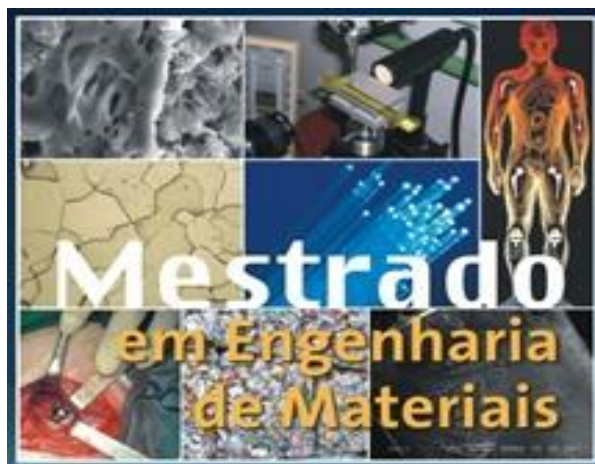


Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Érika Aline dos Santos

**FUNCIONALIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE APLICAÇÃO  
AMBIENTAL DO ARGILOMINERAL HALOISITA**

Belo Horizonte  
Outubro de 2015

Érika Aline dos Santos

**FUNCIONALIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE APLICAÇÃO  
AMBIENTAL DO ARGILOMINERAL HALOISITA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela de Mello Ferreira

Belo Horizonte  
Outubro de 2015

Santos, Érika Aline dos  
S237f Funcionalização, caracterização e estudos de aplicação ambiental  
do argilomineral haloisita / Érika Aline dos Santos. - 2015.  
130 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –

Orientadora: Angela de Mello Ferreira.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2015.

Bibliografia.

1. Tratamento de efluentes. 2. Corante têxtil. 3. Remoção de  
corantes. 4. Adsorção. 5. Organofuncionalização. I. Ferreira, Angela  
de Mello. II. Título.

CDD: 660.284235



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

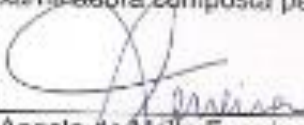
*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*

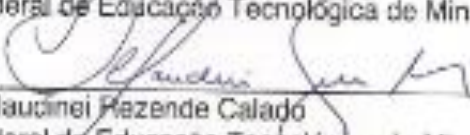
*“FUNCIONALIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS  
DE APLICAÇÃO AMBIENTAL DO ARGILOMINERAL  
HALOISITA.”*

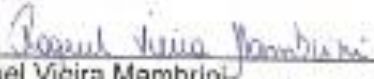
Autora: Érika Aline dos Santos

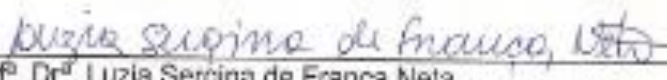
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Angela de Mello Ferreira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Angela de Mello Ferreira (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Raquel Vieira Mambri  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luzia Sergina de França Neta  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 29 de Outubro de 2015.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido o dom da vida, saúde, força, serenidade e determinação para a realização deste trabalho.

À minha mãe pelo carinho, amor incondicional. Mesmo não sabendo resolver meus problemas de engenharia, sempre soube me acalmar, me ajudar e me direcionar ao caminho correto. Sem a senhora minha vida não teria sentido.

Ao meu pai por tudo que me ensinou no tempo que esteve presente. Tenho certeza que de onde ele estiver estará feliz com minha vitória.

À minha irmã Elaine pelo amor, carinho e dedicação. Obrigada pelo incentivo aos estudos e por ter me oferecido condições necessárias para isso. Se cheguei até aqui, devo muito a você.

Aos meus irmãos Eduardo e Elcio pelo carinho, apoio, amor e compreensão.

Ao meu namorado Sérgio, pelo companheirismo, amor, força, por me trazer segurança e tantas palavras de conforto e motivação.

Aos meus sobrinhos, cunhado e cunhada, que sempre estiveram presentes, incentivando e torcendo pelo meu sucesso profissional.

À minha tia Angelina, por todo o carinho e amor que me ofereceu ao longo de sua vida, além dos ensinamentos e das palavras de incentivo.

À Prof<sup>a</sup>. Dra Angela de Mello pela orientação, apoio, paciência e colaboração. Obrigada pela dedicação em auxiliar e por ser esta professora tão capacitada e competente que é. O seu empenho foi crucial para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Claudinei por todos os ensinamentos, amizade e incentivo durante o período que fiquei no laboratório.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET MG, especialmente ao Paulo, pelo auxílio nas análises de caracterização e pela amizade.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pela colaboração e realização da Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana da Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG) por ter me disponibilizado seu laboratório para análises de potencial Zeta.

À Lívia pela amizade, pelo esforço e dedicação a este trabalho. Sua ajuda foi fundamental na conclusão deste.

Aos grandes e verdadeiros amigos do cotidiano que surgiram durante o mestrado, Daniela, Magnum e Cláudio.

Às minhas amigas, Elisa, Júlia, Sílvia e a todos os amigos pela atenção, amizade, paciência, pelo apoio e conselhos concedidos.

À Comissão de Apoio Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, ao CEFET-MG e a UFMG pelo suporte instrumental.

À todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

*“E nunca considere seu estudo como uma obrigação, mas sim como uma oportunidade invejável de aprender, sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual pertencerá seu trabalho futuro”.*

Albert Einstein

## RESUMO

A contaminação ambiental por corantes das indústrias têxteis têm aumentado em todo o mundo devido ao descarte de efluentes sem o devido tratamento em águas receptoras. Dentre os métodos de descontaminação de efluentes, a adsorção tem recebido bastante atenção devido à alta eficiência, baixo custo, baixa geração de resíduos, técnica de fácil instalação e a possibilidade de reuso do material adsorvente. O argilomineral haloisita possui forma tubular e apresenta abundância de grupos hidroxilas e de microporos, tornando-o potencialmente útil como adsorvente para corantes. Neste trabalho o argilomineral haloisita foi avaliado como adsorvente na sua forma natural e funcionalizada com o ligante (3-aminopropil)triethoxisilano(APTES) para aplicação em processos de adsorção dos corantes orgânicos azul de metileno e índigo carmim. O caulim natural foi utilizado como referência. Haloisita em sua forma natural e modificada foi caracterizada por análise granulométrica, termogravimétrica (TGA), área superficial específica (BET), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e potencial Zeta. A quantidade de APTES enxertado, calculado através da análise termogravimétrica foi de 7,32% para a amostra funcionalizada previamente acidificada e 6,50% para a amostra funcionalizada sem pré-tratamento ácido. As amostras funcionalizadas exibiram novas bandas características de grupos de APTES no espectro obtido por FTIR confirmando a ocorrência da funcionalização do organosilano na haloisita. A análise de DRX indicou que a estrutura original não foi alterada após a funcionalização. Os dados de adsorção do azul de metileno e índigo carmim apresentaram um bom ajuste ao modelo de Langmuir e ao modelo cinético pseudossegunda ordem. Haloisita natural foi o adsorvente com maior capacidade de adsorção para o azul de metileno ( $q_e=64,6\text{mg/g}$ ) enquanto haloisita funcionalizada e acidificada foi melhor adsorvente para remoção de índigo carmim ( $q_e=33,8\text{mg/g}$ ). O caulim natural foi o material com menor capacidade de adsorção para os dois corantes. O argilomineral haloisita se mostrou promissor como material adsorvente tanto na sua forma natural, como na sua forma modificada para remoção dos corantes orgânicos.

Palavras-chave: haloisita, funcionalização, adsorção, azul de metileno, índigo carmim.



## ABSTRACT

Environmental contamination by dyes in textile industries has increased worldwide due to disposal of untreated effluents into receiving waters. Among the methods of effluent decontamination, the adsorption has received much attention due to high efficiency, low cost, low waste generation, easy installation technique and the ability to reuse adsorbent material. Halloysite clay mineral is mainly found tubular form, and provides abundance of hydroxyl groups and micropores, making potentially useful as adsorbent for dyes. The present work halloysite clay mineral was evaluated as adsorbent in its natural form and functionalized with ligand (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) for application in adsorption processes of organic dye methylene blue and indigo carmine. The natural kaolin was used as reference. Halloysite in its natural form and after structural modification were characterized by particle size distribution, thermogravimetric (TGA), specific surface area (BET method), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and Zeta potential. The amount of grafted APTES, calculated through thermogravimetric analyses was of 7,32% for functionalized and acidified sample and 6,50% for functionalized simple. Functionalized samples exhibit some new FTIR peaks of the groups of APTES confirm the occurrence of the functionalized organosilane in the clay structure. The XRD results showed that the functionalization process did not affect the crystallographic structure of the halloysite. The data of adsorption of methylene blue and indigo carmine showed a good fit to the Langmuir model and the pseudo-second-order model. Natural halloysite was the adsorbent with highest capacity of adsorption for methylene blue ( $q_e = 64,6\text{mg/g}$ ) while halloysite functionalized and acidified was the best adsorbent for removal of indigo carmine ( $q_e = 33,8\text{mg/g}$ ). The natural kaolin was the material with lower adsorption capacity for both dyes. The argilomineral halloysite were shown as potential removal sources for organic dyes both in its natural form, as in its modified.

Keywords: halloysite, functionalization, adsorption, methylene blue, indigo carmine.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação geral dos argilominerais .....	29
Tabela 2- Análise termogravimétrica de sililação de montmorilonita em solvente apolar e polar ( $200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$ ) .....	41
Tabela 3- Comparação entre característica de fisissorção e quimissorção .....	46
Tabela 4- Capacidade de troca catiônica de argilominerais .....	58
Tabela 5- Área específica de alguns argilominerais pelo método BET .....	59
Tabela 6- Técnicas usadas para caracterizar as amostras .....	66
Tabela 7- Distribuição estatística da granulometria.....	76
Tabela 8- Distancias interplanares basais dos argilominerais estudados .....	76
Tabela 9- Parâmetros de caracterização textural da haloisita natural, acidificada e funcionalizada .....	84
Tabela 10- Atribuições dos picos das vibrações dos espectros de haloisita e APTES .....	87
Tabela 11- Parâmetros cinéticos da adsorção de AM em H_NATURAL e C_NATURAL.....	95
Tabela 12- Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção de AM em H_NATURAL e C_NATURAL.....	99
Tabela 13- Comparação da capacidade de adsorção de azul de metileno em vários adsorventes.....	100
Tabela 14- Parâmetros cinéticos da adsorção de IC em H_APTES, H_APTES_ACID_0,15 .....	105
Tabela 15- Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção de IC em H_APTES e H_APTES_ACID_0,15 .....	109
Tabela 16- Comparação da capacidade de adsorção de índigo carmim em vários adsorventes.....	110
Tabela 17- Capacidade de adsorção de AM em H_HATURAL reutilizada.....	112
Tabela 18- Classificação de poros à partir do diâmetro segundo IUPAC 1985.....	129

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas ressonantes do corante azul de metileno .....	22
Figura 2- Estrutura do corante índigo carmim .....	22
Figura 3- Grupo tetraédrico dos argilominerais .....	26
Figura 4- Grupo octaédrico dos argilominerais.....	27
Figura 5- Representação das estruturas das lamelas dos argilominerais, a) Tipo 1:1 e b) Tipo 2:1 .....	28
Figura 6- Diagrama esquemático de (a) estrutura cristalina de haloisita (10Å) e (b) estrutura cristalina de nanotubo de haloisita .....	31
Figura 7- Imagens de MET do lúmen da haloisita e paredes multicamadas (a e b), imagens de MEV de nanotubos de haloisita (c) e placas de caulinita (d) .....	32
Figura 8- Formação do complexo por pilarização .....	36
Figura 9- Esquema de troca de cátions em argilas .....	36
Figura 10- Representação esquemática para mecanismo de imobilização de moléculas de APTES na superfície da argila em meio anidro.....	38
Figura 11- Representação esquemática para mecanismo de imobilização de moléculas de APTES na superfície da argila em meio aquoso .....	38
Figura 12- Termogravimetria das amostras de bentonita natural e modificadas .....	42
Figura 13- a) Esquema da representação do mecanismo proposto pela formação de ligações cruzadas (b) a funcionalização entre ligações bi dentadas entre Si e grupos de AIOH.....	45
Figura 14- Tipos de isotermas.....	51
Figura 15- Fluxograma simplificado da metodologia aplicada.....	63
Figura 16- Esquema do processo de funcionalização da haloisita com APTES .....	65
Figura 17- Distribuição granulométrica de H_NATURAL .....	73
Figura 18- Distribuição granulométrica de H_ACID_0,15.....	74
Figura 19- Distribuição granulométrica de H_APTES .....	74
Figura 20- Distribuição granulométrica de H_APTES_ACID_0,15 .....	75
Figura 21- Padrões de DRX das amostras de haloisita.....	77
Figura 22- TGA das amostras .....	78
Figura 23- TGA e DTA da amostra H_NATURAL .....	79
Figura 24-TGA e DTA da amostra H_APTES .....	80
Figura 25- TGA e DTA da amostra H_APTES_ACID_0,15.....	80
Figura 26- Imagem de MET de H_NATURAL .....	82
Figura 27- Imagem de MET da morfologia de a) H_NATURAL, b) de H_APTES_ACID_0,15, c) e d) detalhe do lúmen da amostra de H_NATURAL .....	83
Figura 28- Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> na amostra de H_NATURAL .....	85
Figura 29- Espectro de FTIR das amostras de haloisita .....	86
Figura 30- Influência do pH no potencial Zeta das amostras de argilominerais .....	88
Figura 31- Efeito do pH em solução de azul de metileno .....	90
Figura 32- Efeito do tempo de contato na adsorção de AM em H_NATURAL e C_NATURAL.....	91
Figura 33- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de AM em H_NATURAL.....	92
Figura 34- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de AM em C_NATURAL.....	93
Figura 35- Efeito da concentração inicial de AM adsorvido em H_NATURAL e C_NATURAL.....	96

Figura 36- Solução de AM (25mg/L) antes e depois da adsorção com H_NATURAL .....	97
Figura 37- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante AM em H_NATURAL.....	98
Figura 38- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante AM em C_NATURAL.....	98
Figura 39- Efeito do pH em solução de índigo carmim.....	101
Figura 40- Efeito do tempo de contato na adsorção de IC em H_APTES e H_APTES_ACID_0,15 .....	102
Figura 41- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de IC em H_APTES .....	103
Figura 42- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de IC em H_APTES_ACID_0,15 .....	104
Figura 43- Efeito da concentração inicial de IC adsorvido em H_APTES e H_APTES_ACID_0,15 .....	106
Figura 44- Solução de IC (25mg/L) antes e depois da adsorção com H_APTES ...	107
Figura 45- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante IC em H_APTES.....	108
Figura 46- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante IC em H_APTES_ACID_0,15 .....	108
Figura 47- Dessorção de AM em H_NATURAL .....	111

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1 Objetivo Geral .....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
3.1 Corantes .....	20
3.1.1 Azul de metileno .....	21
3.1.2 Índigo carmim .....	22
3.1.3 Os problemas da contaminação de efluentes por corantes .....	23
3.1.3.1 Métodos tradicionais para remoção de corantes .....	23
3.2 Argilas e argilominerais .....	25
3.2.1 Introdução .....	25
3.2.2 Estrutura cristalina dos argilominerais .....	25
3.2.3 Classificação dos argilominerais.....	27
3.3 Haloisita .....	29
3.3.1 Vantagens de nanotubos de haloisita .....	32
3.3.2 Propriedades físicas da haloisita .....	33
3.3.3 Propriedades eletroquímicas da haloisita .....	33
3.3.4 Aplicações de nanotubos de haloisita .....	33
3.4 Funcionalização de argilominerais .....	35
3.4.1 Introdução .....	35
3.4.2 Fatores que afetam a funcionalização de argilominerais .....	39
3.4.2.1 Solvente.....	40
3.4.2.2 Ativação ácida .....	41
3.4.2.3 Sítios ativos em argilominerais .....	43
3.4.2.4 Temperatura .....	43
3.4.3 Funcionalização de nanotubos de haloisita .....	44
3.5 Adsorção.....	45

3.5.1	Isoterma de adsorção .....	49
3.5.1.1	Modelos teóricos de isothermas de adsorção .....	51
3.5.1.1.1	<i>Modelo de Langmuir</i> .....	51
3.5.1.1.2	<i>Modelo de Freundlich</i> .....	53
3.5.2	Cinética de adsorção .....	54
3.5.2.1	Definição dos modelos cinéticos estudados .....	55
3.5.3	Adsorção em argilas .....	56
3.5.3.1	Mecanismos de adsorção.....	56
3.5.4	Fatores que afetam a adsorção em argilas.....	57
3.5.4.1	Capacidade de troca catiônica .....	57
3.5.4.2	Superfície específica .....	58
3.5.4.3	Pré-tratamento.....	59
3.5.4.4	Presença de Eletrólitos.....	60
3.5.4.5	Presença de ligantes .....	61
3.5.4.6	Influência do pH.....	62
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>63</b>
4.1	Materiais .....	63
4.2	Modificação estrutural das argilas.....	64
4.2.1	Acidificação das argilas .....	64
4.2.2	Organofuncionalização das argilas .....	64
4.3	Caracterização das argilas naturais e modificadas .....	65
4.3.1	Granulometria a laser .....	66
4.3.2	Difração de Raios-X.....	66
4.3.3	Análise térmica .....	67
4.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão .....	67
4.3.5	Superfície específica.....	67
4.3.6	Espectroscopia na região de infravermelho .....	67
4.3.7	Potencial Zeta.....	68

4.4 Estudo de adsorção .....	68
4.4.1 Avaliação do efeito do pH inicial da solução de corantes .....	69
4.4.2 Avaliação do efeito cinético na adsorção de corantes .....	70
4.4.3 Obtenção das isothermas de adsorção dos corantes .....	71
4.5 Estudo de dessorção .....	71
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>73</b>
5.1 Caracterização das argilas.....	73
5.1.1 Análise granulométrica .....	73
5.1.2 Análise DRX .....	76
5.1.3 Termogravimetria.....	78
5.1.4 Análise MET .....	81
5.1.5 Análise da área superficial BET e distribuição de poros .....	83
5.1.7 Potencial Zeta.....	87
5.2 Ensaio de adsorção.....	89
5.2.1 Azul de metileno .....	89
5.2.1.1 Avaliação do efeito do pH inicial.....	89
5.2.1.2 Avaliação do efeito cinético .....	90
5.2.1.3 Isothermas de adsorção .....	95
5.2.2 Índigo carmim .....	100
5.2.2.1 Avaliação do efeito do pH inicial.....	100
5.2.2.2 Avaliação do efeito cinético .....	101
5.2.2.3 Isothermas de adsorção .....	106
5.3 Estudo de dessorção .....	111
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>
<b>APÊNDICE – Técnicas de caracterização .....</b>	<b>124</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os sérios problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com corantes no solo, rios e mares, em conjunto com as leis ambientais cada vez mais rigorosas, têm estimulado pesquisas que visem o desenvolvimento de materiais e métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de efluentes líquidos e resíduos em geral (ALVES, 2013).

Precipitação química, coagulação, processos de separação por membranas, fotodegradação, troca iônica, oxidação química, biodegradação e adsorção tem sido extensivamente explorado para o tratamento de efluentes contaminados com corantes. Dentre esses métodos, a adsorção tem tornado a técnica mais popular devido a sua alta eficiência e baixo custo. O carvão ativado é o adsorvente mais empregado para remoção de corantes, mas tem como desvantagens o alto custo, ineficiência com alguns tipos de corante e baixa capacidade de reutilização. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar adsorventes naturais, como por exemplo, os argilominerais (LUO et al., 2011; TIRELI, 2011; ZHAO et al., 2013; YU et al., 2012).

O argilomineral haloisita tem atraído grande interesse devido a sua estrutura nanotubular oca e alta área superficial específica. A haloisita possui ocorrência natural com estrutura dioctaédrica 1:1 pertencente ao grupo do caulim. Tubos de haloisita têm como estrutura paredes multicamadas com superfície externa composta por grupos Si-OH carregados negativamente e superfície interna composta por grupos Al-OH carregados positivamente (a pH entre 3 e 9). Esta morfologia bivalente com separação espacial de superfície negativa e positiva faz com que os nanotubos de haloisita sejam um adsorvente promissor para uma variedade de poluentes, tanto aqueles que apresentam cargas positivas quanto negativas (ZHAO et al., 2013).

Estudos anteriores mostraram que a argila no estado natural apresenta pouco poder adsorvente, porém, quando ativada por tratamentos químicos adequados tais como intercalação, acidificação e organofuncionalização, são capazes de introduzir grupos funcionais muito reativos e seletivos na sua superfície e nas regiões interlamelares que aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas (COSTA, 2012).



Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações (YUAN et al., 2008). Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única fase (SILVA, 2007).

A obtenção de materiais híbridos baseados na interação entre argilominerais e organosilanos têm se mostrado efetivos para obtenção de nanosistemas inorgânico-orgânicos e têm atraído considerável atenção na sua utilização como material adsorvente e catalisadores (FONSECA, 2003). No trabalho de Ferreira (2007) estudou-se a síntese de materiais híbridos nanoestruturados (montmorilonita e de argila sintética) para aplicação em processos de adsorção. Silva e colaboradores (2007) estudou a modificação de uma argila interestratificada rica em caulinita e illita com agentes sililantes (aminopropil-propiletlenodiamino e mercaptopropiltrimetoxissilano) para aplicação em processos de adsorção para remoção de cobalto de solução aquosa.

Existem poucos estudos que utilizam a haloisita natural e modificada como adsorvente para corantes. Zhao e colaboradores (2013) utilizaram haloisita natural como adsorvente para corante catiônico (Rodamina 6G) e aniônico (Chrome azulol S) tendo como resultado alta capacidade de adsorção para Rodamina 6G em pH básico e para Chrome azulol S em pH ácido. Luo e colaboradores (2011) estudaram haloisita acidificada com HCl (1mol/L) como adsorvente para azul de metileno e obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de 103,63mg/g na temperatura de 318K. Entretanto estes estudos não contemplam haloisita modificada com agrupamento amino para aplicação ambiental.

A literatura conta com um pequeno número de trabalhos que envolvem a funcionalização de haloisita através da formação de ligações covalentes com a superfície e condensação de silanos modificados com o grupo reativo amino (-NH<sub>2</sub>). (FERREIRA et al., 2007; CUI et al., 2013; YUAN et al., 2008).

A partir das isoterma e cinética de adsorção de haloisita em corantes podem-se estimar os parâmetros tecnológicos e econômicos para projetar um processo de adsorção com argila haloisita no tratamento de efluentes contendo corantes.

Portanto este trabalho confere ao mundo científico informações importantes quanto à síntese de materiais híbridos nanoestruturados a partir da funcionalização do argilomineral haloisita com o grupo funcional amino ( $\text{NH}_2$ ) e à capacidade dessa argila organofílica em adsorver substâncias orgânicas solubilizadas em água.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é estudar a funcionalização do argilomineral haloisita através da imobilização de organosilanos com (3-aminopropil) triethoxisilano (APTES) visando sintetizar novos materiais híbridos estruturados e avaliar o potencial do material natural e modificado como adsorvente para os corantes azul de metileno e índigo carmim.

### 2.2 Objetivos específicos

- Pré- tratamento dos argilominerais através da ativação ácida;
- Funcionalização das amostras de argila utilizando-se o APTES em solvente orgânico;
- Caracterização detalhada das argilas antes e após modificação estrutural através das técnicas: difração de raios-X (DRX), área superficial específica (método BET), volume de poros (método BJH), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), termogravimetria (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), granulometria a laser e potencial Zeta;
- Avaliar o potencial da haloisita natural, funcionalizada e funcionalizada e acidificada como adsorventes para os corantes azul de metileno e índigo carmim sob diferentes condições de pH, concentração de adsorvato e tempo de contato.
- Comparar o potencial do caulim natural como adsorvente para os corantes azul de metileno e índigo carmim em relação à haloisita natural e modificada sob diferentes condições de pH, concentração de adsorvato e tempo de contato.
- Avaliação do reuso da haloisita natural através de ensaio de dessorção.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corantes

Corantes são substâncias orgânicas coloridas, que podem ser naturais ou sintéticos e têm a propriedade de alterar a cor de vários substratos.

Há indícios de que o uso de corantes se iniciou há 4000anos e até o século XIX os corantes eram todos de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais, insetos e moluscos. O uso de corantes artificiais iniciou-se por volta de 1856 e, hoje, são muito utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográficos e como aditivos em derivados de petróleo (DIAS, 2013).

No mercado, os corantes encontram-se na forma de pó, pasta ou líquido e aplicam-se em um amplo grupo de substratos, tais como, borrachas, cosméticos, papéis, plásticos, couros, têxteis, entre outros.

Os corantes têxteis apresentam dois componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, tais como nitro, nitroso, azo e carbonilo, responsável pela cor que absorve a luz solar e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos. A fixação dos corantes às fibras pode acontecer por diferentes tipos de interações, como ligações de hidrogênio, Van der Waals, iônicas ou covalentes (ROYER, 2008).

De acordo com Dias (2013) os principais grupos de corantes são:

**Básicos** - são corantes catiônicos utilizados para colorir papel e fibras acrílicas que interagem com as fibras, principalmente sintéticas, por ligações iônicas.

**Ácidos** - são corantes aniônicos portadores de grupos sulfônicos que tornam o corante solúvel em água. O corante interage com a fibra através de uma troca iônica envolvendo par de elétrons livres do grupo amino e carboxilato das fibras protéicas (lã, seda).

**Reativos** -são corantes contendo um grupo eletrofílico passível de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras. São utilizados para substratos, tais como algodão, lã, seda e nylon.

**Diretos** - são corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações de Van der Waals. São bastante aplicados nos substratos, tais como algodão, lã e seda.

**Dispersos** - denominados corantes não iônicos, são insolúveis em água e aplicados em fibras por meio de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.

**Corantes à cuba** - são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos e então oxidados para sua forma original, insolúvel. São aplicados principalmente em algodão.

**Sulfurosos** - possuem enxofre em sua molécula, sendo bastante utilizados em fibras celulósicas. São insolúveis em água e são aplicados após redução com sulfeto de sódio.

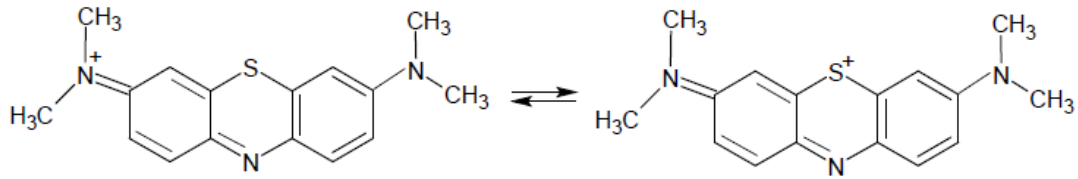
**Azóicos** - são compostos insolúveis em água, sintetizados sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel de tingimento. São bastante aplicados nos substratos, tais como algodão, acetato de celulose e poliéster.

**Pré-metalizados** - são úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. O processo de tintura ocorre a partir da interação dos metais com os grupos portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras protéicas.

### 3.1.1 Azul de metileno

O cloreto de tetrametilitionina, também conhecido como azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) apresentado na Figura 1, possui massa molar 319,85g/mol. É um corante catiônico, que vem sendo largamente utilizado na caracterização de adsorventes. É um composto que absorve intensamente na região do UV-visível ( $\lambda_{max}=660nm$ ) (TIRELI, 2011).

Figura 1- Estruturas ressonantes do corante azul de metileno



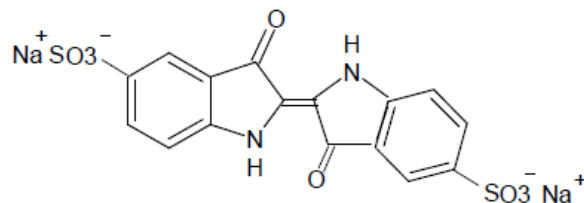
Fonte: própria autora.

Essa substância em excesso apresenta efeitos negativos à saúde humana, causando dificuldades para a respiração. Quando ingerido, nota-se uma sensação de queima na boca, náusea, vômito, diarreia, dores abdominais, no tórax e na cabeça, confusão mental e em contato com a pele causa fotossensibilização. Na indústria de tecido é usado para tingir lã, seda e algodão (GÓES, 2013).

### 3.1.2 Índigo carmim

O índigo carmim, apresentado na Figura 2, é amplamente utilizado na indústria têxtil. Também é utilizado na indústria alimentícia, fabricação de cápsulas como um pigmento solúvel, como corante de contraste para a mucosa colo retal para melhor visualização de lesões detectadas pela colonoscopia, e é também usado como agente complexante para a análise de cobre por espectrofotometria. Para seres humanos, esse pode ser nocivo ao trato respiratório e irritar pele e olhos. O índigo carmim possui estrutura molecular complexa, o que o torna estável quimicamente e resistente a processos de biodegradação. É classificado como corante ácido e sua absorvância máxima é 610nm (ZHANG et al., 2014).

Figura 2- Estrutura do corante índigo carmim



Fonte: própria autora.

### 3.1.3 Os problemas da contaminação de efluentes por corantes

Dentro do contexto da contaminação ambiental por corantes as indústrias têxteis merecem destaque devido à geração de grande volume de efluentes contaminados durante os processos de tingimento têxteis.

Os efluentes não tratados adequadamente quando são lançados em águas naturais, podem gerar um comprometimento do sistema aquático, diminuindo a transparência da água e dificultando a penetração da radiação solar. Estas modificações podem ter efeito inibidor sobre a fotossíntese e na disponibilidade de gases. Esses rejeitos podem permanecer na biota terrestre e aquática por cerca de 50 anos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno (ROYER, 2008).

#### 3.1.3.1 Métodos tradicionais para remoção de corantes

Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes são os processos químicos (oxidação e eletroquímico), físico-químicos, como coagulação, floculação e decantação, separação por membrana, troca iônica, adsorção (principalmente em carvão ativado) e os processos biológicos (biodegradação) (KAMMRADT, 2004; ROYER, 2008).

Os processos de tratamento de efluentes baseados em coagulação, ou floculação combinados com flotação e filtração, são técnicas que geram lodo como resíduo (ROYER, 2008).

O tratamento eletroquímico de corantes é considerado um processo moderno. Este método possui capacidade de adaptação para diferentes volumes e cargas de poluição. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Porém, o processo pode promover a formação de subproduto indesejável, tal como iodo de hidróxido de ferro (DIAS, 2013).

Pesquisas mais recente têm se concentrado em buscar alternativas mais eficientes para remover cor. Os processos químicos oxidativos são os mais usados para a descoloração por via química, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio. Oxidantes mais poderosos são utilizados, como por exemplo, ozônio e decomposição oxidativa

utilizando processo Fenton. Estes processos têm como desvantagem o alto custo (KAMMRADT, 2004).

O tratamento biológico é aquele que envolve organismos vivos, como fungos, bactérias, algas e outros organismos, para modificar completamente ou parcialmente as características químicas e físicas do efluente. Geralmente a alternativa mais utilizada, em função do baixo custo e da facilidade de implantação. Métodos de biodegradação, tais como descoloração por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de biorremediação são aplicados. As desvantagens deste método estão relacionadas com a sensibilidade do sistema à composição do efluente e este método requer uma grande extensão de área (ROYER, 2008).

Processos de separação por membranas aparecem como uma alternativa eficiente, ainda que limitada pelo custo (KAMMRADT, 2004).

Dentre o método físico-químico a adsorção destaca-se por ser uma técnica que tem como características:

- Simplicidade na instalação e na operação;
- Capacidade de agir em uma faixa ampla de pH;
- Utilidade para tratar águas contendo traços de poluentes;
- Habilidade para a remoção de cátions metálicos complexados ou não;
- Baixo custo;
- Capacidade de reuso.

O carvão ativado é eficiente na remoção de uma extensa variedade de classes de corantes, porém, o alto custo restringe seu uso, principalmente em países em desenvolvimento. O argilomineral haloisita por ter morfologia bivalente com superfície exterior carregada negativamente e superfície interna carregada positivamente (pH entre 3 e 9) faz com que os tubos de haloisita seja um promissor adsorvente para uma grande variedade de corantes, tanto positivos como negativos. Zhao e colaboradores (2013) estudaram a adsorção de corante catiônico Rodamina 6G e corante aniônico Chrome azulol S em haloisita e caulinita, sendo que a haloisita apresentou melhores resultados. Na literatura há outros trabalhos envolvendo o uso de nanotubos de haloisita para remover corantes tais como o trabalho de Luo e colaboradores (2011) que estudaram haloisita acidificada com HCl (1mol/L) como adsorvente para azul de metileno. Duan e colaboradores (2012)



estudaram a remoção de violeta de metila em um compósito magnético de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e nanotubos de haloisita. Eles obtiveram excelente capacidade de adsorção em várias condições experimentais.

## 3.2 Argilas e argilominerais

### 3.2.1 Introdução

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que geralmente adquirem, quando umedecidos com água, certa plasticidade. Por plasticidade entende-se a capacidade de o material ser deformado irreversivelmente, quando submetido a uma pressão. As argilas são formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter minerais tais como quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SANTOS, 1989 apud FERREIRA, 2007).

Os argilominerais são constituídos por partículas de tamanho médio inferior a  $2\mu\text{m}$  e de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa. São silicatos de alumínio e magnésio hidratados, podendo ainda conter outros elementos, como ferro, sódio, potássio, lítio. Resultam da ação do intemperismo e de ações hidrotermais sobre rochas ígneas ou metamórficas que eram fases estáveis sob condições redutoras, de altas pressões e altas temperaturas nas regiões mais profundas da crosta terrestre (SANTOS, 1989 apud FERREIRA, 2007).

### 3.2.2 Estrutura cristalina dos argilominerais

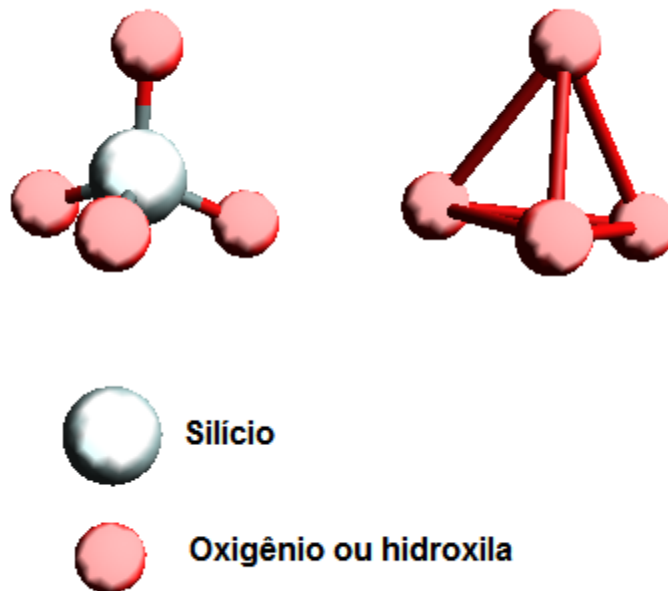
Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos de silício e octaédricos de alumínio. Outros elementos, além do silício e alumínio podem estar presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos dando origem a um grande número de diferentes argilominerais.

Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions. Nos grupos tetraédricos o cátion principal é o  $\text{Si}^{4+}$  e, ocasionalmente  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e nos grupos octaédricos  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ocasionalmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ . Nos grupos octaédricos podem existir substituições isomórficas que são

responsáveis pelo excesso de carga elétrica negativa na superfície das camadas (SANTOS, 1989 apud FERREIRA, 2007).

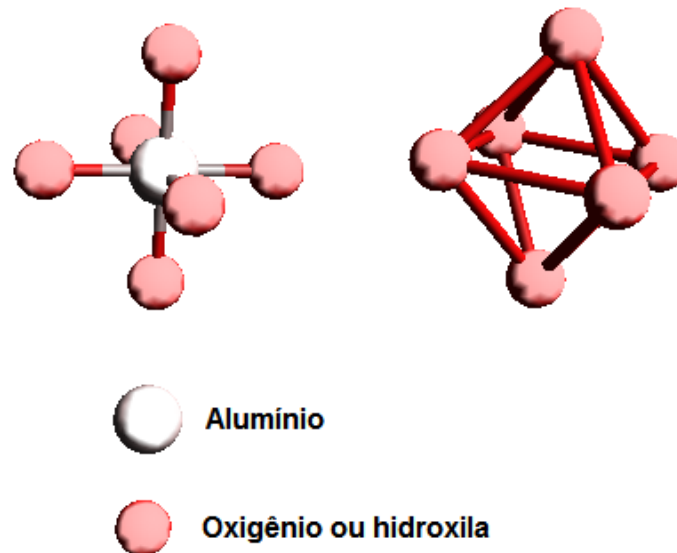
Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (formas trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidos (formas dioctaédricas). Os grupos do mesmo tipo estão unidos entre si hexagonalmente formando planos de tetraedros e octaedros conforme está mostrado na Figura 3 e Figura 4 (ZATTA, 2010).

Figura 3- Grupo tetraédrico dos argilominerais



Fonte: própria autora.

Figura 4- Grupo octaédrico dos argilominerais

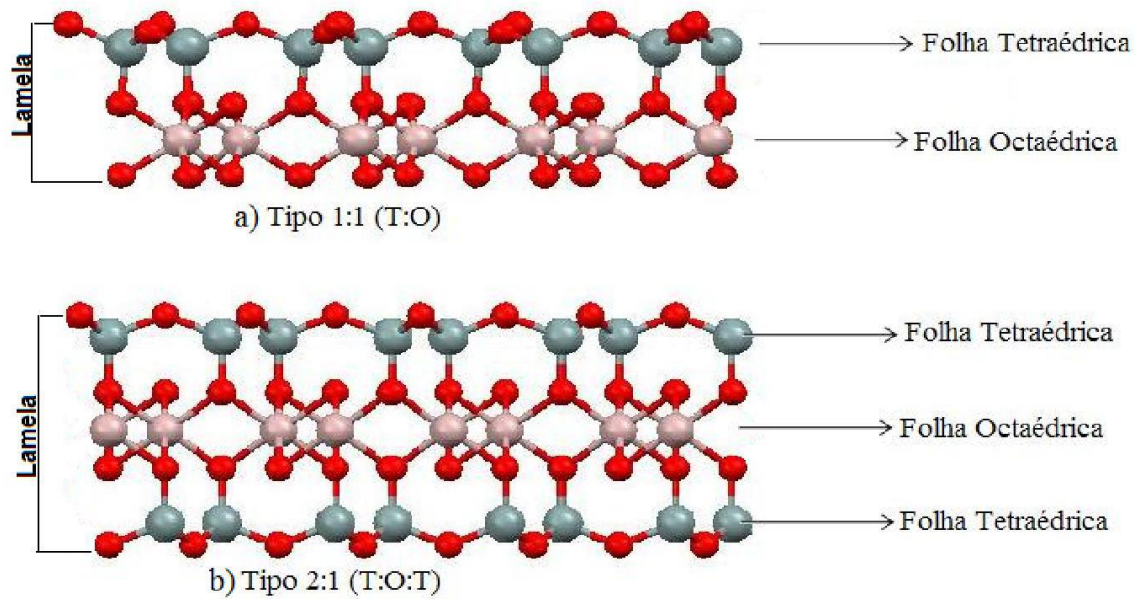


Fonte: própria autora.

### 3.2.3 Classificação dos argilominerais

A estrutura formada pela condensação das folhas tetraédrica e octaédrica forma a estrutura bidimensional chamada de lamela. As lamelas dos argilominerais são classificadas de acordo com a combinação do número de folhas tetraédricas e octaédrica. Quando um argilomineral apresenta na estruturação de suas lamelas apenas uma folha tetraédrica (T) e uma folha octaédrica (O) este é denominado argilomineral do tipo 1:1 (T:O), e quando da presença de duas folhas tetraédricas e entre estas está condensada uma folha octaédrica (estrutura lembrando um sanduíche), o argilomineral pertence ao tipo 2:1 (T:O:T), essas estruturas são representadas pela Figura 5 (ZATTA, 2010).

Figura 5- Representação das estruturas das lamelas dos argilominerais, a) Tipo 1:1 e b) Tipo 2:1



Fonte: ZATTA, 2010.

Várias técnicas de caracterização de materiais como difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido permitem a identificação e classificação dos diversos minerais. Os argilominerais, atualmente, são agrupados em oito grupos sistemáticos, apresentados na Tabela 1. As espécies do grupo da caulinita e da esmectita são as mais abundantes. As subdivisões são feitas em função de suas propriedades estruturais tais como: o tipo de empacotamento (1:1 ou 2:1), a carga da célula unitária, distância interplanar basal na forma anidra e hidratada, grau de substituição na camada octaédrica, possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, o tipo de cátions interlamelares e tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos (FERREIRA, 2007).

Tabela 1- Classificação geral dos argilominerais

Classe Geral	Família	Grupo	Camada octaédrica	Argilomineral
Estrutura Lamelar	Difórmicos 1:1	Caulinita	Diocetaédrica	Nacrita, Caulinita, Haloisita
		Serpentina	Trioctaédrica	Antigorita, Crisotila, Amesita, Cronstedita
	Trifórmicos 2:1	Esmectita	Diocetaédrica	Beidelita, Nontronita, Montmorilonita
			Trioctaédrica	Saponita, Hectorita
		Vermiculita	Diocetaédrica	Vermiculita
			Trioctaédrica	Vermiculita
		Mica	Diocetaédrica	Muscovita-Ilita, Flogopita
Trioctaédrica	Biotita-Lediqueta, Lepidolita			
Talco-Pirofilita	Diocetaédrica	Pirofilita		
Trioctaédrica	Talco			
Clorita	Diocetaédrica	Dombassita		
	Trioctaédrica	Clinocloro, Chamosita		
Estrutura Fibrosa	2:1	Paligosquita	Trioctaédrica	Paligosquita
		Septiolita	Trioctaédrica	Septiolita

Fonte: BAILEY et al, 1971 apud FERREIRA, 2007.

### 3.3 Haloisita

Haloisita é um argilomineral aluminossilicato com estrutura dioctaédrica 1:1 do grupo da caulinita. Tem ocorrência em rochas e em solos intemperizados sendo formada pela alteração de uma alta variedade de tipos de rochas vulcânicas e não vulcânicas (DEMORI, 2010).

A haloisita é classificada de acordo com o grau de hidratação, morfologia das partículas e grau de cristalinidade. Quando sua distância basal é de 10 Å, apresenta uma monocamada de moléculas de água entre as lamelas, sendo chamada de haloisita-10Å com fórmula de óxido  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ . Sua desidratação ocorre sob temperatura de 70°C, onde a distância basal passa de 10 Å para aproximadamente 7,2Å, sendo conhecida nesta forma haloisita-7Å, apresentando assim a fórmula química  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  semelhante da caulinita (DEMORI, 2010). Haloisita-7Å é caracterizada na difração por raios X por apresentar o valor entre 7,20 e 7,41Å para

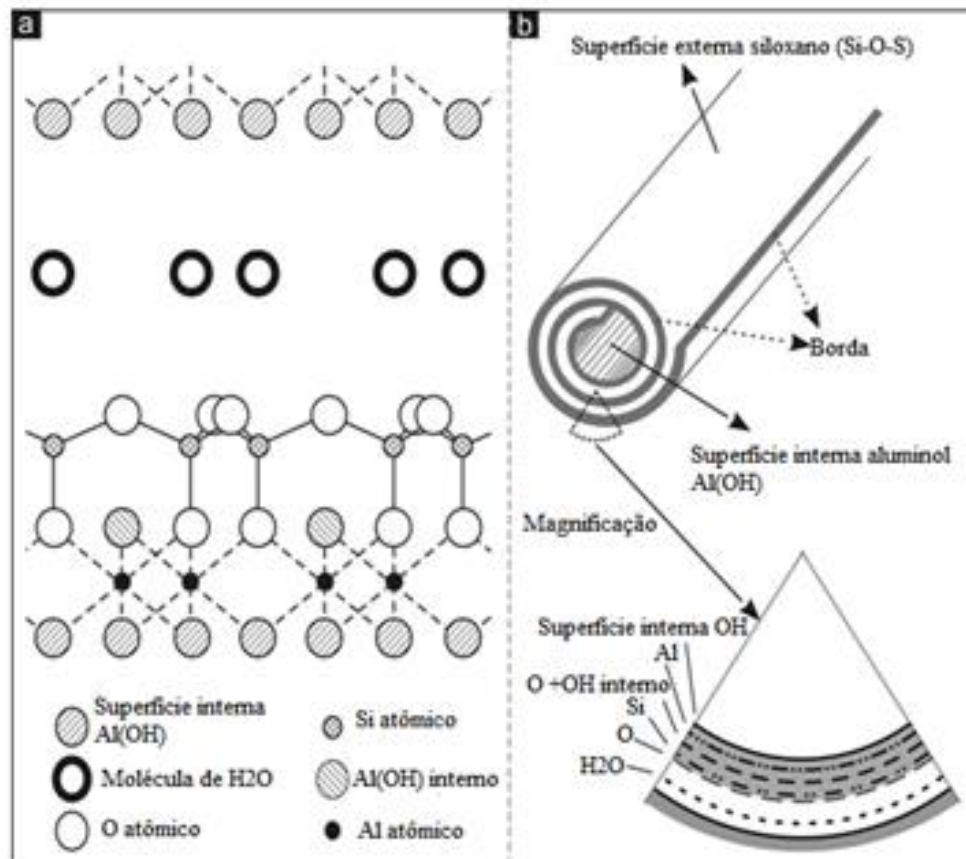
a reflexão do plano (001), enquanto a haloisita-10Å apresenta o valor de  $(001) = 10,1\text{\AA}$  (SANTOS et al., 2009).

As morfologias possíveis para a haloisita são esferóides, placas, tubos ocos e prismas maciços. A morfologia predominante da haloisita é em forma de tubos, esses podem apresentar-se longos e finos, curtos e grossos ou emergentes de outros tubos. A haloisita tubular é geralmente derivada de materiais cristalinos, tais como feldspatos e micas. Um nanotubo é definido como uma estrutura cilíndrica com dimensões na escala nanométrica, quer em diâmetro, quer em comprimento. A haloisita tubular está sendo considerado um nanotubo “nanoclay”. Dependendo dos depósitos, os diâmetros internos variam de 10 a 150nm, enquanto os comprimentos variam de 500nm até cerca de 15nm, o que torna necessário haver processamento específico para produzir os tubos com as dimensões adequadas às finalidades tecnológicas (SANTOS et al., 2009).

Haloisita tubular tem uma estrutura macroscópica altamente incomum, que resulta no envolvimento das camadas de argila em si mesma para formar cilindros ocos sob condições geológicas favoráveis. Este processo de enrolamento é acionado por uma incompatibilidade na periodicidade entre as camadas de tetraedros de silício e das camadas de octaedros de alumínio na estrutura 1:1. A forma tubular reduz as tensões internas originadas no retículo cristalino devido ao desajuste dimensional entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Mesmo após desidratação com temperaturas entre 70 a 100°C a estrutura formada é irreversível (ZATTA, 2010).

Em cada nanotubo de haloisita, a superfície externa é composta de grupos siloxano (Si-O-Si), ao passo que a superfície interna consiste numa variedade de grupos aluminol (Al-OH) (YUAN et al, 2008). A representação esquemática da estrutura cristalina de haloisita (10Å) e a estrutura de uma única partícula de haloisita tubular são mostradas na Figura 6.

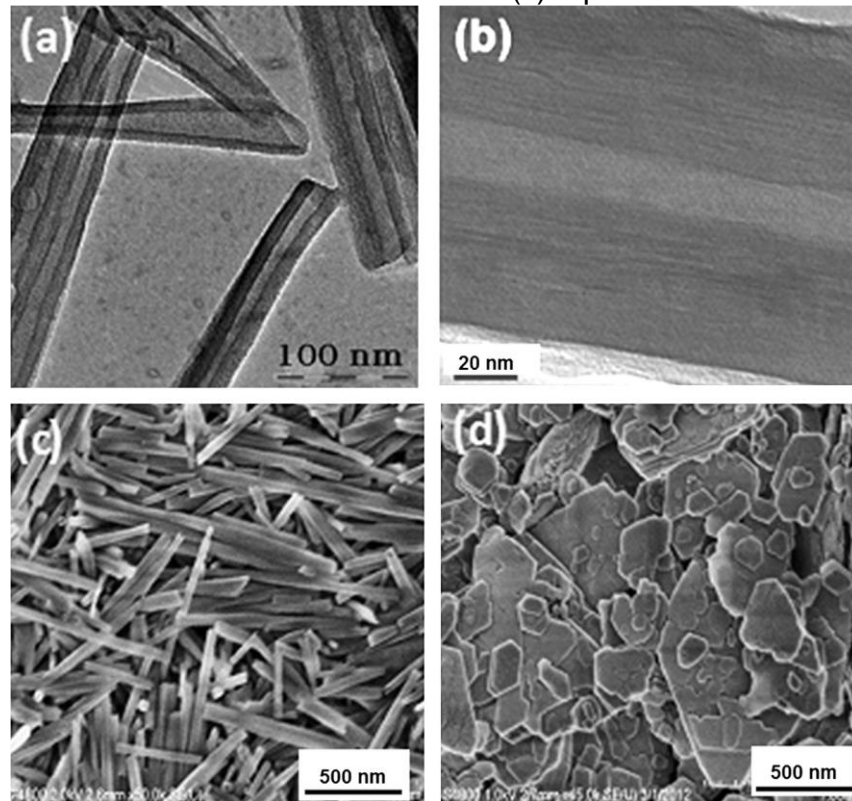
Figura 6- Diagrama esquemático de (a) estrutura cristalina de haloisita (10Å) e (b) estrutura cristalina de nanotubo de haloisita



Fonte: YUAN et al., 2008.

A haloisita-7Å pode ser confundida com a caulinita, mas a diferença entre estes dois argilominerais consiste na morfologia da haloisita, que apresenta seus cristais nas formas cilíndrica, tubular (mais comum), representado pela Figura 7, ou esférica, enquanto que a caulinita se apresenta na forma de tábuas hexagonais ou pseudo-hexagonais (YUAN et al., 2008).

Figura 7- Imagens de MET do lúmen da haloisita e paredes multicamadas (a e b), imagens de MEV de nanotubos de haloisita (c) e placas de caulinita (d)



Fonte: ZHAO et al., 2013.

A maior existência de depósitos significativos de haloisita natural está situada nos seguintes países: Austrália, Brasil, China, Guiana e México. No Brasil a maior ocorrência de haloisita é nas regiões Sudeste e Sul, nos municípios onde foi constatada por microscopia eletrônica de transmissão (ou de varredura) a presença de teor significativo de haloisita tubular em caulins, a maioria desses depósitos é explorada comercialmente (SANTOS, 2009).

### 3.3.1 Vantagens de nanotubos de haloisita

Os nanotubos de haloisita são partículas finas, naturais, não tóxicas e biocompatíveis. Possui elevada área superficial específica, alta porosidade, propriedade de não inchamento, excelente dispersão e capacidade de troca catiônica (CTC) (entre 10 e 40 meq/100g de argila), que é a quantidade de íons, particularmente cátions, que pode ser trocado e adsorvido. A haloisita possui alta capacidade de adsorção comparada com outros adsorventes e pode ser reutilizada (KAMBLE et al., 2012).



A haloisita na forma de cápsulas de liberação mantêm taxas controlada, uniforme e sem sobredosagem inicial, protege o agente ativo dentro de seu lúmen durante o processamento do material e tem a capacidade de carregar múltiplos agentes ativos simultaneamente (KAMBLE et al., 2012).

### 3.3.2 Propriedades físicas da haloisita

KAMBLE et al. (2012) determinou as seguintes propriedades físicas da haloisita:

- Área superficial específica típica -  $65\text{m}^2/\text{g}$ .
- Volume poroso ~  $1,25\text{ml/g}$ .
- Índice de refração - 1,54.
- Densidade -  $2,53\text{g/cm}^3$ .
- Diâmetro externo -  $50\text{nm}$ .
- Diâmetro do lúmen  $15\text{nm}$ .
- Comprimento dos nanotubos de  $100\mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Propriedades eletroquímicas da haloisita

Nanotubos de haloisita têm paredes multicamadas com superfície exterior, compostas de Si-OH, carregada negativamente e grupos positivos Al-OH na superfície interna (em pH abaixo de 8,5). A carga positiva do lúmen interno promove carregamento de nanotubos de haloisita com macromoléculas negativas dentro de espaços vazios, que são, ao mesmo tempo repelidas das superfícies exteriores carregadas negativamente (ZHAO et al., 2013).

### 3.3.4 Aplicações de nanotubos de haloisita

- Prevenção da corrosão de metais.

Benzotiazol e seus derivados são os inibidores de corrosão mais eficazes para a proteção do cobre e dos metais de transição. Embora benzotiazol seja um inibidor de corrosão eficiente para estes metais, em ambiente com cloreto (por exemplo, água do mar), o seu desempenho de inibição de corrosão não é suficiente. A adição direta de benzotiazol na tinta não é satisfatória, porque tal composto é

solúvel em água e deixa espaços vazios na camada de revestimento, diminuindo assim as propriedades de barreira). Os nanotubos de haloisita são utilizados como recipientes para o carregamento, armazenamento e liberação controlada de benzotiazol (RAWTANI e AGRAWAL, 2012).

- Adição de nanotubos de haloisita em matriz polimérica (nanocompósito).

Os nanotubos de haloisita tornaram-se alvo de grande atenção pela sua utilização como aditivo para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de polímeros. Nanotubos de haloisita são facilmente obtidos e possuem baixo custo quando comparados a outras nanopartículas, tal como os nanotubos de carbono, por exemplo. Existem vantagens no uso de haloisita como nanocarga para polímeros. Primeiramente é a facilidade de seu processamento, devido ao fato da haloisita possuir baixa carga superficial, e menor tendência de aglomeração de que outras nanopartículas. Em segundo lugar, por apresentar-se em forma de tubos, a haloisita elimina a necessidade de intercalação e exfoliação, como é necessário para as argilas do grupo da montmorilonita (DEMORI, 2010)

- Liberação controlada de medicamentos.

O uso de nanotubos de haloisita como cápsula que promovam a liberação controlada de fármacos pode reduzir os níveis indesejáveis destas flutuações dos princípios ativos no plasma sanguíneo diminuindo efeitos colaterais e/ou melhorando o efeito terapêutico da droga, aumentando a adesão do paciente, além de agregar valor comercial aos medicamentos comercializados pela extensão da proteção de patente (RAWTANI e AGRAWAL, 2012).

- Catalisador heterogêneo (haloisita ativada com ácido).

Argilominerais naturais e modificados são largamente empregados na indústria devido a propriedades como atividade catalítica, baixo custo, facilidade de preparo e estabilidade térmica sob altas temperaturas. Uma aplicação importante é a utilização de argilominerais como suportes para catalisadores complexos, como exemplo, tem-se a imobilização de enzimas na caulinita “in-natura” e seu uso em reações de esterificação e transesterificação. Catalisadores a base de haloisita foram largamente utilizados no craqueamento do petróleo, desidratação e oxidação de alcoóis reações de adição, hidrogenação e transesterificação (ZATTA, 2010).

- Cápsulas de liberação controlada.

A haloisita tubular pode atuar como cápsulas de liberação controlada, e estes tubos podem ser carregados com aditivos para tintas e selantes, lubrificantes, repelentes para pragas para uso doméstico e pessoal e na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica e em outros agentes que poderiam se beneficiar da liberação controlada (DEMORI, 2010).

- Componentes eletrônicos.

Haloisita pode ser revestida com substâncias metálicas ou outras substâncias para obter uma grande variedade de propriedades elétrica, química e física, ideal para o uso em dispositivos eletrônicos (DEMORI, 2010).

- Proteção ambiental.

Nanotubos de haloisita podem ser usados como nano-adsorventes tanto para remoção de contaminantes orgânicos, tais como azul de metileno, quanto contaminantes inorgânicos, tais como metais pesados.

### 3.4 Funcionalização de argilominerais

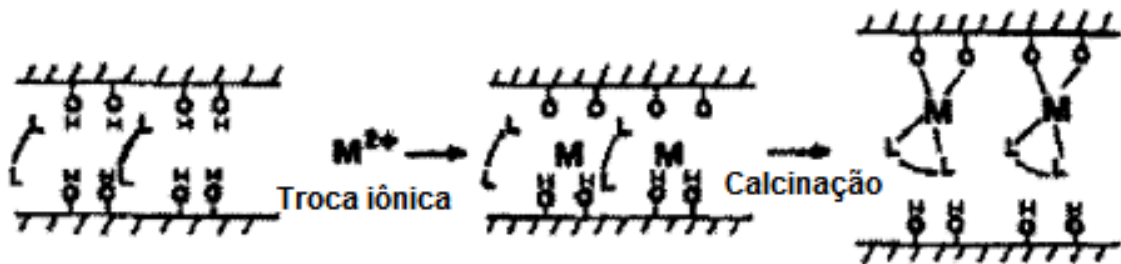
#### 3.4.1 Introdução

As formas mais comuns de modificar argilominerais são a) pilarização com diferentes oligômeros metálicos, b) adsorção de cátions orgânicos por troca catiônica e c) imobilização de molécula com grupos funcionais pela formação de ligação covalente nas bordas dos cristais e/ou região interlamelar (funcionalização) (BERGAYA e LAGALY, 2001 apud FERREIRA, 2007). Desse modo, uma grande diversidade de reações e, portanto, novos materiais podem ser explorados.

A pilarização de argilas (Figura 8), refere-se à inserção de compostos químicos (cátions complexos ou polioxocátions) nos espaços interplanares que após calcinação criam estruturas porosas e rígidas dos respectivos óxidos metálicos. Os compostos químicos, denominados agentes pilarizantes, agem como “pilares” entre as camadas consecutivas do argilomineral. Os polioxocátions mais utilizados como agentes pilarizantes são alumínio, zircônio, ferro, cromo e titânio. A argila pilarizada apresenta área superficial e volume de poros maiores do que à argila natural e tem sido bastante estudada na área de catálise (TIRELI, 2011). As principais aplicações

para argilas pilarizadas são: a) catálise heterogênea na indústria petroquímica; b) processos industriais de adsorção; c) adsorção de poluentes como dioxina e cloro fenóis; d) fabricação de colunas para cromatografia e; e) fabricação de eletrodos (COSTA, 2012).

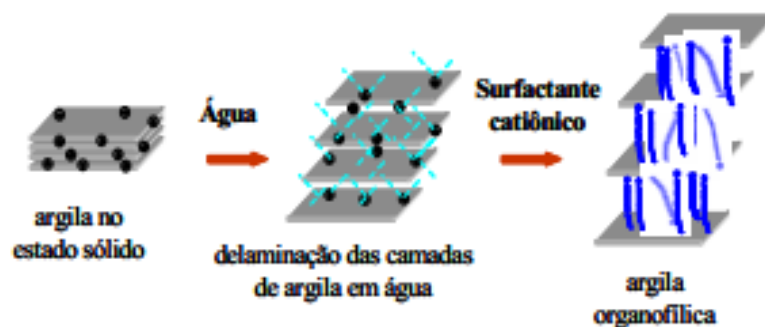
Figura 8- Formação do complexo por pilarização



Fonte: TIRELI, 2011.

A adsorção de cátions orgânicos por troca catiônica altera o caráter hidrofílico dos minerais argilosos para hidrofóbico e, conseqüentemente, organofílico, se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos (FERREIRA, 2007). Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa, como mostra na Figura 9. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. Os cátions podem se acomodar na região interlamelar de diferentes formas, resultando em lamelas mais afastadas (PAIVA, et al., 2008).

Figura 9- Esquema de troca de cátions em argilas



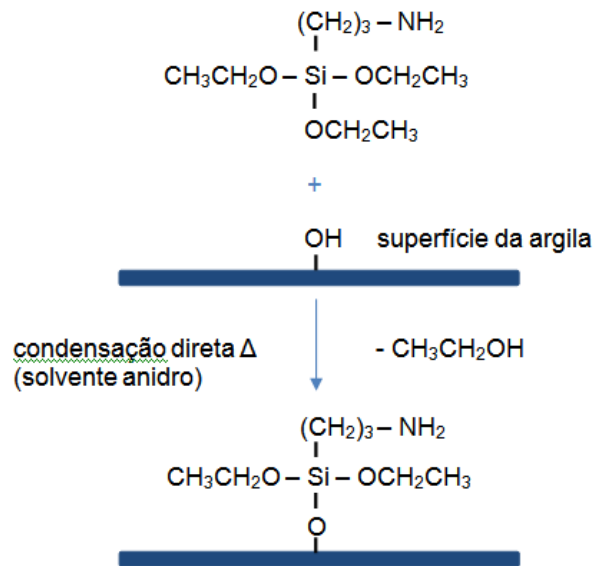
Fonte: PAIVA et al., 2008.

Nas reações denominadas de funcionalização, a molécula do modificador é ligada quimicamente à lamela estabelecendo novas funções ao composto. Nessas ocorrem à formação de ligações químicas de forte caráter covalente entre a superfície da argila e as moléculas do composto modificador. A imobilização destas moléculas pode ser restrita à superfície do cristal (o espaçamento basal se mantém inalterado) ou pode ocorrer na região interlamelar, neste caso com expansão do espaçamento basal ( $d_{001}$ ). O composto resultante pode ser definido como material híbrido ou mais especificamente, material inorgânico lamelar modificado (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).

O principal objetivo da modificação química de superfície inorgânica é associar as propriedades da matriz, no caso a argila, com àquelas do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície. Conseqüentemente, o material resultante apresentará características da matriz inorgânica, como resistência mecânica, térmica, química, porosidade com a da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada (FERREIRA et al.; 2009).

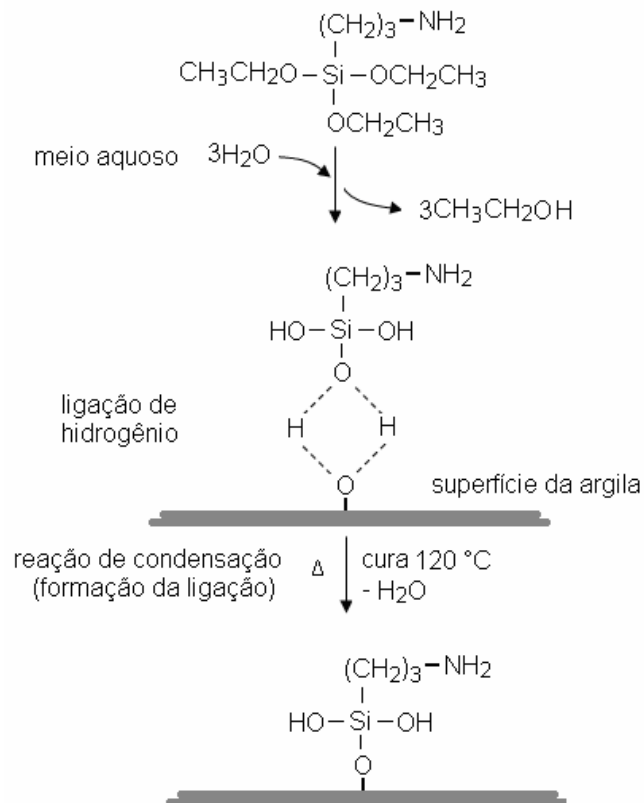
O processo de funcionalização consiste na imobilização de moléculas de organossilano modificado com grupos funcionais específicos. A inserção deste composto ocorre pela interação entre o radical alcoxi ( $-OCH_3$  ou  $-OCH_2CH_3$ ) e as hidroxilas superficiais da argila em ambiente com solvente polar ou apolar, formando ligação química de forte caráter covalente (SAYILKAN et al., 2004). As Figura 10 e 11 representam esquematicamente a funcionalização de argila via condensação direta com silanol ou aluminol presentes na superfície da argila na ausência de água e na presença de água, respectivamente.

Figura 10- Representação esquemática para mecanismo de imobilização de moléculas de APTES na superfície da argila em meio anidro



Fonte: FERREIRA, 2007.

Figura 11- Representação esquemática para mecanismo de imobilização de moléculas de APTES na superfície da argila em meio aquoso



Fonte: FERREIRA, 2007.

Os organosilanos são compostos que contêm ao menos uma ligação C-Si. São denominados agentes de acoplamento e possuem múltiplas aplicações industriais dentre as quais podemos citar: (i) agente de reticulação em resina, (ii) promotores de adesão e agente hidrofóbico em tintas, (iii) modificação superficial de cargas (sílica, argilas) para polímeros, (iv) revestimentos híbridos funcionais em cimentos de uso odontológico, e (v) obtenção de sílica e filmes finos de alta pureza (FERREIRA, 2007). Os organosilanos normalmente utilizados apresentam estrutura do tipo  $R-SiX_3$ , onde R é o grupo funcional orgânico e X é o grupo hidrolisável, normalmente, metoxi (-OCH<sub>3</sub>) ou etoxi (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). O grupo funcional R contém um grupo reativo R' ligado a um grupo espaçador, geralmente o propil, da seguinte maneira: R'- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SiX<sub>3</sub>. Estes grupos reativos (R') podem ser o vinil (-HC=CH<sub>2</sub>), amino (-NH<sub>2</sub>), mercapto (-SH) dentre outros (FONSECA e AIROLDI, 2003).

Nos últimos anos, a funcionalização de argilominerais com organosilanos tem atraído um interesse considerável, devido principalmente as crescentes exigências na área de nanocompósitos polímero-argila. Funcionalização de argilas com organosilanos tem sido explorada como uma maneira de melhorar a dispersão da argila numa matriz polimérica, melhorando assim as propriedades mecânicas do nanocompósitos polímero-argila. Além disso, as propriedades de ligação argilas organofuncionalizadas estão sendo investigadas para o tratamento de efluentes contaminados com metais. Os minerais de argila investigados são principalmente argilas lamelares tais como laponita, esmectita, caulinita e montmorilonita e incluem também as argilas de aluminossilicato tubulares imogolita e haloisita (YUAN et al., 2008).

#### 3.4.2 Fatores que afetam a funcionalização de argilominerais

A organofuncionalização de superfícies de argilominerais tem atraído muita atenção porque os produtos resultantes deste processo apresentam propriedades apropriadas para muitas aplicações em ciência dos materiais e engenharia ambiental. O sucesso da organofuncionalização depende fortemente da reatividade da superfície dos argilominerais (por exemplo, a densidade de superfície de hidroxila, ativação ácida), das características do organosilano (por exemplo, o número de grupo funcional) e das condições de reação (por exemplo, polaridade do solvente e temperatura de reação). Para argilominerais não expansíveis como

caulinita, uma pré-intercalação com pequenas moléculas polares é um passo indispensável para a organofuncionalização das superfícies interlamelares. A temperatura da reação de funcionalização tem uma influência significativa na intercalação de silano e no deslocamento de moléculas pré-intercaladas, bem como sobre a estrutura dos produtos organofuncionalizados. A polaridade do solvente utilizado é outro fator importante que controla a extensão da funcionalização e o espaçamento basal dos produtos (HE et al., 2013).

#### 3.4.2.1 Solvente

A polaridade do solvente tem muita influência na organofuncionalização dos argilominerais. Solvente polar pode solvatar os grupos SiOH da superfície da argila que reagiriam com organosilanos. Para solventes apolares, a falta de capacidade de solvatação irá facilitar a reação de funcionalização de organosilanos (HE et al., 2013).

No meio de solventes polares, há uma competitividade entre o organosilano e o solvente para alcançar a superfície da argila. A ligação de hidrogênio entre o grupo amino do organosilano e entre o solvente reduz a tendência de sucesso da funcionalização. A ausência de ligação de hidrogênio entre moléculas de organosilano e moléculas de solventes apolares leva a um maior grau de condensação entre grupos silanol do organosilano e entre grupos hidroxilas da superfície da argila (SU et al., 2013).

A constante dielétrica do solvente usado é outro importante fator que afeta a funcionalização dos organosilanos na superfície do argilomineral. No solvente com alta constante dielétrica a ligação de hidrogênio será formada entre as moléculas do solvente e os grupos amina do organosilano. A força da ligação de hidrogênio depende fortemente da constante dielétrica do solvente usado, ou seja, quanto maior a constante dielétrica, mais forte a ligação de hidrogênio. Uma forte ligação de hidrogênio diminuirá a mobilidade das moléculas de organosilano e dificulta-os a reagirem com os grupos hidroxila da argila diminuindo a funcionalização (SU et al., 2013).

Su e colaboradores (2013) estudaram a influência de vários solventes (etanol, isopropanol, tolueno e cicloexano) na organofuncionalização de 3-amino-



propiltrietoxisilano (APTES) em montmorilonita. A Tabela 2 mostra os resultados de análise termogravimétrica.

Tabela 2- Análise termogravimétrica de sililação de montmorilonita em solvente apolar e polar ( $200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$ )

Solvente	Constante dielétrica	Perda de massa (%)	Quantidade de organosilano funcionalizado (%)
Etanol	24,6	11,7	13,3
Isopropanol	18,0	13,5	15,6
Tolueno	2,4	14,8	17,4
Ciclohexano	2,0	15,1	17,8

Fonte: SU et al., 2013.

Eles obtiveram como conclusões que solventes não polares com baixa constante dielétrica resultam em uma alta carga de organosilanos na argila. No entanto, no caso de solventes polares com alta constante dielétrica, a diminuição da extensão da hidrólise e a ligação de hidrogênio entre os grupos amino de APTES e os solventes polares levaram a uma baixa carga de organosilano na argila (SU et al., 2013).

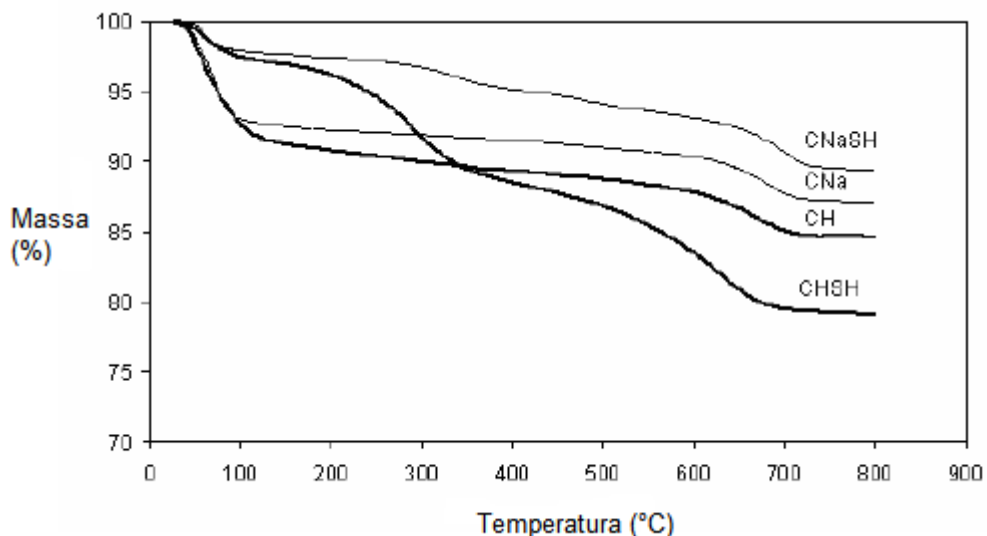
#### 3.4.2.2 Ativação ácida

Ativação ácida pode melhorar significativamente a área específica superficial, e a porosidade do argilomineral. É um método de modificação importante para a aplicação em argilas. O tratamento com ácido pode ser dividido em duas etapas, a substituição de cátions trocáveis e a lixiviação de Al da folha octaédrica com destruição parcial do argilomineral. Esta destruição gera grupos hidroxilas na superfície do argilomineral que podem interagir com o radical alcoxi do organosilano aumentando a funcionalização. As propriedades do tratamento ácido com argilas são dependentes das características dos argilominerais (por exemplo, composição química e granulometria inicial) e condições de processo (por exemplo, força ácida, tempo e temperatura de tratamento) (YU et al., 2012).

A ativação ácida, desde que em baixas concentrações de ácido faz com que haja mais hidroxilas (OH) na superfície da argila, com o qual é fácil de reagir com os organossilano. Ativação ácida e posterior funcionalização resultará em um material híbrido orgânico-inorgânico com duas vantagens sobre argilas modificadas com silano sem tratamento ácido: maior área superficial específica e ligações mais estáveis com grupos funcionais orgânicos (YU et al., 2012).

No trabalho de Ferreira (2007) estudou-se o efeito do tratamento ácido na funcionalização de montmorilonita. Bentonita brasileira sódica (CNa) foi acidificada com HCl na concentração 0,15mol/L (CH). Posteriormente CH e CNa foram funcionalizadas com o organossilano (3-mercaptopropil) trimetoxissilano (MPTMS) em tolueno, gerando as amostras CHSH e CNaSH, respectivamente. Os resultados de análise termogravimétrica (Figura 12) mostram a influência da ativação ácida na funcionalização dos argilominerais. A amostra ácida ativada e funcionalizada (CHSH) exibiu uma maior perda de massa que está relacionada ao organossilano imobilizado. A boa capacidade de imobilização da argila é demonstrada por perda de massa de 10,9% (1,45mmol/g de MPTMS) para a amostra CHSH, ao longo de um intervalo de temperatura de 200 a 800°C. Sem pré tratamento ácido, CNaSH exibiu baixa capacidade de imobilização 2,8% (0,37mmol/g de MPTMS). Este resultado enfatiza a hipótese de que a ativação ácida cria mais sítios ativos para imobilização de organossilano.

Figura 12- Termogravimetria das amostras de bentonita natural e modificadas



Fonte: FERREIRA, 2007.

### 3.4.2.3 *Sítios ativos em argilominerais*

O sucesso da organofuncionalização dos silanos nas superfícies de argilominerais depende fortemente de hidroxilas disponíveis nas superfícies dos argilominerais, incluindo as superfícies internas, externas e bordas (BERGAYA et al., 2001).

A existência de defeitos no cristal (por exemplo, a substituição isomórfica, vacância e ligações quebradas) pode aumentar a quantidade de hidroxilas na superfície da argila, tornando-a mais reativa.

Os argilominerais possuem diferenças na estrutura e propriedades que geram diferenças no mecanismo de imobilização e entre os diferentes sítios de enxertia. Para argilominerais expansíveis, tais como montmorilonita, o organosilano pode ser imobilizado no espaçamento interlamelar. Portanto, todas as superfícies externas, superfícies internas, bordas e superfícies entre as lamelas são passíveis de ocorrerem funcionalização sob condições suaves (por exemplo, temperatura ambiente, sem a necessidade de pré-intercalação). Devido à falta de capacidade de expansividade de argilominerais, tais como a caulinita, a pré-intercalação com pequenas moléculas polares é um passo indispensável para a organofuncionalização das superfícies interlamelares. Isto exige condições rigorosas para ser bem-sucedida, tais como reação de alta temperatura e atmosfera inerte (HE et al., 2013).

### 3.4.2.4 *Temperatura*

A temperatura é um fator importante para controlar a reação de organofuncionalização. No caso de argilominerais não expansíveis, uma pré-intercalação deverá ser feita para que ocorra enxertia no espaçamento interlamelar. Temperatura de reação mais elevada do que as temperaturas de ebulição do reagente de intercalação e do organosilano facilitará a reação de funcionalização (YANG et al., 2012).

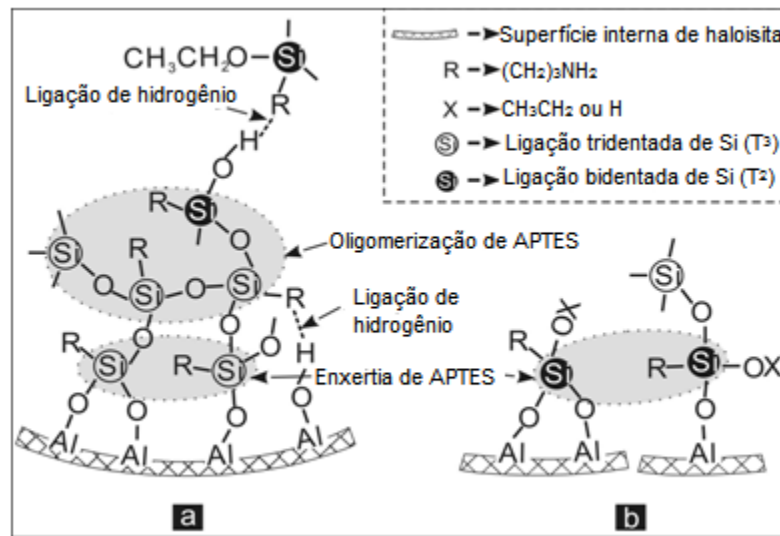
Segundo o trabalho de Yang e colaboradores (2012) a temperatura foi um importante fator para o sucesso da funcionalização de caulinita. Eles realizaram uma pré-intercalação com dimetilsulfóxido (DMSO), que são pequenas moléculas intercaladoras para facilitar a posterior organofuncionalização. Em seguida,

realizaram uma série de reações de funcionalização de APTES em caulinita nas seguintes temperaturas (175, 185, 195 e 220°C). A temperatura de ebulição de DMSO é 189°C e de APTES é de 214°C. Os resultados mostraram que a 175°C (temperatura abaixo do ponto de ebulição de DMSO e APTES) foi difícil intercalar APTES nos espaços interlamelares da caulinita. Quando a temperatura aumentou a 185 e 195°C, as moléculas de DMSO foram substituídas por APTES havendo reação de funcionalização entre os silanóis de APTES e as hidroxilas da caulinita. No caso de 220°C, a alta temperatura acelerou a difusão de APTES no espaço interlamelar da caulinita, bem como a remoção do DMSO do espaço interlamelar, promovendo a maior quantidade de APTES funcionalizado covalentemente na caulinita. A quantidade de organosilano enxertado aumenta com o aumento da temperatura de reação.

#### 3.4.3 Funcionalização de nanotubos de haloisita

Yuan e colaboradores (2008) estudaram a organofuncionalização de haloisita ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), por meio de enxertia de (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ). O objetivo deste estudo foi determinar como APTES reage com os grupos de superfície de haloisita, explorar a influência das condições de pré-tratamento e a influência da morfologia da haloisita sobre o mecanismo de reação. Este mecanismo é mostrado na Figura 13, que representa funcionalização de argilominerais via condensação direta com silanol ou aluminol presentes na superfície da argila na ausência de água.

Figura 13- a) Esquema da representação do mecanismo proposto pela formação de ligações cruzadas (b) a funcionalização entre ligações bi dentadas entre Si e grupos de AlOH



Fonte: YUAN et al., 2008.

### 3.5 Adsorção

Adsorção é um processo de separação que envolve o contato de uma fase fluida (adsorvato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase fluida. A adsorção é classificada em física ou química, de acordo com a intensidade da força adsorvato-adsorvente (CERVELIN, 2010).

Adsorção física (fisissorção) ou não específica ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são de baixa intensidade, por exemplo, as forças de van der Waals e de natureza eletrostática (MURANAKA, 2010). As interações fracas possuem a mesma ordem de grandeza do calor de condensação; portanto, não há formação de ligações químicas entre as moléculas do adsorvente e adsorvato, podendo ocorrer várias camadas de moléculas adsorvidas. Por estas características, este é o fenômeno presente na maioria dos processos de separação, pois há uma maior facilidade de dessorção devido à natureza fraca das interações entre as moléculas do sólido e do fluido. A fisissorção é um processo rápido, reversível e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão (NASCIMENTO, 2014).

Na adsorção química (quimissorção) há compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação

da distribuição das cargas eletrônicas da molécula adsorvida. Caracteriza-se por adsorção específica, pois ocorre somente entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvidos. O processo é frequentemente irreversível, acompanhado por uma forte variação da energia de ativação (MURANAKA, 2010). Na quimissorção as forças de interação adsorvato-adsorvente são mais fortes do que na adsorção física. Neste tipo de adsorção, forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Na Tabela 3 apresentam-se algumas características, para um efeito de comparação entre os fenômenos de adsorção física e química.

Tabela 3- Comparação entre característica de fisissorção e quimissorção

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

Fonte: SCHAMAL, 2010.

Vários fatores relacionados ao adsorvente influenciam diretamente em um processo de adsorção, alguns destes estão listados a seguir (NASCIMENTO et al., 2014):

- Temperatura: O efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. A elevação na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato e afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção;

- Área superficial do adsorvente: A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será sua quantidade de sítios ativos e, desta forma, maior será a sua capacidade de adsorção;

- Seletividade: O ideal é que o adsorvente seja seletivo apenas ao componente que se quer separar da mistura.

- pH: O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e características. O ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) é o valor requerido para que a carga superficial do adsorvente seja nula. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; para valores de pH superiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida.

- Velocidade de agitação: Melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

Um adsorvente para ter emprego comercial, deve reunir uma série de características favoráveis como: eficiência, seletividade, resistência mecânica, custo, aglomeração, inércia química, densidade e a mais importante é a área superficial específica. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial são: carvão ativado, resinas de troca iônica, sílica em gel, zeólitas e argilominerais (NASCIMENTO et al., 2014).

As resinas de troca iônica são um tipo de material adsorvedor utilizado principalmente na desmineralização de água para remoção de íons. Existem quatro tipos básicos de resina: catiônicas de ácido fraco (grupo ativo:  $-COOH$ ), catiônicas de ácido forte (grupos ativos:  $-SO_3H$ ), aniônicas de base fraca (grupos ativos: amina terciária) e aniônicas de base forte (grupos ativos: trimetilamina e dimetiletanolamina). Entretanto, a utilização desse material tem como desvantagem a contaminação orgânica provocada pela resina, contaminação bacteriana e contaminação por cloro (CALMON et al., 1975 apud FERREIRA, 2007).

O carvão ativado é amplamente utilizado para a remoção de compostos orgânicos, mas menos explorado para a remoção de compostos inorgânicos. Esta capacidade de remoção é devida a sua característica estrutural dos poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial e uma distribuição de tamanhos de poros apropriada. O carvão ativado através de alguns tratamentos especiais do carvão pode resultar em produtos com área superficial de até  $3000m^2/g$ , sendo que os

valores típicos estão na faixa de  $500\text{m}^2/\text{g}$  a  $950\text{m}^2/\text{g}$ . Ele consiste principalmente de carbono (87-97%), mas também contém elementos como hidrogênio, enxofre, nitrogênio e outros compostos (GOLIN, 2007). O carvão ativado apresenta várias desvantagens, tais como alto custo, ineficiência com alguns tipos de corantes e em alguns casos há uma dificuldade no processo de regeneração (ROYER, 2008).

A sílica gel ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) é um suporte inorgânico que tem sido muito utilizado em processos de adsorção devido à sua alta estabilidade térmica e química. Ela é obtida quando se acidifica uma solução de silicato de sódio a uma temperatura de cerca de  $360^\circ\text{C}$ . Este material possui elevada área superficial ( $>500\text{m}^2/\text{g}$ ) e distribuição de poros na faixa de  $5 - 500\text{Å}$ . Na sua superfície está dispersa uma elevada quantidade de grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ), sensíveis a diversas reações, como por exemplo, agentes sililantes. Esses grupos silanóis se comportam como ácido fraco de Brønsted-Lowry, sendo responsáveis pela reatividade da sílica, e desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. Quando modificada estruturalmente, a sílica pode ser utilizada em cromatografia, suporte para catalisadores e também para tratamento de efluentes industriais (OLIVEIRA, 2003)

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional formada por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível. O volume e o diâmetro dos poros são fatores que influenciam na capacidade de adsorção das zeólitas. Uma das principais características das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros em função do seu alto grau de cristalinidade. Os materiais adsorventes ou trocadores de íons naturais, normalmente empregados, são sólidos amorfos, possuindo uma estrutura caótica com poros de diâmetro variável. Esta propriedade resulta em uma maior seletividade em relação ao tamanho da zeólita em comparação com outros materiais disponíveis comercialmente. Devido à sua estrutura microporosa, as zeólitas não apresentam um bom desempenho para sistemas que envolvem moléculas muito volumosas. (AGUIAR e NOVAES, 2002).



O interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito nos últimos 50 anos, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos. Sua alta área específica, estabilidade química, tendência de retenção de água entre suas camadas e alta capacidade de troca catiônica fazem das argilas bons adsorventes naturais (NASCIMENTO et al., 2014).

A capacidade de adsorção das argilas pode aumentar se forem alteradas propriedades estruturais destes materiais por métodos simples como pilarização, intercalação, funcionalização, ativação ácida, entre outros, produzindo materiais com alta acidez, área específica, porosidade, termicamente estáveis e outras características dependendo do processo empregado (MORONTA et al, 2002).

Vários outros materiais alternativos vêm sendo estudados na tentativa de se desenvolver materiais adsorventes de baixo custo para remoção de corantes, tais como géis de quitosana (TRUNG et al., 2003), cinzas de bagaço de cana (HO et al., 2005), serragem de madeira (GARG et al., 2004), casca de arroz (TRUNG et al., 2003), algas (AKSU e TEZER, 2005), casca de semente de pinhão brasileiro (ROYER, 2008) dentre outros.

Alves (2013) realizou ensaios de adsorção para demonstrar a possibilidade de utilização de argilominerais caulinita e bentonita para remoção do corante verde malaquita em soluções aquosas. Tireli (2011) modificou montmorilonita por meio de pilarização com oligômero de ferro. As argilas modificadas foram testadas quanto a sua capacidade de remoção dos metais  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  e das moléculas de corantes orgânicos azul de metileno e vermelho reativo. Ferreira (2007) realizou ensaios de adsorção para demonstrar a possibilidade de utilização de argilas funcionalizadas (bentonítica) para remoção dos íons  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $As^{3+}$  e  $As^{5+}$  a partir de soluções diluídas.

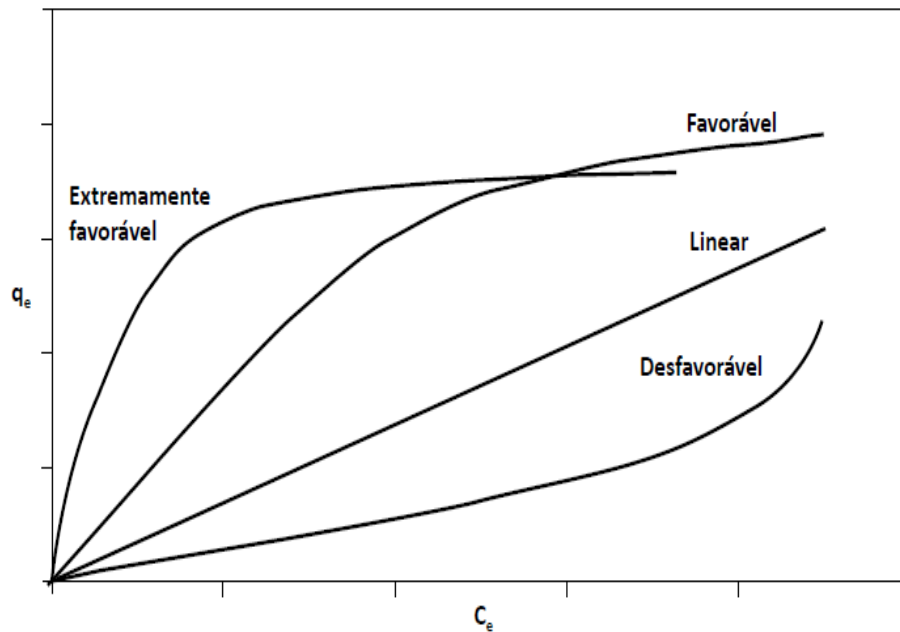
### 3.5.1 Isoterma de adsorção

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída em equilíbrio, entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, em uma temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção e indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato (BARROS, 2001).

A isoterma de adsorção é obtida por um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume ( $V$ ) de uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_i$ ) diferentes e conhecidas. No momento em que o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Portanto, pode-se obter um gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$  ( $q_e$  na ordenada, ou eixo vertical, e  $C_e$  na abscissa, ou eixo horizontal) o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Contudo, é necessário saber como obter o valor das variáveis  $C_e$  e  $q_e$ . Para determinar os valores de  $C_e$ , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando papel de filtro ou centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ). Várias técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) são utilizadas, tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão e outros meios adequados. Para obter o valor de  $C_e$  e  $q_e$  utiliza-se as Equações 11 e 12, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2014).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluído. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase fluida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (BARROS, 2001). Isotermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (NASCIMENTO, 2014). Algumas formas mais comuns de isotermas são apresentadas na Figura 14.

Figura 14- Tipos de isotermas



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de  $q_e$  versus  $C_e$ . Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Elas são mais utilizadas devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.5.1.1 Modelos teóricos de isotermas de adsorção

#### 3.5.1.1.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado porque prevê um valor limite para a adsorção e um coeficiente relacionado com a energia de ligação do adsorvato com o sítio ativo sendo representada pela Equação 1. Ela foi a primeira isoterma na qual se assumiu um modelo de adsorção em monocamada. Esta equação obedece a Lei de Henry em baixas concentrações, e este modelo fundamenta-se nas seguintes hipóteses (NASCIMENTO et al., 2014):

- Todos os sítios do sólido têm a mesma atividade para a adsorção;
- A interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível;

- Toda adsorção segue o mesmo mecanismo, e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura;

- É válida para a adsorção em monocamada em uma superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção. A equação de Langmuir é representada pela Equação 1.

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

sendo  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $q_{\max}$  é a quantidade máxima de adsorção (mg/g),  $K_L$  que representa a afinidade entre adsorvato e adsorvente (afinidade de adsorção) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio (mg/L).

A Equação 1 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de  $K_L$  e  $q_{\max}$  (Equação 2).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

A construção do gráfico  $1/q_e$  versus  $C_e$  irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação  $1/(K_L q_{\max})$  e interceptação  $1/q_{\max}$ . Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros  $K_L$  e  $q_{\max}$ . Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de  $R_L$  (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{\max}$  e  $K_L$ . Este parâmetro adimensional é determinado pela Equação 3 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3)$$

$C_i$  representa a concentração inicial da solução. Quando  $R_L > 1$  há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida e a isoterma é desfavorável,  $R_L = 1$  a isoterma é linear,  $0 < R_L < 1$  a isoterma é favorável e  $R_L = 0$  a isoterma é irreversível (BARROS, 2001).

### 3.5.1.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2014).

É uma equação empírica que se ajusta a uma faixa estreita de concentrações e não segue a Lei de Henry a baixas concentrações. No entanto, ela apresenta uma boa capacidade de se ajustar aos dados experimentais aliada à sua simplicidade e facilidade no ajuste dos parâmetros (RUTHVEN, 1984). É dada pela Equação 4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde  $q_e$  (mg/g) é a quantidade da espécie adsorvida e  $C_e$  (mg/L) é a concentração da solução no equilíbrio. As constantes  $K_F$  e  $n$  são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente. O expoente  $n$  indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor  $1/n$  for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de  $1/n$  for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (BARROS, 2001).

A linearização da modelo de Freundlich é dada pela Equação 5:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Assim, para a determinação dos parâmetros  $K_F$  e  $1/n$ , a partir de regressão linear (mínimos quadrados), um gráfico de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  fornecerá uma inclinação de  $1/n$  e um intercepto  $\log K_F$ .

### 3.5.2 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Esse processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al.; 2014).

Através da cinética de adsorção é possível avaliar a eficiência dos adsorventes no processo de separação. Ela pode restringir a aplicabilidade do material, uma vez que baixas velocidades de adsorção necessitam de alto tempo reacional, tornando o processo desfavorável (RAMANA et al., 2013).

O processo de adsorção de um fluido sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (LUZ, 2009):

- Difusão das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do adsorvato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do adsorvato no interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

Uma das etapas acima pode ser muito mais lenta que outra e, conseqüentemente, esta irá determinar a velocidade do processo de adsorção. Essa pode ser afetada pela concentração inicial do adsorvato, agitação, temperatura, pH, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e tipo de efluente. Dependendo do tamanho da partícula, o processo de adsorção se torna muito lento podendo levar algumas semanas para alcançar o equilíbrio (COONEY, 1999).

Vários modelos foram estudados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorvativo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão abordados são:

- Cinético de Pseudo 1a Ordem;
- Cinético de Pseudo 2a Ordem;
- Difusão Intrapartícula.

### 3.5.2.1 Definição dos modelos cinéticos estudados

Aplicando o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren representado pela Equação 6 (AKZU et al., 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t) \quad (6)$$

onde  $K_1$  ( $h^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem,  $q_e$  é a quantidade de espécies adsorvidas no equilíbrio (mg/L), e  $q_t$  a quantidade de espécies adsorvidas (mg/L) no tempo  $t$ .

A Equação 6 pode ser integrada de  $t = 0$  a  $t = t$  e de  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ ; em seguida rearranjando e linearizando-a obtém-se a Equação 7:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (7)$$

Construindo um gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  em função de  $t$ , pode-se obter pela inclinação da reta gerada a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (método dos mínimos quadrados).

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 8 (HO; MCKAY, 1999). Este modelo, como o anterior, determina a cinética controlada por difusão externa.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

onde  $K_2$  (g/mg.min) é a constante da taxa de adsorção pseudossegunda ordem. A integração da Equação 8 utilizando as condições iniciais de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$  fornece a seguinte expressão (Equação 9):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Construindo um gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$ , pode-se obter, pelo coeficiente linear da reta, a constante de velocidade  $K_2$  de adsorção de pseudossegunda ordem pelo método dos mínimos quadrados. Se o modelo cinético de pseudossegunda

ordem for aplicável, a plotagem de  $(t/q_t)$  versus  $t$  deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo. Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada. Dessa forma Weber e Morris, (1962), desenvolveram um modelo matemático descrito pela Equação 10 para explicar tal fenômeno, onde  $K_i$  ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ ) é o coeficiente de difusão intrapartícula e  $C'$  ( $\text{mg/g}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

$$q_t = K_i * t^{0,5} + C' \quad (10)$$

O valor de  $K_i$  pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C'$  da interseção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$  (método dos mínimos quadrados). Os valores de  $C'$  dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C'$  maior será o efeito da camada limite.

### 3.5.3 Adsorção em argilas

#### 3.5.3.1 Mecanismos de adsorção

O conhecimento do mecanismo de adsorção em argilas das espécies iônicas é importante para o desenvolvimento de modelos de adsorção para determinadas espécies e para a avaliação da estabilidade do material carregado (LADEIRA,1999).

Existem dois tipos de sítios ligantes nas partículas de argila haloisita. O primeiro refere-se as cargas fixas ou permanentes resultantes da substituição isomórfica do íon trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ) da camada octaédrica pelos íons divalentes ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). O segundo tipo é formado pelos grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) presente na superfície externa do tubo e aluminol ( $\text{Al-OH}$ ) presentes nas superfícies internas. Em pH básico, parte dos grupos silanol e aluminol podem ser desprotonados nas espécies ( $\text{Si-O}^-$ ) e ( $\text{Al-O}^-$ ). Desta maneira, os sítios formados pelos grupos ( $\text{Si-OH}$ ), ( $\text{Al-OH}$ ), ( $\text{Si-O}^-$ ) e ( $\text{Al-O}^-$ ) podem coexistir na superfície das partículas de argila e promover a complexação de íons metálicos e moléculas orgânicas. Já em pH ácido ocorre a protonação destes grupos formando a espécie  $\text{AlOH}_2^+$ , gerando cargas positivas nas



bordas dos cristais. Desta forma, a variação do pH do meio exerce grande influência no comportamento de uma suspensão de argila e também na sua capacidade de adsorção de determinadas espécies (LU et al., 2001).

### 3.5.4 Fatores que afetam a adsorção em argilas

#### 3.5.4.1 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) de uma argila é a habilidade de adsorver e trocar cátions. É uma das propriedades mais importantes das argilas, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons  $H_3O^+$  com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal (AGUIAR e NOVAES, 2002).

A Tabela 4 (SANTOS, 1989) mostra valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns aluminossilicatos determinados pelo método de saturação do material com uma solução de acetato de sódio ou potássio e posterior deslocamento deste íon pelo cátion amônio.

Tabela 4- Capacidade de troca catiônica de argilominerais

<b>Mineral</b>	<b>CTC (meq/100g da argila)</b>
Caulinita	3 - 15
Haloisita 2H <sub>2</sub> O	5 - 10
Haloisita 4H <sub>2</sub> O	10 - 40
Ilita	10 - 40
Sepiolita-atapulgita	20 - 35
Clorita	10 - 40
Montmorilonita	80 - 150
Vermiculita	100 - 150

Fonte: SANTOS, 1989.

A natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral têm influência na capacidade de troca catiônica. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercamada, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa (AGUIAR e NOVAES, 2002).

#### 3.5.4.2 Superfície específica

A área superficial específica é definida como a área da superfície externa do material por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da superfície específica do reagente sólido. No caso das argilas, a área específica é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> líquido. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função

da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante. Os dois modelos comumente utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou adsorção química. Além destes modelos, geralmente emprega-se o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda) para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica. A Tabela 5 apresenta os valores da área específica de alguns aluminossilicatos (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Tabela 5- Área específica de alguns argilominerais pelo método BET

Argilomineral	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
Caulinita de elevada cristalinidade	>15
Caulinita de baixa cristalinidade	>50
Bentonita	74,5
Haloisita 2H <sub>2</sub> O	>60
Ilita	50-100
Montmorilonita	150-800

Fonte: AGUIAR e NOVAES, 2002.

A elevada área superficial dos argilominerais se deve ao pequeno tamanho de partícula e a presença de poros. Argilominerais expansíveis possuem uma maior área superficial. A estrutura lamelar das esmectitas apresenta empilhamento ao longo do eixo normal ao plano das lamelas. Os espaços existentes entre as lamelas individuais não estão todos preenchidos pelos cátions e suas águas de hidratação, de modo que existe uma porosidade que pode ser explorada (AGUIAR e NOVAES, 2002).

#### 3.5.4.3 Pré-tratamento

As argilas de classificação 2:1 se apresentam na natureza na forma policatiônica e muitas vezes é necessário um pré-tratamento para torná-la homoiônica. A forma sódica é a mais utilizada, pois facilita a dispersão e capacidade de troca catiônica da argila é mais elevada. Normalmente se utiliza soluções de

NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaOH para transformar as argilas policatiônicas ou cálcicas na forma sódica (CATUNDA PINTO et al., 2000).

Com o objetivo de avaliar a influência da fonte do sódio na ativação da vermiculita natural, Catunda Pinto e colaboradores (2000) realizaram um estudo utilizando solução de NaCl e NaOH. Neste estudo, a vermiculita ativada pelas duas fontes de sódio foi utilizada na adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> numa solução problema de concentração variando de 0 a 600mg/L. Foi verificado que tanto o NaCl como o NaOH podem ser utilizados no processo de ativação da vermiculita, pois aumentaram a capacidade de adsorção de íon cobre em 15,7%.

Para aumentar a área superficial do argilomineral e conseqüentemente sua capacidade de adsorção, utiliza-se a ativação ácida que é um tratamento químico que consiste na lixiviação de metais em posições octaédricas da estrutura dos argilominerais como o alumínio, ferro, magnésio, entre outros, porém os grupos SiO<sub>4</sub> permanecem intactos. Esse processo promove a destruição das lamelas, eliminação de impurezas e alterações da sua composição química e estrutural. O resultado é um aumento da área superficial, porosidade e no número de sítios ácidos, dependendo da intensidade do tratamento, proporciona a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). As propriedades estruturais das argilas naturais podem ser modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores do que o material natural, maior acidez e também boa estabilidade térmica (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). A maioria dos trabalhos utiliza ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), as variáveis envolvidas são tipo e concentração de ácido, tempo e temperatura de tratamento entre outros (TIRELI, 2011).

#### *3.5.4.4 Presença de Eletrólitos*

Foram desenvolvidos nos últimos anos, trabalhos envolvendo o estudo da remoção de metais pesados e corantes pelas argilas na presença de compostos iônicos ou eletrólitos, capazes de manter constante a força iônica do meio.

Zhao e colaboradores (2013) estudaram a remoção de corante catiônico Rhodamine 6G e corante aniônico Chrome Azurol S por adsorção em argila haloisita. A força iônica foi variada usando como eletrólito cloreto de sódio e sua

concentração foi variada de 0 a 1 mol/L em pH 6,5. Quando a concentração de NaCl aumentou de 0-1,0mol/L, a capacidade de adsorção de Rhodamina 6G aumentou de 29,5-45,3mg/g, enquanto a capacidade de adsorção é reduzida para Chrome Azurol S 20, 4-8,3m/g. A favorabilidade para a adsorção de Rhodamina 6G pode ser explicada por dois efeitos: (1) a dimerização do corante em presença de sais, o que leva a adsorção de moléculas por mais sítios de adsorção e (2) compressão da dupla camada difusa na superfície do adsorvente com o aumento da força iônica, o que facilita a atração eletrostática e contribui para a adsorção de corante. A agregação do Chrome Azurol S a medida que aumenta a força iônica pode ser a razão para a sua adsorção reduzida.

Silva e colaboradores (2007) estudaram a influência do ânion na remoção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila brasileira F-II. Os resultados indicaram que, para soluções diluídas (6ppm), os ânions não influenciaram no processo, visto que o cátion deve estar totalmente dissociado na solução aquosa, podendo ser trocado com facilidade pelos cátions interlamelares da argila. Entretanto, em soluções aquosas concentradas (> 60ppm), a presença de diferentes ânions afeta o processo de troca iônica, sendo a remoção de cobre maior na presença de nitrato. Isto ocorre devido ao fato de que em solução aquosa, as espécies de cobre mais favorecidas na presença de íon cloreto são  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$ , enquanto na presença do íon nitrato, as espécies  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ , apresentam carga positiva sendo, por isso, mais atraídas pela argila.

#### *3.5.4.5 Presença de ligantes*

A presença de compostos orgânicos capazes de complexar o metal, no processo de remoção de metais pelos aluminossilicatos, afeta significativamente a CTC do material extrator. Nesse sentido, vários estudos vêm sendo desenvolvidos visando obter uma maior otimização no processo de remoção.

Huang e Hao (1989) estudaram a influência de vários ligantes na remoção de chumbo pela mordenita. Foram utilizados os seguintes ligantes EDTA (etilenodiaminotetraacetato), NTA (nitriloacetato de sódio), TIRON (di-hidroxibenzeno-1,3-dissulfonato de sódio) e glicina, os quais eram adicionados ao reator tipo batelada, juntamente com a solução a ser tratada e a mordenita sódica. Os resultados mostraram que os efeitos desses ligantes na taxa de remoção do

chumbo foram inversamente proporcionais à afinidade de complexação do ligante com o metal: EDTA > NTA > TIRON > Glicina. No caso do EDTA, um ligante forte, o complexo formado apresenta carga negativa, não sendo, portanto atraído pelos sítios básicos da mordenita. Entretanto, na presença de um ligante fraco, como a glicina, a taxa de remoção foi semelhante à do sistema na ausência do ligante, já que neste caso, na presença da glicina o chumbo existe basicamente sob a forma de  $Pb^{2+}$  e  $PbOH^+$  (AGUIAR e NOVAES, 2002).

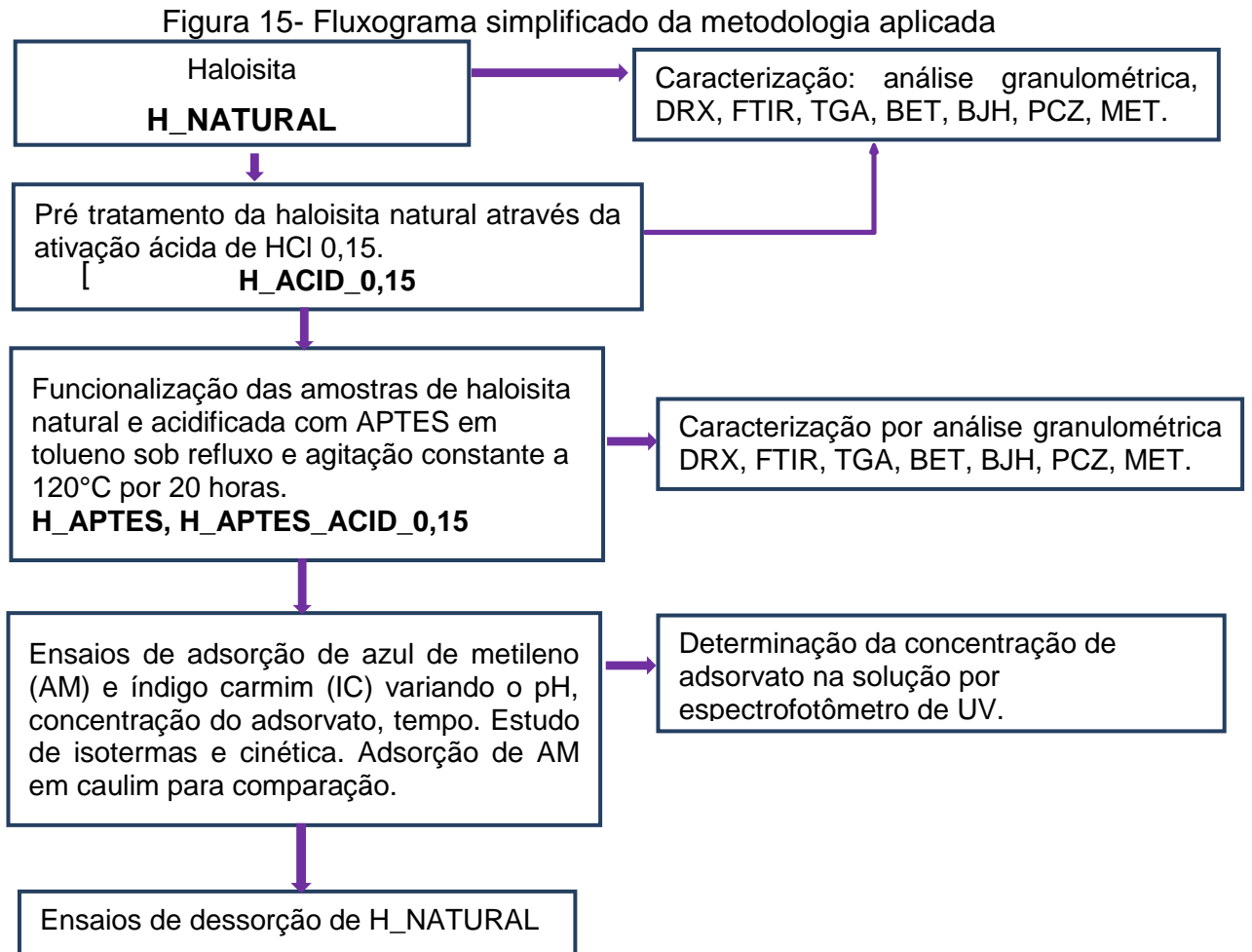
#### *3.5.4.6 Influência do pH*

O pH é uma variável importantíssima no processo de adsorção, pois influencia na especiação dos íons metálicos, na densidade de sítios ativos através das protonação e desprotonação de grupos funcionais presentes na superfície do argilomineral e exerce também grande influência na estabilidade da suspensão das argilas. De forma geral, as argilas não devem ser empregadas em pH extremamente ácido, exceto por períodos de tempo muito curtos. A protonação da camada octaédrica é seguida pela lenta hidrólise da estrutura de alumínio que acarreta a perda gradual da CTC e, em alguns casos, o colapso da estrutura. Entretanto, a troca de íons metálicos multivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar o limite da solubilidade dos metais (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Através de dados termodinâmicos das espécies e da concentração total do metal é possível obter os diagramas de distribuição de espécies. Estes gráficos que mostram as regiões de estabilidade termodinâmica dos complexos de um determinado metal em função pH (CIMINELLI, 2004).

#### 4. METODOLOGIA

A Figura 15 mostra um fluxograma simplificado das etapas básicas da metodologia que foram utilizadas.



Fonte: Própria autora.

##### 4.1 Materiais

A argila utilizada foi a haloisita ( $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2H_2O$ ) da Sigma Audrich com massa específica de  $2,53g/cm^3$  e massa molar  $294,19g/mol$ . O caulim utilizado, denominado C\_NATURAL, foi da empresa Caolim Azzi situada na cidade de Mar da Espanha, Minas Gerais. O agente modificador (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES 98%) foi obtido da Sigma Audrich. O tolueno 99% foi obtido da Alfa Aesar, o ácido clorídrico (HCl) 37% da Alphatec e o hidróxido de sódio (NaOH) em pastilha com massa  $40,00g/mol$  da Vetec Química Fina. O azul de metileno

( $C_{16}H_{18}ClN_3S_3S \cdot 3H_2O$ ) com massa molar de 319,86g/mol foi obtido da Cromoline Química Fina e o índigo carmim ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8$ ) com massa molar de 466,35g/mol da Neon.

## 4.2 Modificação estrutural das argilas

A amostra de haloisita natural (H\_NATURAL) foi caracterizada empregando as técnicas de difração de raios X (DRX), granulometria a laser, espectroscopia da região de infravermelho (FTIR), análise térmica (TGA), área superficial específica (BET), volume de poros (BJH), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise das cargas superficiais por potencial Zeta. A amostra foi identificada como H\_NATURAL (haloisita natural). Após a etapa de caracterização estrutural da argila natural (H\_NATURAL) a amostra da argila foi submetida às etapas previstas pelo fluxograma da Figura 15 para sua modificação estrutural.

### 4.2.1 Acidificação das argilas

A argila haloisita foi ativada com ácido clorídrico (HCl) na concentração de 0,15mol/L. O procedimento experimental envolveu a adição de 10g de haloisita em 0,1L de uma solução de HCl na concentração de 0,15mol/L. A suspensão foi mantida em batelada sob agitação magnética constante na temperatura ambiente por 12 horas sendo esta temperatura monitorada por um termômetro inserido na solução. Ao final do período de agitação a suspensão foi filtrada e o sólido lavado com água destilada até pH aproximadamente 6. Posteriormente, secou-se a amostra em estufa 110°C por 12 horas. A amostra obtida foi identificada como H\_ACID\_0,15.

### 4.2.2 Organofuncionalização das argilas

5 gramas de H\_NATURAL, seca em estufa por 12 horas a 110°C, foi colocada em erlenmeyer. Posteriormente, adicionou-se no erlenmeyer 5ml de APTES e 0,125L de tolueno. Em seguida, o frasco com a solução foi selado. Um pré-tratamento de evacuação baseado na metodologia de Yuan e colaboradores (2008) foi aplicado para remover o ar a partir do lúmen e promover a funcionalização de APTES. A solução em agitação constante foi conectada a uma bomba à vácuo por 10 minutos. Observa-se uma ligeira efervescência da suspensão enquanto o ar era



removido. Após o fim da efervescência, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 3 vias.

A suspensão foi, então, transferida para o sistema de aquecimento levada a refluxo a 120°C durante 20 horas em banho de óleo para promover a modificação (Figura 16) sob agitação constante. A mistura foi então filtrada e a fase sólida foi lavada extensivamente três vezes com tolueno fresco para remover o excesso de organosilano. Depois secou-se por 12 horas a 110°C. O mesmo procedimento descrito acima foi feito para a haloisita acidificada (H\_ACID\_0,15). As amostras obtidas foram chamadas de H\_APTES (haloisita funcionalizada com APTES) e H\_APTES\_ACID\_0,15 (haloisita funcionalizada e acidificada com HCl (0,15mol/L)). Funcionalizou-se apenas a amostra de acidificada a 0,15mol/L HCl pois Zhang e colaboradores (2012) estudaram a acidificação de haloisita com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em concentrações de 1 e 3mol/L a 90°C e observaram que nas 2 concentrações houve uma perda da estrutura da haloisita transformando em sílica.

Figura 16- Esquema do processo de funcionalização da haloisita com APTES



Fonte: própria autora.

#### 4.3 Caracterização das argilas naturais e modificadas

A seguir serão apresentadas na Tabela 6 todas as amostras e as técnicas utilizadas para caracterizá-las.

Tabela 6- Técnicas usadas para caracterizar as amostras

Amostras	Técnica de caracterização						
	Análise granulométrica	DRX	TGA	MET	BET/BJH	FTIR	PCZ
H_NATURAL	X	X	X	X	X	X	X
H_ACID_0,15	X	X			X		
C_NATURAL							X
H_APTES	X	X	X		X	X	X
H_APTES ACID 0,15	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: própria autora.

A seguir as técnicas e as condições experimentais que foram utilizadas nos ensaios de caracterização das amostras de argila natural e modificadas.

#### 4.3.1 Granulometria a laser

A granulometria a laser foi utilizada para a obtenção da distribuição do tamanho das partículas de argilomineral e foram realizadas no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) no departamento de Engenharia de Materiais utilizando o equipamento Cilas 1090 com tempo de ultrassom de 1, 5 e 10 minutos para amostras em pó.

#### 4.3.2 Difração de Raios-X

A caracterização mineralógica das argilas e a avaliação da variação da distância interplanar em função das modificações estruturais foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000 do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) no departamento de Engenharia de Materiais. As condições experimentais empregadas foram: radiação de cobre ( $\lambda=0,154\text{nm}$ ), voltagem de 40kV, corrente de 30mA e a varredura foi realizada numa faixa de ângulo  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$ , tamanho do passo  $0,02^\circ$  e tempo de exposição por passo de 0,6s.

#### 4.3.3 Análise térmica

As curvas termogravimétricas (TGA) foram obtidas no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) no departamento de Química em um analisador térmico da marca SHIMADZU DTA – 60H, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50ml/min e taxa de 5°C/min, em cadinho de alumínio na temperatura de 30°C a 800°C.

#### 4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras de H\_NATURAL e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram diluídas em água e colocadas em um equipamento de ultrassom da marca Unique por 10 minutos para dispersão das amostras, e posteriormente, foram secas em um dessecador. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram obtidas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando o equipamento Tecnai-G2-20-FEI 2006.

#### 4.3.5 Superfície específica

As isotermas de adsorção–dessorção de N<sub>2</sub> gasoso foram obtidas à temperatura de 60°C (banho de nitrogênio líquido), após pré-tratamento à temperatura de 120°C por 12 horas para remover a umidade e os gases adsorvidos. A área superficial ( $S_{BET}$ ) foi determinada pelo método BET - Multipoint (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição do tamanho de poros foi calculada a partir do método BJH. Os ensaios foram realizados em um equipamento da QUANTACHROME instruments, modelo Autosorb-1 da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) no departamento de Engenharia Metalúrgica.

#### 4.3.6 Espectroscopia na região de infravermelho

A identificação dos grupos funcionais na região interlamelar e na superfície das argilas foram realizadas por espectroscopia na região de infravermelho no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) no departamento de Química. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro da Shimadzu Corporation, modelo IR Prestige-21 equipado com transformada de

Fourier entre 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ . O material de análise foi macerado juntamente com KBr em um graal de ágata até obter um pó de fina granulometria, em seguida, o material foi transferido para a prensa (Specac) e utilizando pressão de 7 toneladas por cinco minutos sob vácuo, obtêm-se a pastilha de alta transparência.

#### 4.3.7 Potencial Zeta

O potencial Zeta (PCZ) das amostras de adsorventes (H\_NATURAL, C\_NATURAL) foi obtido utilizando-se um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc). As amostras de adsorventes foram diluídas em provetas de 0,25L, com a adição de solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $2,0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ), ajustando-se o pH. A tensão aplicada foi de 75mV. Foram realizadas 10 medições, para uma boa representação do potencial médio medido. Essas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

#### 4.4 Estudo de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em batelada utilizando-se como adsorvato corante orgânico catiônico e aniônico, azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC), respectivamente. Os experimentos foram realizados colocando-se em contato determinadas massas de adsorventes (H\_NATURAL, H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15) e 0,05L de solução de adsorvato (azul de metileno ou índigo carmim) em erlenmeyer de 0,25L, mantidos sob agitação em uma incubadora refrigerada shaker Marconi MA 830, com velocidade de agitação de 200rpm, na temperatura ambiente e em intervalos de tempos determinados. Em todos os ensaios de adsorção o pH inicial e final foram monitorados utilizando um pHmetro de bancada digital Digimed modelo DM-22. Após o período de agitação, o material foi centrifugado por 5 minutos com velocidade de agitação de 2300rpm em uma centrífuga microprocessada da marca Quimis modelo Q222TM116. A concentração da solução remanescente foi monitorada por UV-visível equipamento MAPADA, modelo V-1100D no comprimento de onda de 610nm para IC e 660nm para AM. Calculou-se as concentrações de equilíbrio  $C_e$  (mg/L) e a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $q_e$  (mg/g) utilizando as Equações 11 e 12 respectivamente.

$$C_e = \frac{\text{absorbância}-a}{b} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (12)$$

Sendo a e b determinados por meio da equação da reta da curva padrão  $y=bx+a$ , obtida inicialmente por meio das leituras de absorbância das soluções padrão de cada corante.  $C_i$  (mg/L),  $C_f$  (mg/L) e  $C_e$  (mg/L) representam as concentrações inicial, final e no equilíbrio, respectivamente.  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $V$  (L) representa o volume da solução e  $m$  (g) a massa do material adsorvente. Para comparação da capacidade de adsorção da haloisita realizou-se todo o procedimento descrito acima para o adsorvente caulim.

Para verificar a eficiência dos argilominerais como adsorvente, estudou-se o efeito de vários parâmetros, tais como, tempo de contato, pH da solução e concentração inicial da solução de adsorvato. Também se ajustou os dados experimentais aos modelos teóricos de isoterma e cinética de adsorção estudados.

#### 4.4.1 Avaliação do efeito do pH inicial da solução de corantes

Para a investigação da melhor faixa de pH na adsorção do corante azul de metileno (AM) foram realizados ensaios de 0,1g de H\_NATURAL e C\_NATURAL em 25mL de solução de AM com concentração de 10mg/L. Também foram realizados ensaios de adsorção em que 0,1g de H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram colocados em frascos erlenmeyer e adicionado soluções de 0,025L de IC com concentração de 10mg/L. Os valores de pH avaliados nos ensaios variavam de 2 a 9 ajustados com soluções de 0,1mol/L HCl e 0,1mol/L NaOH. Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante de 200rpm à temperatura de 25°C em um shaker e foram realizados em duplicata. O pH final da solução de equilíbrio foi avaliado para cada experimento. As concentrações finais de AM e IC foram determinadas por UV-visível e pela Equação 11. A porcentagem de rendimento da adsorção foi calculada segundo a Equação 13.

$$R = \frac{(C_i - C_f)100}{C_i} \quad (13)$$

#### 4.4.2 Avaliação do efeito cinético na adsorção de corantes

Os testes foram realizados a partir das soluções dos corantes: azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC), na concentração de 100mg/L, para ambos corantes. Para adsorção de AM foram utilizados 0,05g de argilas (H\_NATURAL, e C\_NATURAL) em contato com 0,05L da solução de AM, sob agitação constante. O sistema foi monitorado em intervalos de 10, 20, 30, 40, 60, 120 e 180 minutos. Luo e colaboradores (2011) utilizaram tempos semelhantes ao procedimento experimental deste trabalho. Após centrifugação, foi retirada alíquotas do sobrenadante e as concentrações do AM foram determinadas por UV-visível no comprimento de onda de 660nm através da Equação 11. E a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $q_t$  (mg/g) foi determinada pela Equação 12.

Para adsorção de IC foram utilizados 0,05g de argilas (H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15) em contato com 0,05L da solução de IC, sob agitação constante. O sistema foi monitorado em intervalos de 3, 5, 7, 10, 30, 60 e 120 minutos, então foram centrifugados e retirado alíquotas do sobrenadante. Esses tempos foram escolhidos devido a testes preliminares realizados, observou-se que a cinética da reação é muito rápida. As concentrações do IC foram determinadas por UV-visível no comprimento de onda de 610nm através da Equação 11. E a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $q_t$  (mg/g) foi determinada pela Equação 12.

Os experimentos foram realizados em duplicata, na velocidade de rotação de 200rpm, temperatura de 25°C e o pH foi mantido constante em torno de 7 (pH ótimo obtido no estudo da influência do pH inicial). Os parâmetros cinéticos para remoção dos corantes nas argilas foram determinados e dessa maneira o modelo cinético de adsorção definido de acordo com as Equações 6-10.

Para comparar quantitativamente a aplicabilidade de cada modelo, o tratamento de dados foi realizado utilizando a análise de correlação pelo método dos mínimos quadrados, e o desvio padrão relativo médio ( $\sigma_{rel, \%}$ ) é calculado como se segue (Equação 14):

$$\sigma_{rel} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right]^2}{n-1}} \quad (14)$$

#### 4.4.3 Obtenção das isotermas de adsorção dos corantes

Os experimentos de adsorção de AM foram realizados utilizando soluções do corante nas concentrações de 25, 50, 100, 200, 300 e 350mg/L na faixa de pH 6 e 7, ajustados com soluções de NaOH (0,1mol/L) e HCl (0,1mol/L), na presença de 0,05g de H\_NATURAL e C\_NATURAL em 50mL de solução. Como foi determinado anteriormente o tempo de equilíbrio da adsorção, as soluções foram submetidas à agitação mecânica constante durante 60 minutos a 200rpm e a 25°C em um shaker e em seguida foram centrifugadas e foi retirado alíquotas do sobrenadante. As concentrações do AM foram determinadas por UV-visível no comprimento de onda de 660nm através da Equação 11. E a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio  $q_e$  (mg/g) foi determinada pela Equação 12.

Os experimentos de adsorção de IC foram realizados utilizando soluções do corante nas concentrações de 12, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 mg/L na faixa de pH 6 e 7, na presença de 0,05g de H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 em 50ml de solução. As soluções foram submetidas à agitação mecânica constante durante 60 minutos a 200rpm e a 25°C em um shaker e em seguida foram centrifugadas e foi retirado alíquotas do sobrenadante. As concentrações do IC foram determinadas por UV-visível no comprimento de onda de 610nm através da Equação 11. E a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio  $q_e$  (mg/g) foi determinada pela Equação 12.

Os experimentos foram realizados em duplicata. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados em termos das isotermas de Langmuir e de Freundlich de acordo com as Equações 1-5.

#### 4.5 Estudo de dessorção

Foram realizados ensaios de dessorção a fim de verificar a estabilidade do complexo formado e estudar a possibilidade de reutilização da haloisita. Este estudo foi realizado a partir do ensaio de adsorção de 5g de haloisita natural em 0,25L de solução de AM de concentração 500mg/L submetidas à agitação mecânica

constante durante 60 minutos a 200rpm e a 25°C em um shaker. Em seguida foram centrifugadas e foi retirado alíquotas do sobrenadante. As concentrações do AM foram determinadas por UV-visível no comprimento de onda de 660nm através da Equação 11. E a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio  $q_e$  (mg/g) foi determinada pela Equação 12. O sólido utilizado na adsorção foi colocado na mufla na temperatura de 350°C por 1 hora. Após esse período utilizou-se o sólido novamente para avaliar sua capacidade de adsorção. Esse procedimento foi realizado 4 vezes.



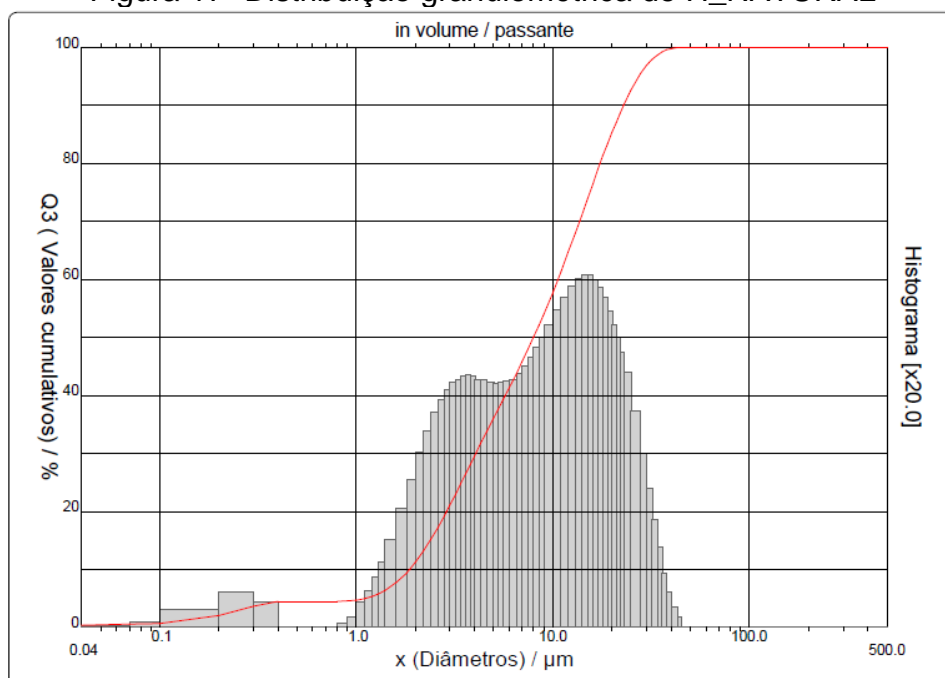
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das argilas

#### 5.1.1 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas dos argilominerais H\_NATURAL, H\_ACID\_0,15, H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram obtidas por granulometria a laser e os resultados estão representados nas Figuras 17,18, 19 e 20.

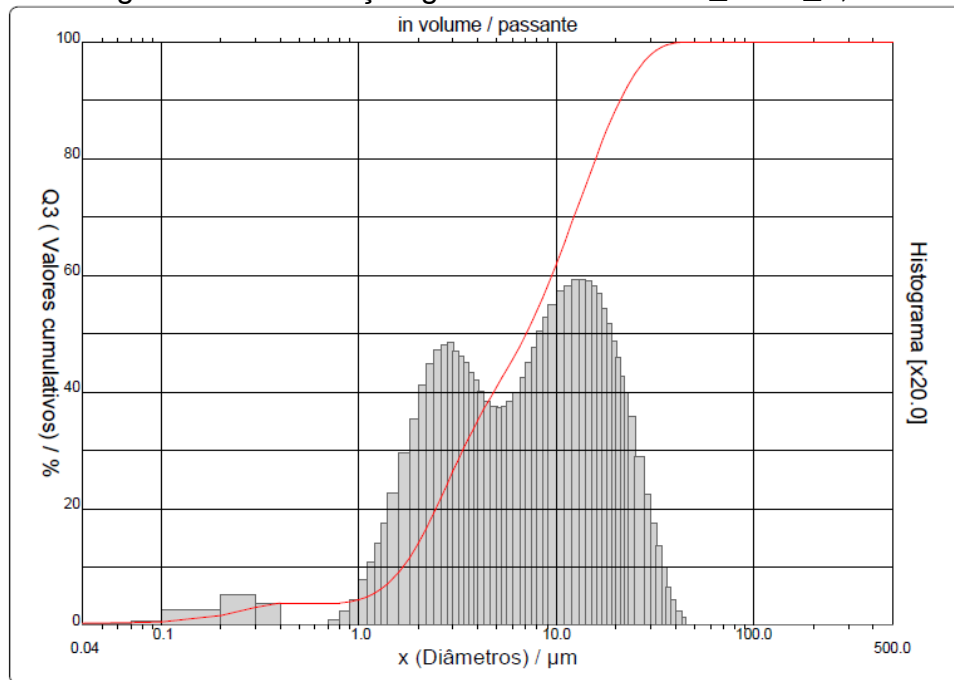
Figura 17- Distribuição granulométrica de H\_NATURAL



Condição: tempo de ultrassom 10 min.

Fonte: própria autora.

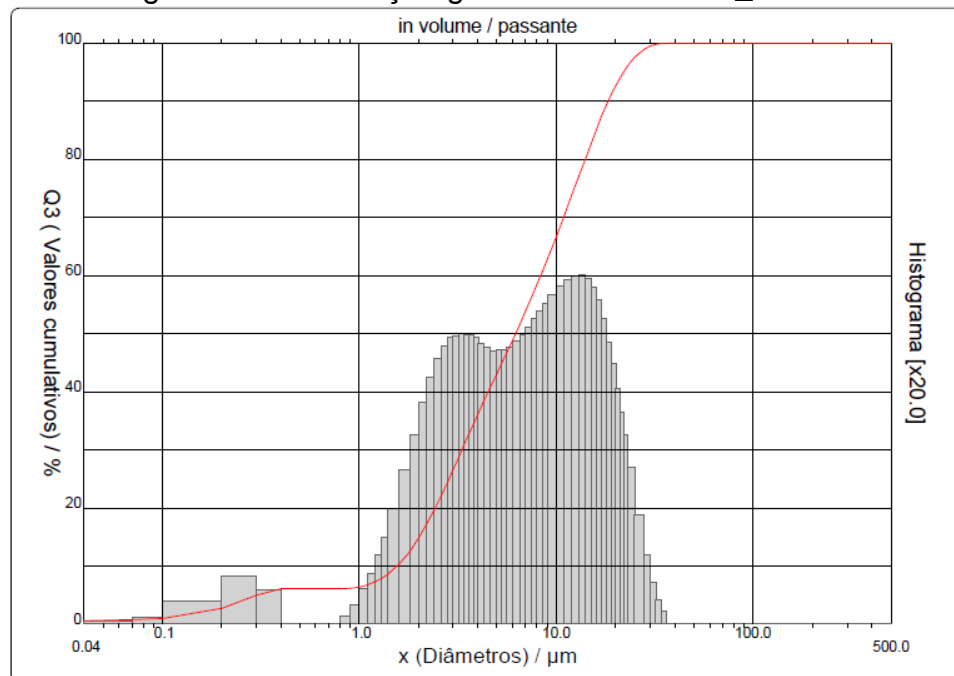
Figura 18- Distribuição granulométrica de H\_ACID\_0,15



Condição: tempo de ultrassom 10 min.

Fonte: própria autora.

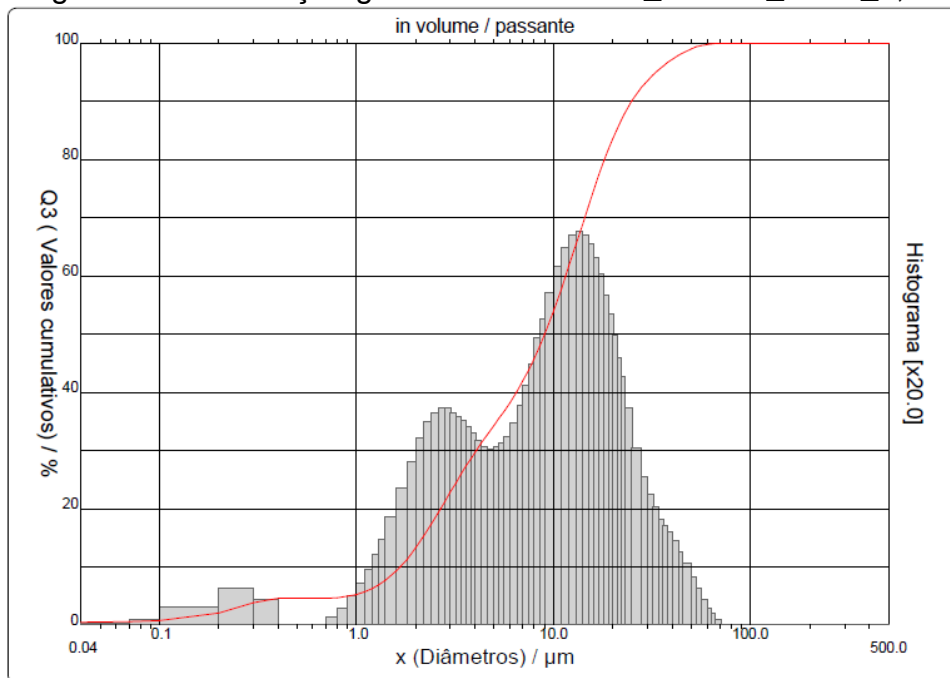
Figura 19- Distribuição granulométrica de H\_APTES



Condição: tempo de ultrassom 10 min.

Fonte: própria autora.

Figura 20- Distribuição granulométrica de H\_APTES\_ACID\_0,15



Condição: tempo de ultrassom 10 min.

Fonte: própria autora

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a distribuição do tamanho de partículas apresentou uma dispersão acentuada para a amostra de H\_APTES\_ACID\_0,15, com tamanho de agregado de partículas que variam de 0,04 a 74 $\mu$ m no tempo de 10 minutos no ultrassom. As amostras de H\_NATURAL, H\_ACID\_0,15 e H\_APTES apresentaram um comportamento de distribuição de tamanho de partícula semelhantes, com tamanho de agregado de partícula que variam de 0,04 a 36 $\mu$ m no tempo de 10 minutos no ultrassom.

Na Tabela 7 estão descritos os dados estatísticos referentes às distribuições granulométricas das amostras. O tempo de vibração no ultrassom influenciou a distribuição do tamanho de partículas, apresentando valores menores do diâmetro médio de partículas no tempo de 10 minutos para todas as amostras. À medida que aumenta o tempo de vibração do ultrassom, ocorre a desagregação dos aglomerados de partículas, o que pode ser verificado pela redução de, 3,32%, 26,60%, 7,36% e 3,12% do diâmetro médio das partículas de H\_NATURAL, H\_ACID\_0,15, H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15, respectivamente.

Tabela 7- Distribuição estatística da granulometria

Amostras	Ultrassom (min)	Diâmetros ( $\mu\text{m}$ )			
		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>m</sub>
H_NATURAL	1	1,99	7,99	23,29	10,53
	5	1,98	7,25	23,29	10,27
	10	1,86	7,22	22,96	10,18
H_ACID_0,15	1	1,95	10,69	27,42	12,78
	5	1,79	8,42	22,21	10,28
	10	1,67	7,03	21,01	9,38
H_APTES	1	1,64	7,16	19,20	8,95
	5	1,56	6,36	18,47	8,4
	10	1,55	6,21	18,36	8,29
H_APTES_ACID_0,15	1	1,77	9,48	24,95	11,19
	5	1,72	9,02	23,95	11,08
	10	1,66	8,92	23,36	11,55

Fonte: própria autora.

### 5.1.2 Análise DRX

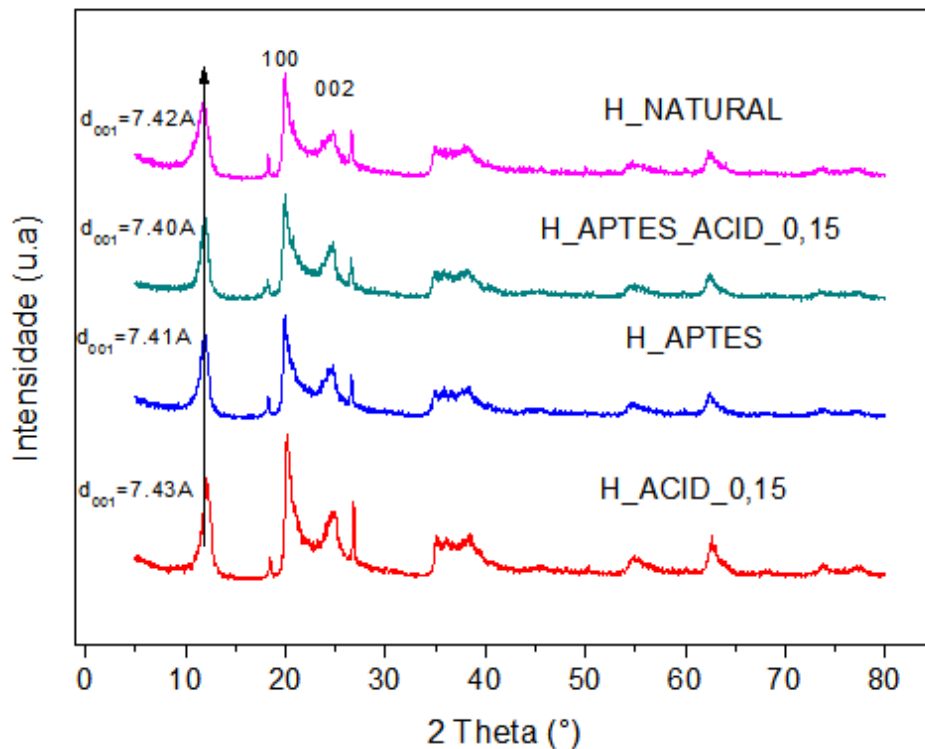
A técnica da difração de raios-X foi a técnica utilizada para a determinação da composição mineralógica das argilas. Através desta técnica foi possível determinar o espaçamento interlamelar basal dos argilominerais presentes e desta forma identificá-los. A Tabela 8 mostra os valores da reflexão característica ( $d_{001}$ ) das amostras de haloisita obtidas através do DRX apresentado na Figura 21.

Tabela 8- Distancias interplanares basais dos argilominerais estudados

Amostra	$d_{001}$ (Å)
H_NATURAL	7,42
H_ACID_0,15	7,43
H_APTES	7,41
H_APTES_ACID_0,15	7,40

Fonte: própria autora.

Figura 21- Padrões de DRX das amostras de haloisita



Fonte: própria autora.

As reflexões características das amostras de haloisita estão em concordância aos reportados na literatura. No trabalho de YUAN e colaboradores (2008) a reflexão  $d_{001}$  de uma amostra de haloisita natural da Nova Zelândia foi de 7,2Å, valor bem próximo ao obtido neste trabalho.

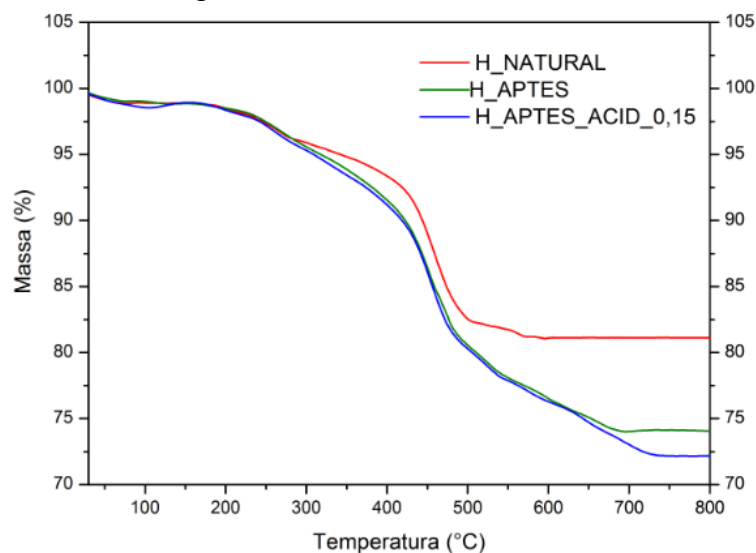
Observa-se que não houve mudança significativa no espaçamento basal característico ( $d_{001}$ ) entre as amostras. Isto indica que tanto a acidificação quanto a funcionalização não ocorreram no espaçamento interlamelar basal. Este resultado indica que a maior parte da camada intermediária da superfície interna dos grupos AIOH da haloisita não estavam disponíveis para funcionalização, uma vez que eles foram bloqueados pelas ligações de hidrogênio fortes entre as camadas. A funcionalização deve ter ocorrido nas bordas e no lúmen da haloisita. Com relação às outras reflexões características também se observa que não houve alteração dos picos com a acidificação e com a funcionalização. Portanto nem a acidificação nem a funcionalização alteraram as reflexões características da argila sugerindo que sua estrutura cristalina foi preservada. Yuan e colaboradores (2008) funcionalizaram haloisita com o mesmo modificador (APTES) e obtiveram como resultado do DRX

nenhuma mudança significativa no espaçamento basal característico entre a amostra natural e funcionalizada.

### 5.1.3 Termogravimetria

A seguir são apresentadas as curvas de TGA das amostras de haloisita natural (H\_NATURAL), haloisita funcionalizada com APTES (H\_APTES), haloisita acidificada e funcionalizada com APTES (H\_APTES\_ACID\_0,15) na Figura 22. E as curvas de TGA/DTA das amostras de H\_NATURAL, H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 são apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente.

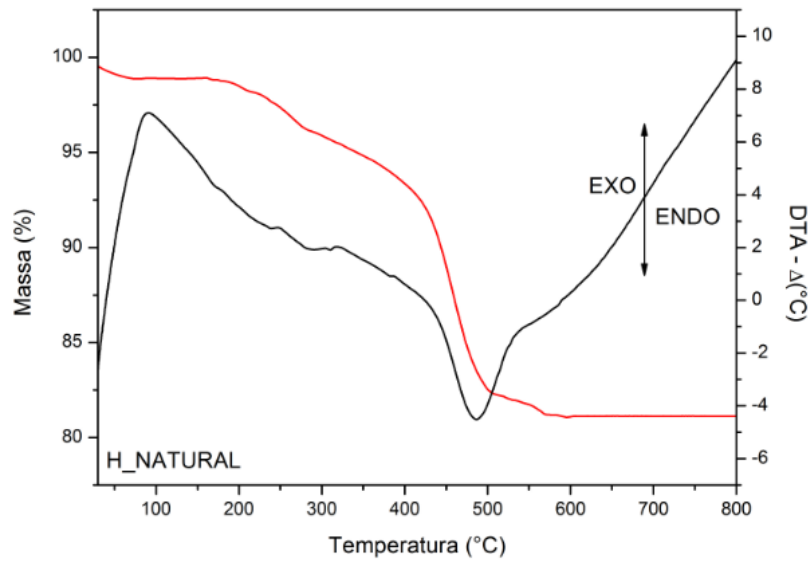
Figura 22- TGA das amostras



Fonte: própria autora.

A curva TGA das amostras de H\_NATURAL, H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 (Figura 22) mostra uma perda de massa de aproximadamente 1,10% entre 30 a 200°C associada a água adsorvida na superfície externa e entre as camadas interlamelares da haloisita (FERREIRA, 2007). Nesta faixa de temperatura não houve diferença de perda de massa entre as amostras funcionalizadas e natural, já que todas elas passaram por um pré-tratamento térmico a 120°C e apresentavam pouca água adsorvida na estrutura.

Figura 23- TGA e DTA da amostra H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

Na amostra de H\_NATURAL (Figura 23) são verificados dois eventos térmicos importantes nas curvas TGA/DTA. O primeiro corresponde à perda de água até 200°C, representado pela Equação 15, onde foi observado uma perda de massa de 1,10%. O segundo evento corresponde a desidroxilação das estruturas associado a um pico endotérmico da curva de DTA que ocorre no intervalo de 430 a 550°C representado pela Equação 16.

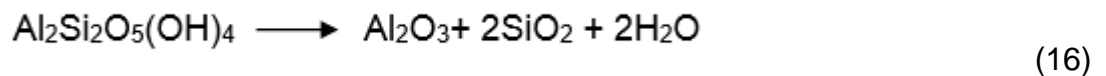
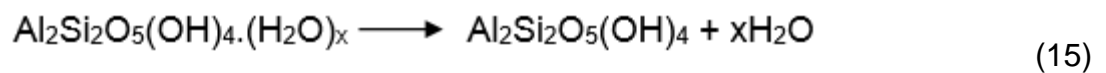
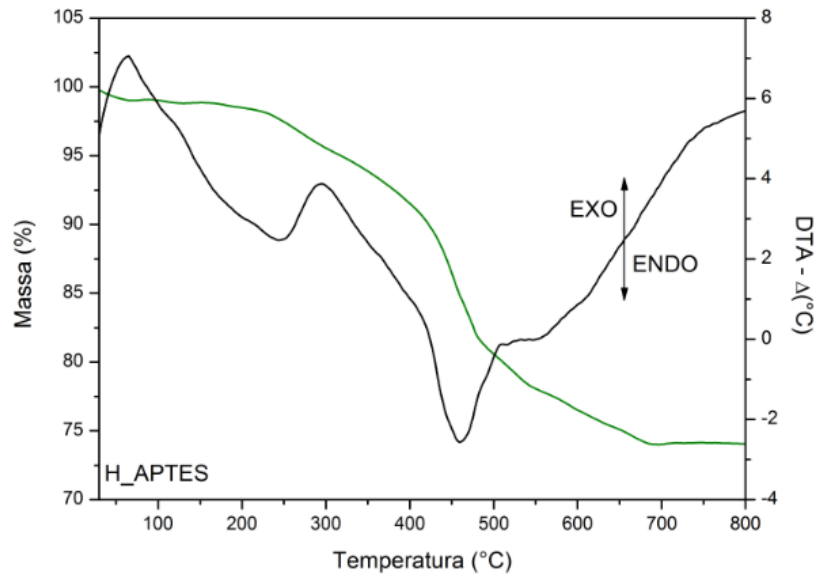
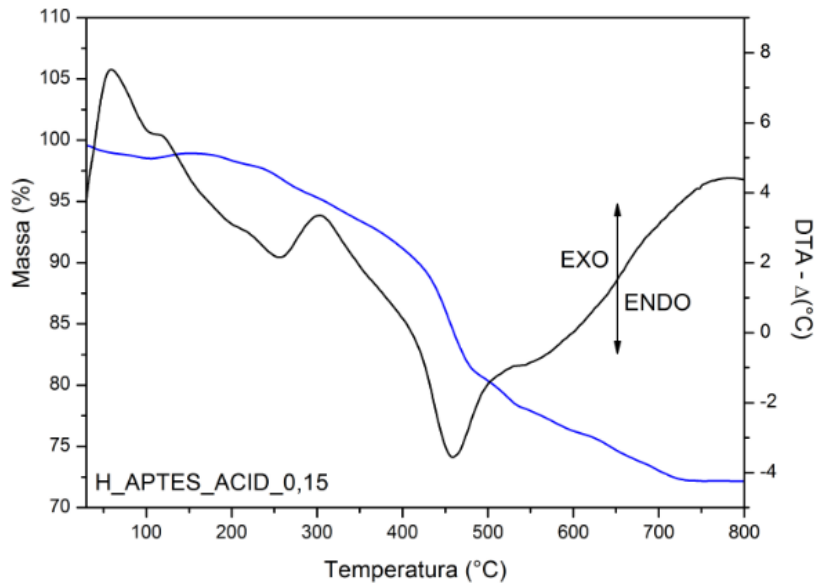


Figura 24-TGA e DTA da amostra H\_APTES



Fonte: própria autora.

Figura 25- TGA e DTA da amostra H\_APTES\_ACID\_0,15



Fonte: própria autora.

As amostras de haloisita funcionalizada com APTES (H\_APTES) e haloisita acidificada e funcionalizada com APTES (H\_APTES\_ACID\_0,15) exibem 3 eventos térmicos (Figura 24 e Figura 25). Os dois primeiros eventos são iguais aos da haloisita natural. A perda de massa adicional que ocorre entre 200 a 410°C está associado a decomposição das moléculas de APTES funcionalizadas nas



superfícies externas e no lúmen da haloisita. O ponto de ebulição do APTES é de 217°C.

Para o cálculo da quantidade de moléculas de APTES funcionalizadas dentro da faixa de 200 a 700°C, subtrai-se a porcentagem de massa perdida nas amostras funcionalizadas, da porcentagem de massa perdida de haloisita natural nesta mesma faixa. Para a amostra H\_APTES\_ACID\_0,15 a quantidade calculada de APTES foi de 7,32% (1,26mmol/g) e para a amostra H\_APTES 6,50% (1,12mmol/g). Considerando o desvio padrão do experimento esses valores obtidos de perda de massa podem ser considerados iguais.

Yuan e colaboradores (2008) funcionalizaram haloisita com APTES e assim como os ensaios de termogravimetria deste trabalho obtiveram 3 perdas de massa. O primeiro pico de perda de massa de 50-150°C ocorre devido à água adsorvida fisicamente na estrutura da argila. A segunda perda de massa de 150-370°C, esta atribuída a ligação de hidrogênio existente nas ligações cruzadas de APTES e a perda de APTES. O terceiro pico de 475-575°C corresponde a desidroxilação da estruturada haloisita.

#### 5.1.4 Análise MET

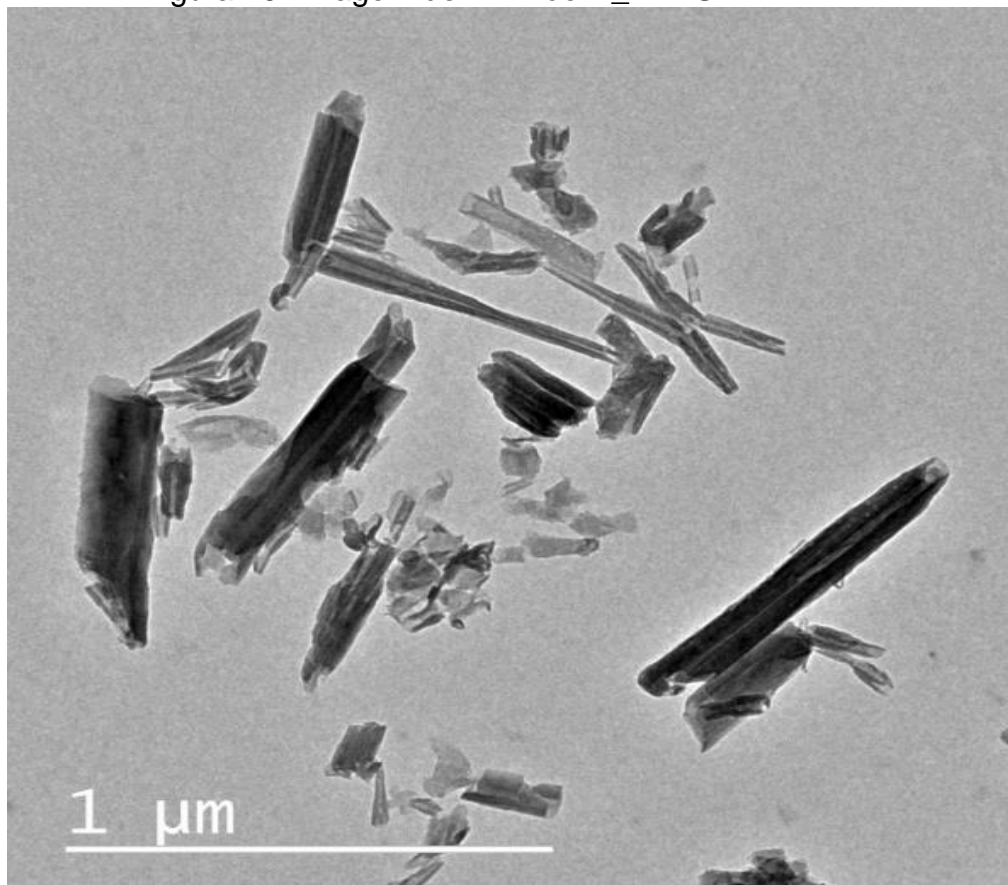
As imagens de MET de H\_NATURAL e H\_APTES\_ACID\_0,15 (Figuras 26 e 27) mostram que a morfologia da haloisita é composta de tubos cilíndricos contendo uma área central transparente que corre longitudinalmente ao longo do cilindro, este resultado indica que as partículas de nanotubos são ocas e abertas.

Através da Figura 26 observa-se que os comprimentos dos tubos não são uniformes possuindo uma faixa de comprimento de 0,4 a 1µm. Medições de diâmetro externo e interno foram realizados (Figura 27). Para amostra de H\_NATURAL obteve-se diâmetro externo médio de 29nm e diâmetro médio do lúmen de 9nm. Já para amostra de H\_APTES\_ACID\_0,15 o diâmetro externo médio foi de 85nm e o diâmetro médio do lúmen foi de 21nm. Este resultado indica que a funcionalização aumentou os diâmetros (interno e externo) dos nanotubos. As moléculas de APTES funcionalizadas no lúmen expandiram as partículas sem alterar a distância interlamelar ( $d_{001}$ ), esse efeito foi encontrado no trabalho de Luo e colaboradores (2011) que estudaram a funcionalização de haloisita com N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoxisilano para aplicação em adsorção de cromo VI. Eles obtiveram

um diâmetro externo 3 vezes maior e o lúmen não foi medido por estar bloqueado pelo agente modificante.

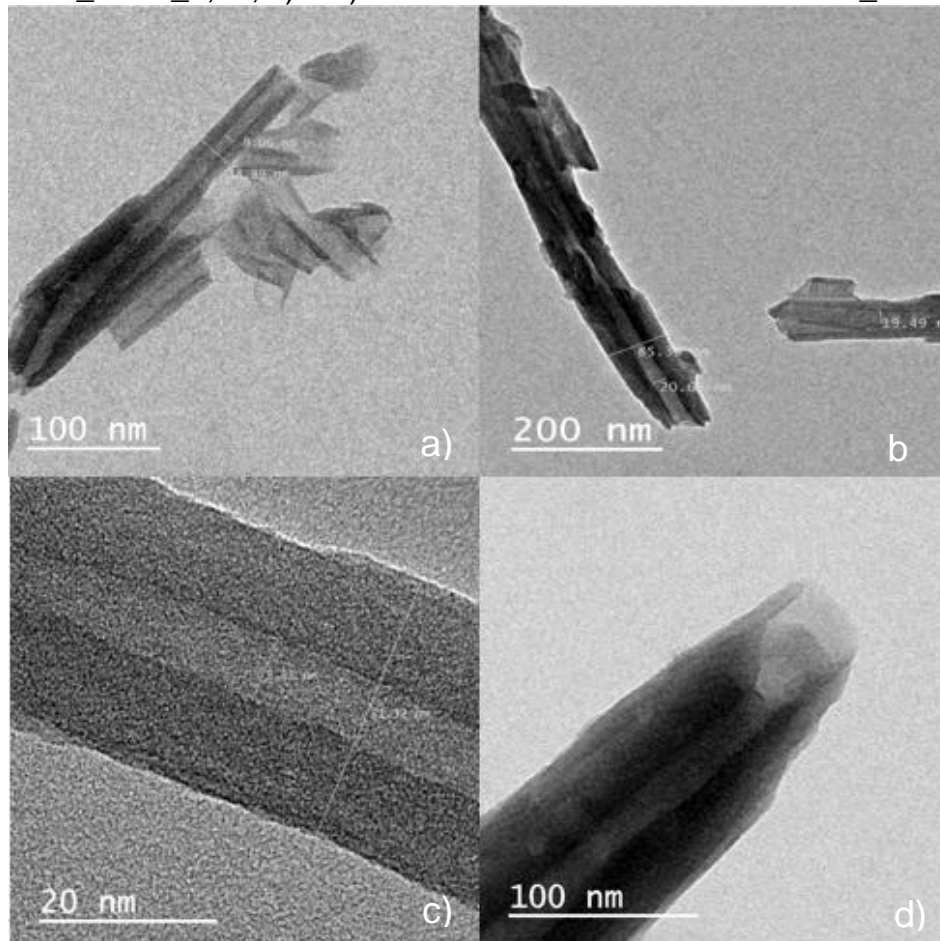
A morfologia e os valores encontrados de diâmetros e comprimentos da haloisita são coerentes com a literatura (YUAN et al., 2008; ZHAO et al., 2013). Nestes trabalhos não foi observado o efeito da funcionalização na morfologia da haloisita.

Figura 26- Imagem de MET de H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

Figura 27- Imagem de MET da morfologia de a) H\_NATURAL, b) de H\_APTES\_ACID\_0,15, c) e d) detalhe do lúmen da amostra de H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

### 5.1.5 Análise da área superficial BET e distribuição de poros

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas empregando adsorção-dessorção de nitrogênio. Foi avaliado por meio desta técnica a área superficial, o volume total e tamanho de poros. A Tabela 9 mostra os valores das propriedades texturais.

Tabela 9- Parâmetros de caracterização textural da haloisita natural, acidificada e funcionalizada

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poros(media)</sub> (Å)
H_NATURAL	50,3	0,0148	28,48
H_ACID_0,15	53,7	0,0191	28,31
H_APTES	16,9	0,0108	21,48
H_APTES_ACID_0,15	18,9	0.0120	25,50

Fonte: própria autora.

Analisando-se os dados obtidos por meio da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (Tabela 9), é possível observar que a funcionalização altera as propriedades texturais da haloisita natural, diminuindo a área superficial e o volume total dos poros. Esse resultado pode ser explicado pela enxertia que diminui os espaços micro e mesoporos da argila. As moléculas de APTES bloqueiam os poros e conseqüentemente há uma diminuição da área superficial específica e do volume de poros.

A área superficial da haloisita natural (H\_NATURAL) determinada foi de 50,3m<sup>2</sup>/g que é um valor próximo ao valor de 47,8m<sup>2</sup>/g obtido por Zhang e colaboradores (2012).

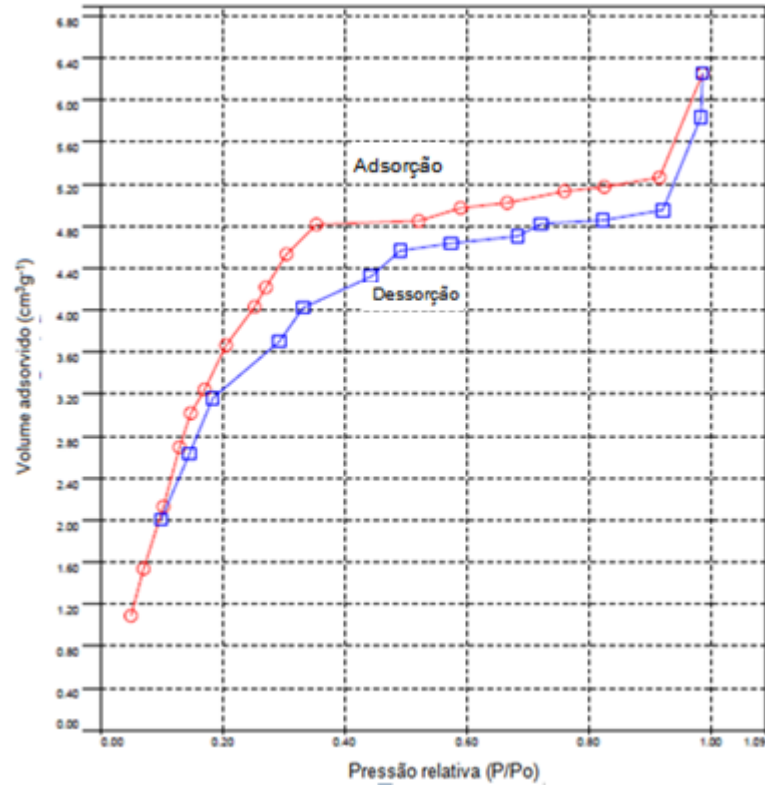
H\_ACID\_0,15 teve um pequeno aumento na sua área superficial em relação a H\_NATURAL. Isso pode ser explicada pela baixa concentração de ácido que não alterou significativamente a estrutura da haloisita. A ativação ácida tem como função aumentar o número de grupos OH susceptíveis a funcionalização.

O valor do diâmetro médio de poros de todas as amostras está classificado como mesoporos segundo a IUPAC (1985). Zhang e colaboradores (2012) encontraram valor de diâmetro médio de poros de 29,40 Å para haloisita natural, valor este similar ao obtido experimentalmente.

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra de H\_NATURAL (Figura 28) foi classificada como do tipo IV, segundo Brunauer, Emmett e Teller. Este tipo de isoterma está relacionado à condensação capilar em mesoporos. As outras isotermas também seguem o mesmo modelo. Nessas amostras houve a formação de ciclo de histerese em altas pressões relativas, características de materiais mesoporos, podendo conter microporos. Estes resultados estão de acordo

com dados de adsorção previstos na literatura para similares argilominerais de estrutura lamelar (TANABE, 2010).

Figura 28- Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na amostra de H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

Relacionando os resultados obtidos pelo método MET e os métodos BET/BJH, observa-se que os nanotubos de haloisita natural tiveram seus lumens expandidos com a funcionalização enquanto o volume dos poros e área e área superficial específica das amostras funcionalizadas diminuíram.

#### 5.1.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

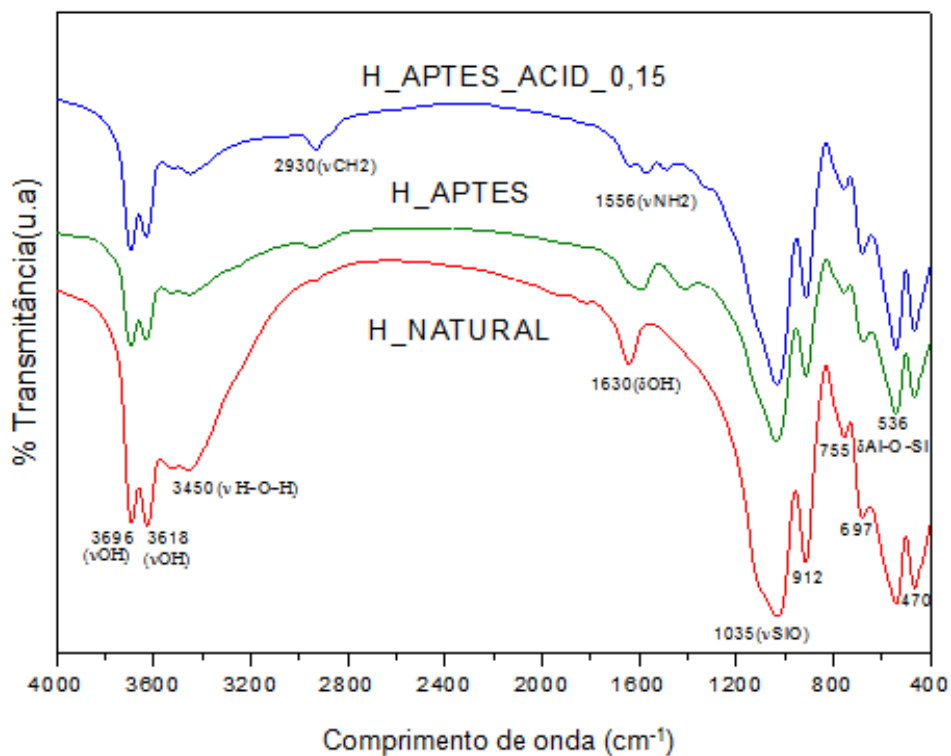
A Figura 29 mostra os espectros de FTIR das amostras de H\_NATURAL, H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15. As bandas características presentes em haloisita são atribuídas na Tabela 10. Observa-se que as bandas características da haloisita foram preservadas após a funcionalização sugerindo que a modificação e acidificação não alteram a cristalinidade do argilomineral.

Em comparação com a amostra de haloisita natural as amostras modificadas exibem novos picos, tais como o estiramento simétrico de CH<sub>2</sub> em torno de 2930cm<sup>-1</sup>

e o pico de estiramento tesoura de  $\text{NH}_2$  em torno de  $1556\text{cm}^{-1}$ . A presença dessas vibrações confirma a presença de ligações  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  na estrutura do argilomineral, portanto, confirmando a ocorrência da funcionalização do organosilano na haloisita. A presença desses novos picos é coerente com estudos anteriores (YUAN et al., 2008; FERREIRA, 2007).

As bandas de  $3696$  e  $3618\text{cm}^{-1}$  correspondem as bandas de hidroxilas estruturais do argilomineral. Observa-se que os picos de vibração de  $3450\text{cm}^{-1}$  e  $1630\text{cm}^{-1}$  que corresponde as moléculas de água nas amostras de haloisita modificada (H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15) foram reduzidos. Este resultado sugere o aumento de hidrofobicidade nas amostras funcionalizadas e contribui para a conclusão de que as moléculas de organosilanos foram introduzidas na estrutura da haloisita, diminuindo a quantidade de água adsorvida.

Figura 29- Espectro de FTIR das amostras de haloisita



Fonte: própria autora.

Tabela 10- Atribuições dos picos das vibrações dos espectros de haloisita e APTES

<b>Tipo de vibração</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
O-H estiramento da superfície interna	3696
O-H estiramento interno entre as folhas tetraédricas e octaédricas	3618
O-H estiramento tesoura de H <sub>2</sub> O	3450
C-H <sub>2</sub> estiramento simétrico	2930
O-H deformação de H <sub>2</sub> O	1630
N-H <sub>2</sub> estiramento tesoura	1556
Si-O estiramento no plano	1035
Al-O-H deformação angular na superfície interna	912
Si-O estiramento perpendicular	755
O-H deformação translacional	697
Al-O-Si deformação fora do plano	536
Si-O-Si deformação no plano	470

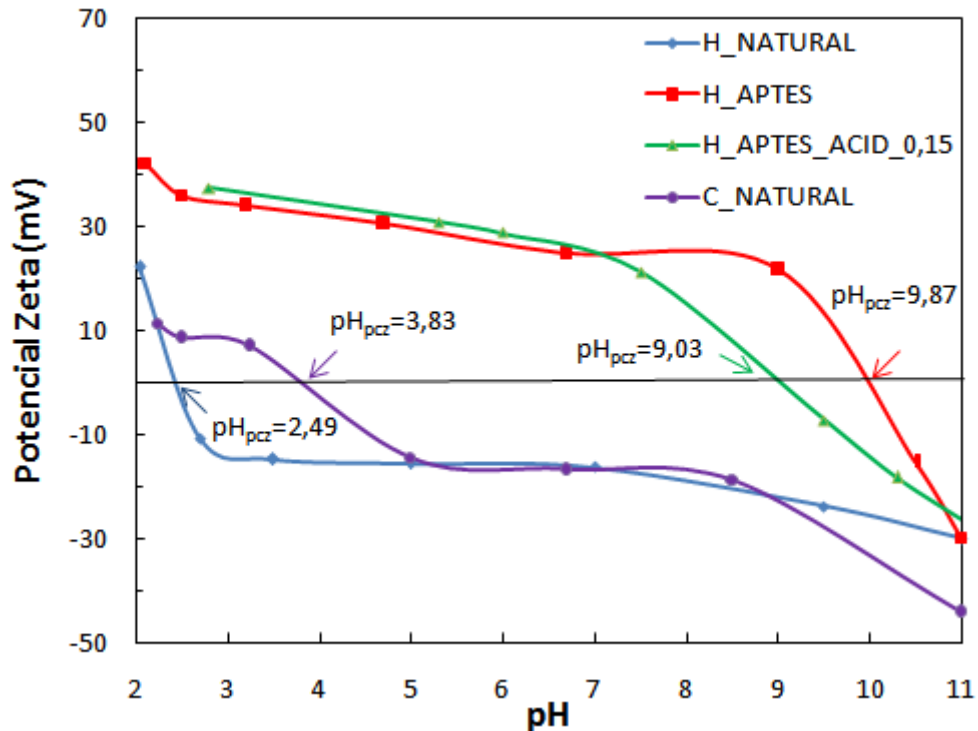
Fonte: YUAN et al., 2008; ZATTA, 2010

### 5.1.7 Potencial Zeta

Análises de potencial Zeta foram utilizadas com o intuito de se conhecer a superfície do material (obter o ponto de carga zero) e prever o seu comportamento no processo de adsorção. Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>). Este ponto indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH<sub>pcz</sub> a superfície deste fica carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH<sub>pcz</sub> a superfície deste fica carregada negativamente.

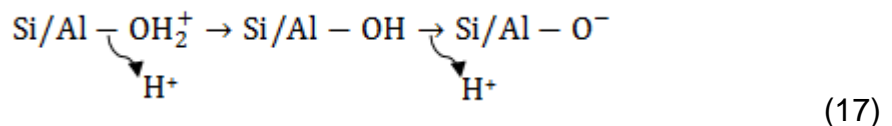
A Figura 30 mostra os resultados da análise de potencial Zeta para as amostras de haloisita sem pré-tratamento (H\_NATURAL), haloisita funcionalizada (H\_APTES), haloisita acidificada (HCl 0,15mol/L) e funcionalizada (H\_APTES\_ACID\_0,15) e caulim natural (C\_NATURAL). Realizou-se esse experimento para o C\_NATURAL, já que ele foi utilizado nos ensaios de adsorção.

Figura 30- Influência do pH no potencial Zeta das amostras de argilominerais



Fonte: própria autora.

O ponto de carga zero para a amostra de H\_NATURAL ocorre no pH de 2,49. Em pH abaixo do  $pH_{pcz}$  a superfície externa estará carregada positivamente e acima do  $pH_{pcz}$  a superfície externa estará carregada negativamente. Para adsorção de corantes catiônicos deve-se trabalhar em pH maior do que 2,49. Esta amostra não é adequada para adsorção de corantes aniônicos, já que a faixa de pH no qual a superfície externa estará carregada positivamente é restrita (pH menor do que 2,49). A superfície de haloisita tem abundância de Al-OH e Si-OH que podem ser ionizados conforme a Equação 17:



Na amostra de caulim o ponto de carga zero ocorre no pH 3,83. Devido a maior faixa de pH com superfície externa carregada negativamente, este adsorvente é mais adequado para corantes catiônicos.



Já as amostras de haloisita funcionalizadas (H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15) exibem ponto de carga zero em pH básico de 9,87 e 9,03, respectivamente. Estas amostras são adequadas para adsorção de corantes aniônicos, já que a faixa de pH no qual a superfície externa estará carregada positivamente é ampla.

## 5.2 Ensaio de adsorção

### 5.2.1 Azul de metileno

#### 5.2.1.1 Avaliação do efeito do pH inicial

A influência do valor do pH na capacidade de adsorção do corante catiônico azul de metileno (AM) nos argilominerais H\_NATURAL e C\_NATURAL pode ser verificado na Figura 31.

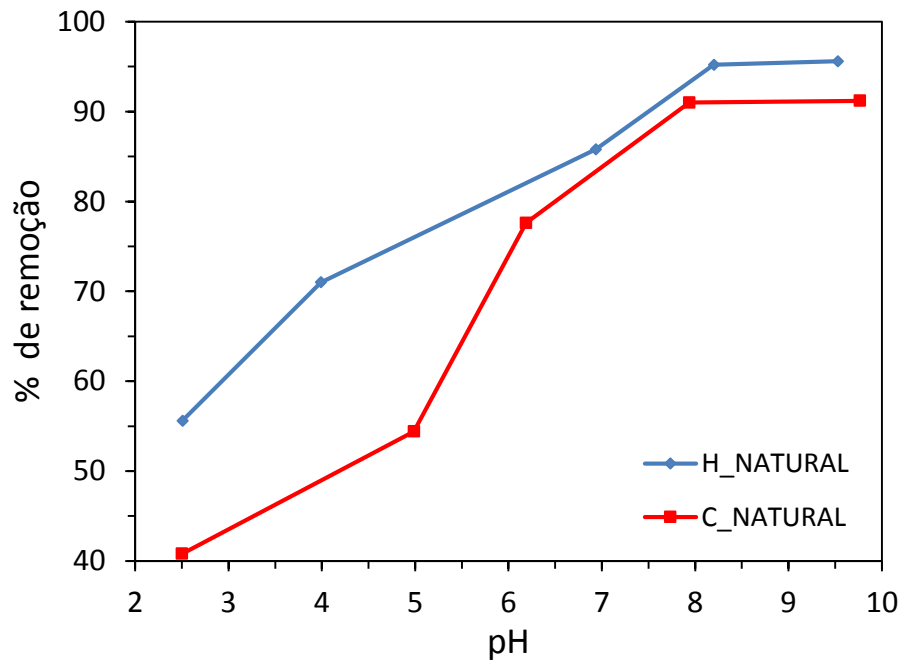
A forte dependência do pH na capacidade de adsorção do corante AM pode ser atribuída ao fato da carga superficial dos argilominerais utilizados como adsorvente ser afetada pelo pH da solução.

Observa-se que à medida que o pH aumenta a capacidade de adsorção para os dois adsorventes aumenta. Os  $pH_{pcz}$  encontrados das amostras de H\_NATURAL e C\_NATURAL foram 2,49 e 3,83, respectivamente. À medida que o pH aumenta, a superfície de H\_NATURAL e C\_NATURAL tornam-se mais negativas atraindo por interação eletrostática mais moléculas do corante catiônico AM.

Em baixos valores de pH, a remoção do corante catiônico AM foi inibida possivelmente como resultado da competição entre as moléculas catiônicas do AM e os íons  $H^+$  sobre os sítios ativos, com uma predominância de íons  $H^+$ .

Testes preliminares de adsorção de AM em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram realizados obtendo uma porcentagem de adsorção muito baixa. Atribui-se essa baixa remoção à influência do pH na adsorção devido ao  $pH_{pcz}$  desses adsorventes terem valores altos (9,87 e 9,83), respectivamente. Para haver a interação eletrostática entre o corante catiônico e os argilominerais de H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 o pH da solução tem que ser muito alto (maior que 10) para que superfície destes adquira cargas negativas.

Figura 31- Efeito do pH em solução de azul de metileno



Fonte: própria autora.

O pH escolhido para ser utilizado na análise da cinética e isoterma de adsorção do AM foi 7,0, por ser um pH em que houve um rendimento muito alto do corante adsorvido e por ser um pH da água destilada, evitando a correção do mesmo.

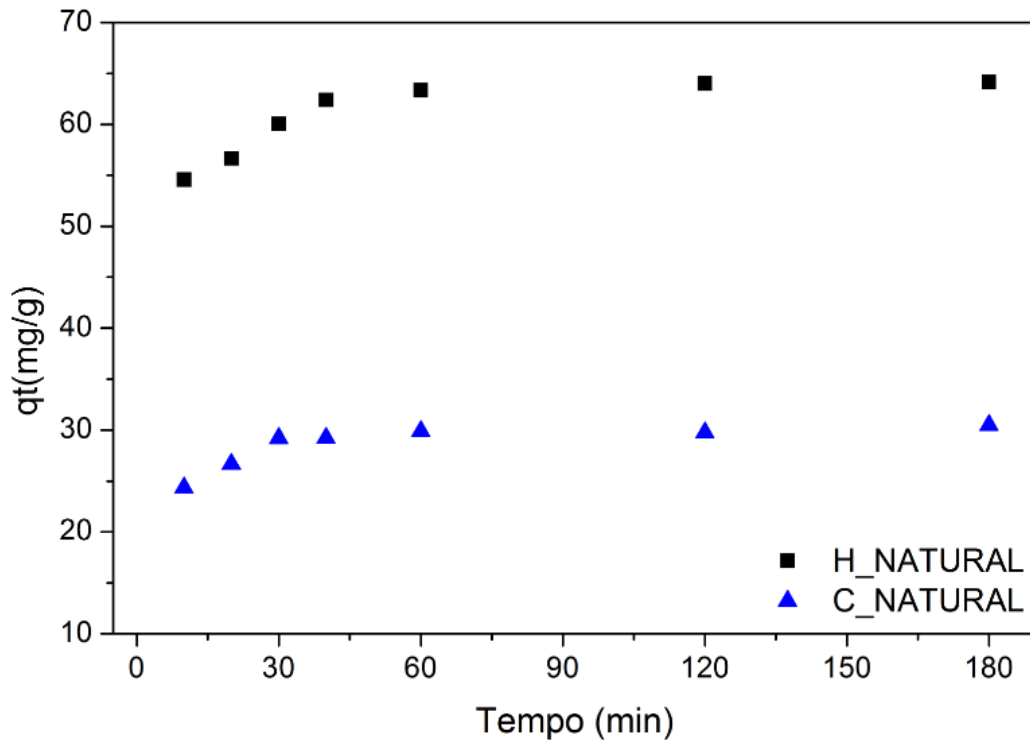
#### 5.2.1.2 Avaliação do efeito cinético

A fim de estudar o tempo cinético para a adsorção máxima, avaliar a acidez na capacidade de adsorção do argilomineral haloisita, comparar a capacidade de adsorção das amostras de haloisita com caulim e principalmente, conhecer a cinética do processo de adsorção, foi realizada a adsorção do azul de metileno (100mg/L) nas amostras de H\_NATURAL e C\_NATURAL em função do tempo de contato e os resultados são apresentados na Figura 32.

Realizou-se ensaios de adsorção deste corante nas mesmas condições descritas no procedimento experimental em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15. Obteve-se muito baixa. A capacidade de adsorção de azul de metileno foi de 3,45mg/g para H\_APTES e 4,14mg/g para H\_APTES\_ACID\_0,15. Os adsorventes que foram modificados quimicamente possuem a superfície e o lúmen carregados

positivamente pelo agrupamento amino favorecendo a repulsão eletrostática entre o adsorvente e o azul de metileno (catiônico) o que justifica os baixos valores de  $q_e$  obtidos. Por esse motivo os dois adsorventes não foram usados no estudo cinético e de isoterma de adsorção para este corante.

Figura 32- Efeito do tempo de contato na adsorção de AM em H\_NATURAL e C\_NATURAL



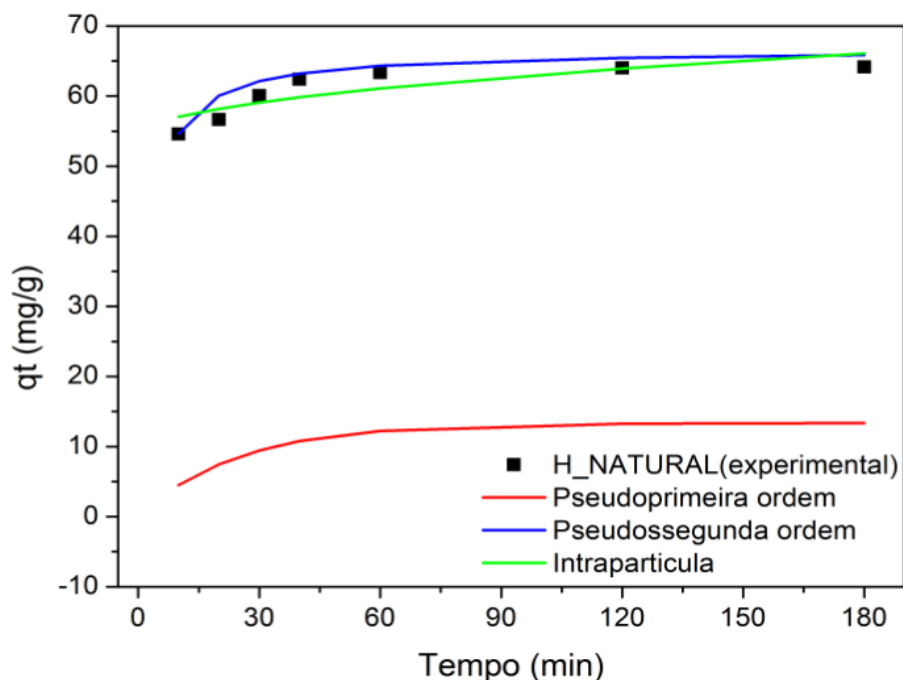
Condições do ensaio: 0,05g de H\_NATURAL, C\_NATURAL, 50mL de solução de AM concentração inicial de 100mg/L, pH 7,0, temperatura de 25°C, nos tempos de 10, 20, 30, 40, 60, 120 e 120min sob agitação de 200rpm.  
Fonte: própria autora.

Na Figura 32 observa-se que a remoção de azul de metileno AM utilizando os argilominerais (H\_NATURAL e C\_NATURAL) como adsorventes em meio aquoso aumenta com o tempo de reação. Nos dois casos a adsorção do corante foi rápida durante 30 minutos até que o estado de equilíbrio foi atingido após 60 minutos do início da adsorção, tornando o processo lento, não observando mudanças significativas para intervalos de tempo superiores. Esse resultado pode ser comparado com Luo et al. (2011), cujo o equilíbrio é atingido em 50 minutos utilizando haloisita acidificada com HCl (1mol/L) em pH 7, temperatura de 298K para adsorção de AM na concentração inicial de 100mg/L obtendo um  $q_{max}$  de 90,25mg/g.

Observa-se também que a haloisita natural apresentou maior capacidade de adsorção do que o caulim natural.

A fim de determinar os parâmetros cinéticos e explicar o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e intrapartícula são muito utilizados (NASCIMENTO, 2014). Nas Figuras 33 e 34 a adsorção de AM em H\_NATURAL e C\_NATURAL, respectivamente, foi ajustada aos modelos cinéticos.

Figura 33- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de AM em H\_NATURAL



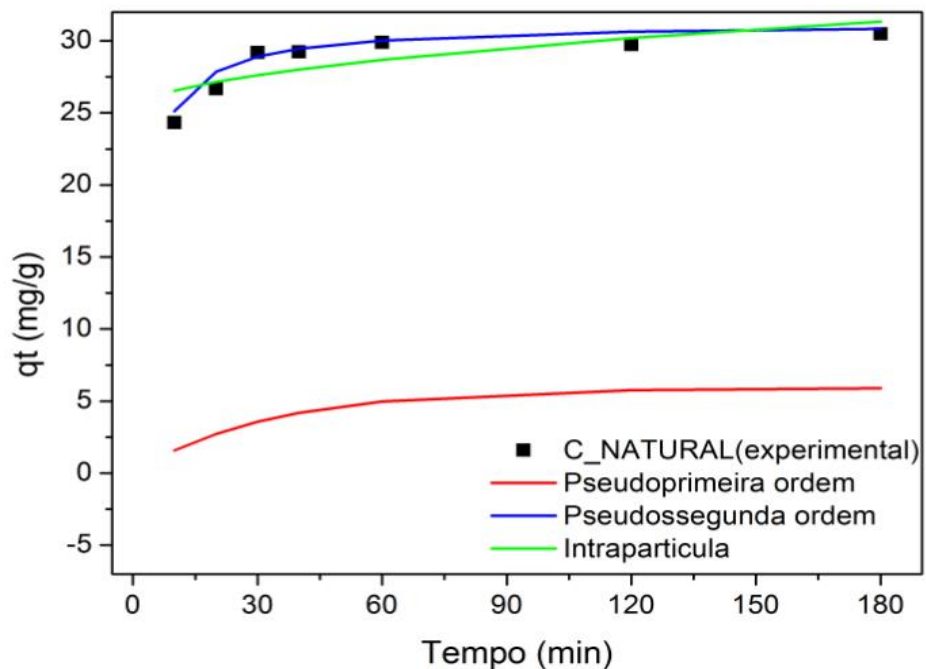
Fonte: própria autora.

Na Figura 33 os parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem para adsorção de AM em H\_NATURAL foram calculados a partir da Equação 7 e da construção do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  em função de  $t$ . Estes parâmetros encontram-se na Tabela 11. Para este modelo o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que indica o quanto o modelo se ajustou a um modelo linear, foi de 0,8844. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{e,exp}$ ) tem o valor muito maior do que a quantidade adsorvida obtida no modelo, obtendo um desvio padrão médio com valor muito alto de 90,35%. Comparando o  $q_e$  obtido, o  $R^2$  e o  $\sigma_{rel}$  o modelo de pseudoprimeira ordem foi o modelo que ajustou menos os dados experimentais. Os dados do estudo

cinético para adsorção de AM em H\_NATURAL foram ajustados para o modelo de pseudossegunda ordem. O modelo de pseudossegunda ordem foi estabelecido por Ho e Mckay (1999), cuja representação matemática foi descrita nas Equações 8 e 9, sendo  $K_2$  a taxa constante de adsorção de pseudossegunda ordem (mg/g.min) calculada a partir do coeficiente linear da curva  $t/q_t$  por  $t$ , apresentada na Tabela 11. Este modelo se ajustou muito bem a um modelo linear ( $R^2=0,9999$ ) obtendo um valor de  $q_e$  bem próximo ao  $q_{e,exp}$ . O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi bem baixo (3,27%). Comparando o  $q_e$  obtido, o  $R^2$  e o  $\sigma_{rel}$  o modelo de pseudossegunda ordem foi o modelo que ajustou melhor os dados experimentais.

O coeficiente de difusão intrapartícula  $K_i$  e o  $R^2$  da adsorção de AM em H\_NATURAL são mostrados na Tabela 11. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,7153 valor mais baixo do que os outros dois modelos. O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi baixo (4,63%), porém foi mais alto que o modelo de pseudossegunda ordem.

Figura 34- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de AM em C\_NATURAL



Fonte: própria autora.

Na Figura 34 os parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem para adsorção de AM em C\_NATURAL foram calculados a partir da Equação 7 e da construção do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  em função de  $t$ . Os parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem encontram-se na Tabela 11. Para este modelo o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,8435. O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi bem alto (92,93%) enquanto a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{e,exp}$ ) tem o valor muito maior do que a quantidade adsorvida obtida no modelo. Esse modelo em relação aos outros foi o que ajustou menos os dados experimentais.

Para o modelo de pseudosegunda ordem os parâmetros de  $K_2$  e  $R^2$  foram apresentados na Tabela 11. Este modelo se ajustou muito bem a um modelo linear ( $R^2=0,9998$ ). O valor de  $q_e$  do modelo foi bem próximo ao do  $q_{e,exp}$ . O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi bem baixo (2,64%). Comparando o  $q_e$  obtido, o  $R^2$  e o  $\sigma_{rel}$  o modelo de pseudosegunda ordem foi o modelo que ajustou melhor os dados experimentais.

Para o modelo de difusão intrapartícula os parâmetros de  $K_i$  e o  $R^2$  da adsorção de AM em C\_NATURAL são mostrados na Tabela 11. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,6081 valor mais baixo do que o modelo de pseudosegunda ordem. O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi baixo (5,12%), porém foi mais alto que o modelo de pseudosegunda ordem.

Tabela 11- Parâmetros cinéticos da adsorção de AM em H\_NATURAL e C\_NATURAL

Modelo Cinético	H_NATURAL	C_NATURAL
$q_{e,exp}$ (mg/g)	63,84	30,04
<b>Pseudoprimeira ordem</b>		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	13,36	5,91
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,041	0,031
$R^2$	0,8844	0,8435
$\sigma_{rel}$ (%)	90,35	92,93
<b>Pseudosegunda ordem</b>		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	66,67	31,25
$K_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,007	0,013
$R^2$	0,9999	0,9998
$\sigma_{rel}$ (%)	3,27	2,64
<b>Intrapartícula</b>		
$K_i$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$ )	0,880	0,469
$R^2$	0,7153	0,6081
$\sigma_{rel}$ (%)	4,63	5,12

Fonte: própria autora.

O processo de adsorção de azul de metileno nos adsorventes H\_NATURAL e C\_NATURAL se ajustaram ao modelo de pseudosegunda ordem. Esse modelo descreve bem os processos de adsorção que envolve doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e troca iônica.

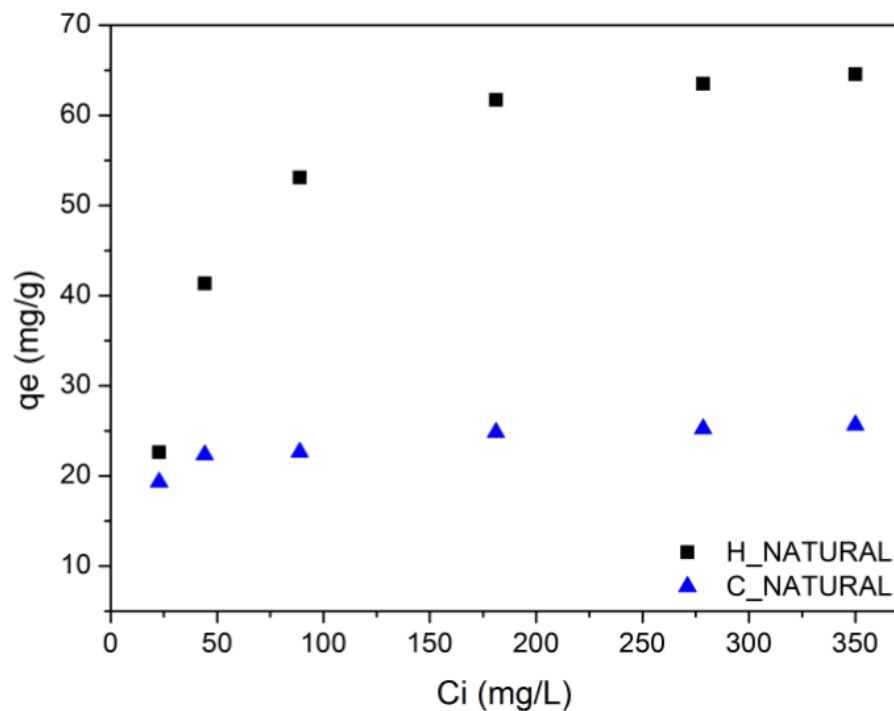
O modelo cinético pseudosegunda ordem tem sido amplamente utilizado para descrever processos de adsorção utilizando argilominerais como adsorventes para vários adsorvatos e os resultados de tais estudos mostram que o mecanismo de pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção (ALVES, 2013; LUO et al., 2011; ZHAO et al., 2013; KIANI, 2014 e FERREIRA, 2007).

### 5.2.1.3 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção variou-se a concentração inicial da solução de azul de metileno e obteve-se o  $q_e$  em cada concentração. A Figura 35 mostra a capacidade de adsorção dos adsorventes estudados em função da

concentração inicial de AM. Observa-se que a quantidade de corante adsorvido aumenta com a concentração de adsorvato. Dentre os dois adsorventes analisados a haloisita natural foi a que apresentou maior capacidade de adsorção. No estudo cinético da adsorção também se observou que a amostra de H\_NATURAL apresentou maior capacidade de adsorção do que C\_NATURAL.

Figura 35- Efeito da concentração inicial de AM adsorvido em H\_NATURAL e C\_NATURAL



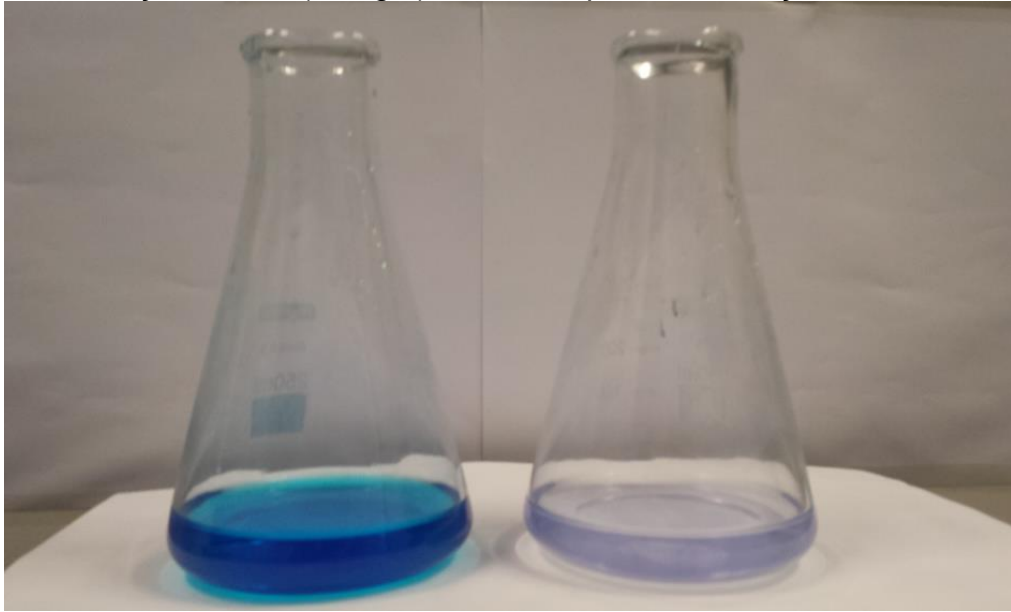
Condições de ensaio: 0,05g de H\_NATURAL, C\_NATURAL, 50mL de solução de AM nas concentrações iniciais de 25, 50, 100, 300 e 350mg/L, pH 7,0, temperatura de 25°C, mantida por 60min sob agitação de 200rpm.

Fonte: própria autora.

A Figura 36 mostra à esquerda a solução de AM na concentração inicial de 25mg/L que será submetida ao ensaio de adsorção com H\_NATURAL e à direita o sobrenadante obtido após a centrifugação. Observa-se a mudança de coloração da amostra antes e depois da adsorção. O sobrenadante da amostra adsorvida apresenta aspecto translúcido, confirmando a eficiência da adsorção de AM em H\_NATURAL.



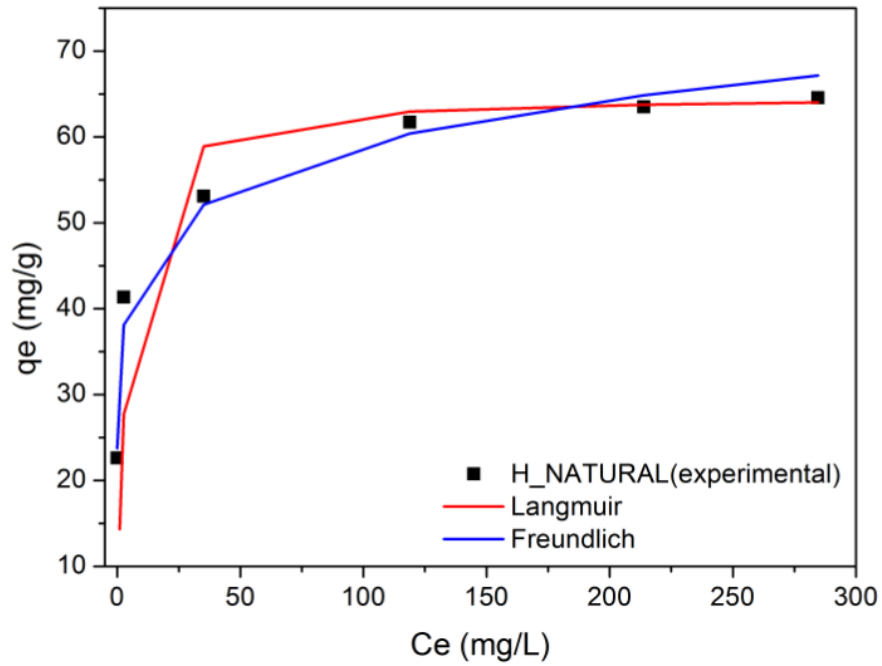
Figura 36- Solução de AM (25mg/L) antes e depois da adsorção com H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

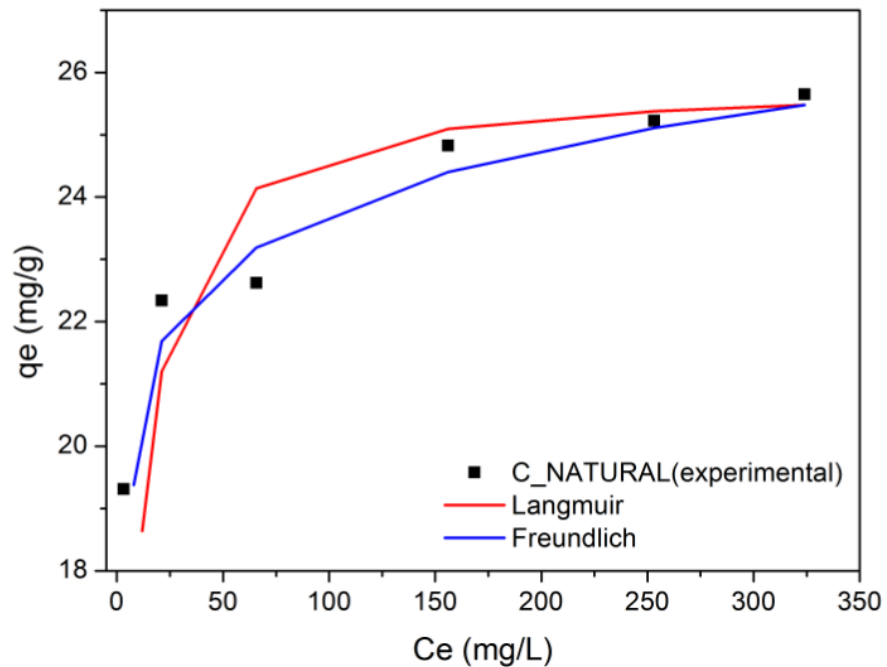
As isotermas de adsorção do corante azul de metileno em H\_NATURAL e C\_NATURAL foram construídas utilizando-se as melhores condições experimentais obtidas descritas no procedimento experimental. Foram investigados 2 modelos de isoterma: Langmuir e Freundlich. As curvas de ajuste aos modelos estudados são apresentadas nas Figuras 37 e 38, e os parâmetros e coeficientes de cada modelo na Tabela 12, para H\_NATURAL e C\_NATURAL, respectivamente.

Figura 37-Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante AM em H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

Figura 38- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante AM em C\_NATURAL



Fonte: própria autora.

Tabela 12- Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção de AM em H\_NATURAL e C\_NATURAL

Modelos isotermas	H_NATURAL	C_NATURAL
$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	64,56	25,65
<b>Langmuir</b>		
$q_{\max}$ (mg/g)	64,81	25,84
$K_L$ (L/mg)	0,2844	0,2158
$R_L$	0,1335-0,0099	0,5957-0,0141
$R^2$	0,9992	0,9993
<b>Freundlich</b>		
$KF$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	33,88	16,95
$n$	8,26	18,11
$R^2$	0,9820	0,9631

Fonte: própria autora.

Os resultados mostram que o equilíbrio é mais bem descrito pelo modelo de Langmuir, para o qual foram encontrados os maiores coeficientes de correlação. Luo e colaboradores (2011) obtiveram resultados similares para a adsorção de azul de metileno em haloisita natural. Para todos os adsorventes o parâmetro da isoterma do modelo de Langmuir ( $R_L$ ) está entre zero e 1 indicando que a adsorção foi favorável.

Haloisita natural mostrou-se mais eficiente no processo de remoção de azul de metileno ( $q_e = 64,56\text{mg/g}$ ) do que o caulim ( $q_e = 25,65\text{mg/g}$ ).

Na Tabela 13 mostra-se a comparação da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) para alguns materiais adsorventes utilizados na adsorção do corante azul de metileno. Porém, devem-se levar em consideração, para a comparação, a natureza do material estudado e o fato de os experimentos serem realizados em diferentes condições. Uma vez que são alterados o tamanho de partículas, a concentração inicial do corante, o tempo de contato, a velocidade de agitação e a natureza do material adsorvente, o processo de adsorção pode ser mais ou menos eficiente na remoção de uma determinada substância.

Tabela 13- Comparação da capacidade de adsorção de azul de metileno em vários adsorventes

Adsorventes	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Referências
Cinzas volantes	3,1	RAO et al., 2006
<b>H_APTES</b>	4,3	<b>Deste estudo</b>
<b>H_APTES_ACID_0,15</b>	5,1	<b>Deste estudo</b>
Fibra de bambu	9,1	SANTOS et al., 2014
Bagaço de laranja	19,0	RAFATULLAH et al., 2010
<b>C_NATURAL</b>	<b>25,8</b>	<b>Deste estudo</b>
Casca de arroz	28,0	RAFATULLAH et al., 2010
Casca de batata	49,0	RAFATULLAH et al., 2010
<b>H_NATURAL</b>	<b>64,6</b>	<b>Deste estudo</b>
Casca de coco	99,0	SINGH et al., 2003
Montmorilonita	289,1	ALMEIDA et al., 2009
Carvão ativado	316,0	KUMAR, 2008

Fonte: própria autora.

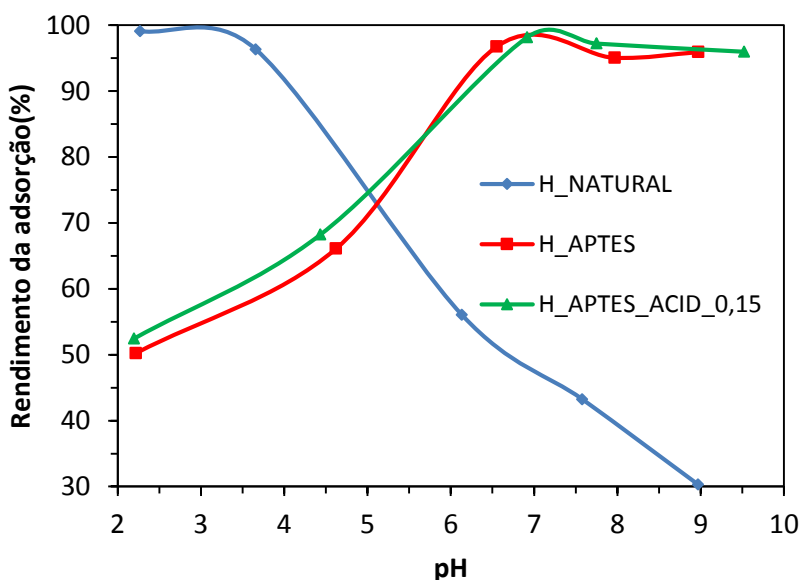
Como se observa na Tabela 13, o argilomineral haloisita natural (H\_NATURAL) mostrou resultado satisfatório, com alta capacidade de remoção de corante azul de metileno. O carvão ativado apresenta maior capacidade de adsorção de AM possivelmente por ter uma maior área superficial e menor tamanho de poros. A adsorção é um fenômeno de superfície, a sua eficiência está relacionada à área superficial e ao tamanho das partículas. Quando comparados com outros adsorventes da literatura C\_NATURAL não foi um adsorvente eficiente.

## 5.2.2 Índigo carmim

### 5.2.2.1 Avaliação do efeito do pH inicial

A influência do valor do pH na capacidade de adsorção do corante índigo carmim nos argilominerais H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 pode ser verificado na Figura 39.

Figura 39- Efeito do pH em solução de índigo carmim



Fonte: própria autora.

Observa-se que à medida que o pH aumenta a capacidade de adsorção para os adsorventes H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 aumenta, enquanto que a capacidade de adsorção para H\_NATURAL diminui.

Quando o pH aumenta ( $\text{pH} > 2,49$ ) há um aumento das cargas superficiais negativas na superfície da amostra de H\_NATURAL diminuindo a capacidade de remoção do corante aniônico IC, possivelmente como resultado da repulsão eletrostática entre a carga negativa da superfície e as moléculas negativas de IC.

Os  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  encontrados das amostras de H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram 9,87 e 3,83, respectivamente. Abaixo desses valores a superfície está carregada positivamente atraindo por interação eletrostática moléculas do corante aniônico IC.

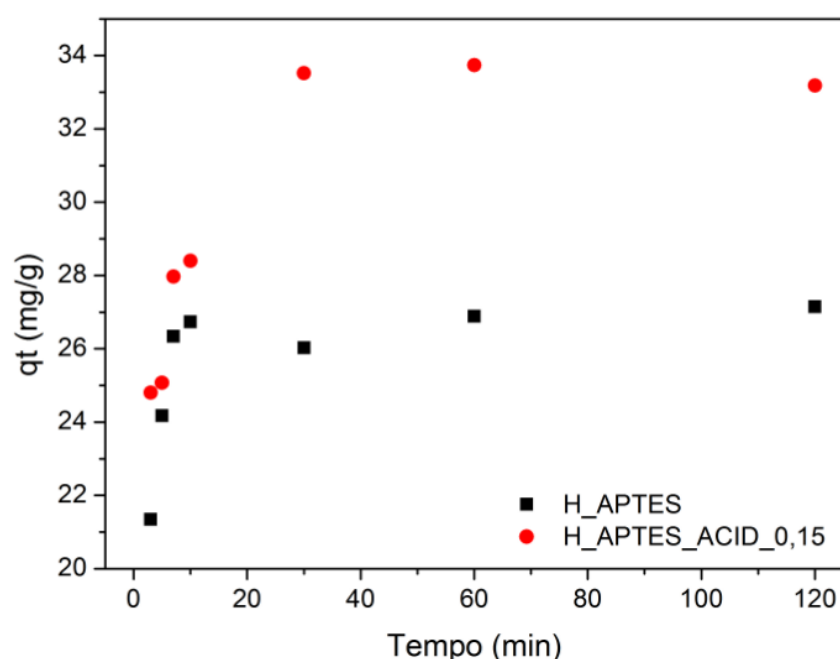
Neste estudo, o pH escolhido para ser utilizado na análise da cinética e isoterma de adsorção do IC foi 7,0, por ser um pH em que houve um rendimento muito alto de corante adsorvido para as amostras de H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15.

#### 5.2.2.2 Avaliação do efeito cinético

O estudo de adsorção para verificar o tempo de contato na remoção do corante índigo carmim foi realizado com as amostras de H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15 e os resultados são encontrados na Figura 40.

Realizaram-se ensaios de adsorção deste corante nas mesmas condições descritas no procedimento experimental em H\_NATURAL e C\_NATURAL. Obteve-se muito baixa. A capacidade de adsorção de índigo carmim foi de 5,50mg/g para H\_NATURAL e 2,67mg/g para C\_NATURAL. O corante aniônico em contato com a superfície carregada negativamente desses adsorventes é repelido eletrostaticamente o que justifica os baixos valores de  $q_e$  obtidos. Por esse motivo os três adsorventes não foram usados no estudo cinético e de isoterma de adsorção deste corante.

Figura 40- Efeito do tempo de contato na adsorção de IC em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15



Condições do ensaio: 0,05g de H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15, 50mL de solução de IC concentração inicial de 100mg/L, pH 7,0, temperatura de 25°C, nos tempos de 3, 5, 7, 10, 30, 60 e 120min sob agitação de 200rpm.

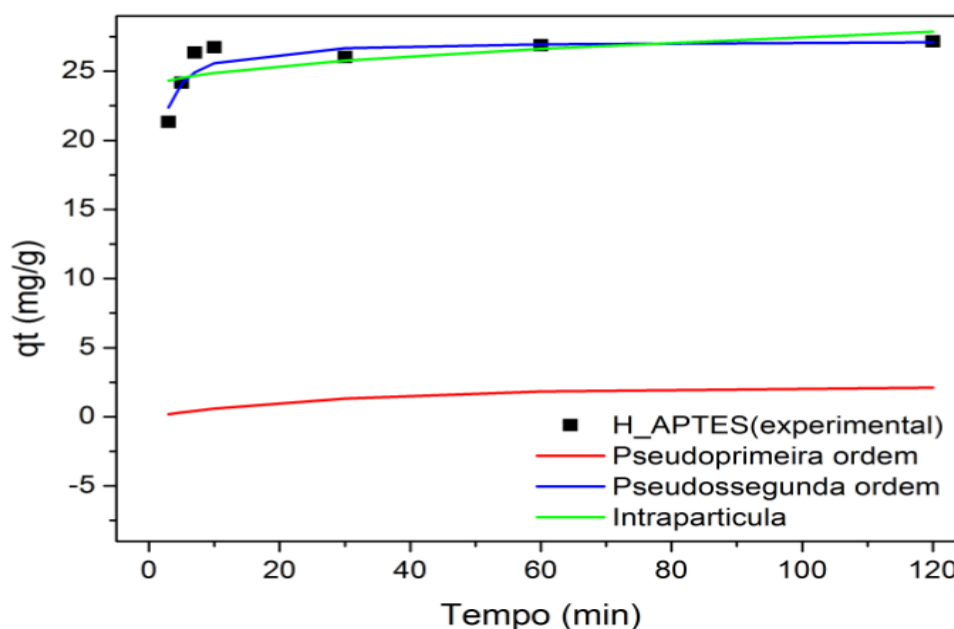
Fonte: própria autora.

A Figura 40 mostra as curvas das quantidades adsorvidas de IC em função do tempo de contato. Houve maior remoção do corante IC nos períodos iniciais de contato em ambos os adsorventes. A remoção do corante pelo adsorvente foi rápida no início, estabilizando entre 30 e 60 minutos. Considera-se que o equilíbrio foi atingido em 60 minutos, respectivamente, em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15. Resultado semelhante foi encontrado por Carvalho (2010) que estudou a adsorção

de IC em zeólita sintética e cinza leve de carvão, atingindo equilíbrio aos 45min para adsorção em cinza leve de carvão.

Há vários modelos cinéticos para testar os dados experimentais com a finalidade de orientar a escolha de mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa, controle de difusão e reação química (NASCIMENTO, 2014). Neste estudo, utilizaram-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Nas Figuras 41 e 42 a adsorção de IC em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15, respectivamente, foram ajustadas aos modelos cinéticos.

Figura 41- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de IC em H\_APTES



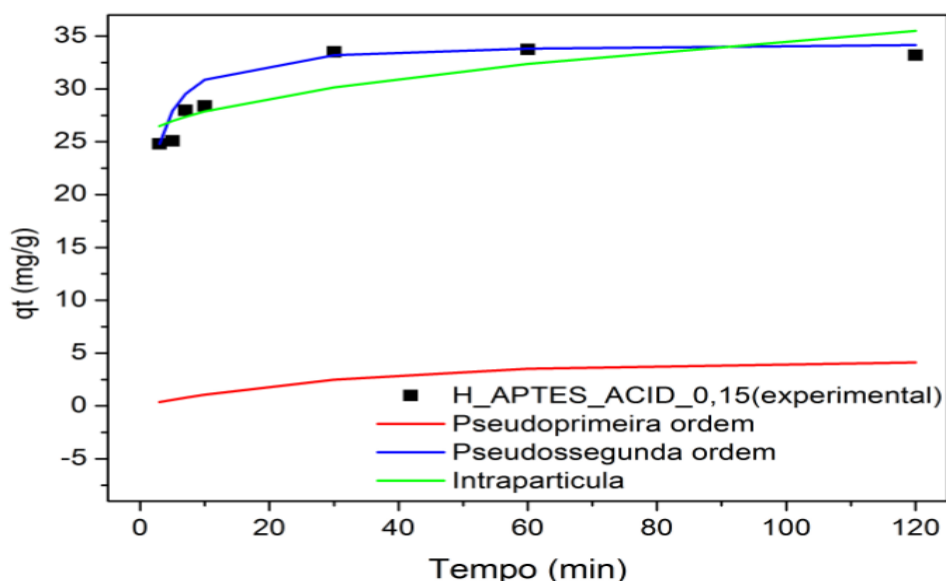
Fonte: própria autora.

Na Figura 41 ajuste dos dados ao modelo pseudoprimeira ordem para adsorção de IC em H\_APTES foi feito a partir dos dados experimentais de  $\ln(q_e - q_t)$  em função de  $t$  utilizando-se a Equação 7. Estes parâmetros encontram-se na Tabela 14. Para este modelo o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que indica o quanto o modelo se ajustou a um modelo linear, foi de 0,7156. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{e,exp}$ ) tem o valor muito maior do que a quantidade adsorvida obtida no modelo, obtendo um desvio padrão médio com valor muito alto de 104,06%. Comparando o  $q_e$  obtido, o  $R^2$  e o  $\sigma_{rel}$  o modelo de pseudoprimeira ordem foi o modelo que ajustou menos os dados experimentais.

O ajuste dos dados ao modelo pseudossegunda ordem para adsorção de IC em H\_APTES (Figura 41) foi feito a partir dos dados experimentais de  $q_e$  e  $q_t$  utilizando-se as Equações 8 e 9, sendo  $K_2$  a taxa constante de adsorção de pseudossegunda ordem (mg/g.min) calculada a partir do coeficiente linear da curva  $t/q_t$  por  $t$ , apresentada na Tabela 14. Verifica-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é maior do que 0,99 e também há proximidade entre os valores de  $q_{e,exp}$  e  $q_{e,calc}$ , mostrando que há aplicabilidade ao modelo cinético. O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi bem baixo (3,59%).

O modelo de difusão intrapartícula foi o que se ajustou menos aos dados experimentais. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,3937 valor mais baixo do que os outros dois modelos.

Figura 42- Ajuste dos modelos cinéticos ao ensaio experimental de IC em H\_APTES\_ACID\_0,15



Fonte: própria autora.

Os modelos cinéticos e os dados experimentais para adsorção de IC em H\_APTES\_ACID\_0,15 encontram-se na Figura 42. Os parâmetros do modelo de pseudoprima ordem encontram-se na Tabela 14. Esse modelo em relação aos outros foi o que ajustou menos os dados experimentais, já que possui o menor valor do coeficiente de determinação (0,4029), maior desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais (101,85%) e a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{e,exp}$ ) tem o valor muito maior do que a quantidade adsorvida obtida no modelo.



Para o modelo de pseudossegunda ordem os parâmetros de  $K_2$  e  $R^2$  foram apresentados na Tabela 14. Este modelo se ajustou muito bem a um modelo linear ( $R^2=0,9996$ ). O valor de  $q_e$  do modelo foi bem próximo ao do  $q_{e,exp}$ . O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi bem baixo (4,40%). Comparando o  $q_e$  obtido, o  $R^2$  e o  $\sigma_{rel}$  o modelo de pseudossegunda ordem foi o modelo que ajustou melhor os dados experimentais.

O modelo de difusão intrapartícula apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,7234 valor mais baixo do que o modelo de pseudossegunda ordem. O desvio padrão médio do modelo em relação aos dados experimentais foi baixo (6,8%), porém foi mais alto que o modelo de pseudossegunda ordem.

Tabela14- Parâmetros cinéticos da adsorção de IC em H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15

Modelo Cinético	H_APTES	H_APTES_ACID_1,00
$q_{e,exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	26,69	33,48
<b>Pseudoprimeira ordem</b>		
$q_{e,cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2,16	4,24
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,032	0,029
$R^2$	0,7156	0,4029
$\sigma_{rel}$ (%)	104,06	101,85
<b>Pseudossegunda ordem</b>		
$q_{e,cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	27,25	34,48
$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,056	0,025
$R^2$	0,9999	0,9996
$\sigma_{rel}$ (%)	3,59	4,40
<b>Intrapartícula</b>		
$K_i$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> )	0,383	0,998
$R^2$	0,3937	0,7234
$\sigma_{rel}$ (%)	7,00	6,8

Fonte: própria autora.

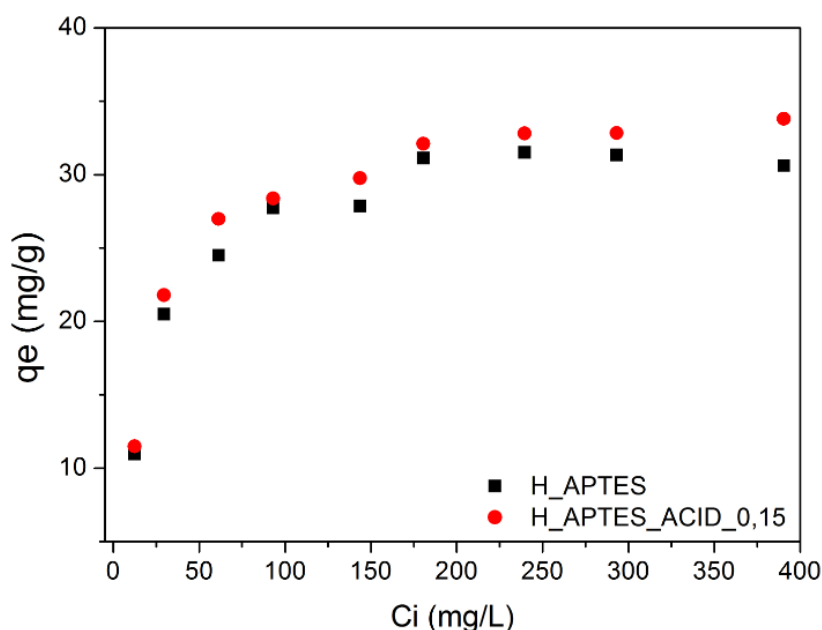
O processo de adsorção de índigo carmim nos adsorventes H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram melhor ajustados ao mecanismo de pseudossegunda ordem. Esse modelo descreve bem os processos de adsorção que envolve doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e troca iônica.

### 5.2.2.3 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção variou-se a concentração inicial da solução de índigo carmim e obteve-se o  $q_e$  em cada concentração.

A Figura 43 mostra a capacidade de adsorção dos adsorventes estudados em função da concentração inicial de IC. Observa-se que a quantidade de corante adsorvido aumenta com a concentração de adsorvato. Dentre os dois adsorventes analisados a haloisita funcionalizada e acidificada foi a que apresentou maior capacidade de adsorção. Sugere-se que esse pequeno aumento na capacidade de adsorção da amostra de H\_APTES\_ACID\_0,15 esteja relacionada a acidificação. No estudo cinético da adsorção também se observou que a amostra de H\_APTES\_ACID\_0,15 apresentou maior capacidade de adsorção do que H\_APTES.

Figura 43- Efeito da concentração inicial de IC adsorvido em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15



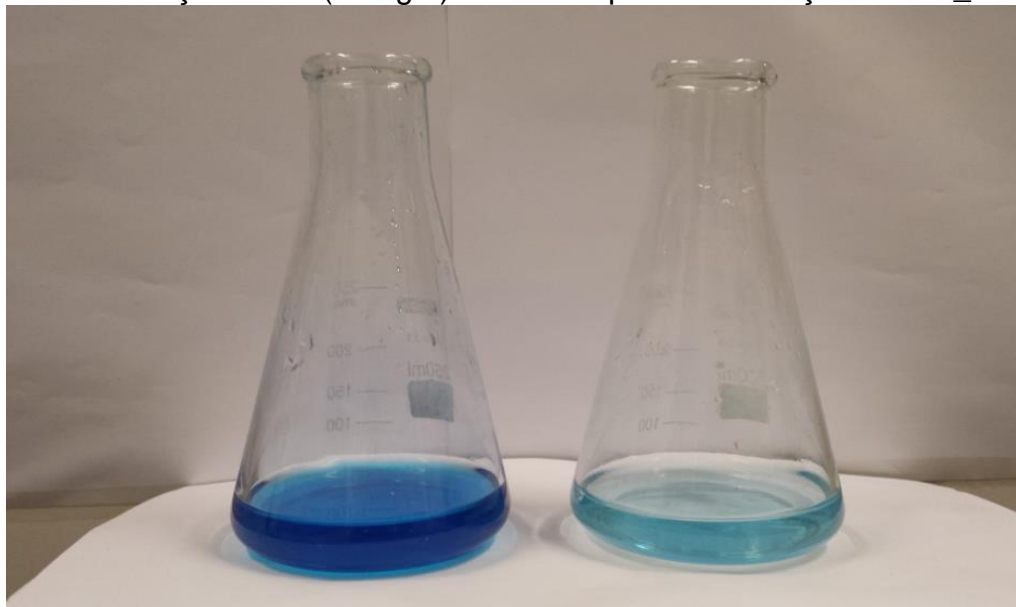
Condições do ensaio: 0,05g de H\_APTES, H\_APTES\_ACID\_0,15, 50mL de solução de IC nas concentrações iniciais de 12, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350mg/L, pH 7,0, temperatura de 25°C, mantida por 60min sob agitação de 200rpm.

Fonte: própria autora.

A Figura 44 ilustra a aparência das soluções aquosas do corante IC na concentração inicial de 25mg/L (esquerda) e a aparência ao atingir o equilíbrio após o processo de adsorção em H\_APTES após a centrifugação (direita). Observa-se a mudança de coloração da amostra antes e depois da adsorção. O sobrenadante da

amostra adsorvida apresenta aspecto bem mais claro do que a solução original, confirmando a eficiência da adsorção de IC em H\_APTES.

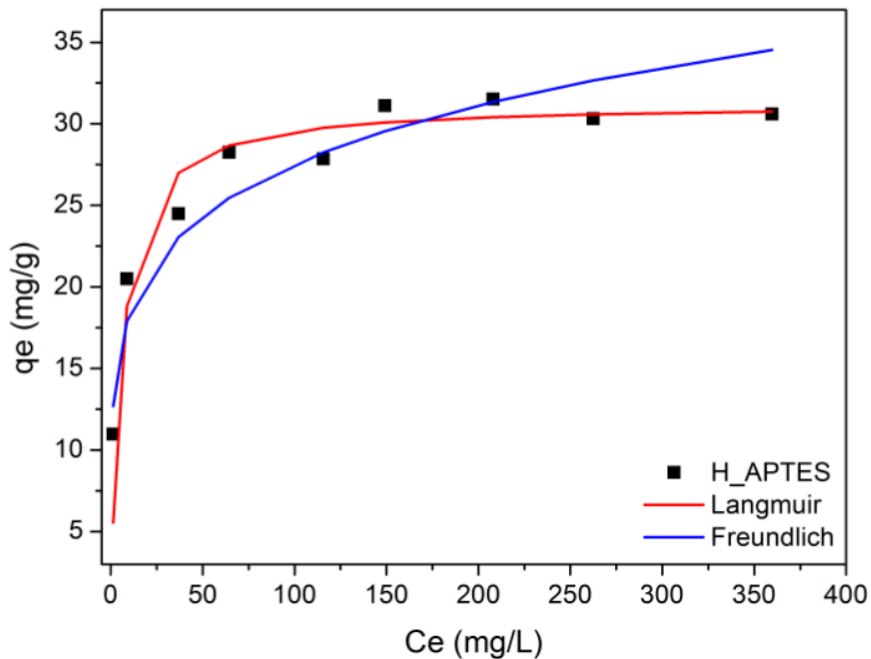
Figura 44- Solução de IC (25mg/L) antes e depois da adsorção com H\_APTES



Fonte: própria autora.

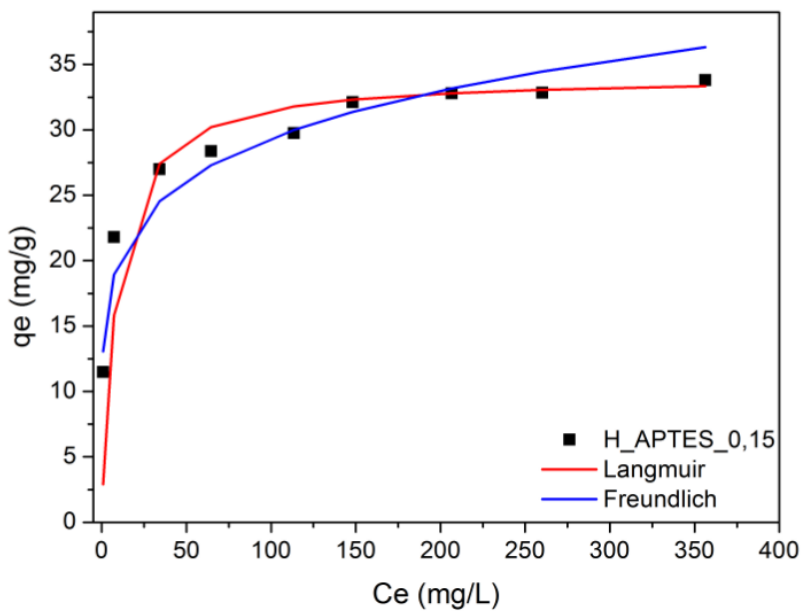
As isotermas de adsorção do índigo carmim em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 foram construídas utilizando-se as melhores condições experimentais apresentadas no procedimento experimental. Foram investigados dois modelos de isoterma: Langmuir e Freundlich. As curvas de ajuste aos modelos estudados são apresentadas nas Figuras 45 e 46, e os parâmetros e coeficientes de cada modelo na Tabela 15, para H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15, respectivamente.

Figura 45- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante IC em H\_APTES



Fonte: própria autora.

Figura 46- Comparação de diferentes modelos de isoterma para adsorção do corante IC em H\_APTES\_ACID\_0,15



Fonte: própria autora.

Tabela 15- Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção de IC em H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15

Modelos isotermas	H_APTES	H_APTES_ACID_0,15
$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	31,52	33,83
<b>Langmuir</b>		
$q_{\max}$ (mg/g)	31,25	34,13
$K_L$ (L/mg)	0,1728	0,1195
$R_L$	0,1641-0,0146	0,2211-0,0173
$R^2$	0,9982	0,9983
<b>Freundlich</b>		
$KF$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	12,12	13,61
$N$	5,66	5,99
$R^2$	0,9048	0,9340

Fonte: própria autora.

Os resultados mostram que o modelo que melhor se ajusta os dados experimentais é o de Langmuir, para o qual foram encontrados os maiores coeficientes de correlação. Este modelo indica a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação do adsorvente. O formato da curva de isoterma de adsorção evidencia que esses materiais apresentam comportamento favorável ao processo de adsorção de IC ( $R_L$  entre 0 e 1). Carvalho (2010) obteve resultados similares para a adsorção de índigo carmim em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.

Haloisita funcionalizada com APTES e acidificada com HCl 0,15mol/L (H\_APTES\_ACID\_0,15) mostrou-se um pouco mais eficiente no processo de remoção de índigo carmim ( $q_e = 33,83\text{mg/g}$ ) do que a haloisita funcionalizada com APTES ( $q_e = 31,52\text{mg/g}$ ).

Na Tabela 16 mostra-se a comparação da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) para alguns materiais adsorventes utilizados na adsorção do corante índigo carmim. Deve-se levar em consideração, para a comparação, a natureza do material estudado e o fato de os experimentos serem realizados em diferentes condições.

Tabela 16- Comparação da capacidade de adsorção de índigo carmim em vários adsorventes

Adsorventes	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Referências
Casca de castanha do Pará	1,1	BRITO et al., 2010
Zeólita sintética	1,2	CARVALHO, 2010
<b>C_NATURAL</b>	2,3	<b>Deste estudo</b>
<b>H_NATURAL</b>	5,3	<b>Deste estudo</b>
Cinza leve de carvão	1,5	CARVALHO, 2010
Quitina	5,8	PRADO et al., 2004
Cinza com casca de arroz	29,3	LAKSHMI et al., 2009
<b>H_APTES</b>	<b>31,5</b>	<b>Deste estudo</b>
<b>H_APTES_ACID_0,15</b>	<b>33,8</b>	<b>Deste estudo</b>
Carvão ativado de casca de arroz	50,0	MOHAMED, 2004
Couro natural	78,1	DALLAGO et al., 2005
Lodo de esgoto ativado	60,0	OTERO et al., 2003
Carvão ativado	164,6	DALLAGO et al., 2005

Fonte: própria autora

A retenção dos corantes pelos materiais adsorventes envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças atuarão no processo de adsorção.

A halosita natural e caulim são formados predominantemente por aluminossilicatos cuja superfície externa desenvolve cargas negativas e a superfície interna cargas positivas, no pH estudado. O corante IC contém grupos sulfonatos que o torna aniônico em água. Assim a interação eletrostática no caso da haloisita, só deve ocorrer no lúmen. Esta é uma razão para a baixa capacidade de adsorção dos adsorventes H-NATURAL e C\_NATURAL para o corante IC avaliados em relação aos adsorventes apresentados na Tabela 16.

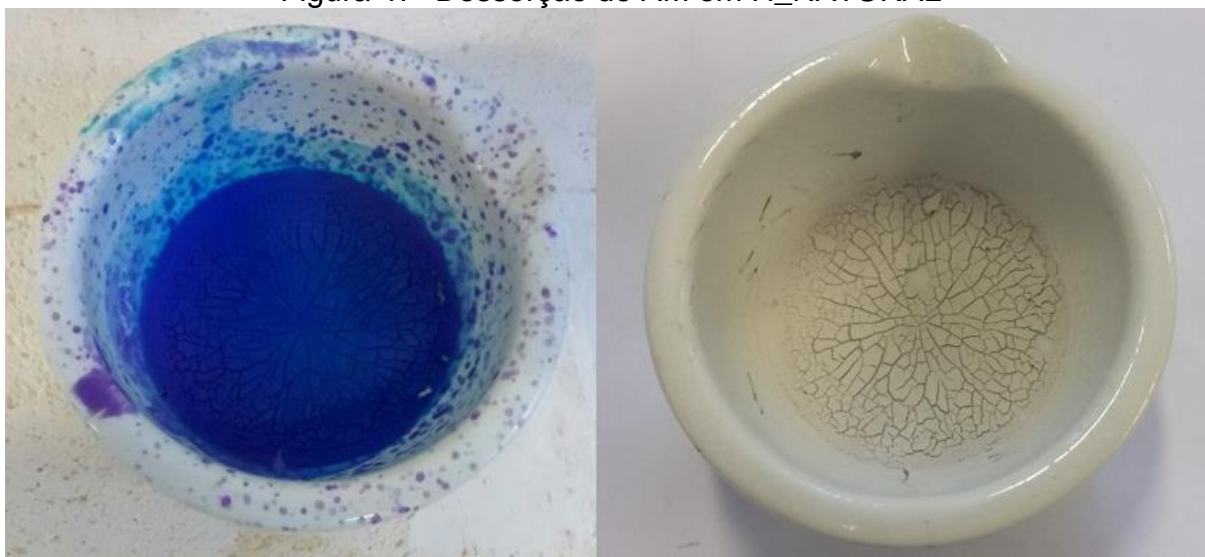
H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 por possuírem o agrupamento amino com carga positiva na faixa de pH estudada tanto na superfície externa quanto no lúmen e nos defeitos apresenta boa interação eletrostática no sistema adsorvente/adsorvato. Por essa razão esses adsorventes possuem uma maior capacidade de adsorção comparada com as outras amostras de argilomineral não funcionalizado.

No carvão ativado a sua alta capacidade de adsorção de IC está associada à distribuição de tamanho de poros, à grande área superficial específica e ao grande volume de poros. A adsorção é um fenômeno de superfície, a sua eficiência está relacionada à área superficial e ao tamanho das partículas (NASCIMENTO et al., 2014). As vantagens da utilização da haloisita funcionalizada em relação aos outros materiais seria sua alta capacidade de adsorção, de reutilização e o processo não gera resíduos.

### 5.3 Estudo de dessorção

Realizou-se ensaio de dessorção de azul de metileno em haloisita natural a fim de verificar a possibilidade de reutilização do adsorvente. Para tanto, ensaios de adsorção foram realizados e o sólido resultante foi colocado na mufla a 400°C e posteriormente reutilizado na adsorção. A Figura 47 mostra a aparência do sólido com AM adsorvido à esquerda e o sólido após que será reutilizado após a mufla à direita.

Figura 47- Dessorção de AM em H\_NATURAL



Fonte: própria autora.

A Tabela 17 apresenta os valores da capacidade de adsorção de AM em H\_NATURAL.

Tabela 17- Capacidade de adsorção de AM em H\_HATURAL reutilizada

Ensaio de adsorção	$q_e$ (mg/g)
1 <sup>o</sup>	20,31
2 <sup>o</sup>	20
3 <sup>o</sup>	19,97
4 <sup>o</sup>	20,2

Fonte: própria autora.

No primeiro ensaio de adsorção obteve-se um  $q_e$  de 20,31mg/g. No 2<sup>o</sup> ensaio a haloisita utilizada apresentou capacidade de adsorção bem semelhante ao primeiro. Observa-se que a capacidade de adsorção foi mantida à medida que a haloisita foi reutilizada. Sugere-se que a argila pode ser aproveitada após a adsorção em azul de metileno. Utilizando 4 ciclos de adsorção observa-se que a eficiência do material adsorvente se manteve.



## 6. CONCLUSÕES

A síntese de materiais híbridos nanoestruturados para aplicação na adsorção de espécies orgânicas foi obtida a partir da funcionalização do argilomineral haloisita. O presente estudo mostrou que haloisita, tanto na forma natural como ácido ativada, são adequadas para imobilização de moléculas de aminopropiltriétoxissilano.

Através da termogravimetria foi possível determinar a quantidade de APTES imobilizado nas amostras de haloisita. H\_APTES\_ACID\_0,15 apresentou grau de funcionalização um pouco superior ao do H\_APTES: 1,26mmol/g e 1,12mmol/g, respectivamente.

A caracterização da haloisita através da análise de DRX mostrou que o processo de acidificação e funcionalização não alterou a estrutura original das amostras de argilas. As reflexões características da haloisita foram preservadas, sugerindo que a funcionalização ocorreu na superfície externa, no lúmen e nas bordas do argilomineral.

A funcionalização modificou a natureza da argila de hidrofílica para hidrofóbica. Esta modificação é evidenciada pela redução das bandas características da água ( $3450\text{cm}^{-1}$  e  $1630\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros de infravermelho. Além disso as amostras de H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15 exibiram novos picos com a presença de ligações  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  na estrutura dos argilominerais, confirmando a ocorrência da funcionalização do organossilano na haloisita.

Verifica-se que a funcionalização da haloisita diminui a sua área superficial e o volume de poros. Os argilominerais estudados apresentam poros que podem ser classificados como mesoporos.

Através da análise de MET observou-se que a morfologia da haloisita é composta de nanotubos cilíndricos ocos e a funcionalização aumentou os diâmetros (interno e externo) dos nanotubos, conseqüentemente houve um aumento do lúmen.

Nos testes de adsorção de azul de metileno obteve-se melhor eficiência no argilomineral H\_NATURAL ( $q_{\text{max}} = 64,6\text{mg/g}$ ). As isotermas de adsorção de AM foram obtidas em pH 7, sendo melhor ajustadas ao modelo Langmuir para as amostras (H\_NATURAL e C\_NATURAL), revelando que a capacidade de adsorção do AM ocorre em monocamadas. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou ao processo de adsorção para os dois argilominerais.

Comparando com outros adsorventes da literatura, o argilomineral H\_NATURAL mostrou-se bastante eficiente na remoção de AM.

Na adsorção de índigo carmim a melhor eficiência foi obtida no argilomineral H\_APTES\_ACID\_0,15 ( $q_{\max} = 33,8 \text{ mg/g}$ ). Os resultados de isoterma de adsorção mostram que o equilíbrio é melhor ajustado pelo modelo de Langmuir para as amostras (H\_APTES e H\_APTES\_ACID\_0,15) indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção de IC para os dois argilominerais estudados.

Os resultados de adsorção dos contaminantes empregados neste trabalho foram elevados quando comparados a outros adsorventes previamente relatados na literatura, sendo que H\_NATURAL e H\_APTES\_ACID\_0,15 podem ser considerados como promissores materiais a serem empregados na remoção de azul de metileno e índigo carmim, respectivamente.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização da técnica ressonância magnética nuclear (RMN) para melhor avaliação do mecanismo de imobilização das moléculas de aminopropiltriétoxisilano na superfície de haloisita.
- Estudo da adsorção de metais tais como As(III), As(V) e Cr(VI) nas argilas modificadas com grupos amino em diferentes condições de pH, temperatura, concentração da solução e massa do adsorvente.
- Estudo da adsorção dos corantes AM e IC em diferentes condições de temperatura, massa do adsorvente e na presença de íons competitivos.
- Avaliação da possibilidade de reutilização das argilas modificadas em processos de adsorção de AM e IC.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da  $\alpha$ -alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. 2011. 80f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 1, p. 1347-1361, 2005.
- AKZU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, n.3, p. 223-228, Março 2004.
- 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**, v. 332, n. 1, p. 46-53, 2009.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- BAILEY, S.W.; BRINDLEY, G.W.; JOHNS, W. D.; MARTIN, R.T.; ROSS, M. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. **Clays and Clay Minerals**, v.19, n. 129, p. 30-34, 1971.
- BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 91f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- BEDE, P. M. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicação biomédicas**. 2010. 73f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- BERGAYA, F e LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v.19, n.3, p. 1-3, 2001.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.140, n.2, p. 144-131, 2008.

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal Hazard Materials**, v. 174, n. 1, p. 84-92, 2010.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 705p.

CALMON, C. Treatment of industrial waste by ion exchange. In: CONFERENCE ON COMPLETE WATER REUSE, 1975, Londres. **Proceeding...** Londres, 1975. p. 820-840.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 119f. Dissertação (Mestrado) – Tecnologia Nuclear de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CATUNDA PINTO, H. C., GUBULIN, J. C. Remoção de cobre (II) presente em soluções aquosas utilizando a vermiculita – estudo cinético. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBREADSORÇÃO, 2., 2000, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: EBA, 2000. p.327-335.

CERVELIN, P. C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita salvínia sp.** 2010. 106f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

CIMINELLI, V. S. T. **Introdução ao processamento aquoso**. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, 2004. 239p.

COONEY, D.O. **Adsorption design for wastewater treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999.

COSTA, J.M. **Desenvolvimento de nanoestruturas adsorvente de argilas para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos do tipo BETX**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, SENAI, 2012.

CUI, H.; QIAN, Y.; WEI, Z.; ZHAI, J. Fast removal of Hg(II) ions from aqueous solution by amine-modified attapulgite. **Applied Clay Science**,v.72, vn 1, p.84-90, 2013.

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

DEMORI, R. **Avaliação das propriedades mecânica, térmica e morfológica da incorporação de nanotubos de haloisita em matriz polipropileno**. 2010. 65p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DIAS, F.F.S. **Aplicação de processos oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de Efluente contaminado com corante remazol preto B com otimização e análise de custos.** 2013. 165p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

DUAN, J.; LIU, R.; CHEN, T.; ZHANG, B.; LIU, J. Halloysite nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, v.293, n.1, p. 46-52, 2012.

FERREIRA, A. M. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados à partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas.** 2007. 165f. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FERREIRA, A. M.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, n.1, p. 410–414, 2009.

FIGUEIRA, L. C. **Espectroscopia vibracional (no infravermelho e Raman) e espectrofotometria de absorção UV-VIS dos óleos de Buriti (*Mauritia flexuosa*) e de Patauá (*Oenocarpus bataua*).** 2012. 72f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2012.

FONSECA, M. G., AIROLDI, C. Híbridos Inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, n.5, p. 699 - 707, 2003.

GALLETI, S. R. Introdução à microscopia. **Biológico**, v.65, p. 33-35, Dez. 2003.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, v.63, n. 3, p. 243-250, 2004.

GÓES, M.C.C. **Palhada Carneúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta.** 2013. 104f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2013.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Ambiental, Curitiba, 2007.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, n.1, p. 15-20, 2013.

HO, Y. S.; CHIU, W. T.; WANG, C. C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource Technology**, v.96, n. 11, p. 1285-1291, 2005.

HO, Y. S.; MACKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n.1, p. 451-458, 1999.

HOLLER, J. F.; SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S. **Princípios da análise instrumental**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2009. 1055p.

HUANG, C. P.; HAO, O. J. Removal of Some Heavy Metals by Mordenite. **Environmental Science & Technology**, v. 10, n. 10, p. 863-874, 1989.

KAMBLE, R.; GHAG, M.; GAIKAWAD, S.; PANDA, B. K. Halloysite nanPotubes and applications: a review. **Journal of Advanced Scientific Research**, v. 3, n.2, p. 25-29, 2012.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal, Curitiba, 2004.

KIANI, G. High removal capacity of silver ions from aqueous solution onto Halloysite nanotubes. **Applied Clay Science**, v.90, n. 1, p. 159-164, 2014.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. **Journal of Hazardous**, v 151, n. 1, p, 794-804, 2008.

LADEIRA, A. C. Q. **Utilização de solos e minerais para imobilização de arsênio e mecanismo de adsorção**. 1999. 160f. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye. **Journal Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 710-720, 2009.

LU, N.; MASON, C. F. V. Sorption-desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and sílica colloids. **Applied Geochemistry**, v.16, n. 14, p.1653-1662, 2001.

LUO, P.; ZHANG, J.; ZHANG, B.; WANG, J.; ZHAO, Y.; LIU, J. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.50, n. 17, p.10246-10252, 2011.

LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsortivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos**. 2009 174f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MATOS, J. R; MACHADO, L. D. B. Análise térmica - termogravimetria. In: CANEVALORO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, p. 209-228, 2007.

MOHAMED, M. M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. **Journal Colloid Interface Science**, v. 272, n. 1, p. 28-34, 2004.

MORONTA, A.; FERRER, V.; QUERO, J.; ARTEAGA, G.; CHOREN, E. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium exchanged clays. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 230, n. 2, p.127-135, 2002.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 166f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. Ed. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014. 258p.

OLIVEIRA, L. C. A. **Desenvolvimento de novos materiais baseados em argilas e carvões para aplicações como catalisadores e adsorventes em processos de remediação ambiental**. 2003. 188f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.

OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. **Dyes and Pigments**, v. 57, n. 1, p. 55-65, 2003.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 130f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, São Paulo, 2003.

PRADO, A. G. S.; TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; DIAS, S. C. L. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. **Journal Colloid Interface Science**, v- 277, n. 1, p. 43-47, 2004.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1, p. 70-80, 2010.

RAMANA, D. K. V.; YU, J. S.; SESHIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu(II) and Cd(II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, n. 1, p. 806–815, 2013.



RAO, V. V. B.; RAO, S. R. M. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash. **Journal of Chemical Engineering**, v. 116, n. 1, p. 77-84, 2006.

RAWTANI, D.; AGRAWAL, Y. K. Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 282-295, 2012.

RODRIGUES, A. P. H. **Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$** . 2014. 130f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

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

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 464p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2.ed. São Paulo: Editora Edgard Bücher Ltda, 1989. 408p.

SANTOS, G. H. F.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, A. P.; TASCHIN, A. R.; BRAGIÃO, M. E.; BEZERRA, I. G. O. Aplicação da fibra de bambu in natura e carvão ativado ósseo como adsorvente na remoção de corante azul de metileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 20., 2015, São Paulo. **Anais...** São Paulo: COBEQ, 2014. p. 7222-7228.

SANTOS, P. S.; TOLEDO, S. P.; SANTOS, H. S. Caulins haloisíticos das regiões sudeste e sul do Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 14-20, 2009.

SAYILKAN, H.; ERDEMOGLU, S.; SENER, S.; AYILKAN, F.; AKARSU, M.; ERDEMOGLU, M. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 530-538, 2004.

SCHAMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. 1. Ed, Engenho de Dentro: Synergia, 2010. 572p.

SILVA, M. M. F. **Nanocompósitos resultantes da reação de mineral argiloso com agentes sililantes- síntese, caracterização e aplicação**. 2007. 102f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490p.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINHA, S.; TONDON, G. S.; GOSH, D. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 9, p. 1965-1976, 2003.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 381, n. 1, p.16-20, 2013.

TANABE, E. Y. **Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol**. 2010. 139f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

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

TIRELI, A. A. **Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental**. 2001. 100f. Dissertação (Mestrado) - Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

TRUNG, T. S.; CHUEN-HOW, N. G.; STEVENS, W. F.; **Biotechnology Letters**, v. 25, n.14, p. 1185-1190, 2003.

WEBER, Jr. W. J.; MORRIS, J. C. **Advances in Water Pollution Research**. NY: Pergamon Press, p. 231–266, 1962.

WYPYCH, F. e SATYANARAYANA, K. G. Clay Surface: Fundamentals and applications. **Interface Science and Technology**. First edition. Amsterdam, London, Tokyo, New York: Elsevier Academic Press, v.1, p. 2-56, 2004.

YANG, S.Q.; YUAN, P.; HE, H.P., QIN, Z.H.; ZHOU, Q.; ZHU, J.X.; LIU, D. The grafting of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) onto the interlayer hydroxyl groups of kaolinite: effects of the reaction temperature. **Applied Clay Science**, v. 62, n. 63, p. 8-14, 2012.

YU, X.; WEI, C.; KE, L.; WU, H.; CHAI, X.; HU, Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, n. 1, p. 344-351, 2012.

YUAN, P.; SOUTHON, P. D.; LIU, Z.; GREEN, M. E. R.; HOOK, J. M.; ANTILL, S. J.; KEPERT, C. J. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, n. 1, p.15742-15751, 2008.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos**

**graxos**. 2010. 99f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZHANG, A.; PAN, L.; ZHANG, H.; LIU, S.; YE, Y.; XIA, M.; CHEN, X. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, n.1, p.182-188, 2012.

ZHANG, J.; ZHANG, P.; ZHANG, S.; ZHOU, Q. Comparative Study on the Adsorption of Tartrazine and Indigo Carmine onto Maize Cob Carbon. **Separation Science and Technology**, v. 49, p. 37-41, 2014.

ZHAO, Y.; ABDULLAYEV, E.; VASILIEV, A.; LVOV, Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 40, n. 6, p.121-129, 2013.

## APÊNDICE – Técnicas de caracterização

### Granulometria a laser

A análise de tamanho de partículas utilizando a difração à laser é o método mais utilizado para a medida dos tamanhos de partícula e distribuições de tamanho nas faixas de 0,1 até 200 $\mu\text{m}$ . Esta técnica é amplamente utilizada devido à grande flexibilidade de uso (em ar, suspensões, emulsões e aerossóis), grande amplitude de análise, rapidez, reprodutibilidade e não é necessário realizar algum tipo de calibração. As medidas são realizadas expondo a amostra a um feixe de luz e observando-se os padrões angulares da luz espalhada pelas partículas de tamanhos diferentes. Os padrões produzidos são bastante característicos do tamanho da partícula, por isso uma análise matemática desses padrões de espalhamento de luz pode fornecer uma medida exata e reprodutível da distribuição de tamanho (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O conceito fundamental desta técnica é a teoria de espalhamento que apresenta uma solução matemática para o espalhamento de luz incidente sobre partículas esféricas e pode ser aplicada para partículas com diferentes formatos e razões de aspecto. Os índices de refração do material que está sendo analisado e do meio em que ele se encontra deve ser conhecido para aplicar-se a técnica. Para partículas opacas e maiores que o comprimento de onda da luz, pode ser usado a aproximação de Fraunhofer. Utilizando-se o laser, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula (assume-se a forma esférica). O menor tamanho de partícula passível de detecção deve ser pelo menos duas vezes o comprimento de onda do laser (PAPINI, 2003).

No laser, os materiais podem ser analisados por via seca, onde o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, com a formação de suspensões. O meio líquido, desagrega os materiais com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas. Para facilitar a separação entre as partículas no meio, pode ser utilizada a desaglomeração física por meio de agitação por bomba ou por ultrassom, porém há limite de tempo máximo de utilização do ultrassom, para não haver quebra de partículas que já podem estar dispersas (RODRIGUES, 2014).

As aplicações dessa técnica incluem as medidas das distribuições do tamanho de partículas de tintas usadas em fotocopiadora, fibras de zircônia,

partículas de alumina, gotículas produzidas por injetores eletrônicos de combustível, crescimento de cristais, carvão em pó, cosméticos, solos, resinas, compostos farmacêuticos, catalisadores metálicos, pigmentos e cerâmicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

### **Difração de raios X**

A técnica da difração de raios-X é utilizada na identificação das fases cristalinas, quantificação das fases, determinação de parâmetros de célula unitária, orientação e tamanho dos cristalitos. Através desta técnica é possível determinar o espaçamento interlamelar basal dos argilominerais presentes e desta forma identificá-los (CALLISTER, 2006).

Baseia-se na utilização dos raios X como uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos – comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos dos átomos em uma rede cristalina. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons dos átomos ou íons que se encontra na trajetória do feixe provocando espalhamento que pode ser medido por um detector de raios X (CALLISTER, 2006).

O gráfico produzido é chamado de difratograma, no qual relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento  $2\theta$ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Cada tipo de material possui um gráfico e é por isso que a técnica é bastante aplicada na determinação de minérios, ligas metálicas, fármacos, produtos de desgaste de peças, poeiras industriais e pigmentos. A difração de raios X apresenta a vantagem de ser uma técnica rápida e não destrutiva quando comparada com outras técnicas (RODRIGUES, 2014).

A condição de difração de raios X é estabelecida pela Lei de Bragg que afirma que as ondas incidentes são refletidas specularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Se os espaçamentos entre os planos se apresentam de maneira irregular os perfis de difração obtidos não serão bem definidos. Os feixes difratados são formados quando

as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (RODRIGUES, 2014).

Para materiais cristalinos, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (h,k,l). O espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos cuja distância interplanar é  $d_{hkl}$ , ocorre em um ângulo bem definido denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Equação 18).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (18)$$

onde  $n$  é a ordem de difração ( $n=1,2,3\dots$ );  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente; e  $\theta$  é o ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes. Para alguns compostos padrões os valores de  $d_{hkl}$  são tabelados, disponíveis em fichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography (RODRIGUES, 2014).

### **Análise térmica**

Através da análise térmica é possível avaliar a estabilidade térmica, o calor específico, a presença de água na estrutura, dentre outras.

A termogravimetria (TGA) é uma das técnicas de análise térmica na qual a variação da massa de amostra, que pode ser tanto o ganho quanto a perda, é registrada em função da variação de temperatura e/ou tempo. Esta técnica permite conhecer as reações sofridas pelo material provocado pelo aquecimento, permitindo correlacionar a faixa de temperatura em que elas ocorrem, a temperatura em que a massa da substância começa a se decompor e, assim, realizar o acompanhamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc (MATOS et al., 2007).

A termogravimetria derivada (DTA) é um arranjo matemático, no qual a primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Pode-se dizer que o equipamento de análise

termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança (MATOS et al., 2007).

### **Microscopia eletrônica de transmissão**

A técnica de caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possibilita a ampliação do material com a resolução da ordem de 1000 a 300000X e tem como principal potencialidade permitir a análise de defeitos e fases internas dos materiais, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (GALLETI, 2003).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 5-10 mm Hg. Os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação; os contrastes na imagem são produzidos pelas diferenças na dispersão ou difração do feixe que são produzidos entre os vários elementos da microestrutura ou defeitos. Uma vez que os materiais sólidos são altamente absorventes para feixes de elétrons, para uma amostra poder ser examinada ela deve ser preparada na forma de uma película muito fina. Isso assegura a transmissão de pelo menos uma fração apreciável do feixe incidente através da amostra. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou sobre um filme fotográfico, de modo que a imagem possa ser vista (CALLISTER, 2006).

A interação do feixe eletrônico de alta energia com a matéria promove diversos efeitos tais como radiação, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons transmitidos, utilizados na formação das imagens, elétrons difratados que geram informações cristalográficas da amostra e difração de elétrons. Os modos de operação do MET consistem tanto na obtenção da imagem possibilitando análises estruturais e morfológicas quanto à observação dos padrões de difração dos elétrons sendo possível avaliar as fases cristalinas, tais como monocristais, policristais e materiais amorfos (RODRIGUES, 2014).

Podem-se enumerar diversas aplicações em todas as áreas da ciência para a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão como exemplo imagem da superfície do material com resolução da ordem de 0,2nm, análise de defeitos, análise de nanopartículas, avaliação de filmes finos e contornos de grãos, análise de

precipitação e recristalização “in situ”, identificação de composição de fases e também é bastante difundido no estudo de materiais biológicos (GALLETI, 2003).

### **Fisissorção de Nitrogênio - Método de B.E.T (Brunauer- Emmett - Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda)**

A acessibilidade dos reagentes aos sítios é fundamental para a seleção de materiais sólidos a serem empregados como adsorventes. A análise das propriedades texturais é de extrema importância e as mais relevantes são: área superficial, volume de poros (microporos e volume total) e distribuição de poros. A avaliação textural é feita através das informações obtidas à partir de isotermas e adsorção e dessorção de nitrogênio (TIRELLI, 2011).

O método de Brunauer, Emmett e Teller é o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial específica de materiais sólidos a partir de uma isoterma de equilíbrio de adsorção física de um vapor. O procedimento envolve a determinação da quantidade de gás necessária para formar a monocamada adsorvida na superfície analisada. A quantidade de moléculas necessárias para formar a monocamada adsorvida pode ser calculada por meio do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura (TANABE, 2010). O método envolve a utilização da equação de BET (Equação 19):

$$\frac{1}{V\left[\frac{P_0}{P}-1\right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (19)$$

No qual V é o volume do gás adsorvido a uma pressão relativa P/P<sub>0</sub> e V<sub>m</sub> é o volume do gás constituindo a monocamada. O termo C está relacionado com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida, e este valor é uma indicação da amplitude das interações do adsorvente/adsorvato. Traçando o gráfico de 1/{V[(P<sub>0</sub>/P) – 1]} versus P/P<sub>0</sub>, o volume da monocamada do gás adsorvido, V<sub>m</sub>, pode então ser obtido a partir da inclinação e o intercepto da reta.

Uma vez que V<sub>m</sub> representa a quantidade adsorvida necessária para cobrir a superfície com uma camada monomolecular a área específica do sólido será (Equação 20):



$$S_{\text{BET}} = \frac{N \cdot A_{\text{CS}} \cdot V_{\text{m}}}{M} \quad (20)$$

onde N é o número de Avogadro, M é a massa da amostra (g) e  $A_{\text{CS}}$  área da cobertura de uma molécula de  $\text{N}_2$  adsorvido (TANABE, 2010).

O tamanho médio e a distribuição de tamanho de poros são comumente determinados pelo modelo de BJH (Barrett, Joyner e Halenda). O modelo é aplicável na faixa de dessorção de pressão relativa de 0,3 até 1. O volume de microporos é estimado a partir do modelo t-plot e a forma dos poros são estimadas a partir da forma do loop da histerese na isoterma. Uma vez determinado o tamanho médio dos poros do material, estes podem ser classificados de acordo com a Tabela 18.

Tabela 18- Classificação de poros à partir do diâmetro segundo IUPAC 1985

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	0 ~ 20
Mesoporos	20 ~ 500
Macroporos	500 ~ 75000
Megaporos	> 75000

Fonte: TIRELLI, 2011.

### **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Uma das propriedades físico-químicas mais características é o espectro infravermelho de um composto químico e tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (SILVERSTEIN, 2007).

A maior parte das moléculas apresenta vibração ou rotação, associadas a ligações covalentes que resultam em absorção de radiação na região do infravermelho ( $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ), devido à variação do momento dipolar da molécula. A classificação das vibrações é: estiramento ou deformação angular, podendo ser

simétricas ou assimétricas. As vibrações de deformação podem ser: deformação simétrica no plano (scissoring), deformação assimétrica no plano (rocking), deformação simétrica fora do plano (wagging) e deformação assimétrica fora do plano (twisting) (FIGUEIRA, 2012).

O espectro de infravermelho apresenta bandas de absorção em vez de linhas, porque para cada mudança de nível vibracional, está associada uma série de transições rotacionais. O espectro é um gráfico em que, na ordenada, é apresentado a porcentagem de transmitância ou absorbância (0 a 100%). Na abscissa, é apresentado o número de ondas, que é recíproco do comprimento de onda em centímetros ( $\text{cm}^{-1}$ ). O espectro infravermelho apresenta grande número de bandas, a interpretação desses espectros não requer a atribuição de todas, mas apenas algumas mais características (RODRIGUES, 2014).

A espectroscopia no infravermelho apresenta potencial para determinação de um grande número de substâncias porque quase todas as espécies moleculares absorvem na região do infravermelho. A individualidade do espectro infravermelho apresenta um grau de especificidade que se compara a poucos métodos analíticos. (FIGUEIRA, 2012).

### **Potencial zeta**

O potencial Zeta (PCZ) é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas na superfície externa da camada compacta e o meio líquido. Sua medição oferece uma visão detalhada sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões. A medição do potencial Zeta tem aplicações importantes em uma vasta gama de indústrias, incluindo, cerâmica, farmacêutica, médica, de processamento mineral, eletrônica e tratamento de água (ABREU, 2011).

Os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. A distribuição de íons na vizinhança é afetada pela carga líquida na superfície da partícula, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície, formando uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido. Como consequência dessa distribuição de cargas no

plano de cisalhamento surge um potencial elétrico que inicia na superfície e decai exponencialmente até tornar-se constante. Como esse potencial reflete a carga efetiva nas partículas, ele se relaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão. O potencial Zeta também varia em função do pH da solução que se deseja analisar (BEDE, 2010).