



**PRISCILA FERREIRA DE SALES**

**APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE  
ARGILOMINERAIS MODIFICADOS POR  
TRATAMENTO ÁCIDO: A BUSCA POR  
MATERIAIS ECOAMIGÁVEIS**

**LAVRAS – MG**

**2013**

**PRISCILA FERREIRA DE SALES**

**APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE ARGILOMINERAIS MODIFICADOS  
POR TRATAMENTO ÁCIDO: A BUSCA POR MATERIAIS  
ECOAMIGÁVEIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

**LAVRAS - MG**

**2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Sales, Priscila Ferreira de.

Aplicações ambientais de argilominerais modificados por  
tratamento ácido : a busca por materiais ecoamigáveis / Priscila  
Ferreira de Sales. – Lavras : UFLA, 2013.

141 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Água. 2. Agalamatolito. 3. Caulinita. 4. Argilominerais -  
Adsorção. 5. Superfície de resposta. 6. Azul de coomassie. 7.  
Corantes. 8. Tropaeolina. I. Universidade Federal de Lavras. II.  
Título.

CDD – 541.33

**PRISCILA FERREIRA DE SALES**

**APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE ARGILOMINERAIS MODIFICADOS  
POR TRATAMENTO ÁCIDO: A BUSCA POR MATERIAIS  
ECOAMIGÁVEIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 29 de outubro de 2013.

Dra. Adelir Aparecida Saczk UFLA

Dra. Ângela Dayana Barrera de Brito UFLA

Dr. Paulo Roberto de Magalhães Viana UFMG

Dr. Teodorico de Castro Ramalho UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

**LAVRAS - MG**

**2013**

*A Deus, pela vida.*

*Aos meus pais, Orlando e Sirley, pelo amor incondicional.*

*A minha irmã, Luanna, por tanta amizade, carinho e respeito.*

*A minha avó Nazaré, pelo exemplo de humanidade.*

*A minha orientadora, Zuy, pelo companheirismo e orientação.*

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pela dádiva da vida, por tantas bênçãos derramadas em minha vida, por tudo que tenho e pelo que sou, por mais uma etapa concluída e por me levantar nos momentos mais difíceis e me carregar no colo.

Aos meus pais, Orlando e Sirley, pelo amor incondicional e serem exemplos de pessoas do bem, por me apoiarem em todos os momentos, por me tratarem com tanto carinho e dedicação, por me permitirem existir e me darem forças em todos os momentos, por secarem minhas lágrimas nos momentos de tristezas e chorarem comigo nos momentos de vitória.

À minha irmã, Luanna, por tanto amor, por me incentivar em todos os momentos, por toda a sinceridade que permitiu crescer, pela ajuda nos momentos necessários, por estender as mãos nos momentos que precisava e por emprestar seus ouvidos para me ouvir quando precisei.

À minha avó Nazaré, por ser essa pessoa do bem, que demonstra por mim um amor verdadeiro e por ser um verdadeiro anjinho na minha vida.

Ao meu namorado, Hércio, que tem trazido muito brilho na minha vida, por me acalmar em todos os momentos em que precisei, por tanto carinho, apoio, companheirismo e por me fazer enxergar da maneira mais incrível o lado romântico da vida.

À minha orientadora, Zuy, por ser um exemplo de profissional e ser minha mãe acadêmica; por ser, além de orientadora, uma verdadeira amiga; por me acalmar nos momentos de aflição e me tratar como uma verdadeira filha; por me ajudar em todos os momentos, me compreender, confiar em mim e aconselhar em todas as decisões tomadas; por tantos anos de convivência que me permitiram ser quem eu sou e por ser exemplo de profissional.

A Adelir, por sempre ser um exemplo de ser humano do bem, por acreditar em mim em todos os momentos, por vibrar com as minhas vitórias e por me acompanhar desde o começo da minha carreira acadêmica. Jamais me esquecerei da nossa conversa, quando ainda era caloura. Se não fosse por ela, com certeza não estaria aqui hoje.

Aos meninos Marco e Ricardo, por terem contribuído de maneira indispensável para a concretização deste trabalho.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

À Fapemig, pelo apoio financeiro ao projeto.

Aos laboratórios LCAB e LGRQ, por terem fornecido os subsídios necessários ao desenvolvimento do projeto.

Aos professores doutores membros da banca, Adelir, Ângela, Paulo e Teodorico, pela disponibilidade de avaliação do trabalho, por confiarem no meu trabalho e pelas contribuições tão válidas.

Aos professores que contribuíram para a minha formação acadêmica, seja na graduação ou na pós-graduação. Com certeza eu não seria nada se vocês não estivessem presentes em minha vida de uma maneira tão especial.

Ao professor Teo, que tanto me aconselhou em todos os momentos que precisei, pelas palavras certas que, muitas vezes, me fizeram refletir sobre o que estava fazendo, e por ser exemplo de profissional e um professor de didática indiscutível.

Ao professor Walclée, que me acompanhou em todas as etapas, pelo exemplo de simplicidade e de ser humano e por tantas contribuições.

À minha amiga Jéssica, por tanto carinho e tanta preocupação comigo em todas as circunstâncias, por tanto apoio, por me ajudar, abrir os meus olhos e por ser a minha irmã de coração.

Ao meu amigo Thallis que, apesar de tantas briguinhas, é meu verdadeiro amigo, pelo apoio, pelas conversas produtivas e por me acompanhar em todos os momentos. `

Às meninas com quem trabalhei em projetos paralelos: Mohana, Fernanda e Bianca, pelos momentos de descontração e companheirismo na famosa “dedicação exclusiva”.

Às meninas do LCAB, com as quais convivi durante esses anos: Nadiene, Sara, Sabrina, Íris, Jéssica e Samara, por todo carinho e preocupação.

Aos amigos conquistados no Laboratório de Eletroanalítica: Rafael, Meryene, Robson, Thallis, Nathan, Jéssica Assaid, Maísa, Marco Antônio e Bianca, pelas conversas, sorrisos e brincadeiras.

À secretária da pós-graduação, Shirley, por sempre me auxiliar nos momentos em que precisei e por toda a dedicação.

Aos meninos da iniciação científica do LGRQ, por me permitirem ajudar e, assim, crescer profissionalmente.

Aos técnicos do LGRQ, Hélvia e Hugo, por tantos conselhos, pela torcida, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim nos momentos de maior dificuldade.

Aos funcionários: Joalis, Ana Cristina, Ângela, Dedé, Dona Ângela, Marcela, Dona Cida e Hélia, pela convivência harmoniosa.

Aos amigos que conquistei ao longo dos anos na UFLA, em especial aquelas pessoas tão especiais que, mesmo longe, se mostraram próximas a mim: Aline, Karina, Sthefanie e Paulo Vitor.

Aos meus aluninhos de Físico-Química Experimental I, que me permitiram descobrir o meu verdadeiro dom.

Ao professor Paulo Viana, pelas análises do potencial zeta.

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



À técnica de laboratório Heloísa e ao aluno Marco, pelas análises de MEV/EDS.

Ao amigo Jailson, pelas análises de fluorescência de raios X.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão de mais uma etapa em minha vida, os meus sinceros agradecimentos. Amo vocês!

## RESUMO GERAL

A água é um recurso indispensável à vida e à realização de um largo espectro das atividades humanas. Entretanto, sua qualidade e disponibilidade têm sido afetadas pelo emprego inadequado nos mais diversificados setores. Nesse sentido, a busca pelo desenvolvimento de processos químicos ecologicamente corretos tem sido alvo de pesquisas nos recentes anos, em que a adsorção é apontada como uma técnica promissora para a minimização dos impactos ambientais. Nesse processo, a utilização de argilominerais como adsorventes se destaca, pelo fato de os mesmos não serem tóxicos e serem economicamente viáveis. Apesar da elevada aplicabilidade, verifica-se que suas eficiências no processo de adsorção podem ser aumentadas mediante a realização de tratamentos, com foco para o tratamento ácido. Desse modo, o presente trabalho vem contribuir com informações necessárias para o entendimento do efeito do tratamento ácido na estrutura do agalmatolito e da caulinita, bem como a influência das modificações na remoção dos corantes azul de coomassie e tropaeolina, em um processo otimizado pelo emprego da superfície de resposta. Os resultados revelaram que o tratamento realizado em ambas se mostrou bastante promissor, produzindo materiais com capacidades de adsorção mais elevadas, quando comparados aos materiais de partida.

Palavras-chave: Água. Agalmatolito. Caulinita. Adsorção. Superfície de Resposta. Azul de coomassie. Tropaeolina.

## GENERAL ABSTRACT

Water is an essential resource for all living things and it is vital to a wide variety of industrial processes. However, water quality and availability have been affected by its inappropriate use, causing worldwide impacts. Therefore, many studies have been focusing on applying environmentally friendly chemical processes that aims to decrease the extent of environmental impacts in recent years. For instance, promising techniques that involve adsorption processes has gained much attention lately, where the use of clay minerals as catalysts and industrial adsorbents play an important role considering the fact that they are both non toxic and economically viable. Despite their important applicability, it is well known that the efficiency of an adsorption processes may be increased by carrying out treatments in the adsorbent material (eg. acid-treated clays). Thus, the present work aims at contributing to useful information for better understanding the effects of acid treatments in the agalmatolite and kaolinite structures as well as the influences of the removal of coomassie blue and tropaeolin dyes, in an optimized process applying response surface methodology. The results show that the treatment applied in both clays was very promising, providing higher levels of adsorption when compared to the starting material.

Keywords: water, agalmatolite, kaolinite, adsorption, response surface, coomassie and tropaeolin.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1	Representação estrutural do corante azul de coomassie R-250 (BUKALLAH; RAUF; ASHRAF, 2007) .....	20
Figura 2	Representação estrutural de tropaeolina (KOUSHA et al., 2012) ....	21
Figura 3	Lâminas tetraedrais constituintes dos argilominerais (AGUIAR; NOVAES, 2002) .....	35
Figura 4	Lâminas octaedrais constituintes dos argilominerais (AGUIAR; NOVAES, 2002) .....	36
Figura 5	Modelo esquemático da camada estrutural básica de um argilomineral do tipo 1:1 (a) e 2:1 (b) (AGUIAR; NOVAES, 2002).....	37
Figura 6	Representação estrutural da caulinita .....	38
Figura 7	Estrutura cristalina da pirofilita (ESTRUTURA..., 2013) .....	40

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Figure 1	Optimized three-dimensional structure of CB.....	68
Figure 2	XRD analysis: AN and AA (A), KN and KA (B) .....	73
Figure 3	FTIR spectra: AN and AA (A), KN and KA (B).....	76
Figure 4	Pareto's charts for the adsorption of CB by AN (A), AA (B), KN (C) and KA (D) .....	79
Figure 5	Response surface plots of adsorption capacity versus the effect of the initial concentration of CB and mass of adsorbent on the adsorption of CB by AN (A) and AA (B).....	83
Figure 6	Response surface plots of the adsorption capacity versus the effect of mass adsorbent and pH on the adsorption of CB by AN (A), AA (B), KN (C) and KA (D) .....	85
Figure 7	Resonance forms of free ionic forms of CB. Red form, structure I; green form, structure II; blue forms, structures III and IV; Pink forms, structure V and VI (Chial et al., 1993).....	87
Figure 8	Response surface plots of the adsorption capacity versus the effect of initial concentration and pH on the adsorption of CB by KN .....	88
Figure 9	Reuse test of the adsorbents .....	96

## ARTIGO 2

Figure 1	Optimized three-dimensional structure of Tr. The dimensions of the chemical molecule were calculated using Gaussian 0.9 program.....	109
Figure 2	XRD analysis: RK and AK .....	114
Figure 3	FTIR analysis: RK and AK .....	116
Figure 4	Zeta potential: RK (A) and AK (B) .....	118
Figure 5	Pareto's charts for the adsorption of Tr by RK (A) and AK(B) .....	120
Figure 6	Response surface plots of adsorption capacity versus the effect of the initial concentration of Tr and mass of adsorbent on the adsorption of Tr by RK (A) and AK (B); Effect of mass adsorbent and pH on the adsorption of Tr by RK (C) and AK (D); Effect of initial concentration and pH on the adsorption of Tr by AK (E) .....	124
Figure 7	Influence of the contact time on the adsorption of Tr by RK (A) and AK (B).....	126
Figure 8	Schematic representation of the adsorption mechanism of Tr onto RK (Adapted of Errais et al., 2012).....	132
Figure 9	Reuse test .....	134

## LISTA DE TABELAS

### PRIMEIRA PARTE

Tabela 1	Adsorventes empregados na remoção de tropaeolina .....	24
Tabela 2	Resultados obtidos para a adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ em caulinita e montmorillonita naturais e submetidas ao tratamento ácido. Adaptada de Bhattacharyya e Gupta (2006).....	46
Tabela 3	Trabalhos de adsorção envolvendo a superfície de resposta como metodologia para a otimização do processo.....	52

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Table 1	Chemical Composition of AN and KN.....	74
Table 2	Elementary chemical composition of the clays .....	74
Table 3	Vibrational modes of the functional groups of the clays .....	77
Table 4	Acidity of the clays.....	77
Table 5	Matrix containing the results for the adsorption of CB by clays .....	78
Table 6	Coefficients and significance tests of the variables obtained for the CB adsorption by clays.....	82
Table 7	Adjustment of the experimental data to the kinetic models .....	91
Table 8	Adjustment of the experimental data to the isotherm models .....	93
Table 9	Thermodynamic parameters of adsorption of CB by clays .....	95

#### ARTIGO 2

Table 1	Properties and characteristics of Tropaeolin (Tr) .....	109
Table 2	Elementar chemical composition for EDS of the samples RK and AK .....	115
Table 3	Vibrational modes of the functional groups of RK and AK.....	116
Table 4	Matrix containing the results for the adsorption of Tr by RK and AK .....	119
Table 5	Coefficients and significance tests of the variables obtained for the adsorption of Tr RK and AK .....	122
Table 6	Adjustment of the experimental data to the kinetic models. ....	128
Table 7	Adjustment of the experimental data to the isotherm models .....	131

Table 8	Thermodynamic parameters calculated for the adsorption of Tr by RK and AK.....	133
---------	---	-----

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b>	
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	18
2.1	<b>Desenvolvimento social e a química verde: um novo olhar para a problemática ambiental</b> .....	18
2.2	<b>Um levantamento sobre os corantes: a cor e o fascínio sobre a humanidade</b> .....	19
2.2.1	<b>Azul de coomassie: a molécula modelo em ensaios bioquímicos</b> .....	19
2.2.2	<b>Tropaeolina: a molécula modelo de azocorantes</b> .....	20
2.3	<b>Os corantes e suas consequências: os processos de tratamento convencionais</b> .....	21
2.4	<b>A adsorção como alternativa ecoamigável</b> .....	22
2.5	<b>Adsorção: definição e características</b> .....	24
2.5.1	<b>Os modelos cinéticos</b> .....	25
2.5.1.1	<b>Modelo cinético de pseudoprimeira ordem</b> .....	26
2.5.1.2	<b>Modelo cinético de pseudossegunda ordem</b> .....	27
2.5.1.3	<b>Modelo cinético de difusão intrapartícula</b> .....	27
2.5.1.4	<b>Modelo cinético de Elovich</b> .....	28
2.5.1.5	<b>Modelo cinético de Avrami</b> .....	28
2.6	<b>Isotermas de adsorção e a modelagem dos processos</b> .....	29
2.6.1	<b>Isoterma de Langmuir</b> .....	30
2.6.2	<b>Isoterma de Freundlich</b> .....	30
2.6.3	<b>Isoterma de Sips</b> .....	31
2.7	<b>Aspectos termodinâmicos do processo de adsorção</b> .....	32
2.8	<b>Dessorção: uma etapa adicional para regeneração dos adsorventes e recuperação dos adsorvatos</b> .....	33
2.9	<b>A adsorção e o desenvolvimento sustentável</b> .....	33
2.10	<b>Argilominerais: os recursos naturais com propriedades físico-químicas ajustáveis</b> .....	34
2.10.1	<b>Caulinita</b> .....	38
2.10.2	<b>Agalmatolito</b> .....	39
2.11	<b>Aplicações ambientais dos argilominerais</b> .....	41
2.11.1	<b>As superfícies dos minerais argilosos e a busca da elucidação dos mecanismos dos processos estudados</b> .....	41
2.12	<b>Processos de modificação de argilominerais</b> .....	42
2.12.1	<b>Tratamento ácido</b> .....	43
2.15.1.1	<b>Estudo das modificações produzidas em argilominerais submetidos ao tratamento ácido</b> .....	44



2.15.1.2	Aplicações como adsorventes.....	46
2.16	Superfície de resposta: a quimiometria aplicada na modelagem dos processos .....	48
2.17	Aplicação da superfície de resposta na adsorção .....	50
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>53</b>
3	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>62</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....</b>	<b>63</b>
	<b>ARTIGO 1 Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue on natural and acid- treated clays.....</b>	<b>63</b>
	<b>ARTIGO 2 Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: optimization by response surface methodology .....</b>	<b>105</b>

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1 INTRODUÇÃO**

A busca pelo desenvolvimento de processos químicos ecologicamente corretos tem sido alvo de pesquisas nos recentes anos. Dentre os temas que mais vêm chamando a atenção, tem-se a questão da redução da contaminação ambiental, em que os processos de catálise e adsorção são apontados como alternativas economicamente favoráveis.

A maioria dos problemas ambientais tem suas soluções a partir da análise do ambiente, conforme poderá ser observado no presente estudo. Os argilominerais são recursos de baixo custo, elevada abundância, ecoamigáveis e que apresentam alta capacidade de troca iônica. Por não serem tóxicos, acabam se tornando substitutos alternativos que atuam na minimização dos problemas de poluição. Eles encontram aplicações no processo de adsorção, considerado como um dos mais simples e efetivos métodos que operam com facilidade no tratamento de efluentes nos quais os corantes são empregados.

Apesar da elevada aplicabilidade, verifica-se que esses minerais argilosos podem ser submetidos a modificações químicas destinadas a aumentar suas eficiências nos processos estudados, já que as mesmas atuam na alteração das propriedades superficiais.

Portanto, torna-se de suma importância desenvolver uma pesquisa cuja aplicabilidade esteja voltada para a obtenção de adsorventes alternativos, de valor agregado e de baixo custo que possam ser inseridos no meio ambiente, sem, contudo, agredi-lo e que sejam competitivos com os disponíveis no mercado.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Desenvolvimento social e a química verde: um novo olhar para a problemática ambiental**

A escassez de água e o ranking da poluição igualado à mudança climática tornaram indesejável o desenvolvimento do século XXI. Desse modo, a preocupação com os problemas ambientais se mostrou relevante entre os mais diversos segmentos da sociedade, governos, organizações e outros agentes (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Além de o crescimento exponencial da população mudar os estilos de vida e os usos dos recursos, o mesmo tem sido acompanhado pela geração de materiais residuários, que criam um dos mais intransigentes paradoxos sobre as nações (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Como resultado do desenvolvimento das indústrias químicas e petroquímicas, a rápida urbanização tem contribuído para o aumento na produção de poluentes tóxicos que interferem de forma negativa no ambiente aquático (KALAVATHY et al., 2009; SENTURK et al., 2009). Nesse sentido, a química verde se destaca por enfatizar a valorização e o tratamento seguro dos resíduos sólidos e líquidos provenientes dos mais diversificados setores (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Diante dos problemas ambientais abordados, o conceito de sustentabilidade aparece em voga por preconizar a satisfação das necessidades atuais dos seres humanos, levando em consideração as consequências provenientes das atividades humanas que conduzem a um paradoxo entre desenvolvimento e impactos ambientais (FARIAS; FÁVARO, 2011).

## **2.2 Um levantamento sobre os corantes: a cor e o fascínio sobre a humanidade**

Como as cores sempre exerceram um fascínio sobre a humanidade, registros reportados em literatura enfatizam que os corantes são empregados desde tempos remotos, os quais datam a época da existência do homem de Neandertal. Por volta de 1856, foi descoberto o primeiro corante sintético, na Inglaterra e, a partir de então, corantes são utilizados nos mais diversificados setores, sendo aplicados por possuírem características próprias associadas à resistência à descoloração proveniente da exposição à luz (OZER; DURSUN; ÖZER, 2007; WENG; LIN; TZENG, 2009).

Os corantes podem ser definidos como compostos orgânicos empregados na coloração de outras substâncias e que se encontram presentes, usualmente, nas águas de efluentes dos mais diversos setores e das indústrias. Estima-se que existam mais de 100 mil tipos de corantes, com produção mundial de 700 mil toneladas, incluindo os utilizados nas indústrias têxteis, de cosméticos, couros, alimentícias e plásticos, dentre outras (OZER; DURSUN; ÖZER, 2007; WENG; LIN; TZENG, 2009).

Diante da vasta quantidade de corantes empregados, no presente trabalho, foca-se no estudo dos corantes azul de coomassie brilhante R-250 e tropaeolina.

### **2.2.1 Azul de coomassie: a molécula modelo em ensaios bioquímicos**

O corante azul de coomassie brilhante R-250, C.I: 42660, é um corante não azo que apresenta massa molecular de 825,98 g mol<sup>-1</sup> e fórmula molecular C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>7</sub>S<sub>2</sub>. Sua representação estrutural é mostrada na Figura 1.

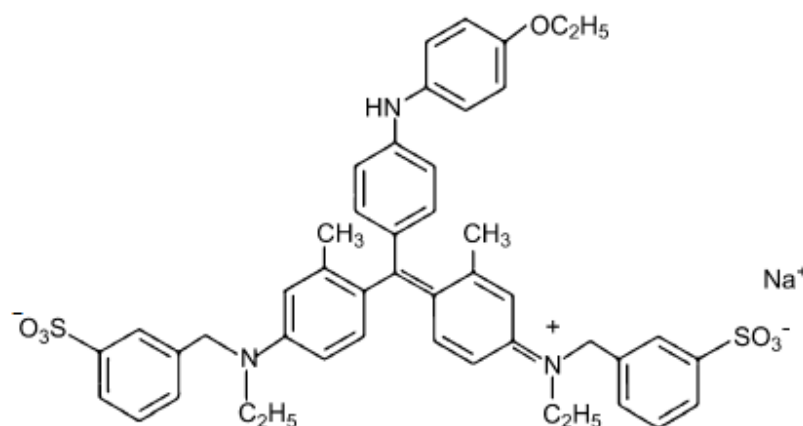


Figura 1 Representação estrutural do corante azul de coomassie R-250 (BUKALLAH; RAUF; ASHRAF, 2007)

Pode ser definido como uma das formas químicas do composto trifenilmetano dissulfonato. Sendo originalmente designado para ser utilizado como corante ácido de lãs, é atualmente empregado em ensaios bioquímicos, especificamente em técnicas de eletroforese e em medidas da concentração de proteínas, como no caso do ensaio de Bradford (RAUF; ASHRAF; ALHADRAMI, 2005).

### 2.2.2 Tropaeolina: a molécula modelo de azocorantes

Dentre as classes de corantes empregadas, os corantes azo constituem o grupo mais extenso aplicado nas indústrias têxteis, sendo responsáveis pela coloração dos produtos em uma faixa que se estende de 60% a 70%. Quimicamente, eles podem ser definidos como compostos constituídos por um ou mais grupos azo ( $R_1-N=N-R_2$ ), nos quais os grupos aromáticos podem ser

substituídos por grupos sulfonato ( $-\text{SO}_3$ ) e hidroxila ( $-\text{OH}$ ), dentre outros (RIAZ et al., 2012).

Nessa classe de corantes, a tropaeolina, também denominada alaranjado II, é considerada um corante monoazo aniônico da classe ácida, a qual apresenta C.I. 15510, peso molecular 350,  $22 \text{ g mol}^{-1}$  e fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ . Sua representação estrutural é mostrada na Figura 2.

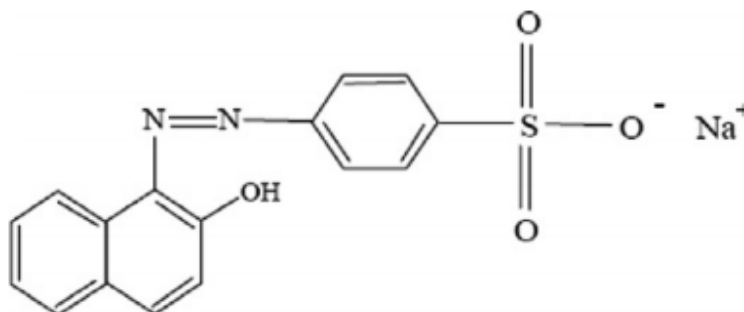


Figura 2 Representação estrutural de tropaeolina (KOUSHA et al., 2012)

Esse corante se destaca por representar mais de 15% da produção mundial de corantes utilizados nas indústrias têxteis e apresentar estabilidade térmica, física e química (ROY et al., 2003).

### 2.3 Os corantes e suas consequências: os processos de tratamento convencionais

Estudos relatam que a origem sintética e as estruturas complexas aromáticas das moléculas de corantes fazem com que os mesmos se tornem mais estáveis e difíceis de serem removidos quando seus efluentes são descarregados em corpos d'água (HAN et al., 2009; OZER; DURSUN; ÖZER, 2007).

Diante disso, a presença dessas substâncias constitui um assunto de grande interesse, devido aos seus efeitos adversos, os quais incluem os

toxicológicos e os estéticos. Além disso, os setores que os empregam consomem volumes substanciais de água, o que acarreta na diminuição da disponibilidade desse recurso (HAN et al., 2009; OZER; DURSUN; ÖZER, 2007).

Com relação aos problemas ambientais no ecossistema, verifica-se que os corantes atuam no impedimento da penetração da luz solar na água, reduzindo, desse modo, a atividade fotossintética. Além de interferirem no crescimento da biota, são também responsáveis pela má aparência da cor no ambiente, já que a presença de pequenas quantidades, próximas de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , são consideradas inadequadas e indesejáveis (HAN et al., 2009; OZER; DURSUN; ÖZER, 2007). Não obstante, os grupos orgânicos presentes em suas moléculas podem reagir, formando intermediários reativos que provocam alterações morfológicas e genéticas, tornando-os carcinogênicos e/ou mutagênicos (DAÂSSI et al., 2012; DAWOOD; SEN, 2012; GHONEIM; EL-DESCKY; ZIDAN, 2011; YAN et al., 2011).

Desse modo, a remoção da cor dos efluentes que os contêm constitui um problema emergente, tornando-se foco de uma ampla variedade de pesquisas (HAN et al., 2009; LIU; ZHENG; WANG, 2010).

Técnicas como coagulação, precipitação química, filtração em membrana, extração com solvente, osmose reversa e processos que incluem o Fenton, fóton-Fenton e fotocatalise têm sido empregadas como tratamentos convencionais (HAN et al., 2009; LIU; ZHENG; WANG, 2010).

#### **2.4 A adsorção como alternativa ecoamigável**

Apesar da vasta quantidade de trabalhos que abordam os tratamentos convencionais como alternativas para a remoção de corantes, é observado que os mesmos são inadequados para se tratar um grande volume de água contaminada, já que são considerados de alto custo e podem não ser efetivamente utilizados

para se trabalhar com uma ampla faixa de contaminantes (RAVIKUMAR et al., 2005).

Diante disso, a adsorção, definida como um processo físico-químico de transferência de massa, passa, então, a ser reportada como a técnica mais popular e promissora por possuir características adequadas associadas à facilidade de operação, viabilidade, simplicidade em equipamentos, alta eficiência e baixo custo. Além disso, a mesma é relatada como ideal para ser aplicada no tratamento de corantes nas formas mais concentradas (HAN et al., 2009; LIU; ZHENG; WANG, 2010).

Na Tabela 1 apresentam-se alguns trabalhos em que a adsorção é empregada na remoção de tropaeolina.



Tabela 1 Adsorventes empregados na remoção de tropaeolina

Adsorvente	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Oxi-humolita	50	Janos et al. (2005)
Solo	3,47	Smaranda, Bulgari e Gavrilesco (2009)
Levedura de cerveja	3,56	Wu et al. (2011)
Zeólita natural	0,63	Jin et al. (2008)
Zeólita modificada com 2% de SDBS (dodecil benzenosulfonato de sódio)	3,62	Jin et al. (2008)
Zeólita modificada com 3 % de SDS (dodecil sulfato de sódio)	3,38	Jin et al. (2008)
Macroalga <i>Stoechospermum marginatum</i> natural	35,62	Kousha et al. (2012)
Macroalga <i>Stoechospermum marginatum</i> modificada com propilamina	71,05	Kousha et al. (2012)
Macroalga <i>Stoechospermum marginatum</i> modificada com metanol acídico	29,08	Kousha et al. (2012)
Macroalga <i>Stoechospermum marginatum</i> modificada com formaldeído	34,05	Kousha et al. (2012)
Macroalga <i>Stoechospermum marginatum</i> modificada com ácido fórmico e formaldeído	14,05	Kousha et al. (2012)

$Q_m$ =capacidade máxima removida

## 2.5 Adsorção: definição e características

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, a qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, substâncias específicas contidas em soluções aquosas ou em gases, resultando em uma separação que envolve as interações entre os componentes de um determinado sistema (ATKINS; PAULA, 2008).

Nesse processo, as moléculas que estão sendo adsorvidas são denominadas de adsorvato, enquanto o material sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Devido às diferentes forças de interação envolvidas na

adsorção, está é distinguida em adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção) (ATKINS; PAULA, 2008).

A adsorção física é caracterizada como um processo reversível, pouco específico, rápido e, geralmente, limitado pelo fenômeno da difusão. Nesse tipo de adsorção, as moléculas de adsorvato são retidas mediante interações fracas ( $10-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) de van der Waals ou de polarização (SOMASUNDARAN, 2006).

Já a adsorção química é caracterizada pela tendência de uma interação mais forte, envolvendo o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição das cargas eletrônicas das moléculas adsorvidas, cujas forças de ligação são da mesma ordem das ligações químicas. A energia de adsorção está compreendida entre  $50$  e  $2.000 \text{ kJ mol}^{-1}$ , tornando o processo irreversível e lento. Além das características relacionadas, evidencia-se que esse tipo de adsorção é muito específico, sendo acompanhado por uma forte variação da energia de ativação (ATKINS; PAULA, 2008).

### **2.5.1 Os modelos cinéticos**

Os estudos cinéticos podem ser definidos como ensaios utilizados para se determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio, tornando-se relevante na identificação do tipo e da capacidade de adsorção, bem como o caminho e o índice da reação de um determinado sistema (CESTARI et al., 2003).

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto contido na solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para a acumulação do adsorvato na interface sólido-líquido, o que se mostra ideal no

desenvolvimento de sistemas aplicados no tratamento de efluentes (HO; MCKAY, 1999).

Quando se realiza uma análise cinética de adsorção, devem-se levar em conta as características físico-químicas do adsorvente, definidas pela estrutura e o tamanho dos poros; as do adsorvato, associadas ao peso molecular, solubilidade, carga iônica e natureza, e as da solução, que incluem as análises de pH, temperatura e concentração da solução (CESTARI et al., 2003).

Atualmente, existem diferentes modelos cinéticos disponibilizados na literatura, dos quais se destacam o de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami.

#### **2.5.1.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem**

O modelo de pseudoprimeira ordem, descrito por Lagergren (1898), descreve a velocidade do processo baseada na capacidade de adsorção do sólido, no qual se verifica uma relação matemática direta entre a variação da velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo com a diferença na concentração de saturação e o número de sítios ativos do sólido. O modelo é representado pela Equação 1.

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

em que  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade para a equação de primeira ordem,  $Q_t$  e  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo ( $t$ ) e no equilíbrio, respectivamente.

### 2.5.1.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O mecanismo de pseudossegunda ordem proposto por Ho e McKay (1999) envolve a descrição da cinética de adsorção dependente da quantidade de sítios de adsorção contidos na superfície do material adsorvente, cuja relação matemática é descrita pela equação 2.

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

em que  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade para equação de segunda ordem, e  $Q_t$  e  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo ( $t$ ) e no equilíbrio, respectivamente.

### 2.5.1.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, desenvolvido por Weber e Morris (1963), foi desenvolvido no intuito de elucidar o mecanismo pelo qual ocorre a remoção de um determinado adsorvato, considerando a adsorção realizada em etapas sucessivas, associadas à migração das moléculas de adsorvato através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, movimento das moléculas de adsorvato dentro dos poros das partículas e, finalmente, a adsorção do corante nos sítios do interior das partículas do adsorvente (MA et al., 2012).

Caso a difusão intrapartícula seja fator determinante da velocidade, a adsorção variará com a raiz quadrada do tempo, conforme descrito pela equação 3.

$$Q_t = k_d \sqrt{t} + C \quad (3)$$

em que  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo ( $t$ ),  $k_d$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0.5}$ ) é a constante de difusão e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante do modelo associada à espessura da camada limite.

#### 2.5.1.4 Modelo cinético de Elovich

No modelo de Elovich é proposta uma cinética na qual se descreve a adsorção governada pela quimissorção, cuja aplicação se encontra associada a processos cinéticos lentos (HAMEED; TAN; AHMAD, 2008). A equação de Elovich é, geralmente, expressa da seguinte forma:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (4)$$

em que  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo ( $t$ ),  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

#### 2.5.1.5 Modelo cinético de Avrami

O modelo proposto por Avrami é aplicado na análise de processos lentos e que envolvam mais de um mecanismo de adsorção. Assim, o processo é avaliado utilizando-se a função exponencial de Avrami, a qual envolve uma adaptação do modelo cinético de decomposição térmica, conforme descrito na equação 5.

$$Q_t = Q_e \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV}t)^{n_{AV}}] \right\} \quad (5)$$

em que  $k_{AV}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante cinética de Avrami,  $n_{AV}$  uma constante relacionada com o mecanismo de adsorção e  $Q_t$  e  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo ( $t$ ) e no equilíbrio, respectivamente (VARGAS et al., 2012).

## 2.6 Isotermas de adsorção e a modelagem dos processos

Em geral, a isoterma de adsorção pode ser definida como uma curva que descreve o fenômeno governado pela retenção ou mobilidade de uma substância em um meio poroso ou em uma fase sólida em valores de pH e temperatura constantes. O equilíbrio de adsorção, o qual envolve a razão entre a quantidade adsorvida com a remanescente em solução, é estabelecido quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente em um tempo suficiente (FOO; HAMEED, 2010).

Os parâmetros físico-químicos provenientes da correlação matemática associados às suposições termodinâmicas fornecem esclarecimentos a respeito do mecanismo de adsorção, das propriedades superficiais e do grau de afinidade dos adsorventes (FOO; HAMEED, 2010).

Os modelos dispostos na literatura são formulados a partir de aproximações fundamentais que levam em consideração a suposição cinética do estado de equilíbrio dinâmico entre as taxas de adsorção e dessorção, os parâmetros termodinâmicos e a teoria potencial, associada à característica da curva (FOO; HAMEED, 2010).

Diante dos modelos encontrados na literatura, foca-se, no presente estudo, na descrição das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

### 2.6.1 Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir (1916) desenvolveu um modelo de isoterma baseado em uma dedução cinética, em que foi suposta a adsorção de moléculas em sítios únicos, definidos e localizados, nos quais as moléculas adsorvidas apresentam a mesma energia, independente da ausência ou presença de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos (ATKIN; PAULA, 2008). Sua expressão matemática é definida por

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade de cobertura da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K$  é a constante de equilíbrio ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relacionada com a afinidade entre adsorvato e adsorvente e  $C_e$ , a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Apesar de ser aplicado de maneira adequada em muitos processos de adsorção, pode-se inferir que o modelo proposto por Langmuir apresenta falhas ao relatar, principalmente, que os sítios de adsorção são equivalentes e simultaneamente independentes.

### 2.6.2 Isoterma de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich (1906), químico alemão, propôs um modelo de isoterma no qual são consideradas as interações entre as moléculas adsorvidas e as que se encontram em solução e a heterogeneidade dos materiais adsorventes. No modelo proposto é considerada uma distribuição logarítmica dos sítios ativos, sendo favorecida quando as moléculas do adsorvato não

interagem entre si (ATKINS; PAULA, 2008). Sua expressão matemática é definida por

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

em que  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são, respectivamente, a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e a capacidade de cobertura da monocamada e  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$ ) e  $n$ , característicos do sistema, são parâmetros relacionados à capacidade e à intensidade da adsorção, respectivamente. Para um sistema com adsorção favorável, o parâmetro  $n$  assume valores maiores que uma unidade ( $1 < n < 10$ ).

Apesar de ser bastante aplicável, verifica-se que esse modelo não se mostra adequado para prever a saturação dos sítios do adsorvente, podendo somente ser aplicado na faixa de concentração de adsorvato no qual foram ajustados os parâmetros (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

### 2.6.3 Isoterma de Sips

Diante das desvantagens associadas aos dois modelos mencionados, foi desenvolvido o modelo de Sips, o qual reflete a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Além de o modelo ser aplicável na predição de sistemas heterogêneos, é, ainda, capaz de contornar a limitação de concentrações mais elevadas associadas com o modelo de Freundlich (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012). A expressão matemática para esse modelo é dada por

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}} \quad (8)$$



em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade de cobertura da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_S$  ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1/m</sup> é a constante de Sips e  $m$ , um expoente relacionado com a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente.

Pela análise da equação referente ao modelo proposto, é possível relatar que, enquanto em baixas concentrações de adsorvato a expressão matemática se reduz à isoterma de Freundlich, em elevadas concentrações, o modelo proposto por Sips (1948) prediz a adsorção característica do modelo de Langmuir.

## 2.7 Aspectos termodinâmicos do processo de adsorção

Como a temperatura pode ser definida como um dos parâmetros que têm maior efeito no processo de adsorção, a caracterização termodinâmica da interface sólido-líquido torna-se imprescindível no entendimento de uma ampla faixa de problemas que envolvem a ciência pura e a aplicada. No caso das indústrias nas quais os corantes são empregados, há também um crescente interesse associado às aplicações práticas, já que a adsorção de corante depende, em larga extensão, da energia livre superficial envolvida. Como a análise dos sistemas é usualmente complicada, a investigação das propriedades termodinâmicas pode, ainda, fornecer uma melhor informação acerca do mecanismo de adsorção (DOGAN et al., 2004).

As variações dos parâmetros termodinâmicos, entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) podem ser estimadas a partir da condução dos experimentos de adsorção em diferentes temperaturas e relações termodinâmicas definidas pelas equações que se seguem:

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

e

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (10)$$

em que R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T é a temperatura absoluta (K) e  $K_L$ , a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mol}^{-1}$ ). Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  podem ser obtidos, respectivamente, a partir da inclinação e do intercepto de um gráfico linear entre  $\ln K_L$  e  $1/T$  (TOOR; JIN, 2012).

## **2.8 Dessorção: uma etapa adicional para regeneração dos adsorventes e recuperação dos adsorvatos**

A dessorção consiste de uma etapa de regeneração dos adsorventes saturados com a consequente recuperação dos adsorvatos adsorvidos utilizando-se soluções dessorventes, o que permite auxiliar na análise do possível mecanismo envolvido no processo (OFOMAJA; HO, 2007; SIVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001).

## **2.9 A adsorção e o desenvolvimento sustentável**

Apesar de o carvão ativado ser apontado como o adsorvente mais adequado na remoção de contaminantes, tem sido relatada, em estudos, uma redução na sua aplicabilidade, pelo fato de o mesmo apresentar algumas desvantagens associadas ao alto custo de produção e à difícil regeneração, considerados fatores primordiais na avaliação da viabilidade econômica do processo (LIN; JUANG, 2009).

De modo geral, pode-se relatar que os resultados satisfatórios na remoção de efluentes estão baseados em características associadas à escolha de materiais que tenham alta capacidade de adsorção para reduzir a quantidade de

adsorvente utilizada; grande área superficial externa e interna, que seja capaz de aumentar a capacidade de adsorção; alta seletividade, necessária para a realização de uma separação adequada; estabilidade térmica e química; baixíssima solubilidade, que preserve as características da adsorção e do adsorvente; dureza e força mecânica; que evitem o estrangulamento dos poros e a erosão das partículas, além de não permitirem a realização de reações químicas e indesejáveis (LIN; JUANG, 2009).

Nesse sentido, pesquisas são desenvolvidas no intuito de se utilizar materiais sólidos que, além de serem capazes de remover poluentes de águas contaminadas, sejam de baixo custo e regeneráveis, parâmetros considerados ideais para o desenvolvimento sustentável (LIN; JUANG, 2009).

Esses materiais de baixo custo, que necessitam de um pequeno processamento ou que sejam abundantes na natureza, incluem os subprodutos ou materiais residuários de muitas indústrias e operações agrícolas, materiais naturais e bioadsorventes (LIN; JUANG, 2009). Dentre esses, os argilominerais são apontados como alternativa bastante promissora (LIU; ZHENG; WANG, 2010).

### **2.10 Argilominerais: os recursos naturais com propriedades físico- químicas ajustáveis**

Argilominerais podem ser definidos como minerais cristalinos que ocorrem, predominantemente, em argilas, correspondendo à fração coloidal de solos, sedimentos e rochas, que podem conter, em sua superfície, uma mistura de quartzo, carbonatos, óxidos metálicos, silicatos e matéria orgânica (CURI et al., 2003).

Por serem abundantes na natureza e apresentarem propriedades adequadas para as áreas de catálise e adsorção, os cientistas têm defendido a

ligação da origem da vida na Terra com a formação de biomoléculas catalisadas por minerais argilosos naturais, desde décadas passadas (ERTEM; FERRIS, 1996; GABEL; PONNAMPERUMA, 1967).

Esse fenômeno se encontra relacionado às abordagens relatadas em literatura, as quais sugerem que certos minerais têm a capacidade de ligar e catalisar pequenas moléculas e formar moléculas mais extensas e oligômeros, tais como o ácido ribonucleico (RNA), podendo, ainda, facilitar a transformação de RNA dentro de vesículas. Embora a existência da vida associada às argilas seja tema de debate, é indiscutível relatar que os argilominerais têm uma capacidade de adsorção seletiva e certa atividade catalítica (ZHOU, 2011).

Do ponto de vista mineralógico, os argilominerais são estruturados em lâminas tetraedrais ajustadas a lâminas octaedrais, cujas junções formam camadas. As lâminas tetraedrais são formadas por tetraedros individuais ligados entre si pelo compartilhamento de três oxigênios basais coplanares, formando anéis hexagonais, conforme apresentado na Figura 3.

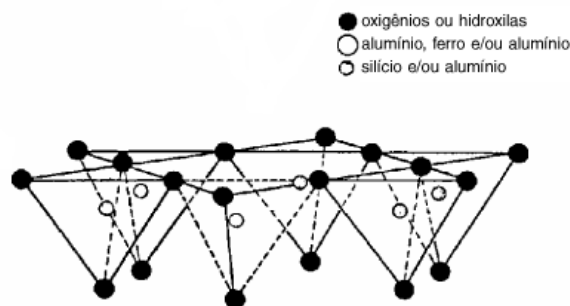


Figura 3 Lâminas tetraedrais constituintes dos argilominerais (AGUIAR; NOVAES, 2002)

As lâminas octaédricas, representadas na Figura 6, são constituídas por octaedros individuais (grupos de coordenação octaédrica  $YO_6$ , sendo  $Y = Al, Fe, Mg, etc.$ ;  $O = O, OH$ ) unidos lateralmente pelo compartilhamento de arestas.

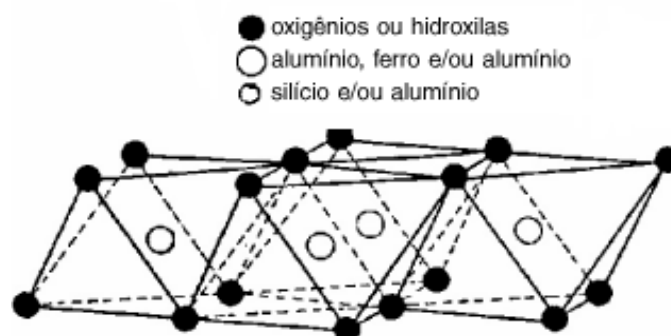


Figura 4 Lâminas octaédricas constituintes dos argilominerais (AGUIAR; NOVAES, 2002)

Os sítios octaédricos podem estar todos preenchidos por íons bivalentes ( $Mg^{2+}, Fe^{2+}$ ), configurando um arranjo trioctaedral, ou um arranjo dioctaedral, quando apenas dois terços dos sítios estão ocupados por íons trivalentes ( $Al^{3+}, Fe^{3+}$ ), mantendo-se o equilíbrio das cargas em ambos os casos. Em algumas espécies minerais podem ocorrer pequenas quantidades de  $Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu$  e  $Zn$ , bem como as hidroxilas estarem substituídas por  $F, Cl$  e  $S$  (CURI et al., 2003).

Os argilominerais filossilicatos podem ser divididos em duas famílias, as quais incluem as de camadas 1:1 e de camadas 2:1 (Figura 7), que se encontram associadas ao número de lâminas de tetraedros de silício e de octaedros de alumínio, respectivamente, em uma constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (GRIM, 1962).

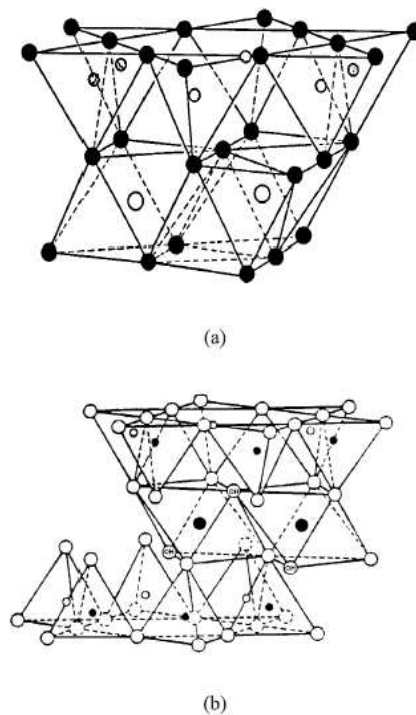


Figura 5 Modelo esquemático da camada estrutural básica de um argilomineral do tipo 1:1 (a) e 2:1 (b) (AGUIAR; NOVAES, 2002)

Enquanto os do tipo 1:1 constituem um conjunto formado pela união de uma lâmina tetraédrica com uma lâmina octaédrica mantida pela ligação eletrostática entre os oxigênios e as hidroxilas de camadas adjacentes, a união nos argilominerais do tipo 2:1 é mantida por meio de cátions ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{4+}$ , etc.), ou grupos e lâminas hidróxido-octaedrais, posicionados nas entrecamadas que apresentam excesso de carga negativa na camada e por forças de Van der Waals em argilominerais e cujas estruturas não apresentam carga (CURI et al., 2003).

### 2.10.1 Caulinita

Mineralogicamente, a caulinita pode ser definida como um argilomineral do tipo 1:1, com fórmula estrutural  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com espaçamento entre camadas fixo e distanciamento basal próximo de 0,72 nm (CURI et al., 2003). Sua representação estrutural é mostrada na Figura 6.

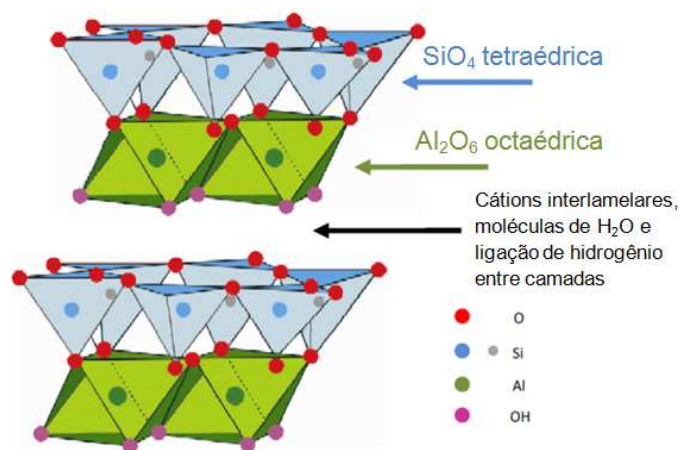


Figura 6 Representação estrutural da caulinita  
Adaptada de Magriotis et al. (2012)

A caulinita é considerada um dos argilominerais de mais ampla ocorrência em solos, sobretudo naqueles de domínio tropical. Dentre os minerais mais encontrados nos solos brasileiros, e que correspondem à fração argila, a caulinita está sempre presente. Na área costeira da Amazônia e no Planalto Atlântico ela tende a ser dominante. Nos latossolos geomorficamente mais velhos do Planalto Central, sua presença é considerável, assim como em áreas subtropicais das regiões sudeste e sul do Brasil. Esta frequência de distribuição é atribuída à sua formação a partir do intemperismo físico de uma grande variedade de materiais de origem (RESENDE et al., 2005).

A caulinita conta com uma vasta quantidade de aplicações industriais em adesivos, cimento, cerâmica, cosméticos, lápis de cera, esmaltes, pigmentos em borrachas, tintas para impressão, giz, esmaltes, pigmento extensor em tintas, fertilizantes, fibra de vidro, enchimento em plásticos, fundições, filmes protetores de vegetais e frutas, carreadores de inseticidas e pesticidas, produtos médicos e farmacêuticos, revestimentos, detergentes e sabões (MAGRIOTIS et al., 2012).

### **2.10.2 Agalmatolito**

Do ponto de vista geológico, o agalmatolito é definido como produto da alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ácidas e intermediárias em condições pré-metamórficas mesotermiais e que tem teores variados de coríndon, muscovita e polimorfos  $Al_2SiO_5$  (principalmente andaluzita e cianita), como mineralogia primária, e diásporo, pirofilita e caulinita, como mineralogia retrometamórfica. A pirofilita aparece em destaque como o constituinte majoritário (ROMANO, 1990).

A pirofilita pode ser definida como um argilomineral do tipo 2:1, mantido em coesão devido às interações de van der Waals e forças eletrostáticas estruturais, o que lhe confere uma fraca coesão e baixa dureza. É constituída por tetraedros de  $Si^{4+}$  e 2/3 de octaedros de silício, sendo representada pela fórmula estrutural  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . Devido à ausência de substituição isomórfica, é caracterizada por apresentar uma carga líquida nula, além de não possuir cátions entrecamadas, nem tendência à expansão, mantendo seus espaçamentos basais em 0,92 nm. Ocorre em rochas metamórficas, sendo originada da alteração hidrotermal de feldspatos e raramente encontrada em solos (ROMANO, 1990). Sua representação estrutural é apresentada na Figura 7.



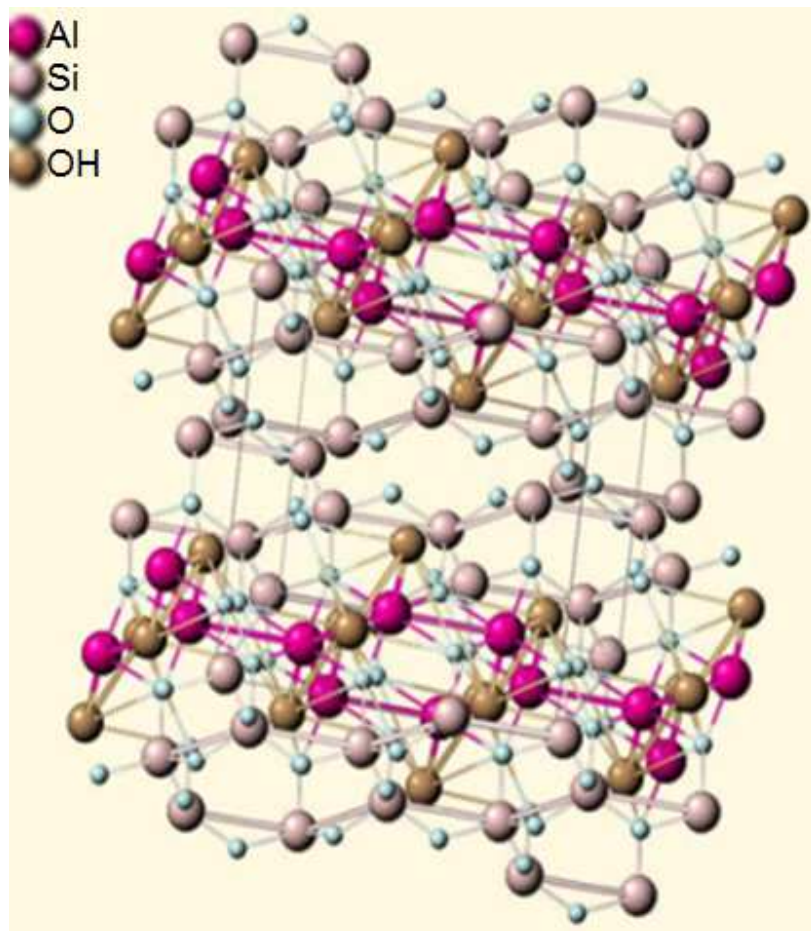


Figura 7 Estrutura cristalina da pirofilita (ESTRUTURA..., 2013)

Os agalmatolitos apresentam atributos físicos, químicos e mineralógicos que os tornam excelentes materiais industriais aplicados na fabricação de tintas látex e a óleo, na formulação de plásticos, porcelanatos, porcelanas, carregadores de perfumes, obras de artes plásticas, decoração de edifícios, fabricação de cimentos, além de atuarem no impedimento da geração de incrustações prejudiciais na fabricação de papel e serem empregados na fabricação de sabões

e sabonetes, como carga, após a saponificação e a formação de base (HARBEN, 2002).

### **2.11 Aplicações ambientais dos argilominerais**

Nas últimas décadas, as argilas vêm sendo utilizadas em diversas áreas, que abrangem tanto o meio científico como o tecnológico (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Estudos recentes exploram suas possíveis aplicações como barreiras na imobilização de poluentes orgânicos tóxicos e de compostos oriundos das mais diversificadas atividades humanas, as quais atuam como fontes de contaminação (FOO; HAMEED, 2010).

Como são abundantes nas áreas aquáticas e terrestres, os minerais argilosos podem adsorver espécies aniônicas, catiônicas e neutras (LIN; JUANG, 2009). Estas potencialidades são decorrentes de suas propriedades físico-químicas ajustáveis, associadas à natureza dos cátions trocáveis, à distribuição granulométrica das partículas, à área específica e à porosidade, dentre outras (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Sendo conhecidos e familiares desde os primórdios da civilização, os minerais argilosos têm estruturas lamelares que permitem que atuem como receptores de adsorvatos e íons centrais (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

#### **2.11.1 As superfícies dos minerais argilosos e a busca da elucidação dos mecanismos dos processos estudados**

Como os minerais argilosos contam com uma elevada aplicabilidade nas áreas de catálise e adsorção, pesquisas são desenvolvidas no intuito de promover

um entendimento acerca de suas superfícies, as quais permitem elucidar os mecanismos dos processos em que atuam. Geralmente, minerais argilosos apresentam muitos grupos atrativos característicos em sua estrutura, nomeados sítios ativos ou grupos funcionais superficiais, que podem participar de reações com as espécies ao redor. Em argilominerais, os mesmos incluem os grupos hidroxila, os ácidos de Brønsted e de Lewis e os cátions trocáveis interlamelares. Quando são consideradas as reações de protonação e desprotonação na superfície dos filossilicatos, o foco é direcionado para os oxigênios superficiais, em vez de íons metálicos (HUSSIN; AROUA; DAUD, 2011).

Apesar de todas as aplicações abordadas em relação aos argilominerais, estudos revelam que os mesmos podem passar por modificações estratégicas destinadas a aumentar e intensificar suas performances (ZHOU, 2011).

## **2.12 Processos de modificação de argilominerais**

Os processos de modificação de argilominerais podem ser definidos como tratamentos destinados a promover o ajuste de suas propriedades físico-químicas, produzindo, desse modo, materiais de elevada acidez, área superficial, porosidade e estabilidade térmica (BARRIOS et al., 1995; MORALES-CARRERA et al., 2009).

Os minerais argilosos, uma vez modificados, adquirem potencial promissor para serem aplicados em setores tecnológicos, com possibilidade de preparar materiais híbridos e multifuncionais, nanocompósitos, materiais óticos não lineares, condutores, materiais fotoativos e nanomagnéticos, aditivos poliméricos, trocadores iônicos e eletrodos, além de catalisadores e adsorventes (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

De modo geral, pode-se dizer que os resultados se encontram promissores quando são empregados processos que envolvem a modificação das

lamelas individuais que, quando empilhadas, compõem os grãos do mineral (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Resultados adequados são encontrados quando são empregados os tratamentos químicos que envolvem intercalação, pilarização, organofilização, ativação básica e tratamento ácido, foco do presente trabalho (BARRIOS et al., 1995; MORALES-CARRERA et al., 2009).

### **2.12.1 Tratamento ácido**

A ativação ácida, utilizada como um dos tratamentos químicos para melhorar a área superficial e as propriedades catalíticas de argilominerais, consiste na lixiviação das argilas naturais com ácido inorgânico, geralmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por diferentes tempos e temperaturas, levando a uma desagregação da estrutura, à eliminação das impurezas e à dissolução das camadas externas, alterando sua composição química e estrutural (CRISTOBAL et al., 2009; MORALES-CARRERA et al., 2009; VACCARI, 1998).

Além disso, este procedimento é responsável por substituir os cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos presentes na estrutura cristalina ou cátions intercalados trocáveis por íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Como consequência, podem aparecer sítios superficiais de dois tipos, os quais são classificados em externos, detentores de superfícies acessíveis e que podem ser abertas pelo processo de desaluminização, e os formados nas superfícies das regiões laminares residuais da argila, acessíveis apenas na presença de um solvente (CRISTÓBAL et al., 2009; MORALES-CARRERA et al., 2009).

Como a condição ótima de tratamento se mostra dependente da composição química, do nível de hidratação e, principalmente, da natureza dos cátions trocáveis, este tratamento varia de acordo com os diferentes argilominerais utilizados (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009;

VACCARI, 1998). Ainda de acordo com resultados abordados em literatura, a intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material, para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Como a superfície torna-se totalmente acídica, os materiais preparados são aplicados nos mais diversificados setores, os quais incluem processos industriais, como a alquilação de fenóis, a polimerização de hidrocarbonetos insaturados e a clarificação de óleos comestíveis (NGUETNKAM et al., 2011; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

#### **2.15.1.1 Estudo das modificações produzidas em argilominerais submetidos ao tratamento ácido**

De acordo com abordagens relatadas em literatura, o tratamento ácido é capaz de produzir modificações na natureza e na quantidade de sítios ativos que, associadas ao aumento da área superficial, são de fundamental relevância para a atividade físico-química da superfície (BOUDRICHE et al., 2011).

Diante disso, estudos são desenvolvidos com o objetivo de se avaliar as propriedades superficiais das argilas modificadas, as quais incluem as químicas e as morfológicas, essenciais para explicar a utilização desses materiais para uma dada aplicação.

No intuito de atender a estes objetivos, Boudriche et al. (2011) submeteram as amostras de attapulgita ao tratamento com ácido clorídrico nas concentrações de 0,5; 1; 3 e 5 mol L<sup>-1</sup>. Os autores verificaram que o tratamento realizado com a solução de 1 mol L<sup>-1</sup> proporcionou um aumento na área superficial específica, a qual passou de 125 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 399 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Efeitos contrários foram observados quando foi utilizada a concentração de 5 mol L<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, os resultados podem ser atribuídos à conexão dos

sítios ativos criados após o tratamento ácido, bem como à deposição de impurezas insolúveis, definindo, desse modo, o tratamento com solução de 1 mol L<sup>-1</sup> como o mais adequado na purificação da attapulgita e na preservação de sua estrutura.

Já o trabalho de Pentrák et al. (2012) foi desenvolvido com a finalidade de investigar o tratamento ácido em três esmectitas, três caulinitas, sistema constituído por illita e esmectita e illita. Para isso, 2,5 g das amostras foram colocadas em contato com 250 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, em que os sistemas foram mantidos sob refluxo na temperatura de 95 °C, exceto para uma das amostras de esmectita, na qual o mesmo foi realizado na temperatura de 80 °C, em intervalos de tempo compreendidos entre 1 e 36 horas. Os resultados apontaram que a decomposição da estrutura dos minerais argilosos submetidos ao ataque ácido resulta na mudança de suas cargas superficiais, uma vez que podem ser observados decréscimos na capacidade de troca iônica.

Com a finalidade de verificar o efeito do tratamento ácido nas propriedades morfológicas, texturais e químicas das argilas camaronianas, para serem aplicadas no refino de óleos vegetais, Nguetnkam et al. (2011) as submeteram à ativação com ácido sulfúrico, nas concentrações de 0,5; 1; 2 e 4 mol L<sup>-1</sup>, na temperatura de 80 °C, razão sólido/líquido 1:4 e tempo de agitação correspondente a 2 horas. Os autores verificaram que o tratamento ácido das três argilas resulta em modificações cristalográficas e texturais, nas quais se observaram a destruição parcial de suas estruturas, a troca de cátions interlamelares por íons H<sup>+</sup>, a remoção de cátions octaédricos, a dissolução de camadas tetraédricas e a formação de sílica amorfa. Concomitantemente, foram verificados diminuição na capacidade de troca catiônica, aumento na área superficial específica e mesoporosidade dos materiais estudados. Os resultados apontaram que as esmectitas são mais sensíveis à lixiviação ácida do que as caulinitas.

De modo geral, pode-se dizer que o tratamento ácido induz a mudanças na estrutura cristalina de 1:1 e 2:1 nas camadas de silicato devido à dissolução de íons estruturais e/ou rearranjo da estrutura. Geralmente, este comportamento é observado em vários minerais sob tratamento ácido envolvendo a destruição da estrutura e a formação de óxidos de silício (NGUETNKAM et al., 2011).

### 2.15.1.2 Aplicações como adsorventes

Uma vez modificadas, as argilas submetidas ao tratamento ácido encontram uma vasta quantidade de aplicações, dentre as quais foca-se, neste estudo, na utilização das mesmas no processo de adsorção.

Bhattacharyya e Gupta (2006) investigaram a remoção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  nas argilas caulinita e montmorillonita ativadas com ácido. As amostras foram submetidas ao tratamento ácido com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , por 3 horas, na razão de massa de argilomineral (g): volume de solução ácida correspondente a 1:100. Os resultados apontaram que a adsorção dos dois íons se mostrou superior para as duas argilas estudadas, conforme analisado na Tabela 2.

Tabela 2 Resultados obtidos para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em caulinita e montmorillonita naturais e submetidas ao tratamento ácido. Adaptada de Bhattacharyya e Gupta (2006)

Argilomineral	$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\text{Ni}^{2+}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
Caulinita	4,3	7,1
Caulinita ácida	5,6	9,9
Montmorillonita	25,5	21,1
Montmorillonita ácida	28,0	21,3

Enquanto isso, nos trabalhos desenvolvidos por Lin e Juang (2009), foi avaliada a influência do tratamento ácido na remoção dos surfactantes cloreto de hexadecilpiridina (catiônico), dodecil sulfato de sódio (aniônico) e Triton X-102 (não-iônico) em montmorillonita. O procedimento contou com a imersão de 100 g do argilomineral em 1 litro de solução de ácido clorídrico na concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>, por 2 semanas, a 60 °C, seguida de agitação por 30 minutos. Os autores verificaram que a adsorção dos surfactantes seguiu a ordem: aniônico > catiônico > não iônicos. Comparada ao material natural, a ativação ácida da argila aumentou particularmente a adsorção dos surfactantes não iônicos, o que pode ser atribuído ao aumento da área superficial específica e à dissolução dos íons Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, durante o processo de ativação ácida (LIN; JUANG, 2009).

O trabalho de Eloussaief e Benzina (2010) foi desenvolvido no intuito de verificar a influência do tratamento ácido nas argilas verde e vermelha aplicadas na remoção de íons Pb<sup>2+</sup>. As amostras naturais foram submetidas ao refluxo com solução de HCl (6 mol L<sup>-1</sup>), por 4 horas, na temperatura de 75 °C. Os resultados obtidos se mostraram bastante promissores, uma vez que foram verificados aumentos nas quantidades máximas removidas, passando de 28,3 mg g<sup>-1</sup> para 40,2 mg g<sup>-1</sup>, quando o tratamento foi realizado na amostra de argila verde e de 13,2 mg g<sup>-1</sup> para 26,8 mg g<sup>-1</sup>, quando a argila vermelha foi submetida ao tratamento ácido.

Já Frini-Srasra e Srasra (2010) buscaram estudar os efeitos das modificações produzidas na argila palygorskita tunisiana, na remoção de Cd<sup>2+</sup>. Para tanto, as amostras do argilomineral foram submetidas ao tratamento ácido com soluções de ácido clorídrico nas concentrações de 2 mol L<sup>-1</sup> e 4 mol L<sup>-1</sup> e em condições de refluxo, considerando uma razão de massa de argilomineral (g): volume de solução ácida (mL) correspondente a 1:10, em diferentes tempos de contato. Os resultados encontrados mostraram que a capacidade de adsorção de íons Cd<sup>2+</sup> se mostrou superior, passando de 90 mg g<sup>-1</sup>, para a amostra de argila



natural para  $118 \text{ mg g}^{-1}$ , para a amostra de submetida ao tratamento com solução ácida de  $4 \text{ mol L}^{-1}$ , em um tempo de contato correspondente a 10 horas.

No trabalho desenvolvido por Bhattacharyya e Gupta (2011) foi investigada a adsorção de Cu (II) nas argilas caulinita e montmorillonita naturais e submetidas ao tratamento ácido realizado em condições de refluxo com solução  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , por 3 horas, em uma razão massa de adsorvente (g): solução ácida correspondente a 1:100. Para as duas amostras analisadas, a capacidade de adsorção foi aumentada, verificando-se que as quantidades máximas removidas foram de  $9,2 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $10,1 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $31,8 \text{ mg g}^{-1}$  e  $32,3 \text{ mg g}^{-1}$ , para as amostras de caulinita e caulinita tratada com ácido, respectivamente.

No trabalho desenvolvido por Sales et al. (2013) foi verificado que a capacidade de adsorção de eteramina passou de  $34 \text{ mg g}^{-1}$ , da caulinita natural, para  $27 \text{ mg g}^{-1}$ , para a caulinita submetida ao tratamento ácido, o que pode ser atribuído à dissolução parcial do mineral argiloso, resultado das condições mais severas nas quais foi realizado o tratamento.

## **2.16 Superfície de resposta: a quimiometria aplicada na modelagem dos processos**

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. Box, na década de 1950, e que, desde então, tem sido utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

A mesma é composta por duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

Nesse tipo de metodologia, a variável de resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis independentes ou fatores. Na maioria dos problemas em superfície de resposta, a forma do relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes é desconhecida e, diante dessa situação, deve-se, em primeiro lugar, encontrar uma aproximação para o verdadeiro relacionamento entre a variável resposta ( $y$ ) e as variáveis independentes (fatores) (BARBETTA; RIBEIRO; SAMOHYL, 2000).

Dado um processo ou sistema com várias variáveis (ou fatores) de entrada,  $x = (x_1, x_2, \dots, x_k)$  e uma variável de saída (ou resposta)  $y$ , a análise por superfície de resposta consiste em planejar um experimento que permita estimar uma equação de regressão, o vetor de parâmetros  $\beta$ , avaliando a significância estatística de seus componentes e estudar o comportamento da função  $f$  (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

A técnica de planejamento fatorial fornece um suporte empírico para que a superfície de resposta possa correlacionar as variáveis independentes com as dependentes por meio de um número mínimo de ensaios. Associado à análise de superfície de resposta, o planejamento fatorial permite fornecer informações confiáveis do processo e, ao mesmo tempo, minimiza o empirismo que envolve as técnicas de tentativa e erro (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

Assim, a otimização consiste de um procedimento que envolve as etapas de delineamento estatístico experimental, a estimativa dos coeficientes no modelo matemático, a predição de respostas e a verificação da adequabilidade do modelo (CHATTERGE, 2012).

A modelagem, normalmente, é feita ajustando-se modelos simples a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento é realizado ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, a qual descreve uma trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

Geralmente, é utilizada uma regressão polinomial de baixo grau em alguma região das variáveis independentes em que se verifica uma aplicação bem adequada do modelo de regressão polinomial de segundo grau, cuja representação é mostrada na equação 11.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (11)$$

em que  $y$  é a resposta predita,  $\beta_0$  é uma constante,  $\beta_i$  é o coeficiente linear,  $\beta_{ii}$  é o coeficiente quadrático,  $\beta_{ij}$  é o coeficiente de interação e  $\varepsilon$ , o erro associado ao modelo (HASAN; MELO; MELO FILHO, 2005).

Além de reduzir o tempo gasto na realização dos experimentos, a otimização por superfície de resposta conta com um número de ensaios destinados a determinar os níveis ótimos que, muitas vezes, se mostram condizentes com as reais condições (RAVIKUMAR et al., 2005).

De modo geral, pode-se analisar a superfície de resposta como uma combinação de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para desenvolver, aumentar e otimizar os processos por meio da validação significativa dos fatores isolados e combinados (GARG et al., 2008).

### **2.17 Aplicação da superfície de resposta na adsorção**

A otimização por meio do planejamento fatorial e análise por superfície de resposta se mostra aplicável a uma grande área do conhecimento (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

No caso da adsorção, a aplicação do delineamento experimental estatístico pode resultar no aumento do rendimento do produto e na redução da variabilidade do processo, custos e tempo. Além disso, relatos encontrados na

literatura apontam que os métodos convencionais podem não ser adequados na avaliação do processo, por levarem em consideração a fixação dos parâmetros e não levar em conta a interação dos mesmos (GARG et al., 2008; RAVIKUMAR et al., 2005).

Diante disso, pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de aplicar a combinação do planejamento fatorial com a superfície de resposta na otimização do processo de remoção de contaminantes das mais distintas classes. Na Tabela 3 apresentam-se alguns desses trabalhos.

Tabela 3 Trabalhos de adsorção envolvendo a superfície de resposta como metodologia para a otimização do processo

<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorvato</b>	<b>Variáveis</b>	<b>Referência</b>
Híbrido de carbono/cinza (1:1)	Vermelho reativo e marrom ácido	pH, temperatura, tamanho de partícula e tempo de contato	Ravikumar et al. (2005)
Biomassa agrícola	Ni <sup>2+</sup>	Quantidade de adsorvente, pH e velocidade de agitação	Garg et al. (2008)
Carvão ativado com ácido fosfórico	Cu <sup>2+</sup>	Tempo de contato, concentração inicial de adsorvato, quantidade de adsorvente, temperatura e pH	Kavalathy et al. (2009)
Bagaço de cana tratado	Cr (VI)	Quantidade de adsorvente, pH e velocidade de agitação	Garg et al. (2009)
Protease cisteína obtida do látex do mamão	Papaína	pH, temperatura e concentração inicial de papaína	Su et al. (2009)
Carvão ativado produzido da espécie arbórea <i>Thespesia populnea</i>	Alaranjado G	Tempo de contato, quantidade de adsorvente e concentração de corante	Arulkumar, Sathishkumar e Palvannan (2011)
Carvão ativado	Cr (VI)	pH, concentração inicial de Cr (VI), quantidade de adsorvente, tempo de contato e temperatura	Arulkumar, Sathishkumar e Palvannan (2011)
Flores quimicamente tratadas pertencentes à espécie <i>Helianthus annuus</i>	Cr (VI)	pH da solução, concentração inicial de Cr (VI) e quantidade de adsorvente	Jain, Garg e Kadirvelu (2011)
Nanocompósito magnético	Cristal violeta	Temperatura, pH da solução, concentração inicial de corante e quantidade de adsorvente	Singh et al. (2011)
Material obtido de <i>Parthenium hysterophorus</i>	Azul de metileno	Concentração inicial de corante, quantidade de material adsorvente, pH e temperatura	Chatterjee et al. (2012)

## REFERÊNCIAS

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

ARULKUMAR, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Optimization of orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 1, p. 827-834, Feb. 2011.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 427 p.

BARBETTA, P. A.; RIBEIRO, J. L. D.; SAMOBYL, R. W. Variance regression models in experiments with few replications. **Quality and Reliability Engineering International**, Chichester, v. 16, n. 5, p. 397-404, Sept./Oct. 2000.

BARRIOS, M. S. et al. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 10, p. 247-258, 1995.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of activation of the clays. **Colloids and Surface A**, Amsterdam, v. 277, n. 1/3, p. 191-200, Apr. 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. **Desalination**, Amsterdam, v. 272, n. 1/3, p. 65-75, May 2011.

BOUDRICHE, L. et al. Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: an application of inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 392, n. 1, p. 45-54, Dec. 2011.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: J. Wiley, 1978. 664 p.

BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide. **Dyes and Pigments**, London, v. 72, n. 3, p. 353-356, 2007.

CESTARI, A. R. et al. Na alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 263, n. 2, p. 542-547, July 2003.

CHATTERJEE, S. et al. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 181/182, p. 289-299, Feb. 2012.

CRISTÓBAL, A. G. S. et al. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. **Materials Research Bulletin**, Pittsburgh, v. 44, n. 11, p. 2103-2111, Nov. 2009.

CURI, N. et al. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. 430 p.

DAÂSSI, D. et al. Application of response surface methodology to optimize decolourization of dyes by the laccase-mediator system. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 108, p. 84-91, Oct. 2012.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, Kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, New York, v. 46, n. 6, p. 933-1946, Apr. 2012.

DOGAN, M. et al. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. B109, n. 1/3, p. 141-148, June 2004.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, London, v. 95, n. 1, p. 102-111, Oct. 2002.

ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, n. 1/3, p. 753-757, June 2010.

ERTEM, G.; FERRIS, J. P. Synthesis of RNA oligomers on heterogeneous templates. **Nature**, London, v. 379, p. 238-240, 1996.

ESTRUTURA cristalina da pirofilita. Disponível em:  
<<http://www.webmineral.com/pyrofillite>>. Acesso em: 10 maio 2013.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1089-1093, 2011.

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

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physics and Chemistry**, New York, v. 57, p. 385-471, 1906.

FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions. **Desalination**, Amsterdam, v. 250, n. 1, p. 26-34, Jan. 2010.



GABEL, N.; PONNAMPERUMA, C. Model for origin of monosaccharides. **Nature**, London, v. 216, p. 453-455, 1967.

GARG, U. K. et al. Removal of Nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 5, p. 1325-1341, Mar. 2008.

GHONEIM, M. M.; EL-DESCKY, H. S.; ZIDAN, N. M. Electro-fenton oxidation of sunset yellow fcf azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, Amsterdam, v. 274, n. 1/3, p. 22-30, July 2011.

GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. New York: MacGraw-Hill, 1962. 422 p.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorofenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 144, p. 235-244, 2008.

HAN, R. et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, Amsterdam, v. 245, n. 1/3, p. 284-297, Sept. 2009.

HARBEN, P. W. Pyrophyllite: the industrial minerals. In: \_\_\_\_\_. **Hand book**. 4<sup>th</sup> ed. Surrey: Industrial Minerals Information, 2002. p. 278-280.

HASAN, S. D. M.; MELO, D. N. C.; MELO FILHO, R. Simulation and surface analysis for the optimization of a three-phase catalytic slurry reactor. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 44, n. 3, p. 335-343, Mar. 2005.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, London, v. 34, n. 5, p. 451-465, July 1999.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: a review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 170, n. 1, p. 90-106, May 2011.

JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K. Investigation of Cr (VI) adsorption onto chemically treated *Helianthus annuus*: optimization using response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 600-605, Jan. 2011.

JANOS, P. et al. Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite. **Chemosphere**, Oxford, v. 59, n. 6, p. 881-886, May 2005.

JIN, X. et al. Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 328, n. 2, p. 243-247, Dec. 2008.

KALAVATHY, H. M. et al. Modelling, analysis and adsorption parameters for  $H_3PO_4$  activated rubber wood sawdust using surface methodology (RSM). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 35-45, Apr. 2009.

KOUSHA, M. et al. Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoeshrospermum marginatum*. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 192, n. 1, p. 67-76, June 2012.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kongl Svenska Vetenskapsakad Handl**, Oikos, v. 24, p. 1-39, 1898.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, n. 3, p. 1336-1349, Mar. 2009.

LIU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 22, n. 4, p. 486-493, 2010.

MA, J. et al. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. **Dyes and Pigments**, London, v. 93, n. 1/3, p. 1441-1446, Apr./June 2012.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Kaolinite: a cheap alternative for industrial and mining wastewater treatment. In: \_\_\_\_\_. **Application of adsorbents for water pollution control**. Abu Dhabi: Bentham Science, 2012. p. 272-290.

MORALES-CARRERA, A. M. et al. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2287-2293, 2009.

NGUETNKAM, J. P. et al. Alteration of Cameroonian clays under acid treatment: comparison with industrial adsorbents. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 52, n. 1/2, p. 122-132, Apr. 2011.

OFOMAJA, A. E.; HO, V. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 2, p. 356-362, Jan. 2007.

ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 144, n. 1/2, p. 171-179, June 2007.

PENTRÁK, M. et al. Changes in layer charge of Clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 55, p. 100-107, Jan. 2012.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S.; ALHADRAMI, S. N. Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Dyes and Pigments**, London, v. 66, n. 3, p. 197-200, Sept. 2005.

RAVIKUMAR, K. et al. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 105, n. 3, p. 131-138, Jan. 2005.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia dos solos brasileiros interpretação e aplicações**. Lavras: UFLA, 2005. 187 p.

RIAZ, N. et al. Photodegradation of orange II under visible light using Cu-NI/TiO<sub>2</sub>: effect of calcination temperature. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 185/186, p. 108-119, Mar. 2012.

ROMANO, A. W. Alteração metassomática pré-metamórfica na origem das rochasperaluminosas do supergrupo Rio das Velhas nos distritos de Pitangui e Mateus Leme, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., 1990, Natal. **Resumos...** Natal: SBG, 1990. 1 CD-ROM.

ROY, G. et al. Study of tropaeolin degradation by iron- proposition of a reaction mechanism. **Water Research**, New York, v. 37, n. 20, p. 4954-4964, Dec. 2003.

SALES, P. F. de et al. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 128, p. 480-488, 2013.

SENTURK, H. B. et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 172, n. 1, p. 353-362, Dec. 2009.

SINGH, K. P. et al. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1462-1473, Feb. 2011.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal Physics and Chemistry**, Oxford, v. 16, p. 490-495, 1948.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, Oxford, v. 21, n. 1, p. 105-110, 2001.

SMARANDA, C.; BULGARI, D.; GAVRILESCU, M. An investigation of the sorption of acid orange 7 from aqueous solution onto soil. **Environmental Engineering and Management Journal**, Iasi, v. 8, n. 6, p. 1391-1402, Nov./Dec. 2009.

SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Boca Raton: CRC, 2006. 8032 p.

SU, S. N. et al. Optimization of adsorption conditions of papain on dye affinity using response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 8, p. 2336-2340, Apr. 2009.

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

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 187, p. 79-88, Apr. 2012.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1/3, p. 53-71, May 1998.

VARGAS, A. M. M. et al. Kinetic and equilibrium studies: adsorption of food dyes acid yellow 6, acid yellow 23, and acid red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 181/182, p. 243-250, Feb. 2012.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, New York, v. 89, p. 31-60, 1963.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 1, p. 417-424, Oct. 2009.

WU, Y. et al. Characterization of biosorption process of acid Orange 7 on waste brewery's yeast. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 163, n. 7, p. 882-884, Apr. 2011.

YAN, T. et al. Porous  $\text{SnIn}_4\text{S}_8$  microspheres in a new polymorph that promotes dyes degradation under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 1, p. 272-279, Feb. 2011.

ZHOU, C. H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 53, n. 2, p. 87-96, Aug. 2011.

### 3 OBJETIVOS

Diante do que foi exposto, objetivou-se, neste trabalho: 1) preparar adsorventes à base de agalmatolito e caulinita, por meio de tratamento químico realizado com ácido; 2) caracterizar os materiais preparados mediante as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), determinação dos sítios ácidos, área superficial específica ( $S_{BET}$ ), potencial zeta (PZ) e energia dispersiva de raios X (EDS); 3) aplicar o planejamento composto central com a finalidade de estudar a influência dos parâmetros concentração inicial, massa de adsorvente e pH no processo de adsorção; 4) otimizar as condições do processo pelo emprego da superfície de resposta e 5) estudar a reutilização dos materiais empregados no processo estudado.

A fim de alcançar os objetivos estabelecidos, este trabalho apresenta, na segunda parte, os resultados obtidos por meio de artigos.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGOS****ARTIGO 1****OPTIMIZATION BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY OF THE  
ADSORPTION OF COOMASSIE BLUE ON NATURAL AND ACID-  
TREATED CLAYS**

Priscila F. de Sales <sup>a</sup>, Zuy M. Magriotis <sup>a\*</sup>, Marco A. L.S. Rossi <sup>a</sup>, Ricardo F. Resende <sup>a</sup>, Cleiton A. Nunes <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil*

<sup>b</sup> *Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil*

\*Corresponding author. Tel: +55 35 38291889; fax: +55 35 38291812

*E-mail addresses:* priscila.ferreirasa@yahoo.com.br (P.F. de Sales); zuy@dqi.ufla.br (Z.M. Magriotis), marcoalsrossi@yahoo.com (M.A.L.S.Rossi), ricardoflar@hotmail.com (R.F. Resende), cleitonnunes@dca.ufla.br (C. A. Nunes)

*Artigo aceito para a revista Journal of Environmental Management*

Article history:

Received 31 May 2013

Received in revised form

16 August 2013

Accepted 31 August 2013



Available online 16 October 2013

### ABSTRACT

The effect of acid treatment on natural agalmatolite (AN) and natural kaolinite (KN) was investigated, together with the influence of those modifications on the removal of Coomassie Blue (CB) dye. The process was optimized using the Response Surface Methodology (RSM) developed by the application of the quadratic model associated with the Central Composite Design. Adsorption was promoted by initial CB concentration of 25 mg L<sup>-1</sup>, pH 2 and adsorbent mass of 0.1 g. The adsorption kinetics study carried out in optimized conditions established that the equilibrium times were 1 h for AN and AA (treated agalmatolite), 4 h for KN and 2 h for KA (treated kaolinite). The kinetics data for AN, KN and KA were best fitted to the pseudo second order model, whilst for AA, the result pointed to the pseudo first order model. In the isotherm of adsorption the maximum quantities were obtained with reference to 11.54 mg g<sup>-1</sup>, 9.84 mg g<sup>-1</sup>, 22.89 mg g<sup>-1</sup> and 30.68 mg g<sup>-1</sup> for the samples AN, AA, KN and KA respectively. The data fitting showed that the Sips model was the most satisfactory for all the adsorbents. The calculated thermodynamic parameters showed that the process was spontaneous in all the adsorbents, endothermic for the KN and KA samples, exothermic for AN and AA, involved the disorganization of the adsorption system for the KN and KA and its organization for the AN and AA samples. The results showed that the KN and KA samples were more appropriate for use as adsorbents.

*Keywords:*

Agalmatolite

Kaolinite

Acid treatment

Response surface methodology

Coomassie Blue

## 1. Introduction

Dyes may be defined as organic compounds used to color other substances, and usually found to be present in effluent water from many sectors of industry (Wang et al., 2010; Weng et al., 2009). From a vast number of dyes in use, the use of Coomassie Brilliant Blue R 250 is singled out; defined as a non-azo dye. Its complex aromatic structure means that it becomes more stable and difficult to remove when its effluent is discharged into water bodies (Wang et al., 2012; Han et al., 2009). As with other dyes, it can be seen that its extensive uses can cause environmental and ecosystem problems, as not only do they inhibit the penetration of sunlight into water, reducing photosynthesis, but they are also responsible for the unsightly appearance of the coloring the environment (Wang et al., 2012; Han et al., 2009). Thus, the removal of the color has become one of the most pressing problems and the focus of a wide variety of researches. Techniques such as coagulation, chemical precipitation, membrane filtration, extraction with solvent, reverse osmosis and advanced oxidation processes have been used in the treatment of contaminated water (Liu et al., 2010; Han et al., 2009).

However, those methods are considered high-cost and may not be effectively used to treat a wide range of contaminants (Ravikumar et al., 2006). In this context, adsorption comes to the fore as the most popular and promising, as it has suitable characteristics as regards ease of operation, viability, simplicity of equipment, high efficiency and low cost. Among the adsorbents studied, attention has become drawn to natural materials capable of removing pollutants from contaminated waters yet at the same time low in cost. Clay minerals are indicated as an amply suitable alternative, with the use of agalmatolite and of kaolinite most prominent.

Agalmatolite may be defined as a metamorphic rock composed of pyrophyllite, a type 2:1 clay mineral in association with muscovite, kaolinite, diaspore, kyanite, tourmaline, quartz and feldspar, whose application in industry is related to the presence of certain accessory minerals (Nabetani and Shikazono, 2002). Kaolinite is defined as a hydrated aluminum silicate structured in type 1:1 layers whose basal distance is approximately 7.2 Å and which has a great number of applications (Magriotis et al., 2010).

In general, it can be seen that the potential of clay minerals for use in field of adsorption stems from their adjustable physicochemical properties, associated with capacity for cation exchange, granulometric distribution of particles, specific area and porosity, among other things (Ptáček et al., 2011; Karaoglu et al., 2010).

Despite all the ideal characteristics, the efficiency of natural clay minerals can generally be augmented by undertaking treatments, the results of which are promising when the processes of intercalation, pillaring, acid activation and hydrothermic processing are used (Bhattacharyya and Gupta, 2009, 2008). Acid activation consists of leaching of the natural clays with inorganic acid, usually HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, for different times and at different temperatures, leading to possible structural modification, elimination of impurities and dissolution of external layers (Cristóbal et al., 2009). Once modified, clays subjected to acid treatment find a vast range of applications, among which their use in adsorption optimized by Response Surface Methodology stands out.

Response Surface Methodology can be defined as an optimization technique introduced by G.E. Box in the 1950s, based on two distinct stages: modeling and displacement, which are repeated as many times as necessary in order to reach an optimal area of investigated surface. The modeling is normally done by fitting simple models and generally linear or quadratic to responses

obtained with factorial designs or augmented factorial designs (Chatterjee et al., 2012). In combination with response surface analysis, factorial design enables the supply of reliable information about the process and at the same time minimizes the empiricism of trial-and-error techniques (Box et al., 1978). The combination of both in the optimization of adsorption has been investigated in recent years, with prominence to studies of the removal of the dyes Basic Blue 69 and Acid Blue 125 (Ravikumar et al., 2005), Methylene Blue (Chatterjee et al., 2012; Liu et al., 2012), Crystal Violet (Singh et al., 2011); Reactive Red 3GL and Acid Brown 29 (Ravikumar et al., 2006); Reactive Blue 4 (Su et al., 2009) and Malachite Green (Kousha et al., 2013).

In view of this, the present work seeks to investigate the influence of three parameters: initial adsorbate concentration, adsorbent mass, and pH of the solution, on the removal of the dye Coomassie Blue in samples, both natural and acid-treated, of agalmatolite and kaolinite, using Response Surface Methodology (RSM), with subsequent analysis of the effects of contact time and temperature on the removal of the dye, with the possible reuse of the adsorbents used in tests of desorption.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Adsorbate*

The adsorption tests were carried out using, as adsorbate. The dye Coomassie Brilliant Blue R 250 (C.I.: 42660, chemical formula:  $C_{45}H_{44}NaO_7S_2$ , MW: 825.98 g mol<sup>-1</sup>, max: 550 nm) was supplied by VETEC. The three-dimensional structure optimized using the base functions B3-LYP and 6e31 G delineated in the Gaussian 0.9 program are shown in Fig. 1. The solutions used in the experiments were diluted from a dye solution at concentration 1 g L<sup>-1</sup>.

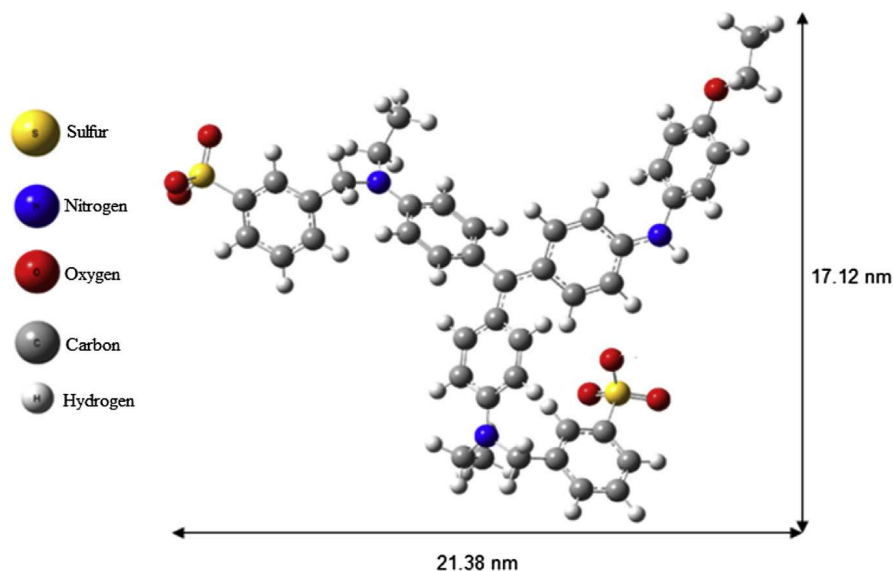


Figure 1 Optimized three-dimensional structure of CB

## 2.2. Adsorbents

The natural kaolinite was supplied by Mineradora Química e Minérios of Ijaci, Minas Gerais. The natural agalmatolite was given by the company: Magnesita Refratário S.A. of Onça do Pitangui, Minas Gerais.

The acid treatment was carried out on the two clay minerals using sulfuric acid solution at  $2 \text{ mol L}^{-1}$  concentration, for 3 h, at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ , under agitation. For this, the solid/liquid ratio used was 1:20 (1 g of one of the clay minerals to 20 mL of acid solution). After treatment, the samples were subjected to vacuum filtration with type II water to neutral pH and dried in an oven at  $100^\circ\text{C}$ , for 24 h. The samples were then macerated and sieved in a 0.42 mm mesh sieve (35 Tyler). The samples originating from treatment of the AN and KN samples were denominated AA and KA, respectively.

## 2.3. Characterization of the adsorbents

The X-ray diffraction analysis (XRD) was carried out in a Phillips diffractometer with angular variation of  $2\theta$ ,  $\text{CoK}\alpha$  radiation =  $1.78896\text{\AA}$ , at 30 kV voltage and 30 mA current, with sweep speed of  $0.6\text{ }^\circ\theta\text{ min}^{-1}$  in an angular zone between  $5$  and  $90^\circ$ . The acidity of the adsorbent materials was determined using 0.1 g of the adsorbents and 20 mL of sodium hydroxide solution ( $0.01\text{ mol L}^{-1}$ ). The systems were kept under agitation at 70 rpm, for 3 h, followed by titration with a solution of hydrochloric acid at the same base concentration. The specific surface area of AN and KN was determined through adsorption/desorption of nitrogen ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) using the Brunauer-Emmet-Teller method. The analyses were conducted in the Micromeritics model ASAP 2020 apparatus. The Fourier Transform Infrared spectroscopy analysis (FTIR) was carried out using KBr pellets (2 mg of sample to 200 mg of KBr). The analyses were carried out in the range between  $4000$  and  $400\text{ cm}^{-1}$ , resolution  $4\text{ cm}^{-1}$  and 32 scans, using Bruker, series Vertex 70 V equipment. Chemical composition was identified by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) in Quantax X Flash 5010 Bruker apparatus.

#### *2.4. Experimental design*

To study the effect of the parameters: initial concentration, adsorbent mass and pH of the solution on the removal of CB on the samples of AN, AA, KN and KA, experiments were carried out using Central Composite Design (CCD). For design, N is defined as the number of experiments and consists of  $2^n$  factorial points with  $2n$  axial points and  $nc$  central points where  $n$  is the number of independent variables. For the three variables studied, the design involved eight factorial points, six axial points and three central points used for the purpose of estimating experimental error and the reproducibility of the data. In this way, the total number of experiments with the three variables was 17. The responses obtained for the adsorption of CB on the samples of AN, AA, KN and

KA were correlated using the most appropriate model developed from the polynomial second degree equation, the equation for which is as follows (Chatterjee et al., 2012).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

In which  $y$  is the predicted response;  $\beta_0$ , a constant;  $\beta_i$ , the linear coefficient;  $\beta_{ii}$ , the quadratic coefficient;  $\beta_{ij}$ , the coefficient of interaction; and  $\varepsilon$ , the error associated with the model. All the statistical tests were applied at 95% confidence.

The Chemoface program, version 1.4 (Nunes et al., 2012), was used in order to delineate the experimental design, as well as to optimize the systems through estimation of the statistical parameters.

### 2.5. Adsorption experiments

The adsorption of the dye CB was carried out in batches and conducted in accordance with the factorial design described. For each 5 mL of dye solution at the known concentrations and pH adjusted with KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> solution or concentrated hydrochloric acid, predetermined quantities were placed in 10 mL flasks. The mixture was kept under agitation at 200 rpm in an Incubator Shaker at a temperature of 25°C for 24 h. The supernatants were collected and separated by using a centrifuge for 5 min with rotation corresponding to 1540xg (3000 rpm). The remaining concentration of dye was determined using UV-vis spectroscopy at 550 nm and the quantity of dye removed was defined using the following equation:

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

in which  $C_o$  is the initial dye concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $C_t$  is the concentration of dye ( $\text{mg L}^{-1}$ ) at time  $t$ . All the experiments were carried out in duplicate.

### 2.6. Kinetics of adsorption

To determine the time in which the systems reached equilibrium, a kinetic study was carried out on the time interval between 5 min and 24 h in conditions optimized and defined by use of the RSM.

### 2.7. Adsorption isotherms

The adsorption isotherms of CB on the AN, AA, KN and KA samples were determined in the range of concentrations between 10 and 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , with the other parameters (pH, quantity of mass and equilibrium time) maintained at optimized conditions. The amount of dye removed per mass of adsorbent was calculated using the equation:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3)$$

in which equation,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the amount of dye adsorbed per mass of adsorbent in equilibrium,  $C_o$  and  $C_e$  are the initial and in-equilibrium dye concentrations ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  is the solution volume (L) and  $m$  is the adsorbent mass (g).



### 2.8. Desorption

The desorption of CB adsorbed on samples AN, AA, KN and KA was carried out using 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl solution and an adsorbent mass (g): acid solution volume (mL) ratio of 1:10. The systems were kept under agitation for 2 h at 120 rpm. The adsorbents were subjected to washing and vacuum filtration and oven drying at 50 °C for 2 h. The regenerated adsorbents were used in two subsequent cycles of adsorption-desorption. At the end of two stages of desorption the samples were subjected to Attenuated Total Reflectance (ATR) analyses in the range of 4000 cm<sup>-1</sup> to 400 cm<sup>-1</sup>, with resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 32 scans.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the adsorbents

XRD was used in order to determine the constituent phases of the clay minerals, as well as to verify the structural changes stemming from the acid treatment. The results are presented in Fig. 2. The basal spacing value was calculated in accordance with Bragg's Law:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

in which  $d$  is the basal distance (Å),  $\theta$  is the angle of diffraction,  $\lambda$  is the wavelength of the incident radiation (Å) and  $n$  is the order of diffraction.

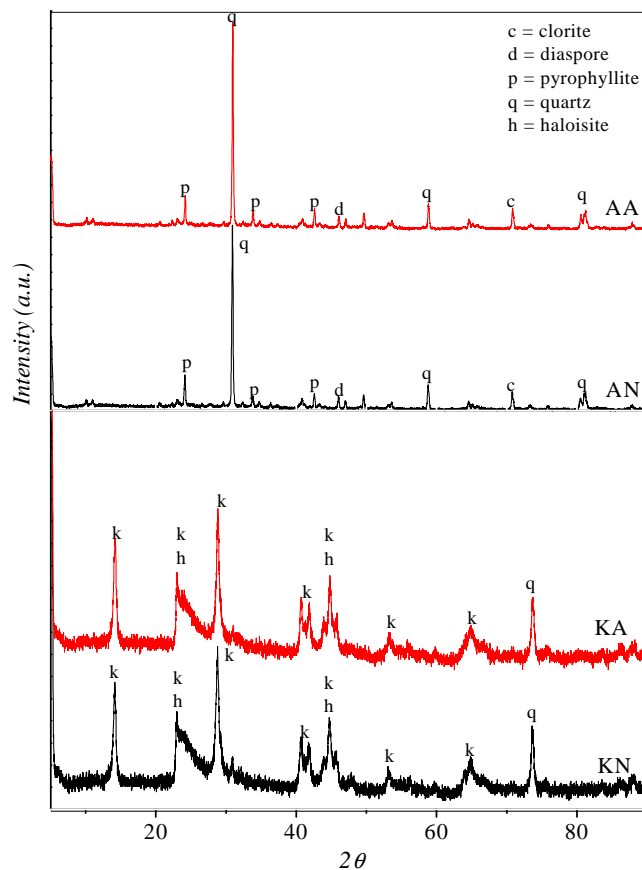


Figure 2 XRD analysis: AN and AA (A), KN and KA (B)

It can be seen that the acid treatment caused a reduction in the intensity of the peaks, which may be associated with a possible distortion of the arrangement of the constituent ions of the octahedral and tetrahedral layers (Panda et al., 2010). Also, the basal distances did not change, indicating that the materials maintained their crystallinity. The results of the XRF analysis of the natural materials are shown in Table 1.

Table 1 Chemical Composition of AN and KN

Constituent	AN	KN
	%	%
SiO <sub>2</sub>	80.44	52.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.42	43.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	3.05
MgO	-	0.46
Na <sub>2</sub> O	0.23	0.09
K <sub>2</sub> O	2.30	0.52

It is shown that the samples are principally composed of oxides of silica and aluminum, typical of clay minerals. The high SiO<sub>2</sub> content of the AN sample may be attributed to the presence of pyrophyllite, composed of 67% SiO<sub>2</sub> and 28% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The marked quantity of quartz associated with the low aluminum content allows the AN sample to be classified as roseki (Nabetani and Shikazono, 2002).

The EDS analyses (Table 2) showed that the samples are composed principally of silica and aluminum, confirming XRF results.

Table 2 Elementary chemical composition of the clays

Element	AN (%)	AA (%)	KN (%)	KA (%)
Aluminum	11.43	13.61	24.84	23.69
Iron	-	-	2.01	2.16
Fluorine	0.75	-	-	-
Potassium	3.92	4.13	0.80	0.72
Titanium	0.56	1.07	1.30	1.34
Oxygen	49.74	49.63	49.01	49.10
Silicon	33.60	31.56	22.04	22.97

The high percentage of oxygen in all the samples relates to their being composed of oxides. The highest amount of potassium in agalmatolite sample can be attributed to the fact that the clay mineral to be originated from muscovite

( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), whereas kaolinite is the result of hydrolysis of potassium plagioclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), where all the potassium is broken by the action of water. These components remained predominant after the AN and KN samples were subjected to acid treatment. Upon analyzing the effect of acid treatment on the KN sample, it is proven that the percentage quantity of aluminum was reduced, thus altering the Si/Al ratio which went from 0.89 for the KN sample to 0.97 for the KA sample. During acid activation, exchangeable cations are replaced by protons and a part of octahedral cations dissolve creating new acid sites in the structure (Pushpaaletha et al., 2005; Eloussaief and Benzina, 2010). The opposite phenomenon is observed when the AN sample is subjected to acid treatment, where it is seen that the Si/Al ratio was reduced from 2.94 for the AN sample to 2.32 for the AA sample. Although the tetrahedral layer is less soluble in acid, it was observed that the AN sample is composed of a large quantity of quartz, thus impeding the acid attack on the octahedral layer. Apart from that, this sample is composed of pyrophyllite, a type 2:1 clay mineral. As the octahedral layer is located between the two tetrahedral silica ones, the attack on the alumina would be inhibited. Also detected, in lesser quantities, through EDS, were titanium in all the analyzed samples and iron in the samples KN and KA samples. The remained quantities of these elements after acid treatment allows us to infer that they are located inside the lamellar layers.

The specific surface areas of the AN and KN samples obtained by means of adsorption/desorption analysis of  $\text{N}_2$  at  $-196^\circ\text{C}$  were, respectively,  $19\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  and  $25\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . The results allow classification of the KN sample as highly crystalline kaolinite, given that its specific area is situated between  $15$  and  $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Such results match well with the XRD, the peaks of which are well defined. For the AN sample, the results allow classification of the sample as roseki, because for this type, the area is approximately  $18\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Nabetani and Shikazono, 2002).

The FTIR results are presented in Fig. 3 and in Table 3.

It can be seen that the spectra obtained from the natural and the treated samples exhibit similarities, although a minimum diminution in the intensity of the bands is noted, relating to the distortion and flexibility of the tetrahedral and octahedral layers that make up the structure of clay minerals (Makó et al., 2006).

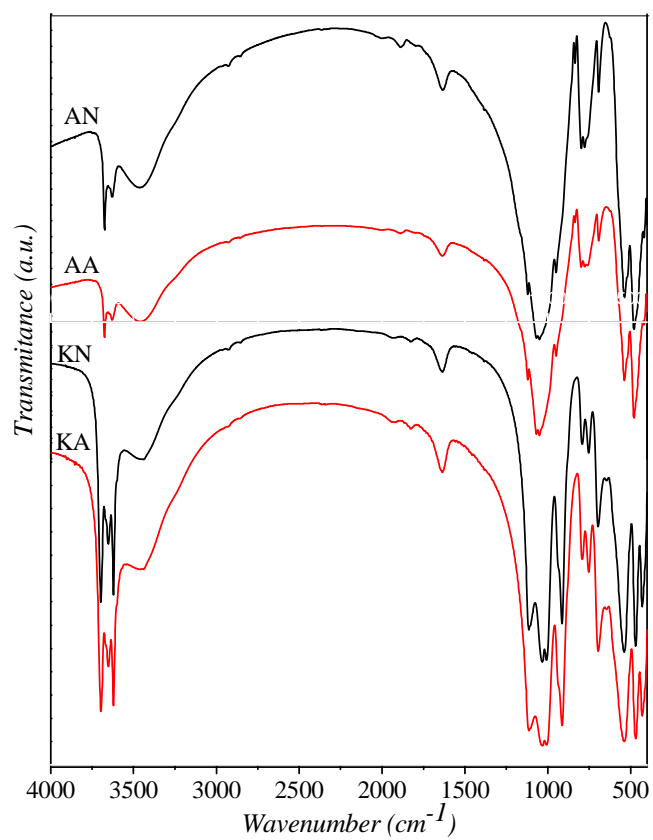


Figure 3 FTIR spectra: AN and AA (A), KN and KA (B)

Table 3 Vibrational modes of the functional groups of the clays

Sample	Bond	Identified Bands	References
AN/ATA	Al-OH	3674/3626	(Makó et al., 2006)
	O-H of free water	3440/1635	(Cristóbal et al., 2009)
	Si-O	1032/682/475	(Cristóbal et al., 2009)
	Si-O-Al	777/535	(Makó et al., 2006)
KN/KA	Al-OH	3697/3620/910	(Makó et al., 2006)
	O-H of free water	3450/1641	(Cristóbal et al., 2009)
	Si-O	1121/1028/470/434/692	(Cristóbal et al., 2009)
	Si-O-Al	800/748/536	(Makó et al., 2006)

The results from the acid-basic titration for determining the acidity of AN, AA, KN and KA are shown in Table 4.

Table 4 Acidity of the clays

Sample	Acidity (mmol H <sup>+</sup> /g of adsorbent)
AN	0.71
AA	0.73
KN	0.82
KA	0.86

Comparing the AN and KN samples, it is seen that the KN sample had a higher acidity than the AN sample, which may be attributed to the presence of Lewis sites, characterized by the greater quantity of octahedral aluminum, in line with the XRF analysis. It can be seen that acid treatment resulted in small changes in the starting materials, which is associated with moderate conditions in which treatment was carried out. These results are consistent with those obtained by other characterizations.

### 3.2. Fitting of the models to the response surfaces

Response Surface Methodology was employed with the aim of modeling, optimizing and evaluating the interactive effect of the variables of the process of removing the dye CB on samples of AN, AA, KN and KA.

The experimental design matrix applied is shown in Table 5 together with the median values observed for the adsorption of the dye in an analysis carried out in duplicate.

Table 5 Matrix containing the results for the adsorption of CB by clays

Assay	pH	Mass of adsorbent (g)	Initial concentration of dye (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorption of CB (%)			
				AN	AA	KN	KA
1	4	0.025	25	61.84	66.82	75.95	82.91
2	10	0.025	25	40.50	33.74	93.49	91.98
3	4	0.100	25	80.09	90.60	97.66	98.39
4	10	0.100	25	86.03	86.75	91.76	98.15
5	4	0.025	75	30.04	40.90	68.28	69.48
6	10	0.025	75	23.20	25.37	77.11	82.06
7	4	0.100	75	58.96	68.57	79.09	88.32
8	10	0.100	75	48.44	48.22	88.44	92.51
9	7	0.0625	50	52.46	56.42	85.78	84.93
10	7	0.0625	50	41.95	54.45	84.73	87.35
11	7	0.0625	50	42.28	55.10	85.26	87.36
12	2	0.0625	50	99.42	97.33	99.23	98.86
13	12	0.0625	50	79.79	77.11	85.45	87.84
14	7	0.0001	50	4.84	8.49	22.07	10.01
15	7	0.1200	50	40.09	69.78	77.57	66.39
16	7	0.0625	8	78.00	81.16	95.98	92.40
17	7	0.0625	92	19.36	18.86	90.68	91.96

### 3.3. Analysis of the effect of process variables

An analysis of the effects of variables on adsorption was carried out using Pareto's charts (Anupam et al., 2011). The results obtained for the removal

of CB on AN, AA, KN and KA are shown in Fig. 4(A), (B), (C) and (D), respectively.

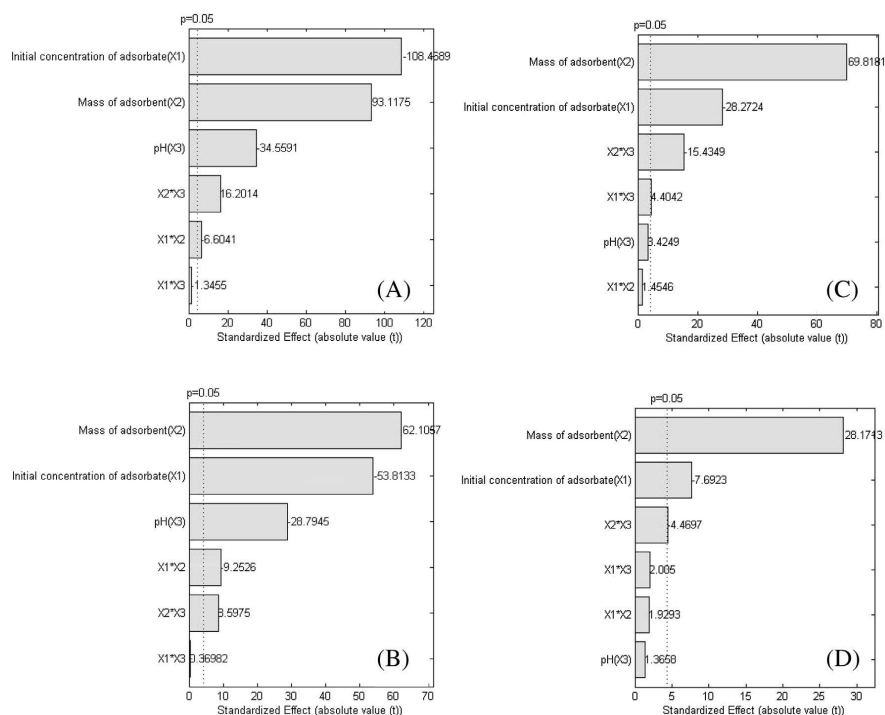


Figure 4 Pareto's charts for the adsorption of CB by AN (A), AA (B), KN (C) and KA (D)

Analyzing the Pareto's charts for samples AN and AA, it can be seen that the most influential factor in the dye removal by sample AN was the initial concentration; for the sample subjected to acid treatment the amount of adsorbent mass was shown to be the dominant parameter. In the case of AN, a negative effect on the removal of the dye can be seen by the increase of its initial concentration.

As well as this parameter appearing as the second most important in the removal of CB by sample AA, it can be seen that the percentage removal of dye



is less decreased when the initial dye concentration is increased showing that sample AA is more effective in dye removal when it is more concentrated. In addition, a direct relationship can be seen between the percentage quantity of dye removed and the mass of adsorbent, the former undergoing an increase. Among the parameters analyzed, it can be seen that for the two adsorbents used, pH is shown to be the third most influential, and with a negative effect on dye removal. Analyzing the effect of the variables for dye removal on samples of KN and KA, it can be seen that the quantity of mass is defined as the most influential parameter. Additionally, it can be seen that an increase in the initial dye concentration is less influenced when the KA sample is employed as adsorbent, thus leading to validation of acid treatment, as this would permit the adsorption of slightly higher concentrations of the adsorbate. When the three parameters are analyzed, the effect of pH is shown to be irrelevant in an experiment carried out with 95% confidence. To determine the optimal conditions for an adequate removal, the systems were optimized by the application of the Response Surface.

The quality of the fit to the Response Surfaces was evaluated by analysis of variance (Table 6), which indicates significant regressions for/to the quadratic models considering the values of b significant, where all the  $r^2$  values close to 1, being respectively 0.9778; 0.9674; 0.8274 and 0.8232 when were employed AN, AA, KN and KA as adsorbents of CB.

The highest values of F (43.9563 for AN; 38.0936 for AA; 4.7925 for KN and 5.9848 for KA) for the regressions (beyond values of  $p < 0.0001$ ) indicate that most of the variation in response is adequately explained by the quadratic models. The coefficients of the models, as well as the respective results of the significance tests, are shown in Table 6. The three individual parameters involved in adsorption (initial concentration ( $X_1$ ), adsorbent mass ( $X_2$ ) and pH ( $X_3$ )) show significance for AN, KN and KA. It can be seen,

however, for AA, the initial concentration proved irrelevant. When the parameters in combination are analyzed, it can be seen that the interaction of initial concentration with pH proved insignificant in the adsorption study carried out on samples AN, AA and KA. In the case of interaction between the parameters: initial concentration and mass, the results obtained indicate insignificant when the adsorption is carried out by KN and KA.

Table 6 Coefficients and significance tests of the variables obtained for the CB adsorption by clays

Sample	Term	Coefficient	Error	T	P	
AN	b <sub>0</sub>	148.8663	1.7621	84.4830	1.4008x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>1</sub>	-0.8655	0.0327	-26.4757	0.0014	
	X <sub>2</sub>	848.3121	20.5517	41.2771	5.8641x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>3</sub>	-29.1266	0.2899	-100.4626	9.9066x10 <sup>-5</sup>	
	X <sub>1</sub> * X <sub>2</sub>	-1.2827	0.1942	-6.6041	0.0222	
	X <sub>1</sub> * X <sub>3</sub>	-0.0033	0.0024	-1.3455	0.3107	
	X <sub>2</sub> * X <sub>3</sub>	26.2222	1.6185	16.2014	0.0038	
	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.0036	2.4542x10 <sup>-4</sup>	14.8283	0.0045	
	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-4.974x10 <sup>3</sup>	109.0746	-45.5970	4.8063x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	1.8603	0.0170	109.1599	8.3911x10 <sup>-5</sup>	
	AA	b <sub>0</sub>	110.5613	3.4346	32.1909	9.6362x10 <sup>-4</sup>
		X <sub>1</sub>	-0.0285	0.0637	-0.4476	0.6982
		X <sub>2</sub>	971.0655	40.0575	24.2418	0.0017
X <sub>3</sub>		-21.4564	0.5651	-37.9695	6.9291x10 <sup>-4</sup>	
X <sub>1</sub> * X <sub>2</sub>		-3.5027	0.3786	-9.2526	0.0115	
X <sub>1</sub> * X <sub>3</sub>		0.0017	0.0047	0.3698	0.7470	
X <sub>2</sub> * X <sub>3</sub>		27.1222	3.1547	8.5975	0.0133	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>		-0.0035	4.784x10 <sup>-4</sup>	-7.3062	0.0182	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>		-4.287x10 <sup>3</sup>	212.5989	-20.1668	0.0024	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>		1.2190	0.0332	36.6977	7.4172x10 <sup>-4</sup>	
KN		b <sub>0</sub>	75.0379	1.7963	41.7730	5.7258x10 <sup>-4</sup>
		X <sub>1</sub>	-0.9207	0.0333	-27.6174	0.0013
		X <sub>2</sub>	1425.9	20.9507	68.0590	2.1582x10 <sup>-4</sup>
	X <sub>3</sub>	-4.7194	0.2956	-15.9681	0.0039	
	X <sub>1</sub> * X <sub>2</sub>	0.2880	0.1980	1.4546	0.2830	
	X <sub>1</sub> * X <sub>3</sub>	0.0109	0.0025	4.4092	0.0479	
	X <sub>2</sub> * X <sub>3</sub>	-25.4667	1.6499	-15.4349	0.0042	
	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.0067	2.5018x10 <sup>-4</sup>	26.6112	0.0014	
	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-7.980x10 <sup>3</sup>	111.1925	-71.7686	1.9409x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.4234	0.0174	24.3728	0.0017	
	KA	b <sub>0</sub>	83.5868	4.7904	17.4488	0.0033
		X <sub>1</sub>	-1.0933	0.0889	-12.2965	0.0065
		X <sub>2</sub>	1612.0	55.8710	28.8523	0.0012
X <sub>3</sub>		-7.8794	0.7882	-9.9970	0.0099	
X <sub>1</sub> * X <sub>2</sub>		1.0187	0.5280	1.9293	0.1935	
X <sub>1</sub> * X <sub>3</sub>		0.0132	0.0066	2.0050	0.1828	
X <sub>2</sub> * X <sub>3</sub>		-19.6667	4.40000	-4.4697	0.0466	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>		0.0082	6.6718x10 <sup>-4</sup>	12.2962	0.0065	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>		-9.952x10 <sup>3</sup>	296.5266	-33.4718	8.9137x10 <sup>-4</sup>	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>		0.6157	0.0463	13.2882	0.0056	

### 3.4. Analysis of response surfaces

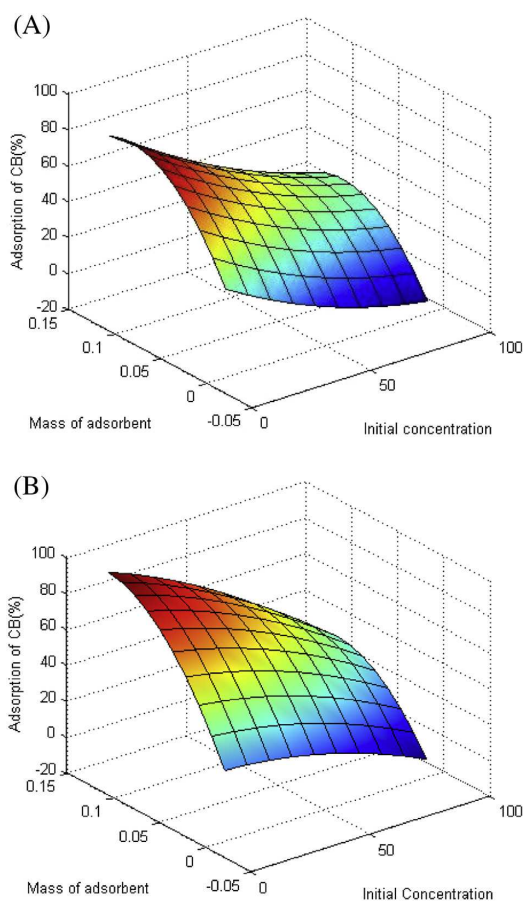


Figure 5 Response surface plots of adsorption capacity versus the effect of the initial concentration of CB and mass of adsorbent on the adsorption of CB by AN (A) and AA (B)

On the response surfaces for the effect of initial CB concentration and mass of AN and AA at pH 7 (Fig. 5(A) and (B)), it can be seen in both cases that an increase in the initial concentration of the dye reduced the percentage of dye

removed when the quantity of mass is held constant. This may be because for a fixed mass, the increase in initial concentration leads to saturation of the surfaces of the adsorbent materials, so that they do not adsorb any more. Apart from that, it is possible to observe that an increase in the quantity of adsorbent material brings a higher percentage removal, which may be attributed to the increase in available surface area, and consequently, in exposure of the adsorption sites necessary for the removal of the dye. It can further be inferred that acid treatment was appropriate for CB removal, because it allowed the process to be more effective, since the optimal conditions were associated with a higher percentage removal. Such findings are linked to acid leaching action in the reduction of organic material thought to be contained on the surface of the adsorbent materials, thus boosting the adsorption process.

Fig. 6(A), (B), (C) and (D) show the response surface obtained by interaction of the effects relating to quantity of adsorbent and pH, in which the initial concentration at the central point was considered to be  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

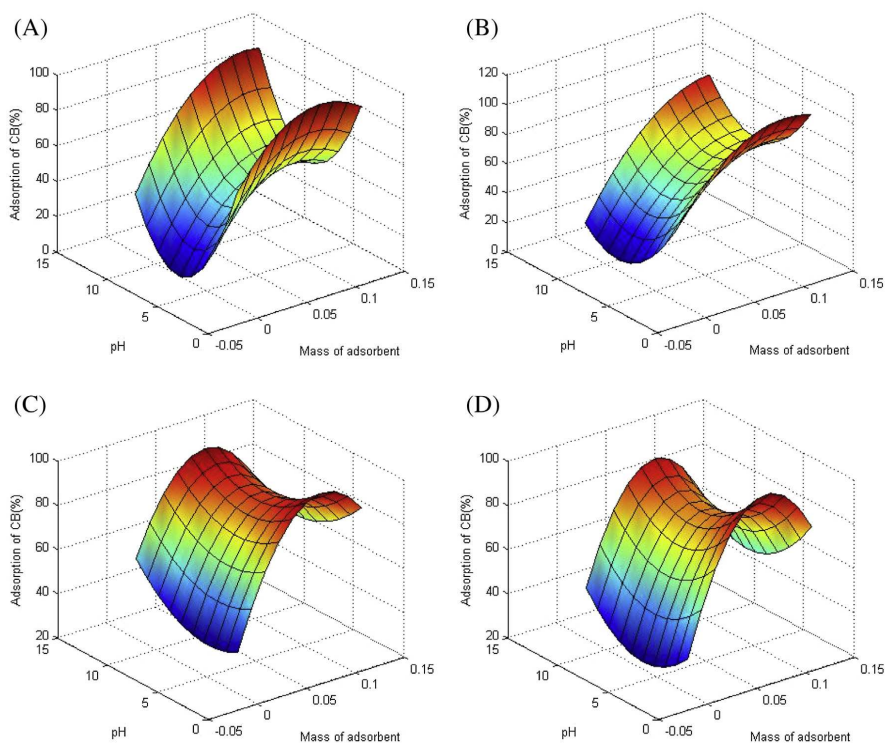


Figure 6 Response surface plots of the adsorption capacity versus the effect of mass adsorbent and pH on the adsorption of CB by AN (A), AA (B), KN (C) and KA (D)

The results obtained by response surface showed that maximum adsorption was obtained when working with the extreme pH values studied by the experimental design, corresponding to minimum pH 2 and maximum 12. Such values are greater for an adsorbent mass of 0.1 g. The increase in efficiency in dye removal with increase in amount of adsorbent is probably associated with an optimal surface area of adsorbent material containing pores with available volumes when a large quantity of adsorbent is used, so supplying more functional groups and active adsorption sites. A lesser percentage removal can also be observed for a mass of less than 0.05 g, which may be linked with the opposite effect. It can be verified that pH did not have a significant effect

when quantity of mass is fixed, thus allowing the inference that when the combination of these parameters is analyzed, adsorption will appear more dependent on availability of adsorption sites than on the ionization of functional groups or of dye molecules. For sample AA, (Fig. 6(B)), it can be seen that the ideal condition is related to the acid pH value (close to 2). In an acid medium, the positive surface charge may be associated with the adsorption of  $H^+$  ions in centers of negative charge and the adsorption is attributed to the electrostatic interaction between the positively-charged adsorbent material and the dye molecule with global charge of -1 (Fig. 1). It is verified that, to the extent that the pH of the solution is increased, more dye molecules are found to be negatively charged and as the zeta potential of clay minerals tends to become more negative as the pH of the medium increases (Magriotis et al., 2010), it is shown that electrostatic repulsion between the components adsorbent/adsorbate hinders the removal of the dye. Nevertheless, it is also observed that adsorption tends to increase at pH values close to the maximum studied (pH =12). In this case, it may be assumed that attraction is taking place between the  $OH^-$  ions of the solution and the positively-charged carbon atom of the CB molecule, allowing formation of a C-OH bond represented by structure V in Fig. 7 similar to the mechanism proposed in the study of dye CB G250 (Chial et al., 1993).

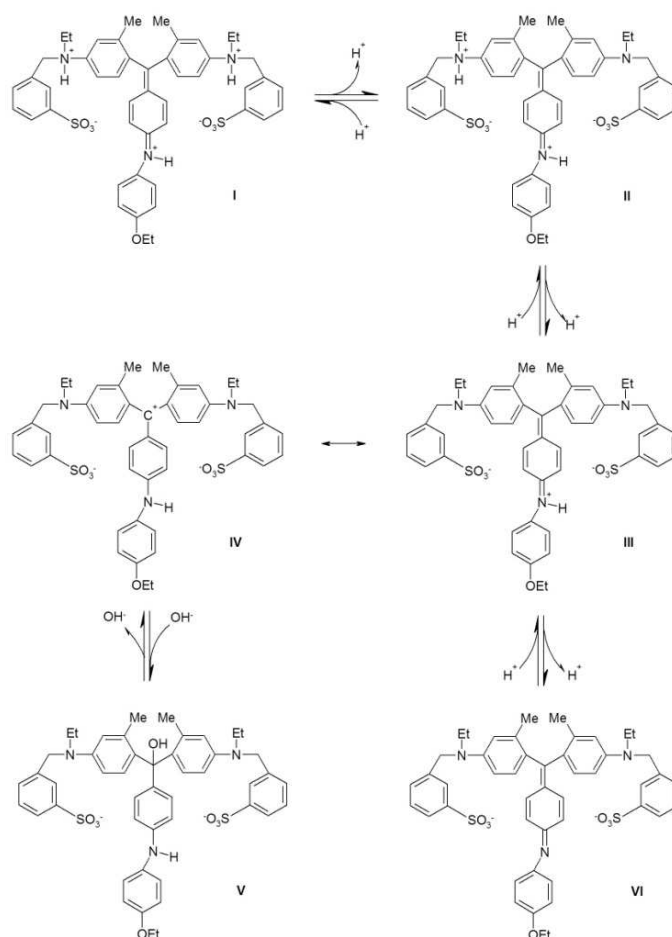


Figure 7 Resonance forms of free ionic forms of CB. Red form, structure I; green form, structure II; blue forms, structures III and IV; Pink forms, structure V and VI (Chial et al., 1993)

So, it is verified that the increase in percentage dye removal may be attributed to the interaction mechanism through hydrogen bonds between the hydroxyls of the Aluminol (AlOH) and Silanol (SiOH) groups remaining in the clay minerals and the OH group of the dye structure.

Fig. 8 presents the combination of the parameters: initial concentration and pH, with the mass at central point considered to be 0.0625 g of KN.



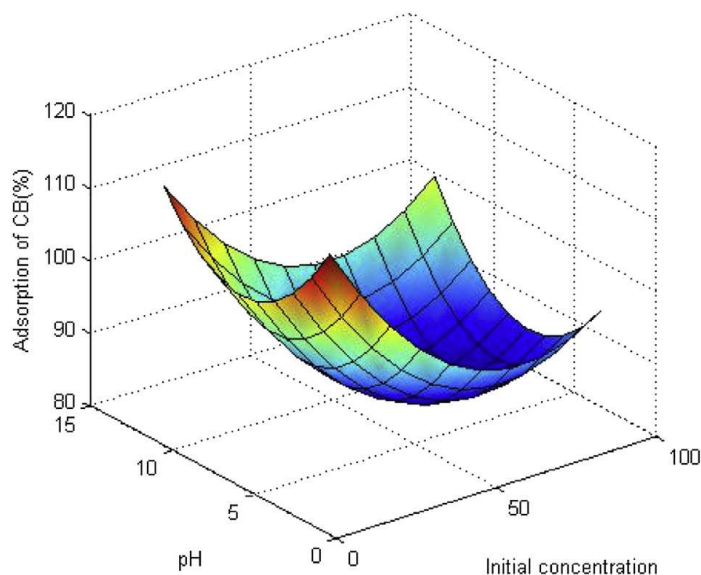


Figure 8 Response surface plots of the adsorption capacity versus the effect of initial concentration and pH on the adsorption of CB by KN

It can be seen that the greatest percentage removal is optimized in lower concentrations of dye and at acid pH values. When the effect of initial concentration is evaluated, it is seen that the lesser removal at higher concentrations may be attributed to competition between the molecules for adsorption sites contained on the surface of the adsorbent materials. The greater adsorption at acid pH values may be related to the electrostatic interaction mechanism between positively charged adsorbent materials and the dye structure, which shows a negative liquid global charge.

### 3.5. Optimization of adsorption conditions

As well as proposing a suitable method of understanding the mechanism of a system or process, the response surface analysis procedure is also able to determine the optimum conditions or the region for the factors when a certain operational specification is met (Ravikumar et al., 2006).

With this in mind, starting from the experimental results and the construction of Response Surfaces, conditions were defined for analysis of the influence of the parameters contact time and temperature on removal of the CB dye in AN, AA, KN and KA. For all the adsorbents studied, and based on economic viability and practicality, there were defined as ideal conditions: CB concentration of  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , pH of the solution equal to 2, and 0.1 g mass of adsorbent.

### *3.6. Influence of contact time*

To verify the equilibrium time of the systems, kinetics of adsorption study were carried out over a time interval from 5 min to 24 h. The equilibrium is achieved in a relatively short time for all the adsorbent samples, which may be attributed to the existence and availability of a large number of adsorption sites, which are gradually occupied as the contact time increases, until equilibrium is reached, which is identified as 1 h for samples AN and AA, 4 h for KN and 2 h for KA.

#### *3.6.1. Kinetic models*

The kinetics studies may be defined as tests necessary for the establishing the mechanism of adsorption. There currently are different kinetic models available in the literature, and the majority of them show that the kinetics of adsorption can be described by models of pseudo first order (Lagergren, 1898), pseudo second order (Ho and Mckay, 1999), Elovich (Juang and Chen, 1997) and intraparticle diffusion (Weber and Morris, 1963), whose non-linear equations are described in Equations (5)-(8), respectively.

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1t)] \quad (5)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + Q_e t k_2} \quad (6)$$

$$Q_t = k_d \sqrt{t} + C \quad (7)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (8)$$

Where  $k_1$  is pseudo-first order rate constant;  $k_2$  is pseudo-second order rate constant;  $k_d$  is intraparticle diffusion rate constant;  $\alpha$ ,  $\beta$  are Elovich's constants and  $C$  is diffusion constant.

The results of the experimental data adjusted to the models are shown in Table 7.

Table 7 Adjustment of the experimental data to the kinetic models

Kinetic Model	AN	AA	KN	KA
Pseudo-first order				
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1.2006	1.1881	1.1912	1.2176
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	65.8879	49.8031	42.9683	45.0364
r	0.9993	0.9994	0.9955	0.9996
Standard error	0.0116	0.0110	1.004x10 <sup>-2</sup>	8.616x10 <sup>-4</sup>
Pseudo-second order				
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1.2025	1.1885	1.1953	1.2209
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	851.8937	916.3582	235.3729	352.2802
R	0.9994	0.9993	0.9959	0.9998
Standard error	0.011	0.0116	9.085x10 <sup>-3</sup>	5.096x10 <sup>-4</sup>
Intraparticle diffusion				
c (mg g <sup>-1</sup> )	0.9964	0.9608	0.9357	1.0060
$K_d$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup> )	0.0688	0.0745	0.0883	0.0714
R	0.3433	0.3638	0.4282	0.3517
Standard error	0.2919	0.2964	0.2020	0.1871
Elovich				
a (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1.722x10 <sup>8</sup>	1.577x10 <sup>8</sup>	1.400x10 <sup>8</sup>	1.707x10 <sup>8</sup>
$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	18.99	19.29	19.12	18.72
R	0.9557	0.9605	0.9757	0.9601
Standard error	1.1754	1.1680	0.05798	0.09373

It can be seen that for the AN, KN and KA samples, the data proved best fitted to the pseudo second order model. In contrast, it was verified that adsorption on the AA sample followed the pseudo first order kinetic model, suggesting that modification of the tetrahedral layer has a more significant influence on the kinetics of adsorption. These results suggest that the capacity of adsorption is related to the entry of molecules of CB into specific sites in a pseudo-chemical reaction, in which the limiting phase in the adsorption would be the exchange of electrons between adsorbent and adsorbate (Hasan et al., 2008). The analysis of the constants of velocity revealed that adsorption on KA was 1.5 times greater than for KN, justifying the use of acid treatment.

### 3.7. Isotherms of adsorption

In general, an isotherm of adsorption describes the phenomenon governed by the retention or mobility of a substance in solid phase at constant temperature (Foo and Hameed, 2010). The experimental data were fitted to the models of Langmuir (1918), Freundlich (1906) and Sips (1948), whose non-linear equations are shown in Equations (9)-(11).

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}} \quad (11)$$

In which  $Q_m$  is maximum adsorption capacity;  $K_L$  is Langmuir's constant;  $K_F$ ,  $n$  are Freundlich's constants and  $K_s$ ,  $m$  are Sips's constants. It can be seen that the experimental data were best fitted to the Sips model (Table 8), indicating that the process of CB removal involves adsorption on heterogeneous surfaces with an energetic distribution of active sites (Vieira et al., 2012). The results also showed that the acid treatment produced adverse effects on CB removal.

Table 8 Adjustment of the experimental data to the isotherm models

Isotherm	Adsorbents			
	AN	AA	KN	KA
$Q_m \text{ exp. (mg g}^{-1}\text{)}$	11.54	9.84	22.89	30.68
Langmuir				
$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	12.0669	11.0878	25.0177	34.0120
$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.0982	0.0300	0.0132	0.0129
R	0.9327	0.9832	0.9931	0.9882
Erro padrão	2.0176	0.9682	1.2355	2.1567
Freundlich				
$K_F \text{ (mg}^{1-(1/n_F)}\text{L}^{1/n_F} \text{ g}^{-1}\text{)}$	4.7193	3.2647	2.4412	3.5255
	3.3655	1.5969	2.9317	4.6525
R	0.8395	0.9283	0.9810	0.9661
Standard error	3.0394	1.9709	2.0430	3.6361
Sips				
$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	11.3197	9.9447	28.6669	35.6211
$K_s \text{ (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n_S}$	$5.4585 \times 10^{-16}$	0.0007	0.0297	0.0234
$n_S$	0.0720	0.4298	1.3469	1.1805
R	0.9828	0.9956	0.9956	0.9885
Standard error	1.1156	0.5567	1.0586	2.3060

Whilst it can be seen that the experimental quantity of dye removed by the agalmatolite was reduced from  $11.54 \text{ mg g}^{-1}$  to  $9.84 \text{ mg g}^{-1}$  with the acid treatment, in the case of treatment of kaolinite an increase from  $22.89 \text{ mg g}^{-1}$  to  $30.68 \text{ mg g}^{-1}$  was verified. The results presented suggest that acid treatment was more promising on the kaolinite sample because it acted more effectively in the modification of acidity and of surface morphology, while in the agalmatolite sample a substantial amount of quartz was proven, which could inhibit CB removal at higher concentrations. It can also be inferred that the modification of the tetrahedral layer produces a structural configuration in the adsorbent that acts

negatively on the adsorption of CB at higher concentrations than those evaluated with the response surface.

### 3.8. Thermodynamic study

As temperature is one of the parameters that can exercise greater influence on the adsorption process, the thermodynamic characterization of the solid-liquid interface is important to the understanding of the adsorption mechanism. Therefore, the effect of temperature on adsorption of CB on AN, AA, KN and KA was studied at temperatures of 25 °C, 35 °C, 45 °C and 55 °C. The Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) can be calculated from Equations (12) and (13).

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (13)$$

in which  $K_L$  is defined as Langmuir's equilibrium constant ( $L \text{ mol}^{-1}$ ). Combining Equations (12) and (13), Equation (14) is obtained:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

It can be seen in Table 9 that all values obtained for  $\Delta G$  are negative, indicating the spontaneity of the process and the great affinity of CB for the adsorbent samples used.

The positive  $\Delta H^\circ$  values and correspondents at approximately 141.06 and 100.78 for KN and KA, respectively, indicate that the process is

endothermic and chemical in nature. The increase in adsorption with temperature is associated with the raising of the diffusion rate of molecules of adsorbate, with a higher quantity of molecules with sufficient energy to undergo interaction with active surface sites, or even with the dilation of the internal structure of the adsorbent materials (Hameed and Ahmad, 2009; Dogan et al., 2004). The positive values of  $\Delta S^\circ$  indicate an increase in the level of disorder of the species adsorbed, possibly associated with the changes in the configuration of the adsorbate molecules and of the surface of the adsorbent materials (Hameed and Ahmad, 2009; Lian et al., 2009). Contrary effects were observed when evaluating the adsorption of CB on the AN and AA samples, where it was verified that the process of dye removal involved liberation of energy, characterizing an exothermic process. The results indicate that there is less interaction between the CB molecules and the surface of the AN and AA materials, explainable by the large amount of quartz contained in the samples. The negative values of  $\Delta S^\circ$  indicated that an adsorption was configured in which a more orderly arrangement of CB dye molecules is involved, which lost degrees of freedom in the adsorption.

Table 9 Thermodynamic parameters of adsorption of CB by clays

Sample	T(K)	K (L mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
AN	298	0.0982	-22.82	-113.373	-283.73
	308	0.0611	-25.98		
	318	0.0054	-23.15		
AA	328	0.0398	-20.31	-57.705	-114.67
	298	0.0300	-23.53		
	308	0.0029	-22.38		
	318	0.0044	-21.23		
KN	328	0.0027	-20.09	141.060	549.49
	298	0.0132	-22.69		
	308	0.0543	-28.18		
	318	0.4864	-33.68		



KA	328	2.0800	-39.17	100.779	412.06
	298	0.0129	-22.01		
	308	0.0126	-26.13		
	318	0.2342	-30.26		
	328	0.3070	-34.38		

### 3.9. Reuse test

One of the stages of evaluation of the economic viability of the adsorption process consists of regenerating the saturated adsorbents by desorption. The percentage removal of CB using the adsorbent materials in two cycles of adsorption is shown in Fig.9.

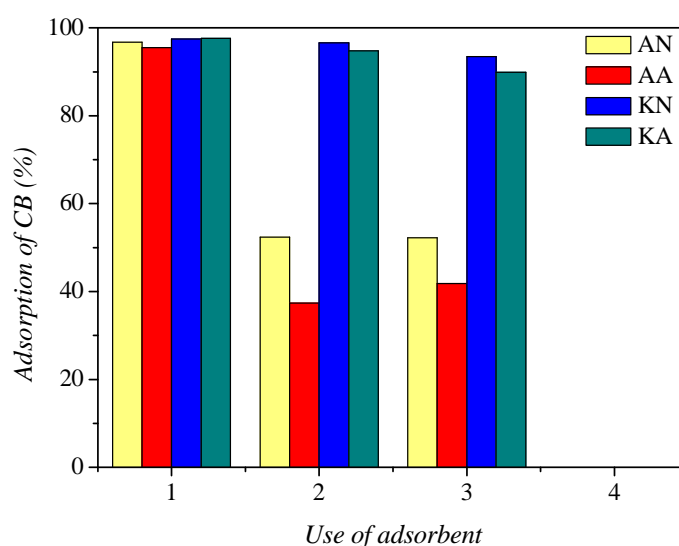


Figure 9 Reuse test of the adsorbents

After the 3<sup>rd</sup> use, the percentage of CB adsorbed diminished 44.52%, 53.7%, 3.99% and 7.73% for AN, AA, KN and KA, respectively.

The comparative analyses of CB adsorption on the adsorbent samples after the first and third uses were accompanied by ATR (SI). The deformation of

the bands located at  $1028\text{ cm}^{-1}$  and  $470\text{ cm}^{-1}$  can be seen, and the disappearance of that at  $536\text{ cm}^{-1}$ . Similar effects were observed for the AA sample, with the  $1032\text{ cm}^{-1}$  and  $777\text{ cm}^{-1}$  bands being deformed. This deformation was accompanied by the disappearance of the  $535\text{ cm}^{-1}$  band. The observed effects can explain the results obtained, as these bands are associated with the vibrations characteristic of functional groups which possibly act as active sites for the adsorption of CB. For the KN sample, it can be seen that the spectra after 1<sup>st</sup> and 3<sup>rd</sup> use show similarity, with bands of the same intensity, suggesting that the proposed methodology of reuse kept the active sites intact, maintaining the efficiency of CB removal. Although the adsorption spectrum for after the 3<sup>rd</sup> use is similar to the one for the 1<sup>st</sup> use for the KA sample, it is found that the intensity of the bands is diminished, which matches with the experimental results obtained for a greater reduction in the efficiency of adsorption for the KA sample, compared to the KN sample.

#### **4. Conclusions**

Acid treatment produced small changes to the initial materials, which may be attributed to the moderate conditions of the acid treatment. Through Response Surface optimization it was shown that the AA and KA samples could be used in CB adsorption in a broader range of the variables studied, justifying the use of acid treatment. In the kinetic study of adsorption, it was noted that the kinetic data for AN, KN and KA followed the pseudo-second order model, whilst for the AA sample, it was found that the data were better fitted to the pseudo-first order model, suggesting that the modification of the tetrahedral layer influences the interaction of the system more significantly. The isotherm results highlighted that the acid treatment produced distinct effects on the two clay minerals. While the capacity for CB

adsorption was increased from the KN sample to the KA sample, in the case of the AA sample, a reduction was observed. The reduced adsorption capacity of AA may be attributed to modification of the tetrahedral layer during acid treatment, contributing to the formation of a structure in which the adsorbate would have had greater difficulty interacting with the active surface sites. It may also be mentioned that the desorption stage contributed to the minimization of the residual CB concentration, which may reduce the environmental impacts of its use. Regarding the re-use of the materials, it was shown that the KN and KA samples may be defined as economically viable materials.

### **Acknowledgments**

To CAPES and to FAPEMIG for financial support. To NUCAT/PEQ/COPPE for the analyses of adsorption/desorption of N<sub>2</sub>. To Intercement Brasil S.A. for the XRF analysis. To DCS/UFLA for the XRD analyses. To LGRQ/UFLA where the experiments were carried out.

### **Appendix A. Supplementary data**

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.067>.

### **References**

Anupam, K., Dutta, S., Bhattacharjee, C., Datta, S., 2011. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: optimization through response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 173, 135-143.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2009. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution. *Appl. Clay Sci.* 46, 216-221.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* 136, 1-13.

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Huter, J.S., 1978. *Statistics for Experiments*. John Wiley & Sons, USA.

Chatterjee, S., Kumar, A., Basu, S., Dutta, S., 2012. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chem. Eng. J.* 181-182, 289-299.

Chial, H.J., Thompson, H.B., Splittgerber, A.G., 1993. A spectral study of the charge forms of Coomassie Blue G. *Anal. Biochem.* 209, 258-266.

Cristóbal, A.G.S., Castello, R., Luengo, M.A.M., Viscayno, C., 2009. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Mater. Res. Bull.* 44, 2103-2111.

Dogan, M., Alkan, M., Turkyilmaz, A., Özdemir, Y., 2004. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater.* B109, 141-148.

Eloussaief, M., Benzina, M., 2010. Efficiency natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 178, 753-757.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2-10.

Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385-471.

Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 164,870-875.

Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., Tang, M., 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 2009, 284-297.

Hasan, M., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Adsorption of reactive dye onto crosslinked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Eng. J.* 136, 164-172.

Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process.Biochem.* 34, 19451-19465.

Juang, R.S., Chen, M.L., 1997. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 813-820.

Karaoglu, M.H., Dogan, M., Alkan, M., 2010. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination* 256, 154-156.

Kousha, M., Fahradian, O., Dorafshan, S., Soofiani, N.M., Bhatnagar, A., 2013. Optimization of malachite green biosorption by green microalgae – *Scenedesmus quadricauda* and *Chorella vulgaris*: application of response surface methodology. J. Taiwan Chem. Eng. 44, 291-294.

Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 1-39.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361-1403.

Lian, L., Guo, L., Wang, A., 2009. Use of CaCl<sub>2</sub> modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions. Desalination 249, 797-801.

Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., 2012. Adsorption of methylene blue by kapon fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. Chem. Eng. J. 184, 248-255.

Liu, Y., Zheng, Y., Wang, A., 2010. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. J. Environ. Sci. 22, 486-493.

Magriotis, Z.M., Leal, P.V.B., Sales, P.F., Papini, R.M., Viana, P.R.M., 2010. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. J. Hazard. Mater. 184, 465-471.

Makó, É., Senkár, Z., Kristóf, J., Vágvolgyi, V., 2006. Surface modification of mechanicochemically activated kaolinites by selective leaching. J. Colloid Interface Sci. 294, 362-370.

Nabetani, A., Shikazono, N., 2002. Chemical process and environment of hydrothermal alteration of acidic volcanic in the Mitsuichi district, southwest Japan. *Geochem. J.* 36, 255-259.

Nunes, C.A., Freitas, M.P., Pinheiro, A.C.M., Bastos, S.C., 2012. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 2003-2010.

Panda, A.K., Mishra, B.G., Singh, R.K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloid Surf. A* 363, 98-104.

Ptáček, P., Soukal, F., Opravil, T., Havlica, J., Brandstetr, J., 2011. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technol.* 208, 20-25.

Pushpaletta, P., Rugmini, S., Lalithambika, M., 2005. Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. *Appl. Clay Sci.* 30, 141-153.

Ravikumar, K., Ramalingam, S., Krishnan, S., Balu, K., 2006. Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent. *Dyes Pigm.* 70, 18-26.

Ravikumar, K., Pakshirajan, K., Swaminathan, T., Balu, K., 2005. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105, 131-138.

Singh, K.P., Gupta, S., Singh, A.K., Sinha, S., 2011. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J. Hazard. Mater.* 186, 1462e1473.

Sips, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.* 16, 490-495.

Su, S.-N., Nie, H.-L., Zhu, L.-M., Chen, T.-X., 2009. Optimization of adsorption conditions of papain on dye affinity membrane using response surface methodology. *Bioresour. Technol.* 100, 2336-2340.

Vieira, S.S., Magriotis, Z.M., Santos, N.A.V., Cardoso, M.G., Saczk, A.A., 2012. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chem. Eng. J.* 183, 152-161.

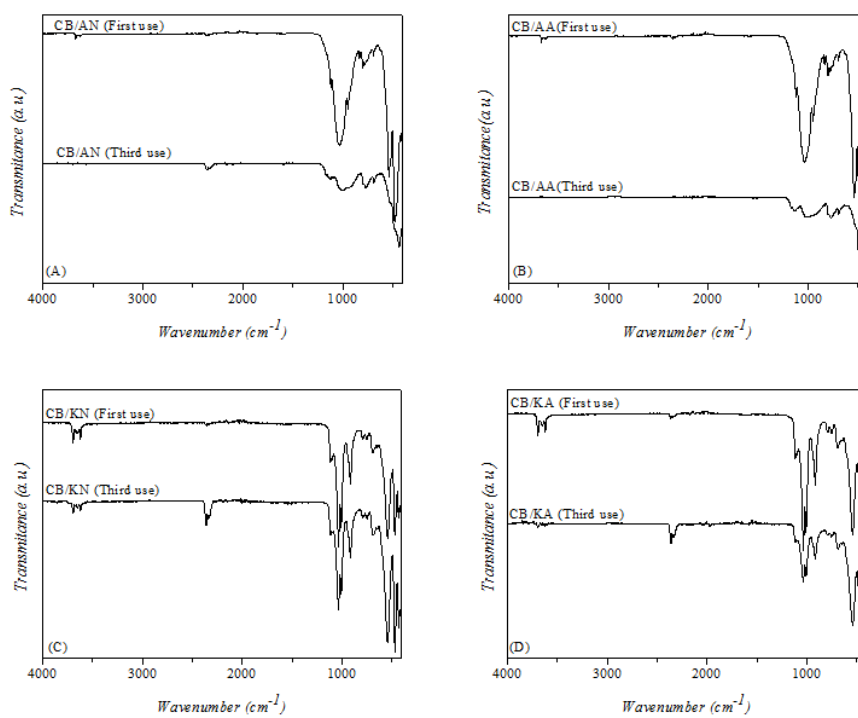
Wang, S., Ng, C.W., Wang, W., Wang, W., Li, Q., Hao, Z., 2012. Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 15, 34-40.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. ASCE* 89, 31-59.

Weng, C.-H., Lin, Y.-T., Tzeng, T.-W., 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *J. Hazard.Mater.* 170, 417-424.



### Appendix A. Supplementary data



ATR comparative spectra of the CB adsorption after the first and third use of the samples AN (A), AA (B), KN (C) e KA (D).

**ARTIGO 2****COMPARATIVE ANALYSIS OF TROPAEOLIN ADSORPTION ONTO  
RAW AND ACID-TREATED KAOLINITE: OPTIMIZATION BY  
RESPONSE SURFACE METHODOLOGY**

Priscila F. de Sales <sup>a</sup>, Zuy M. Magriotis <sup>a\*</sup>, Marco A. L.S. Rossi <sup>a</sup>, Ricardo F. Resende <sup>a</sup>, Cleiton A. Nunes <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil*

<sup>b</sup> *Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil*

\*Corresponding author. Tel: +55 35 38291889; fax: +55 35 38291812

*E-mail addresses:* priscila.ferreirasa@yahoo.com.br (P.F. de Sales); zuy@dqi.ufla.br (Z.M. Magriotis), marcoalsrossi@yahoo.com (M.A.L.S.Rossi), ricardoflar@hotmail.com (R.F. Resende), cleitonnunes@dca.ufla.br (C. A. Nunes)

*Artigo submetido para a revista Journal of Environmental Management*

**Abstract**

The comparative adsorption of Tropaeolin (Tr) onto raw kaolinite (RK) and kaolinite submitted to acid treatment (AK) was studied. The process was investigated through Composite Central Design (CCD) and the influence was verified of parameters like initial concentration of Tr, adsorbent mass and the pH of the solution. The adsorption onto both adsorbents was favored when the initial concentration of Tr was  $75 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4 and mass of adsorbent 0.12 g. The kinetic, conducted in the optimized conditions, revealed that the equilibrium times were 3 hours and 5 minutes for RK and AK, respectively, which were obtained with 67% and 70% of efficiency. The kinetic data were better fitted to the pseudo-second order model. The quantities of removed Tr by unit of mass were  $18.3 \text{ mg g}^{-1}$  and  $23.2 \text{ mg g}^{-1}$  for RK and AK, respectively. The data showed that the Sips model was the most satisfactory for the adsorbents used. The calculated thermodynamics parameters showed that the process was spontaneous for both adsorbents, endothermic for AK and exothermic for RK, involving the disorganization of the adsorption system for the AK and its organization for the RK sample. The desorption step showed that AK sample was more suitable as adsorbent.

**Keywords:**

Kaolinite;

Acid treatment;

Adsorption;

Response Surface Methodology;

Tropaeolin.

## 1. Introduction

Due to their negative effects on many life forms, the dyes in effluents are considered one of the biggest pollution problems of today (Ravikumar et al., 2005). The azo dyes are one of the most extensive synthetic dye groups used in the textile industry, constituting 60 to 70% of the whole production. They are substances characterized by the presence of one or more azo groups (R1-N=N-R2) substituted by aromatic groups containing sulfonate groups and/or hydroxyl groups, which are considered toxic and non-biodegradable (Riaz et al., 2012).

Among the dyes belonging to this class, tropaeolin stands out as being a model molecule present in more than 15% of the worldwide production of textiles. Although it has high applicability, results indicate that the dye molecule is resistant to degradation by light, the action of O<sub>2</sub> and common acids and bases (Riaz et al., 2012). Because of this, its utilization can be damaging, with high leaching potential in soils and possible contamination of groundwater (Sankar et al. 2011).

In this context, research has been carried out with the aim of promoting an optimal removal associated with safe disposal (Ravikumar et al., 2005). Biological degradation and techniques like Fenton, photo-Fenton and photo catalysis employing TiO<sub>2</sub> have been used in attempts to minimize the environmental impacts of the use of this acid dye (Morrison et al., 1996). However, these methods are unable to remove it completely, making it necessary to find other techniques, of low cost and high efficiency. Among the possible alternatives identified, adsorption is indicated for having ideal characteristics, easy operation, high efficiency and low cost (Liu et al., 2012).

In this process, the utilization of clays minerals as adsorbent materials has been validated by research, as they present large ion exchange, low cost and

wide availability, and are not considered toxic (Karaoglu et al., 2010; Magriotis et al., 2010). Kaolinite, focus of the present study, is a phyllosilicate constituted by stacking of one silicon tetrahedral sheet and one aluminum octahedral sheet, forming a clay mineral of type 1:1, and it is used for adsorption as it is chemically inert at pH values between 4 and 9 (Magriotis et al., 2010).

Although clay minerals are used for the removal of different contaminants, it has been shown that removal can be efficiently increased by treatments employed to produce materials competitive with those available in the market (Teixeira-Neto and Teixeira-Neto, 2009). Acid treatment has been reported as ideal to produce adsorbents with higher surface areas as a result of the dis-agglomeration of particles, elimination of impurities and dissolution of octahedral cations (Panda et al., 2010). Clay minerals submitted to acid treatment have a wide application, which emphasizes their use in adsorption optimized by the use of response surface. The Response Surface Methodology can be defined as a method applicable in the study of the effect of the variables that influence on response by their simultaneous variation in a limited number of experiments (Singh et al., 2011).

In this context, the present work aims to investigate the influence of acid treatment on Tropaeolin adsorption by kaolinite employing the Response Surface Methodology for process optimization.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Adsorbate*

The adsorption tests were carried out using, as adsorbate, the dye Tropaeolin 000 (VETEC), whose characteristics and properties are shown in Table 1. The three-dimensional structure optimized using the base functions B3-LYP and 6-31 G delineated in the Gaussian 0.9 program is shown in Fig. 1. The solutions used in the experiments were diluted from a dye solution at

concentration 1 g L<sup>-1</sup>.

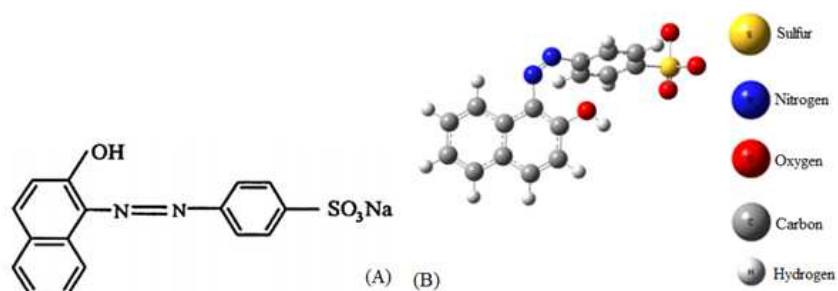


Figure 1 Optimized three-dimensional structure of Tr. The dimensions of the chemical molecule were calculated using Gaussian 0.9 program

Table 1 Properties and characteristics of Tropaeolin (Tr)

Generic name	Troapeolin 000 n°2
C.I.	15510
Chemical Formula	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	350.33
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	481

C.I.= Colour index

## 2.2. Adsorbents

The raw kaolinite (RK) was supplied by the Mineradora Química e Minérios of Ijaci, Minas Gerais. The acid treatment was executed on the clay mineral using sulphuric acid solution at 2 mol L<sup>-1</sup> concentration, for 3 hours, at a temperature of 25°C, under agitation. For this, the solid/liquid ratio used was 1:20 (1 g of the clay mineral to 20 mL of acid solution). After the treatment, the sample was submitted to vacuum filtration with type II water to neutral pH and

dried in an oven at 100°C, for 24 hours. Then, the samples were macerated and sieved in a 0.42 mm mesh sieve (35 Tyler). The sample derived from the acid treatment of RK sample was denominated AK.

### *2.3. Characterization of the adsorbents*

The X-ray diffraction analysis (XRD) was executed in a Phillips diffractometer with angular variation of  $2\theta$ ,  $\text{CoK}\alpha$  radiation = 1.78896 Å, at 30 kV voltage and 30 mA current, with sweep speed of  $0.6^\circ\theta \text{ min}^{-1}$  in an angular zone between  $5^\circ$  and  $90^\circ$ . The acidity of the adsorbent materials was determined using 0.1 g of adsorbents and 20 mL of sodium hydroxide solution ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). The systems were kept under agitation at 70 rpm, for 3 hours, followed by titration with a solution of hydrochloric acid at the same base concentration. The zeta potential of the kaolinites was measured using a Zeta Meter 3.0+, model ZM3-D-G (Zeta Meter Inc). The suspensions of adsorbents, ground beforehand to below  $37 \mu\text{m}$ , were sedimented/conditioned at a temperature of  $22^\circ\text{C}$  for two hours, at the selected pH, in 250 mL measuring cylinders with the addition of a  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  solution of  $\text{NaNO}_3$ , used as an indifferent electrolyte. The applied tension was varied in an interval of 75-200 mV. Twenty measurements were made to achieve representative average potential. The Fourier Transform Infrared spectroscopy analysis (FTIR) was carried out using KBr pellets (2 mg of sample to 200 mg of KBr). The analyses were carried out in the range between  $4000$  and  $400 \text{ cm}^{-1}$ , resolution  $4 \text{ cm}^{-1}$  and with 32 scans, using BRUKER, series VERTEX 70 V equipment. Chemical composition was identified through Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) in Quantax X Flash 5010 Bruker apparatus.

### *2.4. Experimental design*

To study the effect of the parameters, initial concentration, adsorbent

mass and pH of the solution on the removal of Tr on the samples RK and AK, experiments were carried out using Central Composite Design (CCD). In this way, N is defined as the number of experiments, and consists of  $2^n$  factorial points with  $2n$  axial points and  $n_c$  central points where  $n$  is the number of independent variables.

For the three variables studied, the design involved eight factorial points, six axial points and three central points used to estimate experimental error and the reproducibility of the data (Arami-Niya et al., 2012). In this way, the total number of experiments with the three variables was 17.

The responses obtained for the adsorption of Tr on the samples RK and AK were correlated using the most appropriate model developed from the polynomial second degree equation, as follows:(Chattergee, 2012).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

In the equation,  $y$  is the predicted response;  $\beta_0$ , a constant;  $\beta_i$ , the linear coefficient;  $\beta_{ii}$ , the quadratic coefficient;  $\beta_{ij}$ , the interaction coefficient; and  $E$ , the error associated with the model. All the statistical tests were applied at 95% confidence.

The Chemoface program, version 1.4 (Nunes et al., 2012), was used in order to delineate the experimental design, as well as to optimize the systems through estimation of the statistical parameters.

### 2.5. Adsorption experiments

The adsorption of the dye Tr was carried out in batches and according to the factorial design described. For each 5 mL of dye solution at the known concentrations and pH adjusted with KOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> solution or concentrated



hydrochloric acid, predetermined quantities were put in 10 mL bottles. The mixture was kept under agitation at 200 rpm in an Incubator Shaker at a temperature of 25°C for 24 hours. The supernatants were collected and separated using a centrifuge for 5 minutes with rotation corresponding to 1540 x g. The remaining concentration of dye was determined using UV-vis spectroscopy at 481 nm and the quantity of dye removed was defined using the following equation:

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

where:  $C_o$  is the initial dye concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $C_t$  is the dye concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ) at time  $t$ .

All the experiments were carried out in duplicate.

### 2.6. Kinetics of adsorption

To determine the time which systems reached the equilibrium, a kinetic study was carried out in the time interval between 5 minutes and 24 hours in optimized conditions and defined using the response surface.

### 2.7. Adsorption isotherms

The adsorption isotherms of Tr on the RK and AK samples were determined in the concentrations range between 10 and 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , with the other parameters (pH, quantity of mass and equilibrium time) maintained at optimized conditions. The dye amount removed per mass of adsorbent was calculated using the equation:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3)$$

where:  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the amount of dye adsorbed per mass of adsorbent at equilibrium,  $C_o$  and  $C_e$  are the initial and at equilibrium dye concentrations ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  is the solution volume (L) and  $m$  is the adsorbent mass (g).

### 2.8. Desorption

The desorption of Tr adsorbed in samples RK and AK was carried out using HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  solution, with an adsorbent mass (g): acid solution volume (mL) ratio of 1:10. The systems were kept under agitation for 2 hours at 120 rpm. At the end of each experiment the supernatant was collected and then the amount of removed dye was determined by UV-Vis spectroscopy at 481 nm. The adsorbents were subjected to washing and vacuum filtration, followed by oven drying at  $50^\circ\text{C}$  for 2 hours. The regenerated adsorbents were used in three subsequent cycles of adsorption - desorption.

## 3. Results and Discussions

### 3.1 Characterization of adsorbents

Structural changes occurred in the RK sample after the acid treatment as shown by XRD. Fig. 2 shows the profiles of RK and AK.

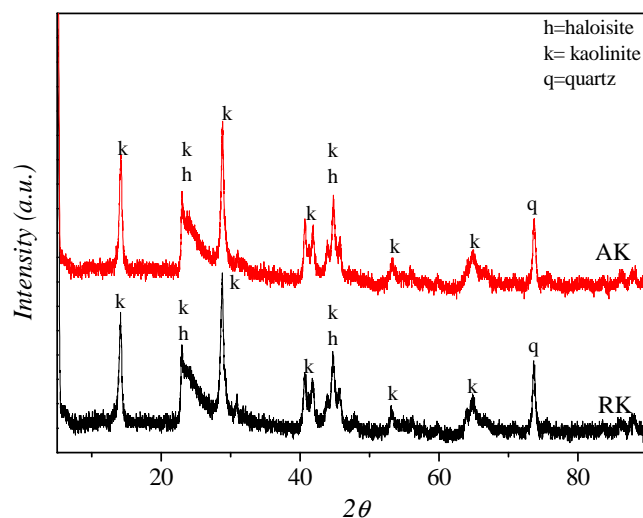


Figure 2 XRD analysis: RK and AK

The peaks were identified by calculating the basal spacing according to Bragg's Law:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

In this case,  $d$  is the basal distance ( $\text{\AA}$ ),  $\theta$  is the angle of diffraction,  $\lambda$  is the wavelength of the incident radiation ( $\text{\AA}$ ) and  $n$  is the order of diffraction. The samples show clearly defined reflections for  $2\theta$   $14.06^\circ$ ,  $28.59^\circ$  and  $40.70^\circ$  which are characteristic of kaolinite. The peaks at  $23.08^\circ$  and  $47.78^\circ$  identify the haloite, kaolinite's group component. The peak at  $73.70^\circ$  detects quartz as a mineral impurity. The maintained peaks show that the treatment does not change the structure of RK. The reduction in intensity may be linked to a possible distortion of the arrangement of the constituent ions of octahedral layers (Bertella et al., 2010; Panda et al., 2010).

The results of the EDS analysis are shown in Table 2.

Table 2 Elementar chemical composition for EDS of the samples RK and AK

Element	RK	AK
Aluminum	24.84	23.69
Iron	2.01	2.16
Potassium	0.80	0.72
Titanium	1.30	1.34
Oxygen	49.01	49.10
Silicon	22.04	22.97

These results revealed that the clay minerals are constituted by silicon and aluminum, characteristics of clay minerals. The majority of these constituents remain after the sample acid treatment.

The FTIR analysis, shown in Fig. 3, revealed that the treatment decreased the characteristic bands of RK, identified in Table 3.

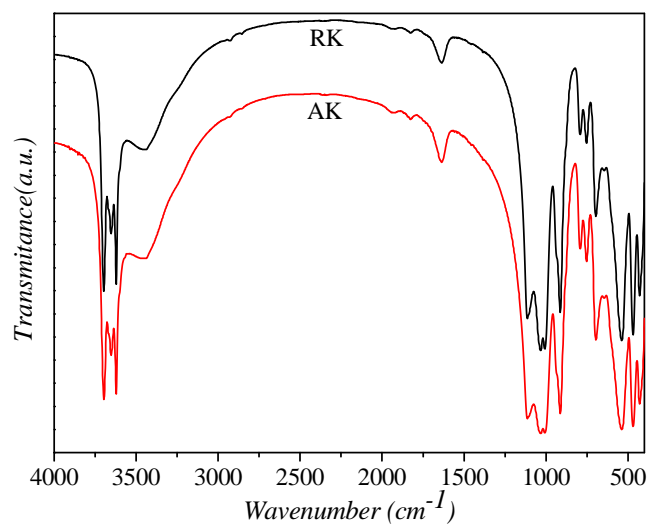


Figure 3 FTIR analysis: RK and AK

Table 3 Vibrational modes of the functional groups of RK and AK

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Assignments
3450	Al-O-H <sub>str</sub> (physisorbed water)
3620 e 3697	Al-O-H <sub>str</sub> (structural hydroxyl groups, octahedral)
1644	H-O-H bending (physisorbed)
910	Al-Al-OH <sub>str</sub>
1121, 1028	Si-O <sub>str</sub>
745	Si-O-Al <sub>str</sub>
800	Si-O <sub>str</sub>
692	Si-O <sub>str</sub> / Si-O-Al <sub>str</sub>
536	Si-O <sub>str</sub> / Si-O-Al <sub>str</sub>
470	Si-O <sub>str</sub>

These results may be related to the distortion and flexibility of the tetrahedral and octahedral layers that make up the structure of clay minerals (Makó et al., 2006).

The results from the acid-basic titration, to determine the acidity, revealed that the AK sample had a higher acidity than the RK sample, to which 0.86 and 0.82 mmol H<sup>+</sup>/g of adsorbent were attributed, respectively. It is noticed that acid treatment changed the acidity of the initial material, being related to the dissolution of acid-soluble species present in the sample, such as component compounds of organic material, or even to the dissolution of octahedral cations of aluminum, creating Lewis acid sites (Bhattacharyya and Gupta, 2006; Silva and Garla, 1999).

Zeta potential (Fig. 4), in general, shows the same tendency, with a reversal of charge from positive to negative as the pH increases.

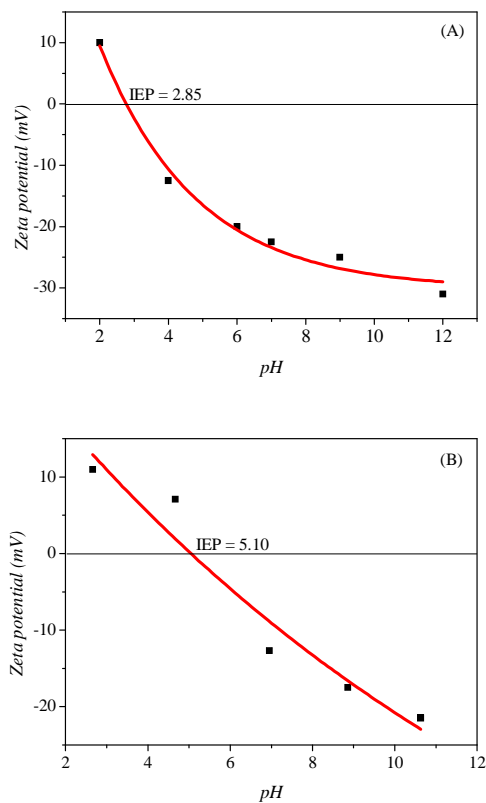


Figure 4 Zeta potential: RK (A) and AK (B)

In an acid medium, the positive surface charge may be associated to the adsorption of  $H^+$  ions in centers of negative charge, while in a basic medium, the observed increase in negative charge of the kaolinite surface is due to the process of adsorption of hydroxyl ions at centers of positive charge or to the mechanism of deprotonation of hydroxyl groups present on the surface (Hussin et al, 2011). It can be observed that the acid treatment caused changes regarding to the isoelectric point (IEP), which may be associated with the treatment effect that increases the acidity of the initial material.

### 3.2. Fitting of the models to the response surfaces

Response Surface Methodology was employed with the aim of modeling, optimizing and evaluating the interaction effect of the variables of the Tr dye removal process on samples of RK and AK. The matrix experimental design applied is shown in Table 4, along with the median values observed for the adsorption of the dye in analysis carried out twice.

Table 4 Matrix containing the results for the adsorption of Tr by RK and AK

Assay	pH	Mass(g)	$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	RK	AK
1	4	0.025	25	62.49	57.45
2	10	0.025	25	42.14	42.91
3	4	0.100	25	75.61	71.76
4	10	0.100	25	63.59	61.61
5	4	0.025	75	52.86	39.06
6	10	0.025	75	32.46	32.50
7	4	0.100	75	75.62	74.85
8	10	0.100	75	66.89	73.16
9	7	0.0625	50	65.82	70.93
10	7	0.0625	50	65.12	70.99
11	7	0.0625	50	65.32	71.38
12	2	0.0625	50	81.18	76.33
13	12	0.0625	50	5.41	19.31
14	7	0.0001	50	0	0
15	7	0.1200	50	68.08	74.74
16	7	0.0625	8	36.27	61.39
17	7	0.0625	92	63.04	63.18

### 3.3 Variable effects on process

Pareto analysis is a type of tool employed to identify the factors that have a cumulative effect in the system (Anupam et al., 2011). The results of the variable effects are in the Fig. 5.



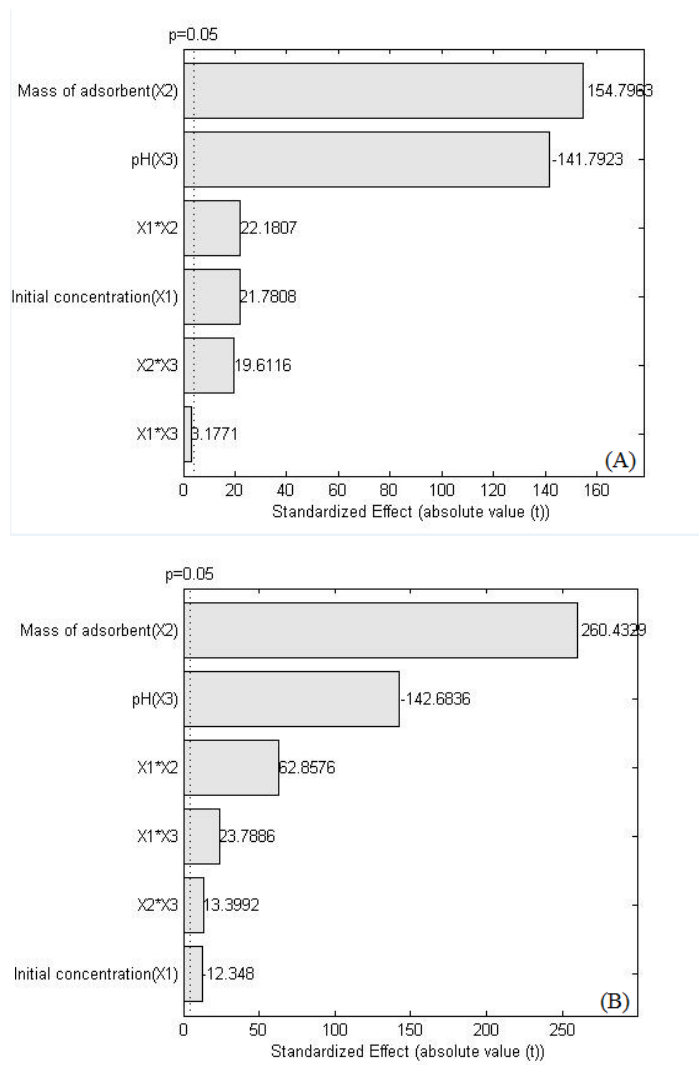


Figure 5 Pareto's charts for the adsorption of Tr by RK (A) and AK(B)

The results revealed that mass of adsorbent was the most relevant parameter for the adsorption, with positive effects for the samples RK and AK. It is important to infer that an increase in pH decreased the adsorptive capacity of Tr in the analyzed samples. The initial concentration shows different effects for the RK and AK samples. While the increase of the initial concentration of

the Tr increases the adsorption for RK, negative effect can be observed in the AK sample. It is also possible to verify that among the possible interactions of the evaluated parameters, the association between the initial concentration and mass of adsorbent was more relevant for the adsorption, which shows lower value of p and positive effects for the samples RK and AK. With these results, it can be inferred that the acid treatment caused changes in the adsorbent material, allowing it to be applied to a wider range of variables.

The quality of the fit to the Response Surfaces was evaluated through analysis of variance, which indicates significant regressions to the quadratic models considering the values of b, where all the  $r^2$  values were close to 1, being respectively 0.7349 and 0.8674, when RK and AK were employed as adsorbents of Tr. The models can be appropriately applied to study the Tr removal experiments, conducted with 95% confidence.

As observed in Table5, the individual parameters (initial concentration ( $X_1$ ), mass of adsorbent ( $X_2$ ) and pH ( $X_3$ )) were significant in the AK adsorption.

For the RK sample, the pH parameter was irrelevant to the adsorption study. When analyzing the combined parameters, it can be seen that that all interactions were significant for the AK sample, whereas for the RK, the interaction between initial concentration and pH was irrelevant.

Table 5 Coefficients and significance tests of the variables obtained for the adsorption of Tr RK and AK

Sample	Term	Coefficient	Error	t	P	
RK	b <sub>0</sub>	41.3692	1.2336	33.5341	8.8807x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>1</sub>	0.1101	0.0229	4.8101	0.0406	
	X <sub>2</sub>	726.8001	14.3881	50.5139	3.9167x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>3</sub>	-0.3280	0.2030	-1.6158	0.2475	
	X <sub>1</sub> * X <sub>2</sub>	3.0160	0.1360	22.1807	0.0020	
	X <sub>1</sub> * X <sub>3</sub>	0.0054	0.0017	3.1771	0.0864	
	X <sub>2</sub> * X <sub>3</sub>	22.2222	1.1331	19.6116	0.0026	
	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0.0025	1.7182x10 <sup>-4</sup>	-14.6336	0.0046	
	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-5.043310 <sup>3</sup>	76.3627	-66.0443	2.2918x10 <sup>-4</sup>	
	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.4244	0.0119	-35.5732	7.8930x10 <sup>-4</sup>	
	AK	b <sub>0</sub>	31.2379	0.8360	37.3659	7.1546x10 <sup>-4</sup>
		X <sub>1</sub>	-0.4016	0.0155	-25.8858	0.0015
		X <sub>2</sub>	983.2315	9.7503	100.8407	9.8382x10 <sup>-5</sup>
X <sub>3</sub>		4.5946	0.1375	33.4030	8.9505x10 <sup>-4</sup>	
X <sub>1</sub> * X <sub>2</sub>		5.7920	0.0921	62.8576	2.5300x10 <sup>-4</sup>	
X <sub>1</sub> * X <sub>3</sub>		0.0274	0.0012	23.7886	0.0018	
X <sub>2</sub> * X <sub>3</sub>		10.2889	0.7679	13.3992	0.0055	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>		-0.0018	1.1643x10 <sup>-4</sup>	-15.8734	0.0039	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>		-7.085x10 <sup>3</sup>	51.7484	-136.9211	5.3737x10 <sup>-5</sup>	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>		-0.6966	0.0081	-86.1505	1.3471x10 <sup>-4</sup>	

### 3.4. Analysis of response surfaces

Figs. 6(A) and 6(B) show the response surfaces for the interaction between the initial concentration of Tr and mass in the respective samples of RK and AK at pH 7. It is possible to observe that an increase in the quantity of adsorbent material brings a higher removal percentage, which may be attributed to the increase in the available surface area, and consequently, in the exposure of the adsorption sites necessary for the dye removal (Errais et al., 2011). It can also be inferred that the initial concentration and the adsorption were directly proportional, which may be related to the diffusion of the dye adsorbate in the adsorbent with the concentration gradient as the driving force (Liu et al., 2012). When the response surface is analyzed for the two samples, it is seen that AK

shows a more favorable response for the concentrations used, which makes the treatment worthwhile.

Figs. 6(C) and 6(D) show the response surface obtained by interaction between mass of adsorbent and pH, with the initial concentration of dye maintained at  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . The results obtained showed that adsorption was superior when the mass of adsorbent was between 0.1 and 0.15 g. Moreover, the lower removal at basic pH can be related to electrostatic repulsion between the negatively charged surfaces and dye molecules of anionic character. In acidic medium, Tr removal is associated with the electrostatic attraction between the positively charged adsorbents and Tr molecules with charge -1.

Fig. 6 (E) shows the interaction between initial concentration and pH for the AK sample, with the central point mass considered to be 0.0625 g. It can be seen that the highest removal percentage occurs at concentrations between 50 and  $75 \text{ mg L}^{-1}$ . The decrease observed after this concentration can be attributed to the competition of molecules for adsorption sites or the saturation of the surface functional groups (Errais et al., 2011).

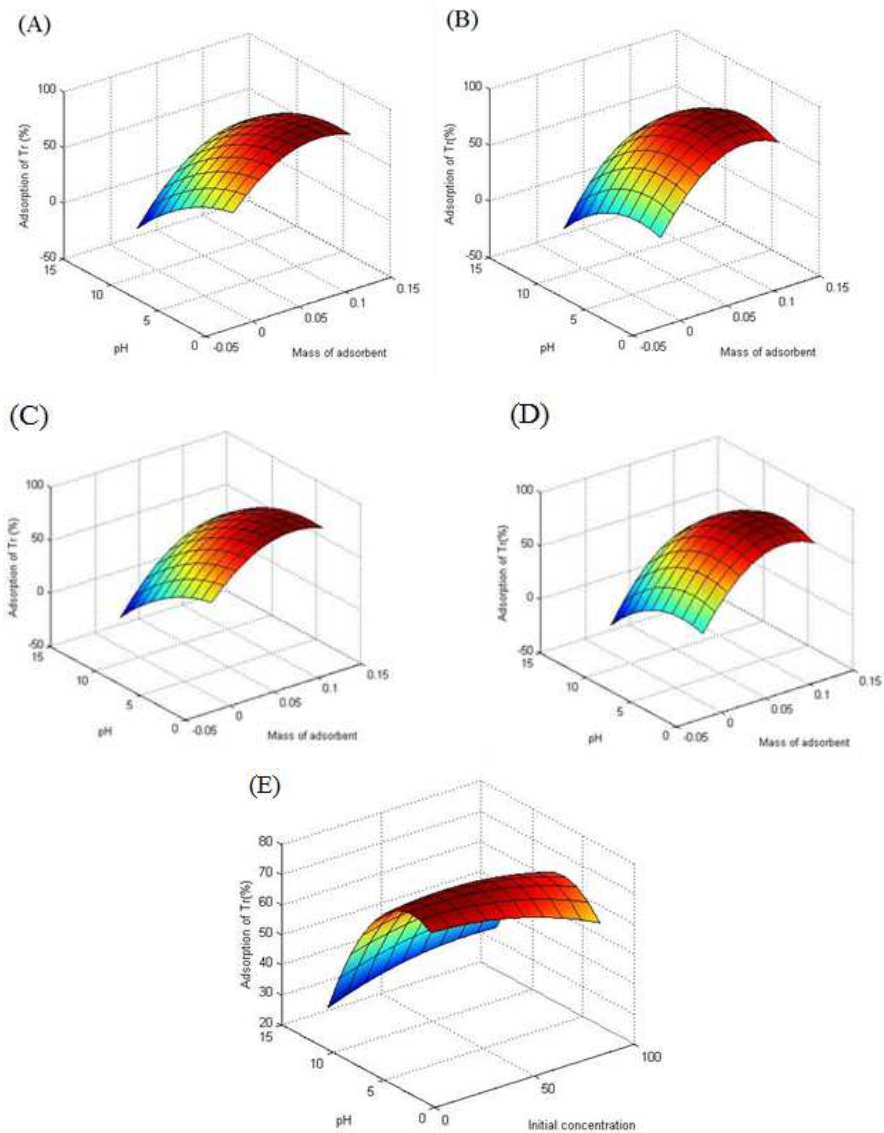


Figure 6 Response surface plots of adsorption capacity versus the effect of the initial concentration of Tr and mass of adsorbent on the adsorption of Tr by RK (A) and AK (B); Effect of mass adsorbent and pH on the adsorption of Tr by RK (C) and AK (D); Effect of initial concentration and pH on the adsorption of Tr by AK (E)

### *3.5 Optimization of the conditions of adsorption*

The Response Surface Methodology uses experimental data obtained from the experimental design in order to optimize any process when the response interest is influenced by other variables (Chatterjee et al., 2012). In this way, starting from the experimental results and the construction of Response Surfaces, conditions were defined for the analysis of the influence of the parameters contact time and temperature in removal of Tr dye in RK and AK. For both adsorbents studied, and having regard to economic viability and practicality, ideal conditions were defined as: Tr concentration of  $75 \text{ mg L}^{-1}$ , pH of the solution equal to 4, and 0.12 g mass of adsorbent.

### *3.6 Influence of the contact time*

To verify the equilibrium time of the systems, the study of adsorption kinetics was carried out over a time interval from 5 minutes to 24 hours (Fig. 7).

It can be observed that equilibrium is reached in 3 hours for RK and 5 minutes for AK, with 67% and 70% of removal for the respective samples. It is possible to establish distinct profiles. For RK, the adsorption rate is higher at the start of the process and decreases as it approaches equilibrium, which can be attributed to the reduction of the available sites and difficulty in joining, because of the effect of repulsive interactions between solute molecules already adsorbed in nearby sites and remaining molecules in solution, resulting in a longer equilibrium time (Mall et al., 2005). Regarding AK, fast equilibrium can be associated with the existence and availability of a large number of adsorption sites as a result of the action of the acid treatment in deagglomeration of particles and removal of the organic matter contained in the RK surface.

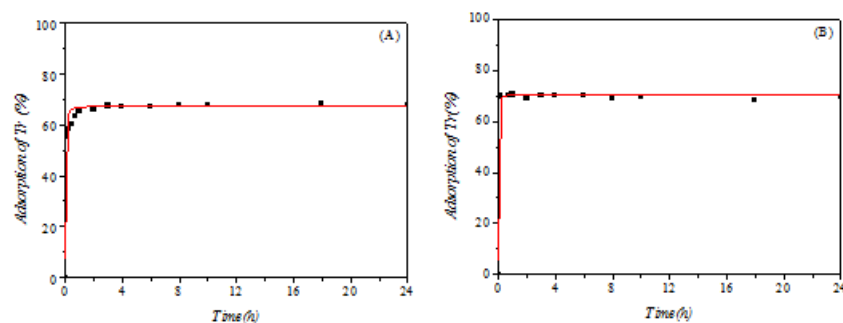


Figure 7 Influence of the contact time on the adsorption of Tr by RK (A) and AK (B)

### 3.6.1 Kinetic models

The kinetic models can be defined as assays used to determine the mechanism of adsorption. The pseudo first order model proposed by Lagergren (Lagergren, 1893) describes a mathematical relationship between the adsorption rate and adsorbed amount, and is appropriate to describe the adsorption mechanism of adsorbate onto liquid phase. The model is described by the equation:

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

where:  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) is the rate constant for the pseudo first order equation;  $Q_t$  and  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the quantity of adsorbate adsorbed per unit of mass at a time  $t$  (t) and at equilibrium, respectively.

The pseudo second order model proposed by Ho and McKay (Ho and McKay, 1999) involves the kinetic of adsorption that depends of the quantity of adsorption sites on the adsorbent surface. The model can be mathematically expressed by the relation:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + Q_e t k_2} \quad (5)$$

where:  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) is the rate constant for the equation of pseudo second order,  $Q_t$  and  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the quantity of adsorbate adsorbed per unit of mass at a time  $t$  (t) and at equilibrium, respectively.

The intraparticle diffusion was a model developed by Weber and Morris (Weber and Morris, 1963), and is able to elucidate the mechanism that occurs in successive stages. Equation 6 describes the proposed model:

$$Q_t = k_d \sqrt{t} + C \quad (6)$$

where:  $k_d$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$ ) is the diffusion constant and  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is a constant associated with the boundary layer thickness.

The model proposed by Avrami (Lopes et al., 2003) correlates changes in adsorption rate to a function of the initial concentration and time. The mathematical relation that describes the model is given by the equation:

$$Q_t = Q_e \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV} t)^{n_{AV}}] \right\} \quad (7)$$

Where  $k_{AV}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) is a kinetic constant of Avrami;  $n_{AV}$  is a constant associated to the adsorption mechanism, and  $Q_t$  and  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the quantity of adsorbate adsorbed per unit of mass at time  $t$  (t) and at equilibrium, respectively.

The results of the experimental data are shown in Table 6.



Table 6 Adjustment of the experimental data to the kinetic models.

<b>Kinetic model</b>	<b>RK</b>	<b>AK</b>
Pseudo-first order		
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	2.0352	2.1580
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	19.2520	3860.0
r	0.9807	0.9968
Standard error	0.1083	0.0463
Pseudo-second order		
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	2.0853	2.1600
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	19.9347	1094.2821
r	0.9944	0.9968
Standard error	0.0586	0.0462
Intraparticle diffusion		
c (mg g <sup>-1</sup> )	1.5460	1.7898
k (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup> )	0.1814	0.1271
r	0.5046	0.3379
Standard error	0.4787	0.5460
Avrami		
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	2.0352	2.1581
$k_{AV}$ (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	12.0178	828.1263
$n_{AV}$	1.6020	828.1265
r	0.9807	0.9968
Standard error	0.1127	0.0482

The very high values of the correlation coefficients and low estimates of the standard error allow us to infer that the kinetic data of the samples used were best fitted by pseudo second order. These results show that adsorptive capacity is dependent on adsorption at specific sites in a pseudo chemical reaction, involving electron transfer (Al-Anber et al., 2011; Hasan et al., 2008; Chiou et al., 2003). The estimates of rate constants of the pseudo second order show that Tr adsorption by AK is approximately 55 times faster than for the RK sample, justifying the acid treatment employed.

### 3.7 Isotherms of adsorption

The adsorption isotherm is defined as a mathematical correlation important in modeling analysis, which enhances understanding of the mechanism of adsorption (Foo and Hameed, 2010). The data obtained from Tr adsorption on RK and AK samples were fitted to the Langmuir, Freundlich and Sips' models.

The Langmuir model (Langmuir, 1918) is a type of isotherm based in kinetic deduction which admits that the molecules are adsorbed and adhere to the surface of the adsorbent unique sites, as defined and located, in which adsorbed molecules have the same power, regardless of the presence or absence of adsorbed molecules in the neighboring sites. The mathematic expression is:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

where:  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the quantity of adsorbate adsorbed per unit of adsorbent mass at equilibrium,  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the monolayer coverage capacity,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) is the equilibrium constant related to the affinity between adsorbent and adsorbate, and  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) is equilibrium concentration of the adsorbate in solution.

The Freundlich isotherm (Freundlich, 1906) is a model that considers the interactions between the adsorbate adsorbed and the molecules found in the solution, also considering the heterogeneity of the adsorbent material. This model can be represented by the following equation:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

where  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the amount of dye adsorbed at equilibrium;  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ ) is the Freundlich constant,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) is the concentration of dye at equilibrium; and  $n$  is a constant related to the intensity of adsorption.

The Sips model (Sips, 1948) may be defined as a combination of the expressions of Langmuir and Freundlich which was deduced to predict heterogeneous adsorption and to achieve the limitation of the highest concentration of adsorbate which is associated with the Freundlich model. Equation 10 describes the model proposed:

$$Q_e = \frac{Q_m K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}} \quad (10)$$

where:  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the amount of dye adsorbed at equilibrium,  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the maximum adsorption capacity of a monolayer;  $K_s$  is the Sips adsorption constant ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1/m</sup> and  $1/m$  is the Sips exponent (non-dimensional).

The experimental data fitted to the models are shown in Table 7. The results were best fitted to Sips model, indicating adsorption in heterogeneous surfaces. The results further show that the acid treatment increased the maximum dye adsorption capacity, in which the respective experimental values were  $18.3 \text{ mg g}^{-1}$  and  $23.2 \text{ mg g}^{-1}$ . These results show that the acid treatment was promising, because it created more Lewis acidic sites, interacting with the molecules of anionic dye, besides de-agglomerating clay particles and decreasing the negative surface charge of RK which could repel the dye molecules in basic pH values.

Table 7 Adjustment of the experimental data to the isotherm models

Isotherm	Sample	
	RK	AK
$Q_m \text{ exp. (mg g}^{-1}\text{)}$	18.3	23.19
Langmuir		
$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	21.8205	30.4652
$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.0037	0.0024
R	0.9975	0.9986
Standard error	0.5297	0.5461
Freundlich		
$n_F$	2.3294	1.9866
$K_F$	0.8675	0.6445
$(\text{mg}^{1-(1/n_F)} \text{L}^{1/n_F} \text{g}^{-1})$		
R	0.9876	0.9894
Standard error	1.1686	1.4997
Sips		
$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	24.6624	29.0960
$K_s \text{ (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n_s}$	0.0071	0.0018
$n_s$	1.1987	0.9342
R	0.9985	0.9987
Standard error	0.4310	0.5586

### 3.8 Mechanism of adsorption

The dye adsorption may be associated with to the existence of polyvalent metal cations ( $\text{Al}^{3+}$ ) constituents of the terminal sites which may form bridges between clay particles and organic anions. The main mechanism is associated with the acidity of the kaolinite, which increases after the clay has been treated with acid. The positive sites are originated from external groups Al-OH. The acid force of those groups is associated with the polarizing power of Al. Thus, there is a high potential for adsorption through strong interactions due to the formation of hydrogen bonds between surface group acids and anions (Errais et al., 2012). The schematic representation is shown in Fig. 8.

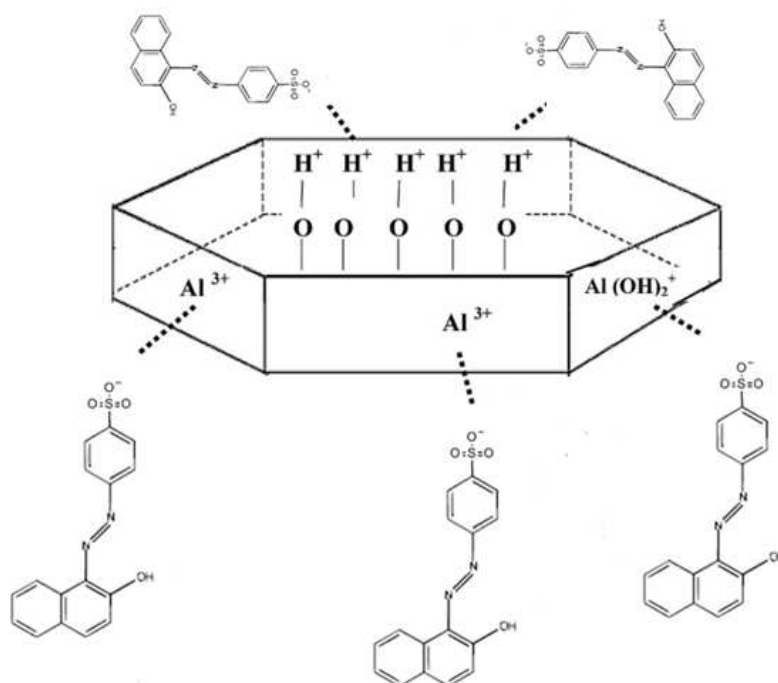


Figure 8 Schematic representation of the adsorption mechanism of Tr onto RK (Adapted of Errais et al., 2012)

### 3.9 Thermodynamic study

The temperature effect on Tr adsorption on RK and AK was studied at temperatures of 298 K, 308 K, 318 K and 328 K. The Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) can be calculated from equations 11 and 12.

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (12)$$

In the equation,  $K_L$  is Langmuir's equilibrium constant ( $L \text{ mol}^{-1}$ ). Combining equations 11 and 12, equation 13 is obtained:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

The values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  can be obtained from the slope and intercept of a linear plot between  $\ln K_L$  and  $1/T$  (Toor et al., 2012).

Table 8 Thermodynamic parameters calculated for the adsorption of Tr by RK and AK

Sample	T(K)	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
RK	298	0.0037	-20.18	-33.60	-45.03
	308	0.0056	-19.73		
	318	0.0054	-19.28		
	328	0.0025	-18.83		
AK	298	0.0024	-16.69	25.051	140.07
	308	0.0029	-18.09		
	318	0.0061	-19.49		
	328	0.0052	-20.89		

It can be seen in Table 8 that all values obtained for  $\Delta G^\circ$  are negative, indicating the spontaneity of the Tr adsorption by samples RK and AK. The positive  $\Delta H^\circ$  value for AK and negative for RK indicate that the process is endothermic and exothermic to the respective samples AK and RK. The positive value of  $\Delta S^\circ$  for the AK sample indicates an increase in the level of disorder of the species adsorbed, possibly associated to the changes in the adsorbate molecules' configuration and in the adsorbent material's surface. The negative value of  $\Delta S^\circ$  for the RK sample indicates a configuration in which a more orderly arrangement of the dye molecules is involved, which lose degrees of freedom in adsorption (Weng et al., 2009; Hameed et al., 2008; Wang et al., 2006). These results show that the acid treatment produced some modifications

in the initial material, leading to alterations in the characteristics of the thermodynamic process.

### 3.10 Reuse test

The percentage removal of Tr using the adsorbent materials in three cycles of adsorption is shown on Fig. 9.

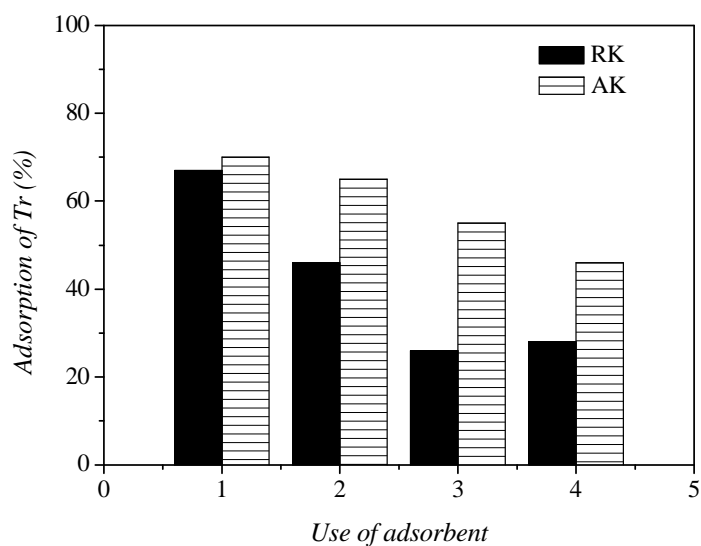


Figure 9 Reuse test

After three cycles of regeneration, the removal percentages had undergone reductions of 39% and 24% for the RK and AK samples, respectively. It can be observed that the AK sample could be used twice, as it was found that after the first desorption, the reduction in the percentage removal was of only 5%. Therefore, it is possible to infer that AK seems more promising as an adsorbent, because it presents very suitable characteristics for such use and is regenerable.

#### **4. Conclusions**

Acid treatment produced only slight changes to the initial material, which can be attributed to the moderate conditions of the acid treatment. The pseudo-second-order kinetic model rate constant was higher for AK sample than the RK sample, which demonstrates that acid treatment was able to remove organic matter from the material, which allows a stronger interaction between active sites and adsorbate molecules, making the process faster. The results of studies of isotherms and thermodynamic parameters reflect the effectiveness of acid treatment in increasing dye adsorption, as well as changing the nature and the characteristics of the system in interaction. The desorption step showed that the AK sample had another useful characteristic as an adsorbent since there was only a low reduction in the percentage of adsorption following the first use.

#### **Acknowledgments**

To CAPES and to FAPEMIG for financial support. To LME/UFLA for the MEV/EDS analyses. To DCS/UFLA for the XRD analyses. To LGRQ/UFLA where the experiments were carried out.

#### **References**

- Al-Anber, Z., Al-Anber, M., Matouq, M., Al-Ayed, O., Omari, N. M., 2011. Defatted jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies. *Desalination* 276, 169-174.
- Anupam, K., Dutta, S., Bhattacharjee, C., Datta, S., 2011. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimization through response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 173, 135-143.



Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., Abnisa, F., Shafeeyan, M.S., 2012. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology, *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 776-784.

Bertella, F., Schwanke, A.J., Lopes, C.W.W., Penha, F. G., 2010. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. *Perspectiva*, 34, 105-110.

Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2006. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of activation of the clays. *Colloid Surface A* 277, 191-200.

Chatterjee, S., Kumar, A., Basu, S., Dutta, S., 2012. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chem. Eng. J.* 181-182, 289-299.

Chiou, M.S., Li, H.Y., 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50, 1095-1105.

Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., G. Morvan, Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamics parameters, *Desalination* 275 (2011) 74-81.

Errais, E., Duplay, J., El habiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., Darragi, F., 2012. Anionic RR 120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids Surfaces A* 403, 69-78.

Foo, K.Y., Hameed. B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2-10.

Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Chem. Phys.* 57, 385-471.

Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., 2008. Adsorption isotherm kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorofenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 144, 235-244.

Hasan, M., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Eng. J.* 136, 164-172.

Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochem.* 34, 451-465.

Hussin, F., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W., 2011. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 90-106.

Karaoglu, M.H., Dogan, M., Alkan, M., 2010. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination* 256, 154-156.

Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1-39.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.

Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., 2012. Adsorption of methylene blue by kapon fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 184, 248-255.

Liu, Y., Zheng, Y., Wang, A., 2010. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* 22, 486-493.

Lopes, E.C.N., dos Anjos, F.S.C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., 2003. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 263, 542-547.

Magriotis, Z.M., Leal, P.V.B., de Sales, P.F., Papini, R.M., Viana, P.R.M., 2010. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. *J. Hazard. Mater.* 184, 465-471.

Makó, É., Senkár, Z., Kristóf, J., Vágvolgyi, V., 2006. Surface modification of mechanicochemically activated kaolinites by selective leaching. *J. Colloid Interf. Sci.* 294, 362-370.

Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., Mishra, I.M., 2006. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surface A.* 278, 175-187.

Morrison, C., Bandara, J., Kiwi, J., 1996. Sunlight induced decoloration/degradation of non-biodegradable Orange II dye by advanced oxidation technologies in homogeneous and heterogeneous media. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 160-169.

Nunes, C.A., Freitas, M.P., Pinheiro, A.C.M., Bastos, S.C., 2012. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 2003-2010.

Panda, A. K., Mishra, B.G., Singh, R.K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloid Surface A* 63, 98-104.

Panda, A. K., Mishra, B.G., Singh, R.K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloid Surface A* 363, 98-104.

Ravikumar, K., Pakshirajan, K., Swaminathan, T., Balu, K., 2005. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105, 131-138.

Riaz, N., Chong, F.K., Dutta, B.K., Man, Z.B., Khan, M.S., Nurlaela, E., 2012. Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>: calcination temperature. *Chem. Eng. J.* 185-186, 108-119.

Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide - An isothermal and kinetic study. *Appl. Clay Sci.* 51, 370-374.

Silva, L. R. D., Garla, L. C., 1999. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. *Quim. Nova* 22, 169-174.

Singh, K.P., Gupta, S., Singh, A.K., Sinha, S., 2011. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach, *J. Hazard. Mater.* 186, 1462-1473.

Sips, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.* 16, 490-495.

Teixeira-Neto, E., Teixeira-Neto, A.A., 2009. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, *Quím. Nova* 32, 809-817.

Toor, M., Jin, B., 2012. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.* 187, 79-88.

Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q-B., Yu, H-Q., 2006. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Sep. Purif. Technol.* 50, 1-7.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. ASCE.* 89, 31-59.

Weng, C-H., Lin, Y-T., Tzeng, T-W., 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J. Hazard. Mater.* 170, 417-424.

## CONCLUSÕES

Minerais argilosos naturais são bem conhecidos e familiares desde os princípios da civilização. Por causa de seu baixo custo, abundância na maioria dos continentes, propriedades favoráveis à adsorção e capacidade de troca iônica, eles são apontados como fortes candidatos a adsorventes, uma vez que apresentam uma estrutura em camadas capaz de reter moléculas de adsorvato.

O planejamento experimental adotado forneceu suporte empírico eficiente à metodologia de superfície de resposta que, por sua vez, possibilitou ajustar um modelo quadrático para estudar o processo de adsorção dos corantes azul de coomassie e tropaeolina nas amostras de caulinita e agalmatolito naturais e submetidas ao tratamento ácido.

Os resultados provenientes das isotermas de adsorção de azul de coomassie revelaram que o tratamento ácido produziu efeitos distintos nos dois argilominerais estudados. Enquanto a capacidade de adsorção aumentou da amostra de caulinita natural para a amostra tratada com ácido, a remoção do mesmo pela amostra de agalmatolito tratado se mostrou inferior aos resultados obtidos pela amostra natural. Tais resultados permitem concluir que a modificação da camada tetraédrica durante a lixiviação ácida contribuiu para a formação de uma estrutura na qual as moléculas de adsorvato interagem de uma maneira menos adequada com os sítios de adsorção.

Enquanto isso, os resultados obtidos da adsorção de tropaeolina permitiram concluir que o tratamento ácido proposto se mostrou bastante promissor, uma vez que promoveu um aumento na eficiência de remoção do corante estudado. Tais resultados revelam que o processo se encontra associado às mudanças nas características dos sistemas em interação.

As superfícies de resposta mostram algumas combinações válidas dos parâmetros, para se obter diferentes eficiências no processo de descontaminação ambiental.

A combinação entre a adsorção em minerais argilosos e a otimização por superfície de resposta permitiu que a proposta levantada no trabalho fosse aplicada de maneira adequada, no âmbito de sustentabilidade.