

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

**RAILSON DA CUNHA FERREIRA**

**APLICAÇÃO DE ARGILA MARANHENSE COMO ADSORVENTE PARA OS  
CORANTES TEXTÉIS VIOLETA CRISTAL E AZUL TURQUESA EM SISTEMA  
AQUOSO**

São Luís  
2014

**RAILSON DA CUNHA FERREIRA**

**APLICAÇÃO DE ARGILA MARANHENSE COMO ADSORVENTE PARA OS  
CORANTES TEXTÉIS VIOLETA CRISTAL E AZUL TURQUESA EM SISTEMA  
AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva

São Luís  
2014

Ferreira, Railson da Cunha

Aplicação de argila maranhense como adsorvente para os corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa em sistema aquoso/Railson da Cunha Ferreira. - 2014.

61 f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Hildo Antonio dos Santos Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

3. Argila – Química 2. Adsorção 3. Corantes têxteis I. Título

CDU 666.325

**RAILSON DA CUNHA FERREIRA**

**APLICAÇÃO DE ARGILA MARANHENSE COMO ADSORVENTE PARA OS  
CORANTES TEXTÉIS VIOLETA CRISTAL E AZUL TURQUESA EM SISTEMA  
AQUOSO**

Aprovada em: 30 / 04 / 2014

---

Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva (Orientador)

Departamento de Química – UFMA

---

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Departamento de Química – UFMA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isaide de Araujo Rodrigues

Departamento de Química – UFMA

*Dedico em especial...*

*Á minha mãe por ter me concedido o dom da vida e que se dedica para me oferecer amor, educação, respeito, incentivando-me a prosseguir sempre no caminho da verdade, principalmente nos momentos felizes e difíceis, ás minhas irmãs e sobrinha-afilhada, por me ajudarem a superar os obstáculos e dificuldades, mantiveram-se ao meu lado, ensinando-me os valores da vida e por acreditarem em minha vitória.*

## AGRADECIMENTOS

À Jeová Deus, força maior do universo por seu imenso amor, fonte de sabedoria, verdade, benevolência e generosidade por ter me concedido a dádiva da vida.

À minha mãe, às minhas irmãs, minha sobrinha-afilhada, que me concedem amor, carinho, respeito, por sempre acreditarem no meu sucesso, pelos incentivos e por estarem presentes em todos os momentos de minha vida compartilhando tristezas e alegrias, cultivando laços eternos de amor e amizade, assim como aos demais familiares.

Aos grandes amigos Wanderson Oliveira, José Francisco Martins, Roberto Pereira, Marcos Vinícius Borges, Renan Azevedo, Marcos Moura Silva, Charles Silva Barbosa, Dayvid Pires, Túlio César, Domingos Sérgio e outros.

Aos colegas, amigos de vida acadêmica e todos os demais amigos os meus sinceros agradecimentos por contribuírem na formação de minha pessoa.

Ao professor, Hildo Antonio dos Santos Silva pela sua orientação e pelo acompanhamento no desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa LPQIA (UFMA) e demais colegas que fazem ou fizeram parte da família LPQIA pelo incentivo, acolhimento, credibilidade, momentos de companheirismo ímpar de cada amigo (a) marcado pelo estímulo, amor e compreensão.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Ao Laboratório Central de Energia e Ambiente (CEA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Ao Laboratório de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Enfim, todos que fazem parte desta instituição, pela oportunidade de formação, capacitação científica e profissional.

## RESUMO

A adsorção é bastante empregada no tratamento de efluentes têxteis e com o elevado custo dos adsorventes convencionais busca-se cada vez mais adsorventes alternativos, eficientes e mais baratos. A argila maranhense tratada com ácido inorgânico, no caso deste estudo o ácido clorídrico, foi aplicada na remoção dos corantes têxteis violeta cristal (VC) e azul turquesa (AT). Investigou-se o efeito adsorptivo dos parâmetros tais como pH, temperatura, concentração dos corantes e tempo de contato no processo de adsorção, assim como os parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção. O adsorvente foi caracterizado por análise na região do infravermelho (IR), difração de raios-X (XRD), ponto de carga zero (PCZ) e análise da composição química por fluorescência de raios-X (XRF). Os dados cinéticos foram melhores representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e as isotermas de adsorção pelo modelo isotérmico de Sips. A capacidade máxima de adsorção da argila tratada foi de 103,02 mg g<sup>-1</sup> para o violeta cristal e 97,91 mg g<sup>-1</sup> para o azul turquesa. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção mostraram que o processo é endotérmico ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  positivo), espontâneo e favorável ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$  negativo) e apresentou também aleatoriedade do sistema ( $\Delta S_{ads}$  positivo). A argila maranhense tratada se mostrou ser um bom adsorvente de baixo custo, de fácil aquisição e que pode ser empregada no processo de adsorção.

**Palavras-chaves:** Argila, Adsorção, Corantes têxteis.

## ABSTRACT

The adsorption is widely used for the treatment of textile effluents and with the high cost of conventional adsorbents search becoming more alternative adsorbents, efficient and cheaper. The maranhense clay treated with inorganic acid, in this study of hydrochloric acid, was applied to the removal of textile dyes crystal violet (CV) and turquoise blue (TB). We investigated the adsorptive effect of parameters such pH, temperature, concentration of dyes and contact time in the adsorption process as the kinetic, and thermodynamic parameters of isothermal adsorption. The adsorbent was characterized by analysis in the infrared (IR), X-ray diffraction (XRD), point of zero charge (PZC) and chemical composition analysis by X-ray fluorescence (XRF). The kinetic data were best represented by the kinetic model of pseudo-second order and the adsorption isotherms by the Sips isotherm model. The maximum adsorption capacity of the treated clay was 103.02 mg g<sup>-1</sup> for crystal violet and 97.91 mg g<sup>-1</sup> for the turquoise blue. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process is endothermic ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  positive), spontaneous and favorable ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$  negative) and also presented randomness of the system ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$  positive). The maranhense treated clay proved to be a good adsorbent for low cost, easy to purchase and can be used in the adsorption process.

**Keywords:** Clay, Adsorption, Textile dyes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos argilominerais. ....	15
Figura 2. Foto da argila maranhense <i>in natura</i> .....	26
Figura 3. Foto da argila maranhense tratada com ácido clorídrico 4,0 mol L <sup>-1</sup> a temperatura de 90 °C por 2,0 h. ....	26
Figura 4. Estrutura química do corante têxtil violeta cristal.....	27
Figura 5. Estrutura química do corante têxtil azul turquesa. ....	28
Figura 6. Difratoogramas de raios-X da argila maranhense <i>in natura</i> . ....	34
Figura 7. Difratoogramas de raios-X da argila maranhense tratada com HCl 4,0 mol L <sup>-1</sup> .....	34
Figura 8. Gráfico do ponto de carga zero (PCZ) da argila tratada com HCl 4,0 mol L <sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ( $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), tempo de contato 24,0 h a 25 °C ( $\pm 0,5$ ). ....	35
Figura 9. Espectros vibracionais na região do infravermelho da argila <i>in natura</i> e tratada em pastilha de KBr 1:100. ....	36
Figura 10. Influência do pH na adsorção do violeta cristal pela argila tratada. Concentração do corante 100,0 mg L <sup>-1</sup> , massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato 2,0 h a 25 °C ( $\pm 0,5$ ). 38	
Figura 11. Influência do pH na adsorção do azul turquesa pela argila tratada. Concentração do corante 100,0 mg L <sup>-1</sup> , massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato 2,0 h a 25 °C ( $\pm 0,5$ ). 38	
Figura 12. Cinéticas de adsorção do violeta cristal em pH 8,0 da argila maranhense tratada. Massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato: 0 a 360 minutos e temperatura 25 °C ( $\pm 0,5$ ). ....	41
Figura 13. Cinéticas de adsorção do azul turquesa em pH 1,0 da argila maranhense tratada. Massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato: 0 a 360 minutos e temperatura 25 °C ( $\pm 0,5$ ). ....	41
Figura 14. Isotermas de adsorção do violeta cristal em pH 8,0 da argila maranhense tratada. Concentrações do corante de 50,0 a 500,0 mg L <sup>-1</sup> , Massa do adsorvente 0,100 g, Temperaturas 10, 25, 40 e 50 °C ( $\pm 0,5$ ) no tempo de equilíbrio de 120 minutos.....	44
Figura 15. Isotermas de adsorção do azul turquesa em pH 1,0 da argila tratada. Concentrações do corante de 50,0 a 500,0 mg L <sup>-1</sup> , Massa do adsorvente 0,100 g, Temperaturas 10, 25, 40 e 50 °C ( $\pm 0,5$ ) no tempo de equilíbrio de 90 minutos. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características dos corantes têxteis violeta cristal e turquesa remazol. ...	28
Tabela 2. Composição química elementar (% peso) da argila maranhense <i>in natura</i> e tratada com ácido clorídrico 4,0 mol L <sup>-1</sup> . .....	32
Tabela 3. Bandas características no espectro de infravermelho da argila maranhense. ....	36
Tabela 4. Quantidades adsorvidas (mg g <sup>-1</sup> ) nos tempos de equilíbrio de 120 minutos para o violeta cristal e 90 minutos para o azul turquesa pela argila maranhense tratada, respectivamente. ....	39
Tabela 5. Percentual de remoção (%) dos corantes violeta cristal em pH 8,0 e azul turquesa em pH 1,0, respectivamente, em função do tempo de contato em relação à argila maranhense tratada. Concentrações dos corantes de 200 mg L <sup>-1</sup> . ....	40
Tabela 6. Parâmetros cinéticos de adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa frente à argila maranhense tratada, nos pH's 8,0 e 1,0, respectivamente. ....	43
Tabela 7. Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips de adsorção dos corantes violeta cristal em pH's 8,0 e azul turquesa em pH 1,0, respectivamente, frente à argila maranhense. ....	47
Tabela 8. Capacidades máximas de adsorção ( $q_{máx}$ ) de diferentes argilas da literatura. ....	48
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos corantes violeta cristal em pH 8,0 e azul turquesa em pH 1,0 frente à argila maranhense tratada. ....	49

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 Argila.....	14
1.2 Corantes Têxteis.....	16
1.3 Geração de efluentes têxteis.....	16
1.4 Processo de adsorção.....	17
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	19
2.1 Adsorção em argila.....	19
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	24
3.1 Objetivos gerais.....	24
3.2 Objetivos específicos.....	24
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	25
4.1 Materiais e reagentes.....	25
4.1.1 Reagentes e soluções.....	25
4.2 Adsorvente.....	26
4.3 Adsorvatos.....	27
4.3.1 Violeta Cristal e Azul Turquesa.....	27
<b>4.4 Preparação da argila tratada</b> .....	28
4.4.1 Tratamento físico.....	28
4.4.2 Tratamento ácido.....	29
4.5 Caracterização do adsorvente.....	29
4.5.1 Análise da composição química elementar.....	29
4.5.2 Análise por difração de raios-X (XRD).....	29
4.5.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	30
4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	30
4.6 Determinação das concentrações do corante.....	30
4.7 Ensaio de adsorção.....	30
4.7.1 Estudo do pH.....	30
4.7.2 Estudos cinéticos.....	31
4.7.3 Estudos isotérmicos.....	31
4.8 Estudo termodinâmico.....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
5.1 Caracterização do adsorvente.....	32

5.1.1 Composição Química.....	32
5.1.2 Difração de raios-X .....	33
5.1.3 Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	35
5.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR).....	36
<b>6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>37</b>
6.1 Efeito do pH na adsorção.....	37
6.2 Efeito da concentração inicial dos adsorvatos .....	39
6.3 Efeito da temperatura.....	39
6.4 Efeito do tempo de contato .....	40
6.5 Cinéticas de adsorção .....	40
6.6 Isotermas de adsorção.....	44
<b>7 ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>8 CONCLUSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>9 REFERENCIAS .....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Considerando a preocupação mundial com as questões ambientais e o desenvolvimento sustentável, normas e legislações cada vez mais rígidas são adotadas para minimizar os impactos ambientais.<sup>1</sup> As indústrias têxteis geram efluentes que podem provocar sérios danos à fauna e a flora,<sup>2</sup> que quando não tratados corretamente causam problemas de contaminação ambiental.<sup>3</sup> Em 2007, o Brasil importou 158,4 mil toneladas e exportou 62,0 mil toneladas de corantes e pigmentos,<sup>4</sup> com 57,0% do mercado dos corantes reativos voltado para aplicação em fibras celulósicas.<sup>5</sup>

As técnicas convencionais de tratamento de efluente têxteis estão fundamentadas na coagulação seguidas por flotação ou sedimentação, apresentam elevada eficiência de remoção de particulados, mas ineficiente na remoção de cor e de compostos dissolvidos.<sup>3,4</sup> No tingimento têxtil, cerca de 15 a 20% dos corantes são perdidos na fixação.<sup>6,7</sup> Devido à diversidade e estabilidade dos corantes frente a estes tratamentos, busca-se processos de remoção mais eficientes e de baixo custo.<sup>2,4</sup> Novas tecnologias são estudadas para a degradação e/ou imobilização tais como a biodegradação,<sup>4</sup> tratamento com ozônio,<sup>4</sup> fotocatalise,<sup>1</sup> oxidação eletroquímica,<sup>7,8</sup> separação por membrana<sup>8</sup> e adsorção.<sup>9,10</sup> Um dos processos mais utilizados na remoção de efluentes têxteis é a adsorção,<sup>9,10</sup> que apresenta elevada eficiência de remoção, não destrutivo, recuperável e reutilizável.<sup>2</sup> Pesquisas são realizadas para obtenção de adsorventes de alta eficiência, mas também de fácil separação do meio reacional, o qual desperta um interesse em sua aplicação no processo de adsorção de moléculas em sistemas aquosos,<sup>11</sup> como os argilominerais.<sup>9,12</sup>

Considerando às suas propriedades, argilas são empregadas na indústria como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes, com potencial considerável nestas aplicações.<sup>13</sup> A capacidade adsorptiva da argila é aumentada pelo tratamento com ácidos fortes, como os ácidos sulfúrico e clorídrico<sup>14</sup> que promovem uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H<sup>+</sup>, seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e lixiviação dos cátions estruturais.<sup>15</sup> Os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar conferem às argilas propriedades de troca catiônica, isto é, os cátions podem ser trocados por outros cátions presentes em solução aquosa sem que a estrutura cristalina da argila se modifique.<sup>16,17</sup>

O emprego de argila maranhense tratada com ácido clorídrico tem como objetivo investigar sua possível aplicação como adsorvente na adsorção dos corantes têxteis violeta

crystal e azul turquesa em meio aquoso sob diferentes condições de pH, tempo de contato, concentração e temperatura no processo de tratamento de efluentes têxteis.<sup>18</sup>

## 1.1 Argila

De acordo com a literatura, o termo argila possui diversos conceitos e sua definição se dá em função da formação profissional, técnica ou científica dependendo de sua gênese, propriedades ou aplicações.<sup>19</sup>

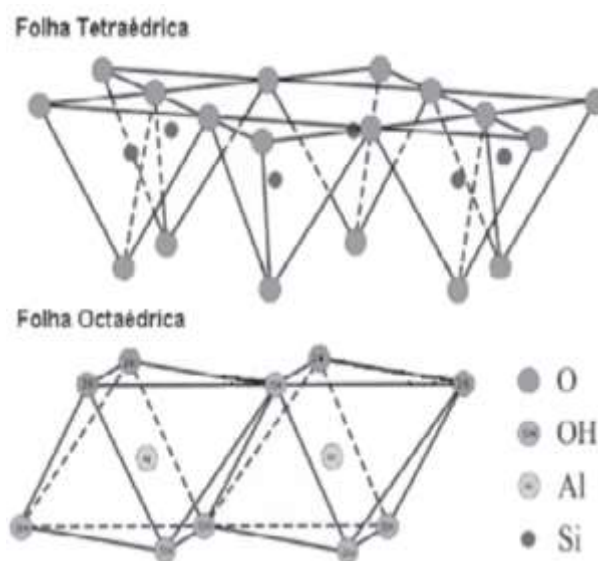
O conceito mais geral diz que argila é um produto natural, terroso, resultante do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositam como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos constituído por componentes de granulometria muito fina inferior a 2,0 µm, entre os quais se destacam os minerais argilosos.<sup>20</sup> Apesar da abrangência de sua definição, argilas especiais recebem definições particulares com respectivas variações, as quais dependem de seu emprego tecnológico, origem geológica e composição mineralógica.<sup>21</sup>

Outra definição diz que argila são partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2,0 µm, constituídas por minerais como silicatos lamelares de magnésio e de alumínio, quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos, matéria orgânica, etc. O termo argilominerais denomina especificamente os filossilicatos<sup>22</sup> que são hidrofílicos e responsáveis pela plasticidade conferida às argilas. Não há diferenças no uso dos termos argilas e argilominerais na literatura científica podendo ser usados de forma intercambiável.<sup>23</sup>

Sob o ponto de vista químico, argilas são aluminossilicatos compostos por conjuntos de partículas cristalinas, pequenas, denominadas argilominerais.<sup>20</sup> Contém impurezas como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, gipsita, aluminita, outros minerais residuais podendo conter ainda minerais amorfos, que interferem diretamente na sua caracterização e aplicação tecnológica.<sup>19</sup> Na argila os elementos químicos mais comuns são o oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio, no estado iônico assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos tridimensionais cristalinos.<sup>20</sup>

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO<sub>4</sub> ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e bivalentes, constituídas por cristais de dimensões < 2,0 µm e chamados “silicatos em camadas” e “filossilicatos”.<sup>19</sup> Existem cerca de 40 argilominerais, mas poucos são constituintes das Argilas Industriais e das Argilas especiais, devido às propriedades muito peculiares e/ou específicas que lhe conferem

maior valor tecnológico.<sup>19</sup> A Figura 1 mostra esquematicamente, duas camadas 1:1 da estrutura de um argilomineral.<sup>15</sup>



**Figura 1.** Representação esquemática dos argilominerais.

Quanto à gênese, a argila é formada por minerais como o feldspatos, quartzo, micas, anfíbolos e piroxenas<sup>20</sup> que constituem as rochas silicatadas da crosta terrestre. Quando expostos à atmosfera são instáveis e seus constituintes dissolvidos quando seus poros, clivagens e microfraturas são penetrados por água. A sua reorganização com a inclusão de água, oxigênio, dióxido de carbono e íons dissolvidos originam minerais argilosos e, conseqüentemente, argilas em equilíbrio nas condições atmosféricas.<sup>20</sup> Os materiais que levam a formação dos minerais argilosos podem ser minerais não argilosos, minerais argilosos pré-existent, suspensões coloidais e íons em solução aquosa pelos processos geológicos de neoformação, herança e transformação.<sup>20</sup>

Dentre as características mais importantes dos argilominerais, destacam-se a granulometria, superfície específica, capacidade de troca iônica, viscosidade, plasticidade e endurecimento.<sup>20</sup> As argilas têm sido usadas pelo homem desde os tempos antigos na fabricação de cerâmicos<sup>24</sup> e mais recente em aplicações tecnológicas<sup>16</sup> como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, na correção de solos, ajuste das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores.<sup>16</sup> O seu uso tecnológico cada vez mais se intensifica devido à busca por materiais inofensivos ao ambiente, à abundância de reservas nacionais e mundiais e ao seu baixo custo de aquisição.<sup>11</sup>

## 1.2 Corantes Têxteis

A utilização de corantes consiste de mais de 20 mil anos, mas atualmente a indústria de corantes e pigmentos teve os maiores avanços atribuídos à pesquisa científica e à aplicação da engenharia moderna.<sup>25</sup> Especificamente, corantes são compostos químicos, naturais ou sintéticos, relativamente definidos, puros, aplicados sob a forma de suas soluções aquosas quanto em outros solventes, se fixam predominante em escala molecular a um substrato que pode ser um tecido (têxtil), derivados de celulose, couro e outros materiais,<sup>6</sup> devem ser estáveis à luz, à lavagem, à ação da água e apresentar fixação uniforme.

Os corantes são constituídos por mais de 500 intermediários e uma dezena de conversões químicas, que transformam estes intermediários em nova entidade química tornando-a um corante.<sup>25</sup> Os corantes têxteis são formados por duas partes, uma contendo insaturações e outra parte aromática correlacionando sua estrutura química e a cor (1):

$$\text{Corante} = \text{cromógeno} + \text{auxocromo} \quad (1)$$

O *cromógeno* é a parte aromática portadora do grupo *cromóforo*, que atribui coloração aos corpos aromáticos pelo deslocamento de bandas de absorção no espectro visível ou ao aparecimento destas bandas, capazes de redução pela remoção do elétron de ressonância. Devido ao cromógeno não possuir afinidades químicas para fixar cor às fibras têxteis, são necessários grupos auxiliares, chamados *auxocromos* formadores de sal (-NH<sub>2</sub>, -OH) e seus derivados ou radicais solubilizantes (-COOH ou -SO<sub>3</sub>H) responsáveis pela fixação da cor.<sup>26</sup> Os grupos constituintes dos corantes influenciam na sua classificação, contudo, certos radicais auxiliares como -OH, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H e -COOH influenciam mais na inclusão do corante em um grupo quanto à coloração do que sua classificação por estrutura química.<sup>25</sup>

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou com o método de fixação à fibra têxtil em corantes reativos, corantes diretos, corantes azóicos, corantes ácidos, corantes sulfurosos, corantes dispersos, corantes pré-metalizados, corantes básicos<sup>6,27</sup> e sua fixação às fibras têxteis ocorre geralmente em solução aquosa envolvendo interações iônicas, interações de Van der Waals, interações de hidrogênio, interações covalentes.<sup>6</sup>

## 1.3 Geração de efluentes têxteis

O processo de transformação de fibras de algodão em tecido têxtil acabado na indústria têxtil é composto de várias etapas. Dentre estas, destaca-se as etapas do processo



produtivo a partir da divisão das fibras têxteis, fiação, tecelagem e/ou malharia, beneficiamento e enobrecimento dos fios e tecidos e confecções,<sup>28</sup> como descritas a seguir:

- 1) Fiação: etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis que pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias.
- 2) Beneficiamento: ocorre a preparação dos fios para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais, etc.) e tratamento especiais.
- 3) Tecelagem e/ou Malharia: acontece a elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.
- 4) Enobrecimento: ocorre preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados.
- 5) Confecções: etapa em que o setor tem aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

Na fase de processamento úmido que compreende as etapas desde a preparação do tecido até a confecção (acabamento) são geradas águas residuais, no entanto, na etapa de enobrecimento é a fase em que ocorre o tingimento do tecido (etapa 4). O tingimento, por sua vez, é o responsável por gerar quantidades significativas de efluentes contaminados que podem causar impactos ambientais devido a presença de coloração e produtos químicos tóxicos,<sup>28</sup> nos quais podemos citar os corantes têxteis.<sup>6</sup>

A indústria têxtil produz grandes quantidades de efluentes líquidos, sendo que são utilizados até 400,0 L de água para produzir 1,0 kg de tecido durante o processo,<sup>28</sup> estimando-se que cerca de 15 a 20% do corante utilizado no tingimento é perdido para o ambiente devido a sua fixação incompleta ao tecido.<sup>6,7</sup> Isto se agrava ainda mais devido aos tratamentos inadequados das águas residuais, principalmente no que diz respeito à remoção de cor. Com isto, destaca-se a importância de aplicação de técnicas de tratamento mais eficazes destas águas residuais quanto à remoção destes poluentes aliando-se às legislações cada vez mais rigorosas para minimizar os impactos ambientais.<sup>1</sup>

#### **1.4 Processo de adsorção**

Existem diversos processos de tratamentos de efluentes têxteis, no entanto, dependem da eficiência e da relação custo/benefício, entre os quais, podemos citar o processo de adsorção. A adsorção é um processo físico-químico que consiste na concentração de determinada espécie (adsorvatos) na superfície de um material (adsorvente), considerado

promissor na remoção de efluentes aquáticos. É amplamente influenciado pelo grande número de interações que ocorre na região interfacial envolvendo a solubilidade da espécie no meio, as cargas superficiais existentes no sólido em função do pH, a temperatura do sistema, assim como também a própria estrutura química do adsorvente e do adsorvato.<sup>29</sup>

De acordo com a interação adsorvente/adsorvato, a adsorção pode ser *física* (fisissorção) ou *química* (quimissorção)<sup>30</sup> baseando-se na entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ) do processo. A interação adsorvente/adsorvato caracteriza-se como fisissorção quando há atrações de natureza eletrostática ou interações de Van der Waals e/ou pontes de hidrogênio<sup>31</sup> com baixas entalpias, são sensivelmente reversíveis e formam múltiplas camadas.<sup>32</sup> Valores altos de entalpia caracteriza o processo como de natureza química (quimissorção), pode ser irreversível e dependente da força de ligação associada à adsorção.<sup>32</sup>

No processo de adsorção eficiente, os adsorventes naturais ou sintéticos devem apresentar elevada área superficial, pequeno poder de aglomeração (considerável quantidade de sítios ativos livres), estabilidade química quanto à degradação como em função do pH, temperatura, resistência mecânica, elevada porosidade e seletividade de espécies reativas.<sup>33</sup> Dentre os processos mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis, a adsorção com carvão ativado se destaca.<sup>34</sup> No entanto, o estudo de materiais alternativos tem despertado bastante interesse mais recentemente.<sup>2</sup>

Nos últimos anos, utilizou-se carvão ativado de coco, bambú, casca de eucalipto e quitosana como adsorventes.<sup>34</sup> Tecnologias de membranas, como osmose reversa, microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração são estudadas devido as possibilidades de reuso da água no processo industrial, elevação dos custos para captação e futura escassez de água e legislação cada vez mais rígida.<sup>34</sup> Para uma boa eficiência do processo adsorvativo é viável que o adsorvente tenha como principais características alta seletividade, alta capacidade de adsorção e longa vida útil.<sup>35</sup> Os adsorventes sintéticos e naturais mais utilizados na adsorção de corantes têxteis são compostos orgânicos com grupos polares reativos, responsáveis pela ligação com os corantes iônicos. O Brasil, por sua vez, possui um grande potencial no que diz respeito ao fornecimento de adsorventes alternativos, pois detém uma imensa extensão territorial aliado com seu clima tropical<sup>36</sup> podendo ser explorado para a obtenção de novos adsorventes alternativos de baixo custo e aplicação em larga escala.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Adsorção em argila

Trabalhos relacionados ao processo de adsorção utilizando argila como adsorvente têm sido registrados na literatura. A seguir estão listados alguns trabalhos que investigaram as aplicações deste material como adsorvente alternativo.

**Solache-Ríos**<sup>37</sup> estudou a adsorção de amarelo remazol por montmorilonite KSF *in natura* e tratada com  $\text{FeCl}_3$  0,01 mol L<sup>-1</sup> em pH 1,0 e 3,0 investigando a influência da concentração inicial do corante, o tempo de contato e do pH. **Hajjaji et al**<sup>38</sup> utilizaram argilas portuguesas de Torre Vedras (OC), Barracão (BA) e Benevila (VA) como adsorventes alternativos de baixo custo para descoloração de soluções de corantes azul de metileno (MB) e laranja II (OII). Em seu trabalho, **Sdiri**<sup>39</sup> aplicou argilas calcárias e esmectítica de Gafsa (Tunísia) tratada com ácido acético como adsorventes na remoção de cobre e zinco em sistemas individuais e binário.

**Eloussaief**<sup>40</sup> utilizou uma argila natural tunisiana como adsorvente para a remoção de mercúrio (II) em sistema aquoso. **Ashfaq et al**<sup>41</sup> estudaram a adsorção do corante verde brilhante (BG) por argila vermelha (RC) do Paquistão. **Sari**<sup>42</sup> empregou argila vermiculita turca *in natura* e também modificada com óxido de manganês (Mn-MT) na remoção de íons prata (Ag (I)). **Wang**<sup>43</sup> usou a argila mista ilita/esmectita (I/S) organificada com alginato de sódio-g-poli (acrilato de sódio-co-estireno) (NaAlg-g-p(AA-co-St)) para preparar um nanocompósito NaAlg-g-p(AA-co-St)/organo-I/S e o empregou na adsorção de azul de metileno (MB). **Maity et al**<sup>44</sup> prepararam nanocompósitos de argila montmorilonite esfoliada polipirrol-organicamente modificada (PPy-OMMTNC) através da polimerização *in situ* de monómeros pirrol e os aplicou como adsorventes na adsorção de Cr (VI) tóxico.

Para melhorar a eficiência de adsorção de uma argila montmorilonita (MMT), **Chikate**<sup>45</sup> intercalou nanopartículas de Fe-Ni (Fe-Ni do NP's) e aplicou este adsorvente na adsorção de um poluente orgânico, no caso o corante magenta. **Günay et al**<sup>46</sup> estudaram o processo de adsorção do corante catiônico azul básico 16 (BB16) por argila montmorillonita turca. **Zha et al**<sup>47</sup> modificaram argila paligorsquita com óxido de alumínio e o comparou com partículas de óxido de alumínio, paligorsquita ativada com ácido e argila paligorsquita natural em relação a capacidade de adsorção do arseniato. **Gao et al**<sup>48</sup> propuseram em seu trabalho a remoção do composto p-nitrofenol (PNP) por argila montmorilonite chinesa modificada pelos

surfactantes gemini (1,3-bis (dodecildimethylammonio)-dibrometo de propano (BDP) e 1,3-bis (dodecildimethylammonio)-2-hidroxiopropano dicloreto (BDHP).

**Jović-Jovičić et al**<sup>49</sup> sintetizaram duas séries de bentonita organofílicas (OBs) a partir de argila bentonita (Sérvia). Na primeira série, fizeram modificação com íons hexadeciltrimetilamônio (HDTMA<sup>+</sup>) nas quantidades correspondentes a 0,2, 0,5, 1,0 e 2,0 do valor de sua Capacidade de Troca Catiônica (CEC). A segunda série foi modificada com cátions de amônio quaternário de alquilo (QAACs) com diferentes comprimentos da cadeia de alquilo: hexadeciltrimetilamônio (HDTMA<sup>+</sup>), dodeciltrimetilamônio (DDTMA<sup>+</sup>) e os íons tetrametilamônio (TMA<sup>+</sup>). As séries OBs foram aplicadas na adsorção do corante aniônico Reativo Black 5 (RB5) e íons Pb<sup>2+</sup>, tanto para soluções de componentes individuais quanto para binários. **Arellano-Cárdenas et al**<sup>50</sup> modificaram argila montmorilonita (México) pela intercalação do surfactante catiônico hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e a aplicou na remoção do corante verde malachita (MG) de efluente têxtil pelo método de batelada.

**Conceição**<sup>10</sup> avaliou o tratamento de um efluente têxtil sintético do corante azul índigo, em um reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) em escala de bancada, seguido por adsorção em cerâmica de argila. O monitoramento do sistema foi verificado pelos parâmetros físico-químicos: pH, alcalinidade, ácidos voláteis, DQO e remoção de cor. **Hernández-Hernández**<sup>51</sup> utilizou argila bentonita natural e modificada com íons ferro na remoção de corante azul brilhante FCF em solução aquosa pelo processo de adsorção. Em seu trabalho, **Komarneni et al**<sup>52</sup> prepararam argilas organosílicas sintéticas com cloreto octadeciltrimetilamônio (ODTMA) MCM-41 à temperatura ambiente e cetiltrimetilamônio (CTMA) de brometo para sintetizar organosílica MCM-48 em camadas sob condições hidrotérmicas. Estes materiais, além de uma argila organofílica, a cloisita 10A, foram testados como sorventes para íons nitrato.

**Shi et al**<sup>53</sup> trabalharam com argilas caulin, bentonita e zeolite como material de suporte em nanoescala para o ferro de valência zero (nZVI) para remover simultaneamente os íons Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em solução aquosa. Dos três nZVI's suportadas, o suporte bentonita-nZVI (B-nZVI) foi o mais eficaz na remoção simultânea de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, com 92,9% de Cu<sup>2+</sup> e 58,3% de Zn<sup>2+</sup> removidos. **Jin et al**<sup>54</sup> relataram a dinâmica de adsorção de altas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) contendo fluoreno, fenantreno, fluoranteno e pireno através de uma coluna de solo chinês quase homogênea. **Lvov et al**<sup>55</sup> empregaram argila haloisita com estrutura química semelhante à caulinita na adsorção dos corantes catiônicos e aniônicos, rodamina 6G e cromo azurol S, respectivamente. A haloisita

apresentou aproximadamente duas vezes melhor capacidade de remoção dos corantes estudados em comparação com caulinita.

**Chen et al**<sup>56</sup> estudaram o comportamento de adsorção do alaranjado de metila (MO) de argilas palygorskite tratadas termicamente a partir de uma solução aquosa usando lote equilíbrio e técnicas de cálculo teóricos. **Jin**<sup>57</sup> modificou uma bentonita natural por ativação térmica (TA), ativação ácida (AA) e ativação térmica e ácido combinadas (ATA). Estudou os parâmetros tais como tempo de contato, concentração do corante, dosagem de bentonita, pH e temperatura na remoção de vermelho do Congo (CR). **Fonseca et al**<sup>58</sup> reagiram montmorilonite-KSF (KSF-Na<sup>+</sup>) com dodecilamina protonados resultando em um material híbrido intercalado (KSF-DP). Os efeitos da dosagem de adsorvente, o tempo de contato, a concentração do corante, o pH e a temperatura na interface sólido/líquido foram investigados com os sólidos intactos e modificados na remoção de azul brilhante de remazol. **Baudu et al**<sup>59</sup> estudaram a capacidade de organo-argilas inorgano pilarizadas na remoção do verde malaquita (BG4). Os efeitos da taxa de fluxo, concentração inicial de corante, tamanho de partículas GOIC's e da altura do leito foram estudados. **Hameed**<sup>60</sup> investigou a adsorção de azul de metileno (MB) tanto por argila ball crua (RBC) e modificada (MBC). A modificação da argila crua foi feita por tratamento ácido, troca de cátions e calcinação, as argilas e materiais modificados foram moldados em grânulos e liofilizados. A argila ball modificada (MBC) teve aumento da capacidade de adsorção de 188,60% e área superficial de 820%, respectivamente, em relação a argila ball crua (RBC).

**Taha**<sup>61</sup> avaliou o potencial da argila palygorskite (Irake) como adsorvente natural de baixo custo para remoção de vermelho congo (CR). Estudou-se o efeito do tempo de contato, pH inicial da solução de corante, concentração inicial, dosagem de adsorvente e tamanho de partícula do adsorvente na capacidade de adsorção do corante. **Khiadani**<sup>62</sup> caracterizou a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) por montmorilonite (Mt) modificados com poli-etileno-glicol (PEG-MT). Foi avaliada a influência de parâmetros, tais como taxas de carregamento do surfactante, tempo de contato, pH, concentração de adsorvato, força iônica da solução e da temperatura sobre a capacidade de sorção BTEX por PEG-Mt. Segundo **Duplay et al**,<sup>63</sup> a argila crua tunisiana (Fouchana), composta pelos minerais caulinita, esmectita e illita, mostrou eficiência na remoção do corante aniônico vermelho reativo 120 (RR120). Foi realizado um estudo comparativo usando argilas padrão como a caulinita KGA-2, esmectita SWy-1 e illita IMT-2 com a argila Fouchana sob condições de temperatura ambiente e o pH das soluções de corantes. **Nassar**<sup>64</sup> estudou a adsorção do

corante ácido vermelho 97 (AR97) por argila natural (Iêmen) em um adsorvedor de coluna de bolhas. Os efeitos dos parâmetros como taxa de fluxo de ar, concentração inicial de corante e da massa de argila usada na adsorção foram investigados. **Ganguli**<sup>65</sup> utilizou uma fração (< 25,0 µm) de argila natural contendo caulinita, clorita, ilite e minerais de argilas estratificadas mistas ilite/smectite como um adsorvente para a remoção de Rhodamina B (RB). Estudou-se os parâmetros: pH, temperatura, concentração inicial de corante, dosagem de adsorvente e tempo de contato. **Sobrinho et al**<sup>66</sup> estudaram a aplicação de um modelo de Langmuir-Freundlich para descrever a adsorção de compostos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e fenol em argila de esmectita. **Alver**<sup>67</sup> adsorveu etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) em cinco argilas (sepiolite, dois caulinites e dois bentonites) e em suas formas tratadas com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (SH, K1H, K2H, B1H e B2H). A adsorção de etileno sobre as argilas tratadas com ácido aumentou na ordem K1H < K2H < B1H < B2H < SH.

**Datta**<sup>68</sup> desenvolveu uma metodologia à base de argila para ser utilizada na remoção de corante de solução aquosa. Foram estudadas as características de adsorção do corante ácido laranja 10 (AO 10) em montmorilonite (MMT) e surfactante modificado MMT através dos parâmetros como concentração de corante, pH da solução corante aquosa e tempo de contato. **Zhang et al**<sup>69</sup> utilizaram os minerais de argila de nanotubos de haloisita (HNT's) como adsorvente para remover o corante catiônico violeta de metila (VM) a partir de solução aquosa. Foram investigados os efeitos do tempo de contato, a concentração inicial, a dose de adsorvente, o pH inicial, da temperatura e da força iônica. **Guerra et al**<sup>70</sup> analisaram o comportamento de adsorção de corante têxtil Sumifix laranja brilhante 3R em amostra de esmectita, uma argila abundante na Amazônia (Brasil). A capacidade destes materiais para remover o corante Sumifix laranja brilhante 3R têxtil a partir da solução aquosa foi seguido por uma série de isotermas de adsorção utilizando um processo descontínuo.

**Gil et al**<sup>71</sup> utilizaram duas argilas sintetizadas pela intercalação das soluções de alumínio e zircônio como adsorventes para remoção de Orange II e azul de metileno. O tempo de contato para atingir o equilíbrio de adsorção máxima foi de 300 minutos. **Akar**<sup>72</sup> estudou a adsorção em lote e fluxo dinâmico utilizando argila natural na remoção de vermelho ácido 88 (AR88). Condições de adsorção foram examinadas relativamente ao pH inicial, a quantidade de adsorvente, o tempo de contato, a concentração inicial de corante, coluna e vazão. **Frini-Srasra**<sup>73</sup> estudou as modificações da argila palygorskita (Tunísia) sobre o tratamento de HCl e investigou a capacidade das formas natural e após tratada com ácido para adsorver íons de Cd (II) em soluções aquosas. Durante o tratamento ácido, a estrutura da argila foi

transformada em sílica amorfa (para as amostras tratadas com HCl 4,0 mol L<sup>-1</sup> durante 10,0 h e HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> durante 35,0 h). **El Mouzdahir et al**<sup>74</sup> aplicaram uma argila ativada como adsorvente na remoção do corante azul de metileno (MB). O tratamento térmico a 300 °C por 2,0 h e a ativação com ácido nítrico 0,5 mol dm<sup>-3</sup> sob condições de refluxo, melhorou a capacidade de adsorção do mineral de argila natural. **Doğan et al**<sup>75</sup> investigaram o potencial da caulinita como adsorvente alternativo para a remoção de azul reativo 221 a partir de águas residuais. Uma série de ensaios cinéticos foram realizados em um sistema de lote para avaliar o efeito das variáveis do sistema tais como velocidade de agitação, tempo de contato, concentração inicial de corante, pH inicial, temperatura e ativação ácida.

**Almeida et al**<sup>76</sup> utilizaram uma argila montmorilonite (MC) como adsorvente para a remoção do corante catiônico azul de metileno (MB) a partir da solução aquosa pela técnica de adsorção em lote, sob diferentes condições de concentração inicial de corante, a dosagem do adsorvente, o tempo de contato, o pH da solução e da temperatura. **Güçlü**<sup>77</sup> investigou a adsorção de uma argila natural turca na remoção de corantes básicos Nilo Azul (NB) e Azul Brilhante de Cresyl (BCB) em soluções aquosas sob diferentes condições, tais como diferentes concentrações iniciais de corante e os tempos de contato. As capacidades de adsorção para o NB e BCB foram 25,0 mg g<sup>-1</sup> e 42,0 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, com os dados cinéticos de adsorção para ambos os corantes melhores representados pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Os dados de adsorção também foram correlacionados ao modelo isotérmico de Freundlich e coeficientes R<sup>2</sup> foram de 0,9835 e 0,9849 para NB e BCB, respectivamente. **Lin**<sup>78</sup> estudou a remoção de três tensioativos: cloreto de hexadecilpiridínio (catiônico), dodecil sulfato de sódio (aniônico) e Triton X-102 (não-iônico) por adsorção em montmorilonita *in natura* e ativada com HCl em leitos fixos. Mostrou-se que a adsorção de surfactante aniônico em Ca-montmorilonita (SAZ-1) diminui com o aumento do pH, mas que aumentou a capacidade de adsorção de surfactante catiônico. A capacidade de adsorção de surfactante não-iônico foi maximizada em pH 7,0, mostrando-se dependente do pH com capacidade e a taxa de adsorção de surfactante não iônico (SAZ-1) melhorada após ativação ácida da argila devido ao fato da dissolução de Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ou de montmorilonite ocorrer em solução ácida.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivos gerais**

- Avaliar a capacidade adsorptiva de uma argila maranhense e sua aplicação como agente removedor dos corantes têxteis Violeta cristal e Azul turquesa.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Preparar o adsorvente para o processo de tratamento ácido;
- Realizar o tratamento ácido do adsorvente argila;
- Aplicar o adsorvente argila tratada no processo de adsorção dos corantes têxteis;
- Caracterizar o material adsorvente (argila) empregando as técnicas de fluorescência de raios-X (XFR), Difratomia de raios-X (XRD), além de medidas de espectroscopia na região do infravermelho (IR);
- Conhecer a composição química do adsorvente;
- Determinar o Ponto de Carga Zero do adsorvente (PCZ);
- Realizar estudos de estabilidade química do adsorvente em função do pH;
- Realizar estudos de cinéticas de adsorção adequando-os aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich;
- Realizar estudos de isotermas de adsorção (em diferentes temperaturas) comparando-os aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção.



## 4 PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho de pesquisa foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa e Química Inorgânica e Analítica (LPQIA) do Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Análises de difração de raios-X (XRD) e de fluorescência de raios-X (XRF) foram realizadas na Universidade Federal do Piauí no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) e Universidade Federal do Maranhão no Laboratório Central de Energia (CEA), respectivamente.

Os procedimentos experimentais adotados para a realização do trabalho, bem como materiais, reagentes e equipamentos são descritos a seguir.

### 4.1 Materiais e reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados os reagentes P.A. de grau analítico.

#### 4.1.1 Reagentes e soluções

##### ✓ Cloreto de potássio (KCl)

Soluções de cloreto de potássio (KCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram utilizadas nos procedimentos para determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente. Para tanto, tais soluções tiveram seus pH's ajustadas com soluções aquosas de hidróxido de Sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Após ajustadas foram colocadas em contato com o material adsorvente.

##### ✓ Ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de Sódio (NaOH)

No processo de tratamento ácido do adsorvente (argila) utilizou-se solução de HCl de concentração  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Também foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) da Vetec e de hidróxido de sódio (NaOH) da Merck no ajuste dos pH's das soluções de KCl para a determinação do ponto de carga zero do adsorvente, assim como nos ajustes dos pH's das soluções dos corantes têxteis para os procedimentos de estudo do pH e nos ensaios de adsorção.

As soluções padrão foram preparadas e padronizadas de acordo com procedimentos.

## 4.2 Adsorvente

A argila maranhense empregada foi coletada na cidade de Grajaú (MA), cujas coordenadas geográficas<sup>79</sup> são: Latitude (S) 06° 08' 18" e Longitude (W) 46° 52' 16". As figuras 2 e 3 apresentam a argila maranhense tanto *in natura* quanto tratada com ácido clorídrico 4,0 mol L<sup>-1</sup> após o processo de tratamento ácido, respectivamente.



**Figura 2.** Foto da argila maranhense *in natura*.



**Figura 3.** Foto da argila maranhense tratada com ácido clorídrico 4,0 mol L<sup>-1</sup> a temperatura de 90 °C por 2,0 h.

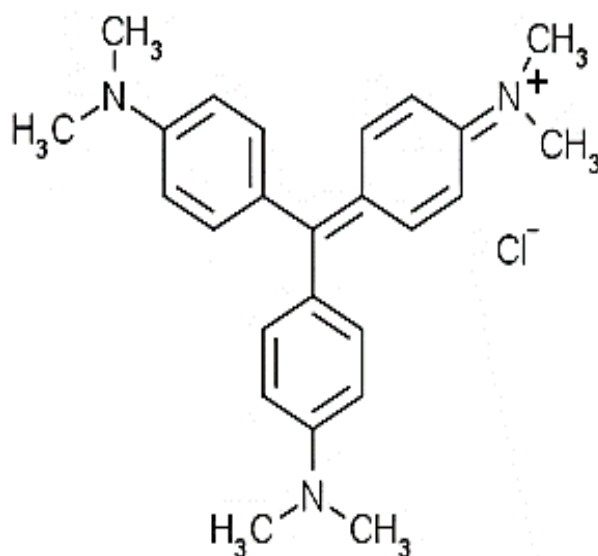
### 4.3 Adsorvatos

Os corantes têxteis violeta cristal (VC) e azul turquesa (AT) empregados foram cedidos pela Indústria Toalhas São Carlos de São Carlos (SP). Foram utilizadas soluções aquosas dos corantes nos estudos cinéticos e isotérmicos de adsorção monitorando suas respectivas concentrações residuais na solução após o processo de adsorção por espectrofotometria eletrônica UV-vísivel em um espectrofotômetro UV-visible Varian Cary 50 utilizando células de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm. As soluções dos corantes têxteis violeta cristal (VC) e azul turquesa (AT) foram preparadas a partir de solução estoque.

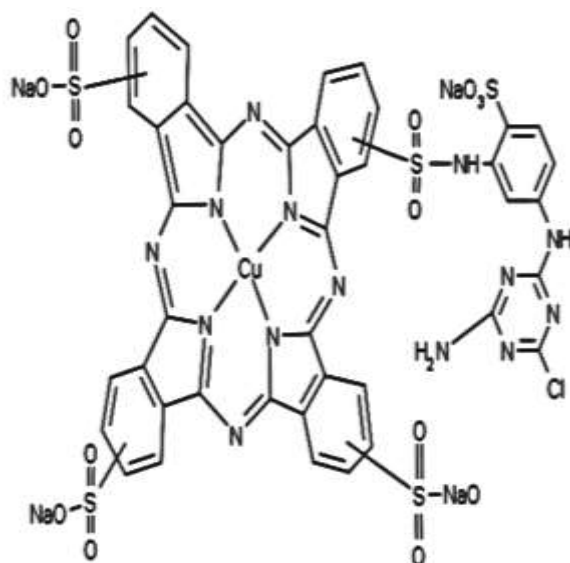
#### 4.3.1 Violeta Cristal e Azul Turquesa

O corante têxtil violeta cristal é um corante catiônico pertencente ao grupo dos triarilmetanos, básico quanto ao seu modo de fixação,<sup>80</sup> amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir fibras naturais. Uma vez descartado de modo incorreto em efluentes aquáticos, sua presença nestes efluentes podem causar sérios problemas ecotoxicológicos e ambientais.<sup>80</sup> O corante têxtil azul turquesa é um corante aniônico<sup>81</sup> cujo grupo cromóforo é o ftalocianina, reativo quanto ao seu modo de fixação, também bastante utilizado na indústria têxtil na coloração de fibras naturais, sintéticas, nos quais quando descartado de maneira inadequada em efluentes aquáticos como rejeitos industriais podendo acarretar inúmeros problemas ambientais.<sup>81</sup>

As estruturas químicas dos corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa estão ilustradas nas figuras 4 e 5, respectivamente:



**Figura 4.** Estrutura química do corante têxtil violeta cristal.



**Figura 5.** Estrutura química do corante têxtil azul turquesa.

As principais características dos corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa utilizados tais como comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) onde ocorre a principal banda de absorção, grupo químico e o modo de fixação estão descritos na tabela 1.

**Tabela 1.** Principais características dos corantes têxteis violeta cristal e turquesa remazol.

<i>Corante</i>	$\lambda_{\text{máx}}$	<i>Grupo químico</i>	<i>Modo de fixação</i>
Violeta cristal	590 nm <sup>a</sup>	-C=C-; -C=N-; anel quinoide	Básico
Azul turquesa	624 nm <sup>b</sup>	Antraquinona	Reativo

<sup>a</sup>pH 8,0 e  $4,90 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>pH 1,0 e  $9,49 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Preparação da argila tratada

##### 4.4.1 Tratamento físico

A argila maranhense *in natura* inicialmente passou por uma limpeza manual e sucessivas lavagens para retirada de resíduos. Logo após, esta mesma foi seca em estufa à 55 °C ( $\pm 5$  °C) por 24 h para retirada de umidade. Ainda *in natura*, o material utilizado como adsorvente foi triturado e peneirado para obtenção da granulometria  $x < 75,0 \mu\text{m}$  para ser submetido ao procedimento do tratamento ácido.

#### 4.4.2 Tratamento ácido

Após o processo de lavagem, o material *in natura* foi tratado colocando-se 150,0 g de argila em contato com 500,0 mL de HCl 4,0 mol L<sup>-1</sup> sob agitação de 500 rpm (Agitador mecânico (RW20.N, Ika) à 25 °C. Após a homogeneização, a suspensão foi aquecida em manta aquecedora (Q-321A25, Quimis) até a temperatura de 90 °C por 2 h, sob refluxo e agitação constante de 500 rpm. Após o tratamento ácido, lavou-se o adsorvente com água destilada com auxílio de filtração a vácuo em funil de Büchner e papel filtro qualitativo (Whatman) para eliminação dos íons cloreto. Em seguida, o material adsorvente foi seco em estufa (Q317M-42, Quimis) na temperatura de 55 °C ( $\pm 5$  °C) por 48 h, triturado e peneirado para obtenção de granulometria  $25,0 < x < 75,0 \mu\text{m}$ .<sup>15,19</sup>

### 4.5 Caracterização do adsorvente

#### 4.5.1 Análise da composição química elementar

A análise da composição química por fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica rápida, não destrutiva que permite a determinação qualitativa e quantitativa de vários elementos químicos presentes no material (amostra).

A composição química elementar das amostras (argila) foram determinadas em espectrofotômetro de Fluorescência de raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) da Bruker, modelo S8 Tiger, utilizando fonte de radiação de Ródio (Rh), potência geradora de 30 kV, corrente do tubo 33 mA, colimador 0,23 graus, cristal Li200, detector selado, LLD 1,0 ppm, filmes Myler® (3,6  $\mu\text{m}$ ), recipientes de teflon e diâmetro da máscara 34 mm no Laboratório Central de Energia e Ambiente (CEA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

#### 4.5.2 Análise por difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X (XRD) pelos cristais resulta de um processo em que estes raios são espalhados pelos elétrons dos átomos, sem mudança de comprimento de onda, sendo que a principal aplicação da difração de raios-X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

A análise por difratometria de raios-X foi realizada objetivando determinar a composição mineralógica qualitativa da argila tanto *in natura* quanto tratada. A composição

mineralógica da argila tanto *in natura* quanto tratada foi obtida por difração de raios-X usando um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu) com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) com intervalo  $2\theta$  de 5 a 75° com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0.02°/s no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

#### 4.5.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Na determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do material por equilíbrio de protonação, colocou-se 0,100 g do adsorvente em contato com 25,0 mL de soluções de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ( $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em erlenmeyers. Estas soluções cujos pH's variaram de 1,0 a 12,0 foram ajustadas com soluções de HCl ou NaOH, sob agitação de 120 rpm. Após o tempo de 24 h, os pH's foram reavaliados e o PZC estimado por método gráfico da variação de pH ( $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ) em função do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ .

#### 4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do adsorvente tanto *in natura* como tratada foram obtidos por espectroscopia infravermelho na faixa 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em espectrômetro SHIMADZU, Corp 02220, IR prestige-21, com transformada de Fourier, resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup> e pastilhas de KBr, do Laboratório de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

### 4.6 Determinação das concentrações do corante

As concentrações dos corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa foram determinadas através de suas absorbâncias obtidas por espectrofotometria UV-visível, monitoradas nos comprimentos de onda mais adequado de cada um de acordo com a Lei de Lambert-Beer.<sup>82</sup> Utilizou-se uma célula de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm e um espectrofotômetro UV-visible Varian Cary 50.

### 4.7 Ensaios de adsorção

#### 4.7.1 Estudo do pH

Foi analisada a influência do pH na adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa colocando-se 0,100 g do adsorvente em contato com 20,0 mL de solução 100,0 mg

L<sup>-1</sup> dos corantes, variando o pH de 3,0 a 10,0 para o VC e de 1,0 a 6,0 para o AT, respectivamente, ajustados com HCl ou NaOH ( $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por 120 min sob agitação de 150 rpm. Após o tempo de contato citado, centrifugou o sobrenadante por 30 minutos à 2000 rpm e determinou-se suas novas concentrações com espectrofotômetro UV-visível Varian Cary 50.

#### 4.7.2 Estudos cinéticos

Nos estudos cinéticos de adsorção, 0,100 g do adsorvente foi colocado em contato com 20,0 mL de solução de concentrações 300,0 e 400,0 mg L<sup>-1</sup> para o corante violeta cristal e 200,0 e 300,0 mg L<sup>-1</sup> para o corante azul turquesa nos intervalos de 0 a 360,0 min, respectivamente, sob agitação de 150 rpm à temperatura de 25 °C. As cinéticas de adsorção foram adequadas aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich.

#### 4.7.3 Estudos isotérmicos

Nos estudos isotérmicos de adsorção, 0,100 g do adsorvente foi colocado em contato com 20,0 mL de solução dos corantes violeta cristal e azul turquesa nas concentrações de 50,0 a 500,0 mg L<sup>-1</sup> em intervalos de 50 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, nas temperaturas de 10 °C, 25 °C, 40 °C e 55 °C sob agitação de 150 rpm. As isotermas de adsorção foram adequadas aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, monitorando a absorbância dos corantes nos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 590 nm para o violeta cristal e 624 nm para o azul turquesa, respectivamente, por espectrofotometria UV-visível e a quantidade adsorvida dos corantes foi obtida pela equação 1:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (1)$$

Sendo que  $q$  é a quantidade adsorvida dos adsorvatos (mg g<sup>-1</sup>);  $C_i$  e  $C_f$  são, respectivamente, as concentrações inicial e final dos corantes (mg L<sup>-1</sup>);  $m$  (g) é a massa do adsorvente e  $V$  (L) é o volume de solução dos corantes utilizado nos ensaios de adsorção.

## 4.8 Estudo termodinâmico

Os processos de adsorção também foram estudados em relação aos parâmetros termodinâmicos. Determinou-se as variações de energia livre ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), entalpia ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) e entropia ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) do processo de adsorção usando as equações 2, 3 e 4:<sup>83</sup>

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (2)$$

$$\ln Keq = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (3)$$

$$Keq = \frac{Qe}{Qe^{max} - Qe} \frac{1}{Ceq} \quad (4)$$

Nas equações acima,  $Ceq$  é a concentração do corante presente na solução em equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $Qe$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Qe^{max}$  é a quantidade máxima de corante adsorvida ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura termodinâmica da solução (K) e  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Plotando-se os valores de  $\ln Keq$  versus o inverso da temperatura ( $1/T$ ) será obtido um gráfico linear cujo coeficiente angular será igual a  $-\Delta H^{\circ}/R$  e um coeficiente linear igual a  $\Delta S^{\circ}/R$ . Uma vez obtidos os valores de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  para o processo de adsorção, é possível o cálculo da energia livre  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do adsorvente

#### 5.1.1 Composição Química

Na análise por fluorescência de raios-X (FRX), os elementos químicos são determinados sob a forma de óxidos, sendo mais comuns  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ .<sup>79,84</sup>

**Tabela 2.** Composição química elementar (% peso) da argila maranhense *in natura* e tratada com ácido clorídrico  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Amostras	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
<i>in natura</i>	60,67	18,99	11,97	2,21	1,03	2,10	-	2,09	0,10	3,19
Tratada	87,43	6,23	1,36	0,42	0,18	1,40	-	2,31	0,10	14,03

A argila tanto *in natura* quanto tratada constitui-se principalmente de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e pequenas quantidades dos óxidos

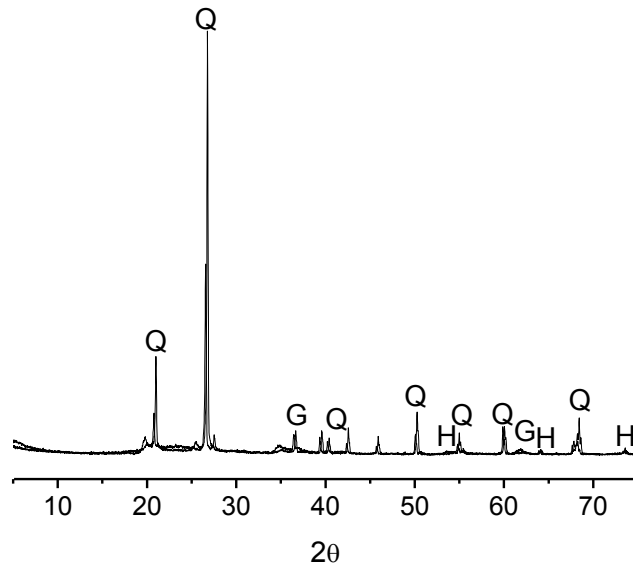


de cálcio (CaO), potássio (K<sub>2</sub>O), titânio (TiO<sub>2</sub>), zircônio (ZrO<sub>2</sub>). Comparando os resultados com os do estudo de Figueredo<sup>79</sup> que tratou esta argila com HCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>, observou a redução nos teores dos metais presentes, como por exemplo, o cálcio. Esta diminuição se explica pela decomposição da calcita pelo ácido clorídrico e formação de cloreto de cálcio, gás carbônico e água<sup>79</sup> correspondendo aos cátions trocáveis presentes como o cálcio, sódio e potássio.

Houve também um aumento do percentual de sílica em relação ao de alumínio com valores elevados das razões sílica/alumínio na amostra tratada, devido à amorfização da sílica causada pelo ataque ácido ou à redução de alumínio causada pela destruição da camada octaédrica.<sup>79,85</sup> O tratamento ácido elimina impurezas, substitui cátions trocáveis por H<sup>+</sup>, expande as bordas dos cristais e lixivia cátions octaédricos<sup>85,86</sup> como Al<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup>. A capacidade de troca iônica das argilas se deve à presença de íons na superfície externa de suas partículas ou nos espaços interlamelares que podem ser trocados por outros íons através de reações químicas estequiométricas, sem modificação em sua estrutura cristalina<sup>87</sup> conferindo à argila propriedades de adsorção.<sup>88</sup>

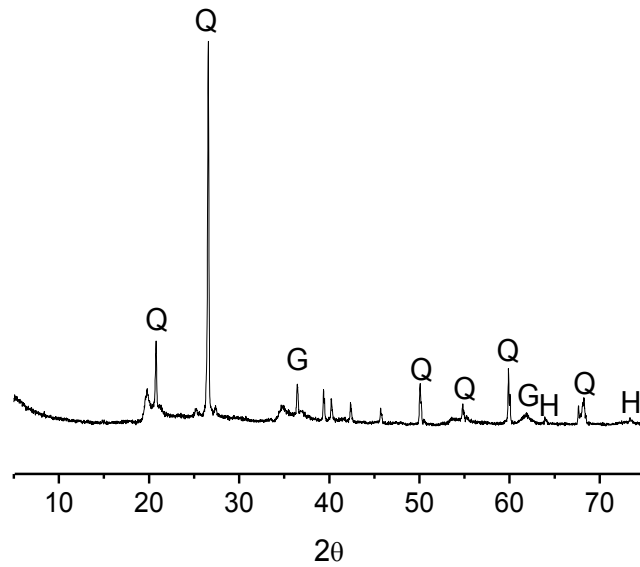
### 5.1.2 Difração de raios-X

O difratograma da argila *in natura* (Fig. 6) assemelha-se com difratogramas característicos de minerais de ferro com a presença de picos de quartzo, de três picos típicos de hematita ( $2\theta \approx 54^\circ, 64^\circ$  e  $75,7^\circ$ ) e dois típicos de goetita ( $2\theta \approx 36,6^\circ$  e  $61,8^\circ$ ).<sup>79</sup> O difratograma da argila tratada com o ácido (Fig. 7) assemelha-se ao da argila *in natura* sugerindo que o tratamento ácido não alterou a constituição química/mineralógica mostrando que este adsorvente pode ser excelente para aplicações em meio ácido.<sup>79</sup> O tratamento ácido teve efeitos somente sobre as propriedades estruturais da argila,<sup>84</sup> pois Figueredo<sup>79</sup> verificou que sua área superficial BET passou de 84,53 para 117,60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Devido a sua composição mineralógica, este material torna-se diferenciado, o que amplia seu potencial de adsorção.



**Q = quartzo, G = goetita, H = hematita.**

**Figura 6.** Difratomogramas de raios-X da argila maranhense *in natura*.



**Q = quartzo, G = goetita, H = hematita.**

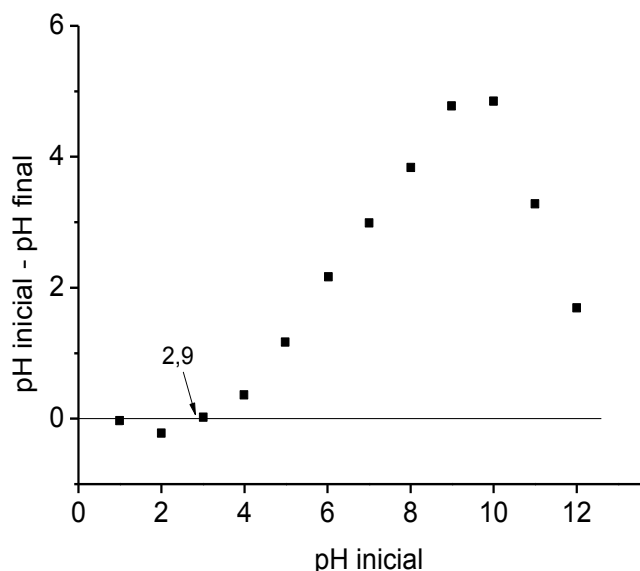
**Figura 7.** Difratomogramas de raios-X da argila maranhense tratada com HCl 4,0 mol L<sup>-1</sup>.

O tratamento ácido tem a finalidade de aumentar a área superficial do adsorvente<sup>89</sup> resultando em maior capacidade de adsorção<sup>90</sup> que aliado ao conhecimento de suas propriedades e constituição amplia o potencial destes materiais.<sup>84</sup>

### 5.1.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

No mecanismo de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente através da variação de pH, cujo pH inicial é conhecido por equilíbrio de protonação. Considerando o equilíbrio entre as cargas superficiais do meio, para variações de pH negativas após o equilíbrio, admite-se a adsorção de íons  $H^+$ , pois o  $pH_{inicial} < pH_{final}$ . Similarmente, uma variação positiva de pH, isto é  $pH_{inicial} > pH_{final}$ , ocorre a adsorção de íons  $OH^-$ . Nos dois casos, a adsorção de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , existem cargas superficiais em excesso no adsorvente de natureza positiva e negativa, respectivamente. Existe um pH no qual há um equilíbrio de cargas ( $\Delta pH = 0$ ), ou seja, não há carga superficial em excesso, chamado ponto de carga zero (PCZ).<sup>26</sup>

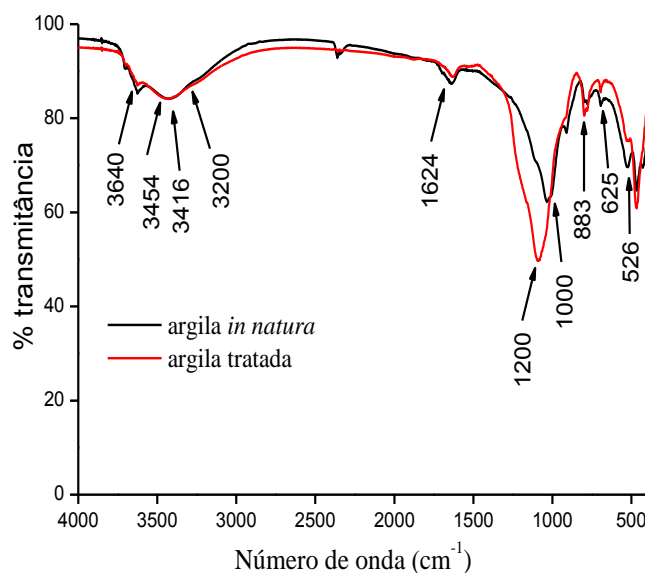
A carga elétrica e o PZC são dependentes da proporção dos constituintes minerais e orgânicos do solo, além disso, a introdução de cátions, ânions e moléculas no meio podem afetar reações de protonação/desprotonação influenciando as cargas superficiais e o PCZ.<sup>91</sup> O PCZ da argila tratada é 2,9 (Fig. 8) informando o comportamento das cargas superficiais do adsorvente em função do pH e o grau de ionização das espécies do adsorvato. Assim, em  $pH < pH_{PCZ}$ , a superfície do adsorvente encontra-se carregada positivamente e acima há excesso de carga superficial negativa. Desta forma, espera-se que a adsorção de corantes catiônicos ocorra em  $pH > pH_{PCZ}$  e abaixo deste ponto, ocorra a adsorção de corantes aniônicos.<sup>92</sup>



**Figura 8.** Gráfico do ponto de carga zero (PCZ) da argila tratada com  $HCl$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$  em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), tempo de contato  $24,0 \text{ h}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,5$ ).

### 5.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para verificar quais grupos funcionais característicos dos materiais argilosos estão presentes no adsorvente. A figura 9 mostra o espectro na região do infravermelho da argila *in natura* e tratada com ácido.



**Figura 9.** Espectros vibracionais na região do infravermelho da argila *in natura* e tratada em pastilha de KBr 1:100.

Como podemos observar, o espectro da argila maranhense tanto *in natura* quanto tratada com ácido ativo apresenta bandas características às de outras argilas reportadas na literatura.<sup>93</sup> A tabela 3 mostra as atribuições aos principais picos assinalados.

**Tabela 3.** Bandas características no espectro de infravermelho da argila maranhense.

Nº de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3640	Vibrações de estiramento do grupo OH
3454-3200	Absorção de água interlamelar
1624 e 3416	Bandas de OH de hidratação
526	Estiramento do grupo Al-O-Si
1200-1000	Bandas de estiramentos Si-O e Si-O-Si
883	Deformação de O-H do grupo AlFe <sup>+3</sup> OH
625	Vibrações de deformação de Al-OH ou Si-O e/ou estiramento Al-O

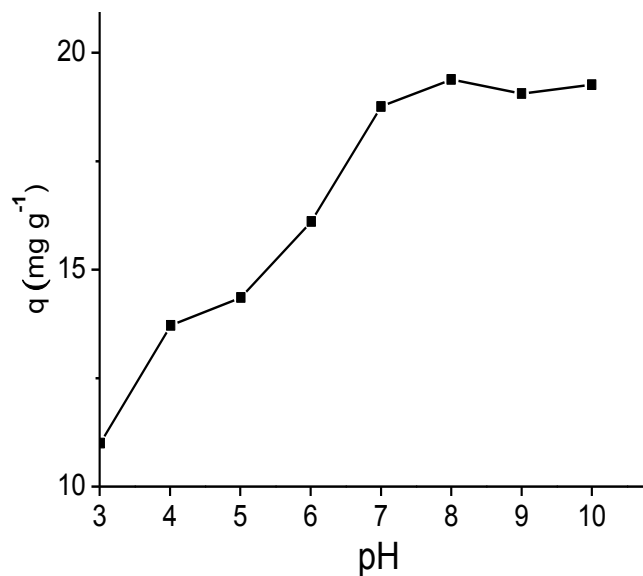
Através do espectro na região do infravermelho (Fig. 9) observa-se uma diminuição na intensidade de absorção da banda  $3640\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações do estiramento do grupo OH para a amostra tratada.<sup>93</sup> Bandas localizadas a  $3454\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  referentes à absorção de água interlamelar tornaram-se mais difusas com o tratamento ácido e na região de  $1624$  e  $3416\text{ cm}^{-1}$  bandas características de OH de hidratação.<sup>14,93</sup> A intensidade de absorção das bandas de estiramentos Si-O e Si-O-Si localizadas a  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  foram afetadas pelo tratamento ácido.<sup>93</sup> A banda  $883\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de deformação O-H do grupo  $\text{AlFe}^{+3}\text{OH}$  diminuiu,<sup>93,94</sup> que é diagnóstica da substituição do Fe na estrutura das esmectitas,<sup>94</sup> enquanto a intensidade da banda de  $625\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de deformação de Al-OH ou Si-O e/ou estiramento Al-O tiveram um acréscimo. A intensidade de absorção em  $526\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo Al-O-Si diminuiu com o tratamento ácido.<sup>95</sup>

## 6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

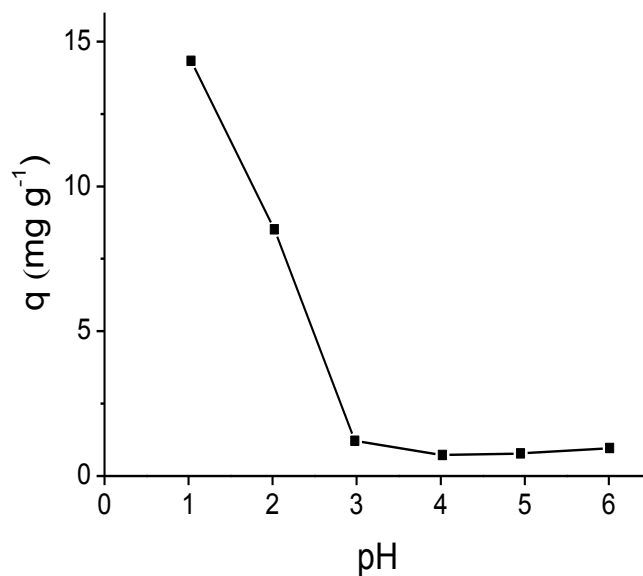
### 6.1 Efeito do pH na adsorção

A influência do pH na adsorção dos corantes (Fig. 10 e 11) indica que o equilíbrio entre as espécies iônicas e as interações no sistema são afetadas pela variação de pH do meio. Os pH's ótimos de adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa foi, respectivamente, 8,0 e 1,0, com maior capacidade de adsorção nestes pH's sugerindo que o principal mecanismo envolvido seja interação eletrostática.<sup>96</sup> Atribui-se à complexidade química dos adsorvatos e do adsorvente, tais como natureza da carga superficial e diferenças energéticas entre os sítios ativos, as diferenças nas quantidades adsorvidas nos pH's estudados.<sup>97</sup> A mudança de pH é devido a carga superficial, o grau de ionização da molécula dos corantes e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos locais do adsorvente.<sup>97</sup>

Com o aumento do pH, o número de sítios carregados positivamente diminui, aumentando os sítios carregados negativamente, assim reduzindo a adsorção do azul turquesa que é um corante aniônico<sup>81</sup> devido à repulsão eletrostática.<sup>96</sup> Em contrapartida, este aumento de pH favorece a adsorção do violeta cristal por ser catiônico.<sup>98</sup> Com isto, em valores de pH mais elevados, a adsorção do violeta cristal pode ser atribuída às ligações de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do violeta cristal e as hidroxilas da argila e às interações hidrofóbicas entre os anéis aromáticos do corante.<sup>96</sup> Em pH's muito alcalinos há excesso de íons  $\text{OH}^-$  competindo com os do corante pelos sítios de adsorção, justificando uma diminuição na quantidade adsorvida em pH's acima de 8,0 no caso do violeta cristal.



**Figura 10.** Influência do pH na adsorção do violeta cristal pela argila tratada. Concentração do corante 100,0 mg L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato 2,0 h a 25 °C (± 0,5).



**Figura 11.** Influência do pH na adsorção do azul turquesa pela argila tratada. Concentração do corante 100,0 mg L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato 2,0 h a 25 °C (± 0,5).

## 6.2 Efeito da concentração inicial dos adsorvatos

Investigou-se os efeitos da concentração inicial do violeta cristal e azul turquesa (Fig. 14 e 15), respectivamente. A quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) aumentou com a elevação da concentração inicial dos corantes (Tab. 4). O acréscimo da concentração fornece uma força capaz de superar a resistência de transferência de massa entre as fases sólida e aquosa que favorece a adsorção<sup>99</sup> indicando que a concentração inicial dos corantes é um fator relevante na eficácia do processo. Em concentrações mais baixas, a maior capacidade de adsorção se explica pela presença de sítios de adsorção livres remanescentes.<sup>97</sup> No entanto, em concentrações mais altas, rendimentos menores de adsorção foram observados devido à saturação dos sítios ativos do adsorvente causando diminuição no rendimento da adsorção.<sup>97</sup>

**Tabela 4.** Quantidades adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) nos tempos de equilíbrio de 120 minutos para o violeta cristal e 90 minutos para o azul turquesa pela argila maranhense tratada, respectivamente.

T (°C)	Concentração inicial (Ci) dos adsorvatos (em $\text{mg L}^{-1}$ )									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Violeta cristal										
10	29,95	39,77	47,40	52,13	55,33	58,16	59,65	61,79	62,25	63,22
25	29,98	39,91	47,63	52,71	56,97	58,99	61,75	63,85	65,30	66,05
40	29,99	39,94	48,52	54,54	58,16	61,07	64,24	66,21	67,99	68,02
55	29,99	39,96	48,77	54,78	59,35	61,61	65,28	67,86	69,47	70,21
Azul turquesa										
10	9,20	13,53	18,30	21,38	24,48	28,24	30,23	33,27	34,15	35,05
25	9,32	14,93	18,36	23,88	25,81	29,96	32,54	35,18	36,74	38,88
40	9,62	17,27	22,69	26,24	30,83	35,10	40,25	41,77	43,95	44,60
55	9,88	18,29	25,31	31,39	35,82	44,03	46,92	52,12	54,17	54,41

## 6.3 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na adsorção dos corantes em diferentes concentrações iniciais é apresentada acima na tabela 4. As capacidades máximas de adsorção à temperatura de 55 °C (Fig. 14 e 15) foram de 70,21 e 54,41  $\text{mg g}^{-1}$  para os corantes violeta cristal e o azul turquesa, respectivamente. Os resultados mostram que a adsorção tem um caráter endotérmico<sup>100</sup> com valores de  $\Delta H_{ads}$  positivos de 60,76  $\text{kJ mol}^{-1}$  para o violeta cristal e 25,21  $\text{kJ mol}^{-1}$  para o azul turquesa. Observa-se que em uma mesma concentração ocorreu o

aumento da quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura, que acelera a taxa de difusão das moléculas da superfície do corante para os sítios do adsorvente favorecendo a adsorção,<sup>101</sup> principalmente no caso do azul turquesa. Já o consumo de energia pode estar relacionado a uma hidratação que ocorre na superfície do adsorvente necessitando de energia para remoção dessas moléculas de água para que o corante tenha maior facilidade de contato com a superfície e, assim ocorra a adsorção.<sup>2</sup>

#### 6.4 Efeito do tempo de contato

Os efeitos do tempo de contato na adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa (Fig. 12 e 13) foram investigados. A adsorção foi rápida nas fases iniciais do tempo de contato devido a disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente. No início, a força motriz é mais elevada ultrapassando todas as resistências externas à transferência de massa e os sítios ativos de maior afinidade são ocupados primeiramente.<sup>100</sup> A concentração dos corantes na solução diminui implicando no decréscimo da força motriz e os sítios ativos restantes com menores afinidades são ocupados lentamente.<sup>100</sup> A ocupação gradual destes sítios tornou a sorção constante até atingir o estado de equilíbrio.<sup>102</sup>

Os percentuais de remoção (%) dos adsorvatos na concentração 200 mg L<sup>-1</sup> (Tab. 5) aumentou com o tempo de contato até atingir o equilíbrio. Os tempos de equilíbrio foram de aproximadamente 120 e 90 minutos e a eficiência de adsorção variou entre 79,27 a 88,14% e 37,28 a 49,16% para o violeta cristal e azul turquesa, respectivamente, em relação ao adsorvente.

**Tabela 5.** Percentual de remoção (%) dos corantes violeta cristal em pH 8,0 e azul turquesa em pH 1,0, respectivamente, em função do tempo de contato em relação à argila maranhense tratada. Concentrações dos corantes de 200 mg L<sup>-1</sup>.

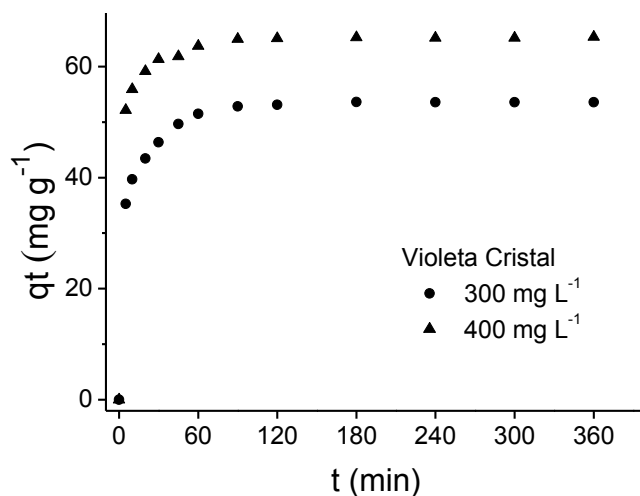
Corantes	Tempo (min)											
	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360
VC	79,27	82,89	84,58	85,13	85,94	86,52	87,28	87,78	87,94	88,01	88,22	88,14
AT	37,28	39,79	42,30	44,99	47,41	48,36	49,10	49,43	48,68	49,06	49,11	49,16

#### 6.5 Cinéticas de adsorção

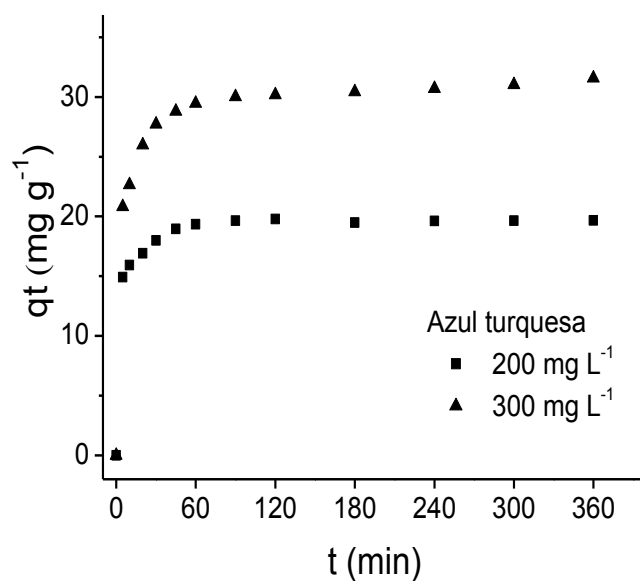
Com objetivo de estabelecer o tempo de equilíbrio de máxima adsorção dos corantes estudados, diferentes modelos matemáticos são utilizados para explicar a cinética do processo. O estudo cinético feito nas concentrações iniciais de 300 e 400 mg L<sup>-1</sup> para o corante violeta



crystal e 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> para o corante azul turquesa a 25 °C são apresentadas nas figuras 12 e 13, respectivamente.



**Figura 12.** Cinéticas de adsorção do violeta cristal em pH 8,0 da argila maranhense tratada. Massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato: 0 a 360 minutos e temperatura 25 °C ( $\pm 0,5$ ).



**Figura 13.** Cinéticas de adsorção do azul turquesa em pH 1,0 da argila maranhense tratada. Massa do adsorvente 0,100 g, tempo de contato: 0 a 360 minutos e temperatura 25 °C ( $\pm 0,5$ ).

As cinéticas de adsorção mostram que o tempo de equilíbrio nestas condições é de aproximadamente 120 min e 90 min para o violeta cristal e azul turquesa, respectivamente. As

quantidades adsorvidas aumentaram com o acréscimo do tempo de contato favorecendo a difusão dos corantes no meio até atingir o equilíbrio elevando a eficiência de adsorção das espécies em função da energia térmica do meio.<sup>26</sup> Em baixas concentrações, os íons dos corantes presentes no meio interagem com os sítios de adsorção. Em concentrações mais altas devido à saturação dos sítios ativos de adsorção a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) da taxa de absorção decresce.<sup>103</sup>

Após a etapa inicial e com a proximidade do equilíbrio do sistema, a taxa de adsorção diminui sugerindo a existência de inúmeros sítios disponíveis no início da adsorção, mas ao longo do tempo esta disponibilidade diminui e os efeitos de repulsão interferem na continuidade da adsorção.<sup>103</sup> A remoção foi rápida nas fases iniciais do contato e diminuiu gradativamente até o equilíbrio. A rápida adsorção nos primeiros minutos é devida a disponibilidade dos sítios ativos na superfície da argila, e com a ocupação gradual desses sítios, a sorção torna-se constante.<sup>26</sup>

Para avaliar a cinética de adsorção dos adsorvatos em relação ao adsorvente, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem,<sup>104,105</sup> pseudo-segunda ordem<sup>104,106</sup> e de Elovich,<sup>105,106</sup> representados pela equações 5, 6 e 7, respectivamente:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_{e1} - k_1 t \quad (5)$$

$$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 q_e t) \quad (6)$$

$$q_t = \beta (\ln \alpha \beta) + \beta \ln (t) \quad (7)$$

Sendo  $q_e$  e  $q_t$  a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente;  $k_1$  é a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ) do modelo cinético de pseudo-primeira ordem;  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de adsorção inicial e  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e da energia de ativação para quimissorção.

Os dados cinéticos experimentais (Tab. 6) de adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa em relação ao adsorvente foram adequados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente.

**Tabela 6.** Parâmetros cinéticos de adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa frente à argila maranhense tratada, nos pH's 8,0 e 1,0, respectivamente.

<b>Violeta cristal</b>										
C (mg L <sup>-1</sup> )	<i>Pseudo-primeira ordem</i>				<i>Pseudo-segunda ordem</i>			<i>Elovich</i>		
	<i>q<sub>e,exp.</sub></i>	<i>q<sub>e,calc.</sub></i>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	<i>q<sub>e,calc.</sub></i>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	α	β	R <sup>2</sup>
300	53,12	51,30	0,182	0,948	53,78	0,006	0,990	5,212x10 <sup>4</sup>	0,230	0,982
400	65,10	63,44	0,310	0,980	65,15	0,011	0,997	5,921	0,337	0,993
<b>Azul turquesa</b>										
200	19,64	19,04	0,259	0,964	19,70	0,026	0,992	2,265x10 <sup>4</sup>	0,885	0,996
300	30,01	29,63	0,188	0,957	30,96	0,011	0,993	5,143x10 <sup>3</sup>	2,27x10 <sup>4</sup>	0,985

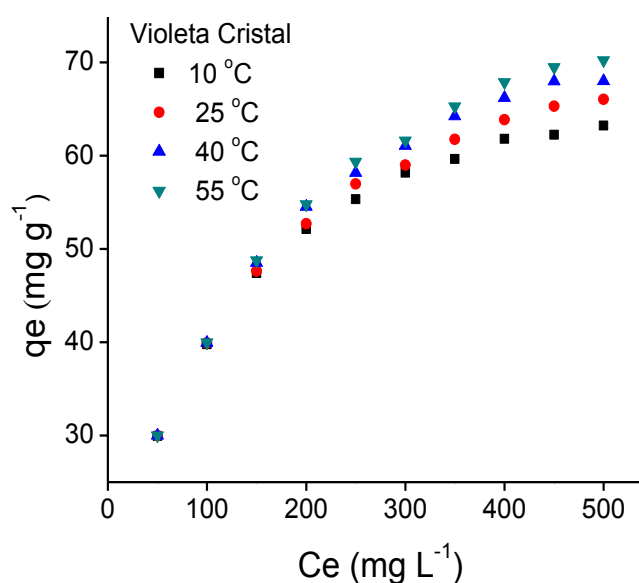
Correlacionando os dados experimentais aos modelos cinéticos citados, observa-se que os valores de  $q_e$  calculados ( $q_{e,cal}$ ) tiveram uma boa concordância com os valores de  $q_e$  experimentais ( $q_{e,exp}$ ), para ambos os modelos de pseudo primeira e segunda ordem. No entanto, os dados experimentais sugerem que o mecanismo cinético predominante é o de pseudo-segunda ordem com melhor correlação ( $R^2 > 99\%$ ) para este modelo.

Os resultados das cinéticas de adsorção para os corantes violeta cristal e azul turquesa (Tab. 6) foram melhores adequados ao modelo pseudo-segunda ordem com quantidades adsorvidas ( $q_e$ ) no equilíbrio de 53,78 e 65,15 mg g<sup>-1</sup>, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) 0,990 e 0,997, constantes de velocidade ( $k_2$ ) 0,006 e 0,011 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para as concentrações 300 e 400 mg L<sup>-1</sup> do violeta cristal, respectivamente. Para o corante azul turquesa, as quantidades máximas adsorvidas ( $q_e$ ) no equilíbrio foram 19,70; 30,96 mg g<sup>-1</sup>, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) 0,992 e 0,993, constantes de velocidade ( $k_2$ ) 0,026 e 0,011 g mg min<sup>-1</sup> para as concentrações 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

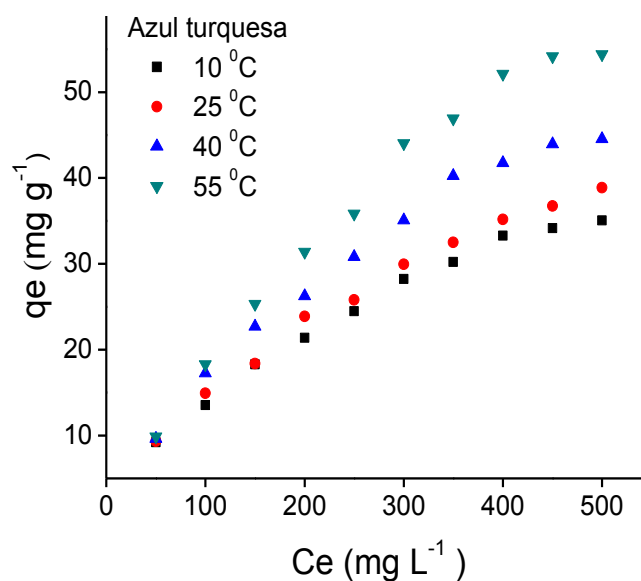
Em outro estudo, a remoção do violeta cristal por argila haloisita tratada<sup>107</sup> seguiu um mecanismo cinético de pseudo-segunda ordem com quantidade adsorvida a 25 °C de 71,43 mg g<sup>-1</sup>, valor próximo ao obtido neste trabalho. Wang<sup>108</sup> estudou a adsorção do azul turquesa G-133 em fibra de papel celulose e este também seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem com quantidade adsorvida de 164,28 mg g<sup>-1</sup> a 33 °C. Dursun<sup>100</sup> utilizou a polpa de beterraba carbonizada (BPC) na remoção do azul turquesa remazol G133 (RTB-G 133) e observou que a adsorção em pH 1,0 com capacidade máxima adsorvida de 13,85 mg g<sup>-1</sup> à 25 °C seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante.<sup>96</sup>

## 6.6 Isotermas de adsorção

Os modelos isotérmicos descrevem a interação adsorvente/adsorvato, sendo que a compreensão desta interação possibilita realizar o melhor uso do adsorvente,<sup>96</sup> assim como também determinar sua capacidade máxima de adsorção em determinadas condições. As isotermas de adsorção (Fig. 14 e 15) dos corantes violeta cristal e azul turquesa foram obtidas pelo gráfico da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) em função das quantidades adsorvidas ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) dos corantes nas temperaturas de 10, 25, 40 e 55 °C, com concentrações iniciais de 50,0 a 500,0  $\text{mg L}^{-1}$ .



**Figura 14.** Isotermas de adsorção do violeta cristal em pH 8,0 da argila maranhense tratada. Concentrações do corante de 50,0 a 500,0  $\text{mg L}^{-1}$ , Massa do adsorvente 0,100 g, Temperaturas 10, 25, 40 e 50 °C ( $\pm 0,5$ ) no tempo de equilíbrio de 120 minutos.



**Figura 15.** Isotermas de adsorção do azul turquesa em pH 1,0 da argila tratada. Concentrações do corante de 50,0 a 500,0 mg L<sup>-1</sup>, Massa do adsorvente 0,100 g, Temperaturas 10, 25, 40 e 50 °C ( $\pm 0,5$ ) no tempo de equilíbrio de 90 minutos.

A adsorção de ambos os corantes têxteis pela argila tratada aumenta (Fig. 14 e 15, respectivamente, e Tab. 4) com a crescente variação da temperatura. Isto sugere que a energia de interação entre os corantes estudados e a argila é influenciada pelo aumento da temperatura.<sup>98</sup> Monash<sup>98</sup> observou este comportamento endotérmico na adsorção do violeta cristal por uma argila ball calcinada e não calcinada, na qual as quantidades máximas adsorvidas foram 65,28 e 77,52 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, valores estes abaixo do encontrado neste estudo. Wang<sup>108</sup> obteve máxima adsorção do azul turquesa por fibra de papel celulose 260 mg g<sup>-1</sup>, observou também a natureza endotérmica do processo, porém com valor acima do obtido para este corante neste estudo.

Os dados isotérmicos fornecem informações sobre a afinidade adsorvente/adsorbato, além de prever o possível mecanismo da adsorção.<sup>106,107</sup> Diferentes modelos são propostos para descrever estes processos.<sup>107</sup> Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados experimentais foram ajustados aos modelos não linear de Langmuir, Freundlich e Sips (Tab. 6).

A isoterma de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção em superfícies homogêneas, admitindo a uniformidade superficial do adsorvente e que todos os sítios ativos são energeticamente idênticos.<sup>107,109</sup> O modelo de Langmuir<sup>109</sup> é descrito pela equação 8:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (8)$$

Onde  $q_e$  é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  representa capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_L$  é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção e dependente da temperatura ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

Outro modelo é a isoterma de Freundlich,<sup>107,110</sup> que descreve sistemas heterogêneos, representada pela equação 9:

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (9)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_F$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção e  $n$  é o fator de heterogeneidade. Por descrever processos em superfícies heterogêneas, considera-se que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que variam em função da cobertura da superfície.<sup>107</sup>

A combinação dos modelos Langmuir e Freundlich originou o modelo isotérmico conhecido como modelo de Sips<sup>96,106</sup> representado pela equação 10:

$$q_e = \frac{K_s q_m C_e^{n_s}}{1+K_s C_e^{n_s}} \quad (10)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_s$  é a constante de adsorção Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n_s$  é o parâmetro de heterogeneidade.

A tabela 7 apresenta os dados e parâmetros isotérmicos de adsorção dos corantes violeta cristal e azul turquesa e suas respectivas adequações aos modelos isotérmicos citados, assim como a qualidade do ajuste isotérmico em todas as temperaturas estudadas.

**Tabela 7.** Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips de adsorção dos corantes violeta cristal em pH's 8,0 e azul turquesa em pH 1,0, respectivamente, frente à argila maranhense.

<b>Violeta cristal</b>										
T (°C)	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Sips</i>			
	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n <sub>F</sub>	k <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	ns	ks (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	73,14	0,013	0,995	3,345	10,269	0,966	79,23	1,187	0,022	0,997
25	77,47	0,011	0,992	3,107	9,268	0,978	90,58	1,315	0,025	0,998
40	81,68	0,010	0,992	2,963	8,739	0,975	93,97	1,266	0,021	0,996
55	84,81	0,009	0,991	2,841	8,185	0,982	103,02	1,336	0,021	0,997

<b>Azul turquesa</b>										
T (°C)	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Sips</i>			
	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n <sub>F</sub>	k <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	ns	ks (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	59,28	0,003	0,992	1,722	0,989	0,991	85,27	1,229	0,005	0,994
25	65,02	0,003	0,993	1,689	0,992	0,991	91,93	1,211	0,004	0,994
40	81,43	0,003	0,993	1,622	1,020	0,985	88,13	1,050	0,003	0,992
55	117,69	0,002	0,992	1,463	0,832	0,982	97,91	0,897	0,001	0,992

O modelo de Sips apresentou melhor correlação com os dados experimentais como observado nos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2 > 99\%$ ) na tabela 7. Estes resultados sugerem que a argila maranhense poderá conter vários sítios ativos, área específica considerável, intercalar facilmente compostos orgânicos e inorgânicos em sua estrutura com potencial de adsorção, sendo que esta pode ocorrer pela interação eletrostática adsorvente/adsorvato.<sup>96</sup>

Na concentração inicial mais elevada, os sítios de adsorção podem atingir o estado de saturação e a adsorção permanece constante.<sup>111</sup> O valor do parâmetro de Sips ( $ns > 1$ ) indica que o potencial de remoção dos corantes pelo adsorvente favorece ainda mais a adsorção.<sup>96</sup> Um possível aumento da área específica superficial da argila após o tratamento ácido, a exemplo do estudo de Figueredo<sup>79</sup> na qual sua área passou de 84,53 para 117,60 (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) pode ter favorecido a adsorção.

A acidez da argila maranhense pode ter sido afetada pelo tratamento, uma vez que, esta mesma argila foi tratada com ácido por Figueredo<sup>79</sup> e sua acidez passou de 0,89 mmol g<sup>-1</sup> para 0,68 mmol g<sup>-1</sup> mostrando que sua capacidade de adsorção é maior para espécies catiônicas do que aniônicas, como no caso dos corantes VC (catiônico) e AT (aniônico). O

PCZ da argila tratada estimado em 2,9 demonstra esta acidez e está relacionado diretamente com as quantidades máximas adsorvidas de cada corante estudado, sendo observado que, em geral, a argila teve maior capacidade de adsorção para o corante catiônico violeta cristal que o corante aniônico azul turquesa.

As capacidades máximas de adsorção da argila maranhense de acordo com o modelo de isotérmico de Sips foram de 103,02 mg g<sup>-1</sup> em pH 8,0 para o VC e 97,91 mg g<sup>-1</sup> em pH 1,0 para o AT à temperatura de 55 °C (Tab. 7). Comparou-se as quantidades máximas adsorvidas dos corantes pela argila maranhense tratada empregada neste estudo com valores de capacidade máxima de adsorção de diferentes argilas (Tab. 8) usadas na remoção de corantes têxteis e consideradas argilas com alto potencial adsorptivo reportadas na literatura.

Analisando os dados de adsorção tabela 8 e comparando com resultados de adsorção deste trabalho, percebe-se que a argila tratada pode ser considerada um adsorvente que possui potencial de adsorção considerável. Isto sugere que esta argila maranhense poderá ser aplicada como um adsorvente eficaz para corantes catiônicos e aniônicos de efluentes têxteis.

**Tabela 8.** Capacidades máximas de adsorção ( $q_{máx}$ ) de diferentes argilas da literatura.

Adsorvato	Adsorvente	pH	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Fonte
Violeta cristal	Argila maranhense	8,0	103,02	Este
Azul turquesa	Argila maranhense	1,0	97,91	trabalho
Azul básico 16 (BB16) <sup>106</sup>	Montmorilonita	3,6	305,00	[106]
Azul brilhante FCF <sup>105</sup>	Bentonita natural	8,4	6,16	[105]
Azul brilhante FCF <sup>105</sup>	Bentonita modificada	3,6	14,22	[105]
Verde brilhante (BG) <sup>112</sup>	Argila vermelha	7,0	125,00	[112]
Azul de metileno (MB) <sup>113</sup>	Carbono-montmorilonita	10,0	194,20	[113]
Verde Brilhante <sup>114</sup>	Caolinita	7,0	26,31	[114]
Vermelho congo (CR) <sup>115</sup>	Bentonita (térmico/HCl)	10,0	74,50	[115]
Vermelho congo (CR) <sup>116</sup>	Argila palygorstica (Iraque)	2,0	99,00	[116]
Rodamina B (RB) <sup>117</sup>	Argila natural (Índia)	2,0	4,77	[117]
Violeta metil (MV) <sup>118</sup>	Haloisita	3,0 - 11,0	113,64	[118]
Vermelho reativo 120 (RR120) <sup>102</sup>	Argila Fouchana	5,7	9,70	[102]
Violeta cristal <sup>98</sup>	Argila Ball (Índia)	11	77,52	[98]

## 7 ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção tais como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}ads$ ), entalpia ( $\Delta H^{\circ}ads$ ) e entropia ( $\Delta S^{\circ}ads$ ) foram calculados para o processo de



adsorção dos corantes estudados pela argila maranhense. Os resultados são apresentados na tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos corantes violeta cristal em pH 8,0 e azul turquesa em pH 1,0 frente à argila maranhense tratada.

Temperatura (K)	Violeta cristal			
	Keq (L mol <sup>-1</sup> .10 <sup>5</sup> )	$\Delta G^{\circ}ads$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}ads$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}ads$ (J mol <sup>-1</sup> )
283,15	2,77	-89,96		
298,15	6,71	-94,73	60,76	317,92
313,15	40,59	-99,49		
328,15	77,53	-104,26		
Temperatura (K)	Azul turquesa			
	Keq (L mol <sup>-1</sup> .10 <sup>4</sup> )	$\Delta G^{\circ}ads$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}ads$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}ads$ (J mol <sup>-1</sup> )
283,15	4,83	-49,82		
298,15	4,44	-52,46	25,21	176,03
313,15	6,30	-55,10		
328,15	23,03	-57,74		

Os valores negativos de  $\Delta G^{\circ}ads$  (Tabela 9) indicam que o processo de adsorção neste caso é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^{\circ}ads$  (negativo), mais energeticamente favorável será o processo.<sup>96</sup> Os valores obtidos de  $\Delta H^{\circ}ads$  foram + 60,76 e + 25,21 kJ mol<sup>-1</sup> para o violeta cristal e azul turquesa, respectivamente, caracterizando um processo como de natureza endotérmica. Os valores positivos de  $\Delta S^{\circ}ads$  de 317,92 para o corante violeta cristal e 176,03 J mol<sup>-1</sup> para o corantes azul turquesa, respectivamente, representam o aumento na entropia (aleatoriedade) do sistema.<sup>107,109</sup> Analisando-se os dados de energia livre ( $\Delta G^{\circ}ads$ ) do processo, conclui-se que o processo pode ser favorável em altas temperaturas e em baixas concentrações dos corantes estudados.<sup>106</sup>

De acordo com a literatura, os processos de adsorção podem ser classificados em física ou quimissorção pela magnitude da variação de entalpia ( $\Delta H^{\circ}ads$ ). Valores de entalpia inferiores a 84 kJ mol<sup>-1</sup> indica um processo de fisissorção e valores compreendidos entre 84 e 420 kJ mol<sup>-1</sup> correspondem a processos de quimissorção.<sup>102</sup>

## 8 CONCLUSÃO

Os estudos mostraram que o processo de adsorção dos corantes têxteis violeta cristal (VC) e azul turquesa (AT) sofre influência dos parâmetros tais como pH da solução, concentração inicial do adsorvato, temperatura e tempo de contato.

Dentre os modelos matemáticos aplicados, o modelo isotérmico de Sips apresenta a melhor correlação para os dados das isotermas de adsorção, enquanto a cinética do processo segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os dois adsorvatos estudados, respectivamente. O processo de adsorção mostrou-se ser um processo espontâneo e favorável ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$  negativo) e endotérmico ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  positivo) indicando que adsorvente estudado pode ser utilizado em temperatura ambiente ou temperatura mais elevada. A capacidade máxima de adsorção da argila maranhense foi de 103,02 mg g<sup>-1</sup> em pH 8,0 para o violeta cristal e 97,91 mg g<sup>-1</sup> em pH 1,0 para o azul turquesa nas concentrações de 500 mg L<sup>-1</sup> dos de ambos os adsorvatos, respectivamente. Os resultados de adsorção deste estudo quando comparados com resultados reportados na literatura revelaram que a argila maranhense possui um potencial considerável para aplicação na remoção e tratamento de efluentes têxteis como um adsorvente de baixo custo.

## 9 REFERENCIAS

---

- [1] SANTANA, H.; CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre  $\text{TiO}_2$  na descoloração de corantes sintéticos. **Quim. Nova**, 32, 2423-2428, 2009.
- [2] OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Quim. Nova**, 31, 518-522, 2008.
- [3] BARCELLOS, I. O.; LUCAS, M.; JEREMIAS, P. F. P. T.; ANDREAUS, J.; PERALTA-ZAMORA, P. Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. **Quim. Nova**, 31, 1362-1366, 2008.
- [4] FARIA, L. A.; SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; FREITAS, A. C.; SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização. **Quim. Nova**, 34, 1315-1322, 2011.
- [5] ABQUIM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Disponível em: [http://abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp), acessado em 28 de agosto de 2013.
- [6] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Quím. Nova**, 23, 71-78, 2000.
- [7] BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3r em carvão ativado. **Engevista**, 14, 135-142, 2012.
- [8] TUNÇAL, T.; KAYGUSUZB, T. Treatment of dye house effluents using sequential combinations of electrochemical oxidation, membrane separation, and activated sludge. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 00, 1-10, 2013.
- [9] RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, 177, 70-80, 2010.
- [10] CONCEIÇÃO, V.; FREIRE, F. B.; CARVALHO, K. Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. **Acta Scientiarum**, 35, 53-58, 2013.
- [11] CONSOLIN-FILHO, N.; SARTORI, R. A.; MORAIS, L. C.; MARQUES, D. D.; GESSNER, F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Quim. Nova**, 34, 584-588, 2011.

- 
- [12] JUANG, T. Y.; CHEN, Y. C.; TSAI, C. C.; DAI, S. A.; WU, T. M.; JENG, R. J. Nanoscale organic/inorganic hybrids based on self-organized dendritic macromolecules on montmorillonites. **Appl. Clay Sci**, 48, 103, 2010.
- [13] YUJUN, W.; XIAOHUI, J.; LIMEI, Z.; CHUNJIE, W.; YUNWEN, L.; MING. D.; XIAOMIN, J. A comparison of new gemini surfactant modified clay with its monomer modified one: characterization and application in methyl orange removal. **J. Chem. Eng**, 58, 1760-1771, 2013.
- [14] FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Materials Research**, 4, 211-215, 2001.
- [15] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Quim. Nova**, 30, 1282-1294, 2007.
- [16] LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Quim. Nova**, 34, 1152-1156, 2011.
- [17] FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; FURUKAWA, W.; ERRERA, M. R. Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay. **Water, Air, Soil Pollut**, 199, 107, 2009.
- [18] NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; PURKAI, M.K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, 42, 583-590, 2009.
- [19] COELHO, A. C. V. SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quim. Nova**, 30, 146-152, 2007.
- [20] MEIRA, J. M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. **Comunicações Técnicas**, Jan., 2001.
- [21] SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989. 408 p.
- [22] ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 3. ed. John Wiley & Sons, 1990. V. 8

- 
- [23] NETO, E. T. NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**, 32, 809-817, 2009.
- [24] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, 54, 213-226, 2008.
- [25] GONÇALVES, D. M.; SOUSA, E. C. M.; BRITO, J. C. R.; CAMPOS, J. C. Q.; MALAQUIAS, M. R. M.; TEIXEIRA, R. C. **Corantes e pigmentos orgânicos**. Universidade Unigranrio: Engenharia de Produção, Rio de Janeiro, 2010.
- [26] SOUZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera*) como adsorvente para os corantes: Turquesa remazol e Azul remazol**. 2009. 134 f. Mestrado (Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.
- [27] ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. Edward Arnold Ltda., London, 1977.
- [28] BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S.; MARTIN, E. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB - Sinditêxtil, 2009.
- [29] PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Quim. Nova**, 24, 612-615, 2001.
- [30] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Ed. da Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, janeiro, 1989.
- [31] ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1999. V. 3
- [32] BARROW, G. M. **Química física**. Barcelona: Reverté, 1976. V. 2, 839 p.
- [33] LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. 2003. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pernambuco: Centro de Tecnologia e Geociências, Pernambuco, 2003.
- [34] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, 25,78-82, 2002.
- [35] JÚNIOR, E. C. A. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante remazol black B**. 2002. 88 f. Dissertação

---

(Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pernambuco: Centro de Tecnologia e Geociências, Pernambuco, 2002.

[36] PENHA, R. S. **Casca de arroz para adsorvente para íons de metais pesados: Caracterização e modificação química**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

[37] SOLACHE-RÍOS, M.; GÓMEZ-TREVIÑO, A. P. D.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V. Removal of remazol yellow from aqueous solutions by unmodified and stabilized iron modified clay. **Applied Clay Science**, 80-81, 219-225, 2013.

[38] HAJAJI, W.; GANIYU, S. O.; TOBALDI, D. M.; ANDREJKOVIČOVÁ, S.; PULLAR, R. C.; ROCHA, F.; LABRINCHA, J. A. Natural portuguese clayey materials and derived TiO<sub>2</sub>-containing composites used for decolouring methylene blue (MB) and orange II (OII) solutions. **Applied Clay Science**, 83-84, 91-98, 2013.

[39] SDIRI, A. T.; HIGASHI, T.; JAMOSSI, F. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** DOI 10.1007/s13762-013-0305-1.

[40] ELOUSSAIEF, M.; SDIRI, A.; BENZINA, M. Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays. **Environ Sci Pollut Res**, 20, 469–47, 2013.

[41] ASHFAQ, M.; REHMAN, M. S. U.; MUNIR, M.; RASHID, N.; NAZAR, M. F.; DANISH, M.; HAN, J. Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto red clay. **Chemical Engineering Journal**, 228, 54–62, 2013.

[42] SARI, A.; TÜZEN, M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 170, 155–163, 2013.

[43] WANG, Y.; WANG, W.; WANG, A. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. **Chemical Engineering Journal**, 228, 132-139, 2013.

[44] MAITY, A.; SETSHEDI, K. Z.; BHAUMIK, M.; SONGWANE, S.; ONYANGO, M. S. Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr (VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, 222, 186-197, 2013.

[45] CHIKATE, R. C.; KADU, B. S. Improved adsorptive mineralization capacity of Fe–Ni sandwiched montmorillonite nanocomposites towards magenta dye. **Chemical Engineering Journal**, 228, 308-317, 2013.

- 
- [46] GÜNAY, A. ERSOY, B. DIKMEN, S. EVCIN, A. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of basic blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. **Adsorption**, 19, 757-768, 2013.
- [47] ZHA, F.; HUANG, W.; WANG, J.; CHANG, Y.; DING, J.; MA, J. Kinetic and thermodynamic aspects of arsenate adsorption on aluminum oxide modified palygorskite nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, 215-216, 579-585, 2013.
- [48] GAO, M.; XUE, G.; GU, Z.; LUO, Z.; HU, Z. The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. **Chemical Engineering Journal**, 218, 223-231, 2013.
- [49] JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.P.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.D.; ŽUNIĆ, M.J.; MOJOVIĆ, Z.D.; BANKOVIĆ, P.T.; GRŽETIĆ, I.A.; JOVANOVIĆ, D.M. Synergic adsorption of Pb<sup>2+</sup> and reactive dye - RB5 on two series of organomodified bentonites. **Journal of Contaminant Hydrology**, 150, 1-11, 2013.
- [50] ARELLANO-CÁRDENAS S.; LÓPEZ-CORTEZ, S.; CORNEJO-MAZÓN, M. MARES-GUTIÉRREZ, J. C. Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method. **Applied Surface Science**, 280, 74-78, 2013.
- [51] HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, K. A.; SOLACHE-RÍOS, M.; DÍAZ-NAVA, M. C. Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. **Water Air Soil Pollut**, 224, 1562, 2013.
- [52] KOMARNENI, S.; SELIEM, M. K.; BYRNE, T.; CANNON, F.S.; SHAHIEN, M. G.; KHALIL, A. A.; EL-GAID, I. M. A. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. **Separation and Purification Technology**, 110, 181–187, 2013.
- [53] SHI, LI-NA.; ZHOU, Y.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, RAVI. Simultaneous adsorption and degradation of Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from wastewaters using nanoscale zero-valent iron impregnated with clays. **Environ Sci Pollut Res**, 20, 3639–3648, 2013.
- [54] JIN, M.; YANG, L.; TONG, C.; XIE, S. Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. **Journal of Hazardous Materials**, 244-245, 77– 85, 2013.

- 
- [55] LVOV, Y.; ZHAO, Y.; ABDULLAYEV, E.; VASILIEV, A. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, 406, 121–129, 2013.
- [56] CHEN, H.; ZHONG, A.; WU, J.; ZHAO, J.; YAN, H. Adsorption Behaviors and Mechanisms of Methyl Orange on Heat-Treated Palygorskite Clays. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 51, 14026-14036, 2012.
- [57] JIN, B.; TOOR, M. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, 187, 79-88, 2012.
- [58] FONSECA, M. G.; SILVA, M. M. F.; OLIVEIRA, M. M.; AVELINO, M. C.; ALMEIDA, R. K.S.; FILHO, E. C. S. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. **Chemical Engineering Journal**, 203, 259-268, 2012.
- [59] BAUDU, M.; CHEKNANE, B.; BASLY, J.; BOURAS, O.; ZERMANE, F. Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOIC's) in column reactor. **Chemical Engineering Journal**, 209, 7-12, 2012.
- [60] HAMEED, B.H.; AUTA, M. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, 198-199, 219-227, 2012.
- [61] TAHA, D. N.; SAMAKA, I. S. Natural Iraqi palygorskite clay as low cost adsorbent for the treatment of dye containing industrial wastewater. **J. Oleo Sci.**, 61, 12, 729-736, 2012.
- [62] KHIADANI, M.; NOURMORADIA, H.; NIKAEENA, M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, 191, 341-348, 2012.
- [63] DUPLAY, J.; ERRAIS, E.; ELHABIRI, M.; KHODJA, M.; OCAMPO, R.; BALTENWECK-GUYOT, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 403, 69-78, 2012.
- [64] NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. S.; AL-WAHBI, A. A. Enhancing Adsorption of Dyes onto Clay in Bubble Column Adsorber. **Adsorption Science & Technology**, 30, 7, 567-577, 2012.



- 
- [65] GANGULI, J. N.; AGARWAL, S. Removal of a Basic Dye from Aqueous Solution by a Natural Kaolinitic Clay — Adsorption and Kinetic Studies. **Adsorption Science & Technology**, 30, 2, 171-182, 2012.
- [66] SOBRINHO, M. A. M.; CARVALHO, M. N.; ABREU, C. A. M.; BENACHOUR, M.; SALES, D. C. S.; BARAÚNA, O. S. Applying Combined Langmuir–Freundlich Model to the Multi-Component Adsorption of BTEX and Phenol on Smectite Clay. **Adsorption Science & Technology**, 30, 8/9, 691-699, 2012.
- [67] ALVER, B. E.; SAKIZCI, M. Ethylene Adsorption on Acid-treated Clay Minerals. **Adsorption Science & Technology**, 30, 3, 265-273, 2012.
- [68] DATTA, M.; KAUR, M. Adsorption Characteristics of Acid Orange 10 from Aqueous Solutions onto Montmorillonite Clay. **Adsorption Science & Technology**, 29, 3, 301-318, 2011.
- [69] ZHANG, B. LIU, R.; MEI, D.; ZHANG, H.; LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, 268, 111-116, 2011.
- [70] GUERRA, D. L.; SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, H. C.P.; VIANA, R. R.; AIROLDI, C. Organofunctionalized Amazon smectite for dye removal from aqueous medium - Kinetic and thermodynamic adsorption investigations. **Journal of Hazardous Materials**, 186, 675-682, 2011.
- [71] GIL, A.; ASSIS, F. C. C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S. A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, 168, 1032-1040, 2011.
- [72] AKAR, S. T.; UYSAL, R. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. **Chemical Engineering Journal**, 162, 591-598, 2010.
- [73] FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions. **Desalination**, 250, 26-34, 2010.
- [74] EL MOUZDAHIR, Y.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R.; GIL, A.; KORILI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. **Desalination**, 250, 335-338, 2010.
- [75] DOĞAN, M.; KARAOĞLU, M. H.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, 256, 154-165, 2010.

- 
- [76] ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, 332, 46-53, 2009.
- [77] GÜÇLÜ, G.; İYİM, T. B. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. **Desalination**, 249, 1377-1379, 2009.
- [78] LIN, S.; TENG, M.; JUANG, R. Adsorption of surfactants from water onto raw and HCl-activated clays in fixed beds. **Desalination**, 249, 116-122, 2009.
- [79] FIGUEREDO, G. P. **Propriedades físico-químicas de argilas e de zeólitas do Estado do Maranhão**. 2010, 144 f. Mestrado (Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.
- [80] BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world. In: 3rd International Workshop: Advances in Cleaner Production, 3, 2011, São Paulo. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão**. São Paulo: Brasil, 2011.
- [81] WANG, L.; QI, Y.; LI, J. Removal of Remazol Turquoise Blue G-133 from aqueous medium using functionalized cellulose from recycled newspaper fiber. **Industrial Crops and Products**, 50, 15-22, 2013.
- [82] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8. ed. Norte-americana. Sao Paulo: Thomsom Learning, 2006.
- [83] WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Indust. Crops and Prod**, 42, 153-158, 2013.
- [84] SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. Edgard Blucher: São Paulo, Brasil, 1989.
- [85] FERREIRA, M. B.; FIGUEREDO, G. P. Ciência, Tecnologia e inovação: ações sustentáveis para o desenvolvimento regional, 7, Palmas, 2012. **A influência da ativação ácida nas propriedades físico-químicas de argilas esmectitas maranhenses**. In: VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação - CONNEPI, Tocantins, Brasil, 2012.
- [86] MORALES-CARRERA, A. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A.; STACCHISSINI, A. S. Argilas bentoníticas da península de santa elena, equador: pilarização,

---

ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Quim. Nova**, 32, 2287-2293, 2009.

[87] MORGADO, A. F. **Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina**. 1998. Tese de Doutorado. Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1998.

[88] LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Quim. Nova**, 34, 1152-1156, 2011.

[89] BERTELLA, F.; SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W. W.; PENHA, F. G. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**, 34, 127, 105-111, 2010.

[90] LIN, S.; TENG, M.; JUANG, R. Adsorption of surfactants from water onto raw and HCl-activated clays in fixed beds. **Desalination**, 249, 116-122, 2009.

[91] RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Quim. Nova**, 34, 5-10, 2011.

[92] PEREIRA, P. H. F.; TAGLIAFERRO, G. V.; RODRIGUES, L. Á.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Quim. Nova**, 34, 101-105, 2011.

[93] FOLETTO, E. L.; MORGADO, A. F.; HOTZA, D.; PORTO, L. M. Estudo do efeito do ataque ácido em uma argila esmectítica argentina através de difração de raios-x e espectrometria de infravermelho. **Cerâmica**, 358, 01-09, 2000.

[94] CARRERA, A. M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. R. Caracterização mineralógica das argilas da Península de Santa Elena, Equador. **REM: Esc. Minas**, 61, 97-105, 2008.

[95] FOLETTO, E. L.; COLAZZO, G. C.; VOLZONE, C.; PORTO, L. M. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 28, 169-174, 2011.

[96] RODRIGUES, C. A.; DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, 34, 764-770, 2011.

- 
- [97] PURKAIT, M.K.; NANDI, B.K.; GOSWAMI, A. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, 42, 583–590, 2009.
- [98] MONASH, P.; NIWAS, R.; PUGAZHENTHI, G. Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution. **Clean Techn Environ Policy**, 13, 141-151, 2011.
- [99] FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Quim. Nova**, 32, 955-959, 2009.
- [100] DURSUN, A. Y.; TEPE, O.; DURSUN, G. Use of carbonised beet pulp carbon for removal of Remazol Turquoise Blue-G 133 from aqueous solution. **Environ Sci Pollut Res**, 20, 431-442, 2013.
- [101] SILVA, E. A.; SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O.; BARROS, M. A. S. D. Adsorption of turquoise blue qg reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 27, 289-298, 2010.
- [102] ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, 275, 74-81, 2011.
- [103] EREN, E.; CUBUK, O.; CIFTCI, H.; EREN, B.; CAGLAR, B. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Desalination**, 252, 88-96, 2010.
- [104] YAN, H.; DAI J.; YANG, Z.; YANG, H.; CHENG, R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. **Chem. Eng. J**, 174, 586-594, 2011.
- [105] HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, K. A.; SOLACHE-RÍOS, M.; DÍAZ-NAVA, M. C. Sorption and Desorption of Red 5 and Yellow 6 by a Fe-Zeolitic Tuff. **Water Air Soil Pollut**, 224, 1562, 2013.
- [106] GÜNAY, A.; ERSOY, B.; DIKMEN, S.; EVCIN, A. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. **Adsorption**, 19, 757–768, 2013.

- 
- [107] KHELIFA, A.; BELKASSA, K.; BESSAHA, F.; MAROUF-KHELIFA, K.; BATONNEAU-GENERB, I.; COMPAROT, J. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 421, 26-332013.
- [108] WANG, L; ZHANG, X.; TAN, J; WEI, X. Removal of Remazol turquoise Blue G-133 from aqueous solution using modified waste newspaper fiber. **Carbohydrate Polymers**, 92, 1497-1502, 2013.
- [109] YOUSEF, R. I.; BASSAM, E. E.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **J. Chem. Eng**, 171, 1143-1149, 2011.
- [110] TAVARES, M. H. P.; LEMOS, V. P.; FERNANDES, K. G. D.; VALENTIM, T. L. Especificação e quimissorção de pb (II) em rejeito de caulim. **Quim. Nova**, 36, 272-278, 2013.
- [111] MAHDAVINIA, G. R.; HASANPOUR, J.; RAHMANI, Z.; KARAMI, S.; ETEMADI, H. Nanocomposite hydrogel from grafting of acrylamide onto HPMC using sodium montmorillonite nanoclay and removal of crystal violet dye. **Cellulose**, 2013.
- [112] ASHFAQ, M.; HAN, J.; REHMAN, M. S. U.; MUNIR, M.; RASHID, N.; FAIZAN, N. M.; DANISH, M. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. **Chemical Engineering Journal**, 228, 54-62, 2013.
- [113] AI, L.; LI, L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon@montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process. **Chemical Engineering Journal**, 223, 688-695, 2013.
- [114] SONAWANE, S. H.; SHIRSATH, S. R.; PATIL, A. P.; PATIL, R.; NAIK, J. B.; GOGATE, P. R. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. **Ultrasonics Sonochemistry**, 20, 914-923, 2013.
- [115] JIN, B.; TOOR, M. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, 187, 79-88, 2012.
- [116] TAHA, D. N.; SAMAKA, I. S. Natural Iraqi palygorskite clay as low cost adsorbent for the treatment of dye containing industrial wastewater. **Journal of Oleo Science**, 61, 729-736, 2012.

---

[117] GANGULI, J. N.; AGARWAL, S. Removal of a Basic Dye from Aqueous Solution by a Natural Kaolinitic Clay — Adsorption and Kinetic Studies. **Adsorption Science & Technology**, 30, 171-182, 2012.

[118] ZHANG, B.; LIU, R.; MEI, D.; ZHANG, H.; LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, 268, 111-116, 2011.