **Química Têxtil**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 7-10, fev. 1994.

HASAN, M.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked Chitosan/oil palm ash composite beads. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 136, n. 2/3, p. 164-172, Mar. 2008.

HASANY, S. M.; CHUDHARY, M. H. Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. **Applied Radiation and Isotopes**, New York, v. 47, n. 4, p. 467-471, Apr. 1996.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Caracterização mineralógica de material argiloso proveniente do município de Santa Bárbara, PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais...** Guarujá: Associação Brasileira de Química, 2009. p. 1-8.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 681-689, Aug. 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Resources**, New York, v. 34, n. 3, p. 735-742, June 2000.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 1, 660 p.

JIANG, Y. X. et al. Adsorption of basic violet 14 from aqueous solution on bentonite. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 11, n. 1/2, p. 125-129, Jan./Feb. 2008.

JOVIC-JOVICIC, N. et al. Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of acid orange 10 and lead ions. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 452-456, Feb. 2010.

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.

_____. Removal of cationic dyes by Kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 122, n. 1, p. 20-27, June 2009.

KHENIFI, A. et al. Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. **Adsorption**, Heidelberg, v. 13, n. 2, p. 149-158, Apr. 2007.

KOYUNCU, I. Reative dye removal in dye/salt mixture by nanofiltration mebranes containing venylsyphone dyes: effects of feed concentration and cross velocity. **Desalination**, Amsterdam, v. 143, n. 3, p. 243-253, June 2002.

KUMAR, K. V. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 2, p. 197-202, 2006.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S.; RAMAMURTHI, V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 8, p. 2865-2872, July 2005.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of kaolinite of soluble substances. **Kung Svenska Vetenskaps Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases in a plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, Sept. 1918.

LEAL, P. V. B. **Estudo da adsorção de eteramina em adsorventes naturais e sintéticos**. 2010. 90 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

LEAL, P. V. B.; ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, Gurupi, v. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte: Segrac, 2002. v. 1, 356 p.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 92, n. 3, p. 315-326, June 2002.

LUZ, J. C. **Desenvolvimento de formulações para produção de grés porcelanato a partir de matérias-primas da região da bacia do Parnaíba**. 2008. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Grande do Norte, Natal, 2008.

MAGDALENA, C. P. et al. Remoção de Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7., 2008, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: UFPB, 2008. 1 CD-ROM.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, 2013. In press.

_____. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1/3, p. 465-471, Dec. 2010.

MAKÓ, É. et al. Surface modification of mechanicochemically activated kaolinites by selective leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 294, n. 2, p. 362-370, Feb. 2006.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, Oxford, v. 27, n. 9, p. 1129-1138, Oct. 2007.

MATYJAS, E.; RYBICKI, E. Nobel reactive red dyes. **AUTEX Research Journal**, Todz, v. 3, n. 2, p. 90-95, 2003.

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

MCKINLEY, J. P.; JENNE, E. A. Experimental investigation and review of the "solids concentration" effect in adsorption studies. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 25, n. 12, p. 2082-2087, 1991.

MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 133, n. 1/3, p. 196-202, 2006.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 42, n. 3/4, p. 583-590, Jan. 2009.

NIETO, R. Caracterização da ecotoxicologia de efluentes líquidos industriais: ferramentas para ações de controle da poluição das águas. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2000. p. 1-16.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade de gás natural usando um dispositivo com adsorção.** 2001. 36 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piauí (*Leporinus elongatus*).** 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 363, n. 1, p. 98-104, 2010.

PAPAGEORGIOU, K. et al. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 766-772, set./out. 2005.

PERGHER, S. B. C. Materiais lamelares pilarizados: preparação e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 693-709, set./out. 1998.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 2003. 93 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTARA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 276-286, Mar. 2008.

PORKODIA, K.; KUMARB, K. V. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 143, n. 1/2, p. 311-327, 2007.

PRIGIONE, V. et al. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, New York, v. 42, n. 12, p. 2911-2920, June 2008.

REINOSO, R. F.; SOLANO, L. A. Microporous structure of activated carbon as revealed by adsorption methods. In: THROWER, P. A. (Ed.). **Chemistry and physics of carbon**. New York: M. Dekker, 1989. p. 36-56.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicação**. Lavras: UFLA, 2005. 192 p.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, n. 3, p. 247-255, May 2001.

RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação de caulinita**. 2009. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ROSSETO, E. et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2064-2067, 2009.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de sementes de Araucaria Angustifolia como biossorvente**. 2008. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SAHA, P. et al. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of malachite green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 165, n. 3, p. 874-882, Dec. 2010.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, northeastern India. **Journal of Modern Physics**, Hubei Province, v. 1, n. 4, p. 206-210, Oct. 2010.

SAJIDU, S. M. I. et al. Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 158, n. 2/3, p. 401-409, Oct. 2008.

SALES, P. F. **Estudo dos tratamentos químicos e térmicos na caulinita e a influência na remoção de contaminantes em efluentes de mineração**. 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: E. Blucher, 1989. v. 1, 499 p.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores**: aplicação na engenharia química. Engenho de Dentro: Synergia, 2010. 572 p.

SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, London, v. 452, n. 7185, p. 301-310, Mar. 2008.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estado das bentonitas do município de Boa Vista estado da Paraíba**. 2011. 282 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SINGH, K. P. et al. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. **Chemical Engineering**, Lausanne, v. 42, n. 9, p. 1965-1976, Jan. 2003.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, Maringá, v. 2, n. 1, p. 121-139, jan./fev. 2009.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters**. 3rd ed. New York: J. Wiley, 1996. 1022 p.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, New York, v. 37, n. 7, p. 1535-1544, Apr. 2003.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, June 2006.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, maio/jun. 2009.

TSAI, S.; JUANG, K. Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v. 243, n. 3, p. 741-746, 2000.

UMA, D.; BANERJEE, S.; SHARMA, Y. C. Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, 2013. In press.

UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; DAWODU, F. A. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clays adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2/3, p. 397-409, Sept. 2008.

WANG, Y. et al. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. **Separation and Purification Technology**, London, v. 50, n. 1, p. 1-7, June 2006.

WEBER, W. J. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: Wiley-Interscience, 1972. 640 p.

YUE, Q. Y. et al. Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite. **Separation and Purification Technology**, London, v. 54, n. 3, p. 279-290, May 2007.

YOUNG, C. E. F.; LUSTOSA, M. C. J. Meio ambiente e competitividade na indústria brasileira. **Revista de Economia Contemporânea**, Rio de Janeiro, v. 5, p. 231-259, abr. 2001. Número especial.

YUSUFF, R. O.; SONIBARE, J. A. Characterization of textile industry effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. **The International Journal: Global NEST**, Athens, v. 6, n. 3, p. 212-221, 2004.

ZHANG, J. et al. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 3, p. 774-782, June 2008.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (Benzaldeído e ácido acético) perdido durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.