

CARLOS ALBERTO POLICIANO ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO DO LUTITO BARRO BRANCO E  
AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE COMO ADSORVENTE DE  
CORANTES USANDO O AZUL DE METILENO COMO MODELO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina, como requisito parcial à obtenção do  
Título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Co-Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Machado

FLORIANÓPOLIS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

2005

Carlos Alberto Policiano Almeida

**CARACTERIZAÇÃO DO LUTITO BARRO BRANCO E  
AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE COMO ADSORVENTE DE  
CORANTES USANDO O AZUL DE METILENO COMO MODELO**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2005

---

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera  
Coordenador do Programa

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher  
Orientador

---

Prof. Dr. Clodoaldo Machado  
Co-Orientador  
(FURB)

---

Prof. Dr. Paulo R. P. Rodrigues  
(DEQ - UNICENTRO)

---

Prof. Dr. Juan A. A. Flores  
(IG – UFRGS)

---

Prof. Dr. J. J. Eduardo Humeres

---

Prof. Dr. Eduardo A. Pinheiro

---

Prof. Dr. Fábio Garcia Penha.  
(UFPel)

## AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, pela dispensa total das atividades acadêmicas para a realização do curso de doutorado.

Aos Professores Nito Angelo Debacher e Clodoaldo Machado pela orientação, amizade, incentivo, profissionalismo no desenvolvimento e realização deste trabalho durante os quatros anos.

A professora Marcia Regina Pawlas Carazzai, da UNICENTRO, pelo trabalho de tradução para o inglês de todos os textos referentes a resumos, pôsteres e artigos.

A companheira e amiga Marcia Regina Pawlas Carazzai pelo constante incentivo.

Ao professor Juan Flores, da UFRGS, pelo ajuda nas análises petrográficas e difração de raios X, o que permitiu uma melhor caracterização do Lutito Barro Branco.

A todos(as) os(as) amigos(as) dos Laboratórios 214 e 216, e também de outros laboratórios.

À Universidade Federal de Santa Catarina pelo apoio institucional.

CAPES/PICD pelo suporte financeiro durante a realização do curso de doutorado.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
1.2 Objetivo Geral	06
1.3 Objetivos Específicos	06
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>07</b>
2.1 Histórico da adsorção	07
2.2 Conceitos	07
2.3 Cargas superficiais	09
2.4 Adsorventes alternativos empregados na adsorção de corantes	13
2.5 Equilíbrio físico-químico da adsorção	14
2.5.1 A isoterma de Langmuir	15
2.5.2 A isoterma de Freundlich	17
2.5.3 A Isoterma B.E.T	18
2.5.4 A Isoterma de Redlich-Peterson	19
2.5.5 A Isoterma de Tempkin	20
2.5.6 A Isoterma de Toth	21
2.5.7 A Isoterma de Radke-Praunitz	21
2.6 Cinética de adsorção	22
2.6.1 Pseudoprimeira ordem	23
2.6.2 Pseudosegunda ordem	24
2.6.3 Difusão intrapartícula	24
2.7 Fatores que afetam a adsorção	25
2.7.1 Velocidade da agitação	25

2.7.2	Concentração inicial do corante e tempo de contato	26
2.7.3	O pH do meio e a carga superficial do adsorvente	26
2.7.4	Área superficial do adsorvente	28
2.7.5	Temperatura	29
2.8	Parâmetros termodinâmicos - Entalpia de adsorção	30
2.9	Dessorção	31
2.10	Adsorventes minerais	31
2.11	Características físico-químicas do azul de metileno	33
2.11.1	Azul de metileno	33
2.11.2	O azul de metileno e o pH	35
2.11.3	Avaliação da área superficial do LBB através do AM	38
2.11.4	Adsorção do AM em suspensões de argilas	39
2.12	Técnicas usadas na caracterização de adsorventes	40
2.12.1	Medida da área superficial	40
2.12.2	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	42
2.12.3	Espectroscopia no infravermelho [IV]	42
2.12.4	Análise termogravimétrica	42
2.12.5	Espectrofotometria UV/Vis	43
2.12.6	Medida do potencial zeta	44
2.12.7	Espectroscopia de fluorescência de raios X	44
2.12.8	Caracterização petrográfica	45
2.12.9	Difração de raios X	46
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
3.1	Materiais	47

3.1.1	O corante	47
3.1.2	Lutito Barro Branco	47
3.1.3	Outros adsorventes	49
3.2	Metodologia	49
3.2.1	Preparação do Lutito Barro Branco	49
3.2.2	Soluções de azul de metileno	51
3.2.3	Procedimentos no processo de adsorção	53
3.2.4	Tratamento dos dados	56
3.2.5	Dessorção	57
3.3	Caracterização do adsorvente e equipamentos	57
3.3.1	Medida da área superficial	57
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	58
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho [IV]	59
3.3.4	Análise termogravimétrica	59
3.3.5	Espectrofotometria de absorção no UV/Vis	60
3.3.6	Medida do potencial zeta	60
3.3.7	Espectroscopia de fluorescência de raios X	61
3.3.8	Análises petrográficas	62
3.3.9	Difração de raios X	63
3.4	Agitador mecânico de cinco eixos – AM5E	65
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>67</b>
4.1	Identificação química e física do Lutito Barro Branco	67
4.1.1	Morfologia	67
4.1.2	Análise química por energia dispersiva de raios X	70

4.1.3	Análise química por fluorescência de raios X	71
4.1.4	Teor de matéria orgânica	73
4.1.5	Análise termogravimétrica	73
4.1.6	Área superficial específica e porosidade	75
4.1.7	Medida do potencial zeta	78
4.1.8	Espectroscopia no infravermelho [IV]	80
4.1.9	Análise petrográfica	81
4.1.10	Análise por difração de raios X	85
4.2	Espectros UV-Visível do AM durante a adsorção	90
4.3	Cinética de adsorção	91
4.3.1	Adsorção do AM pelo LBB a 25°C	91
4.3.2	Adsorção do AM pelo LBB a 35°C	95
4.3.3	Adsorção do AM pelo LBB a 45°C	99
4.3.4	Adsorção do AM pelo LBB a 60°C	102
4.4	Fatores que influenciam a adsorção	106
4.4.1	Efeito da concentração inicial do AM na adsorção	106
4.4.2	Efeito da temperatura na adsorção do AM	108
4.4.3	Efeito do pH na adsorção do AM	114
4.4.4	Efeito da velocidade de agitação na adsorção	119
4.4.5	Efeito da calcinação e ativação do LBB na adsorção	120
4.5	Isotermas de adsorção	121
4.6	Parâmetros termodinâmicos - Calor de adsorção	130
4.7	Estudo comparativo da adsorção entre LBB e outros adsorventes	132
4.8	Dessorção do AM do LBB	135
4.9	Avaliação da área superficial do LBB através da adsorção do AM	137

<b>5. DISCUSSÃO GERAL</b>	139
<b>6. CONCLUSÕES</b>	144
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	145

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 2.1:</b> Representação esquemática da dupla camada elétrica	10
<b>Figura 2.2:</b> Modelo de formação de grupos hidroxilas ligados ao Si e ao Al	12
<b>Figura 2.3:</b> Fórmulas do azul de metileno	33
<b>Figura 2.4:</b> Espectro de absorbância no UV-Vis do azul de metileno	34
<b>Figura 3.1:</b> Estação de separação dos rejeitos na Mina Esperança	48
<b>Figura 3.2:</b> Diagrama esquemático da preparação do LBB	50
<b>Figura 3.3:</b> Curva de calibração para o AM	52
<b>Figura 3.4:</b> Diagrama esquemático da rotina dos experimentos	55
<b>Figura 3.5:</b> Diagrama esquemático do tratamento dos dados	56
<b>Figura 3.6:</b> LBB fundido utilizado na análise por FRX	62
<b>Figura 3.7:</b> Agitador mecânico de 5 eixos – AM5E.	66
<b>Figura 4.1:</b> Imagens de MEV do LBB	69
<b>Figura 4.2:</b> Análise química da superfície do LBB	70
<b>Figura 4.3:</b> Termograma de DTG do LBB	74
<b>Figura 4.4:</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub>	76
<b>Figura 4.5:</b> Diâmetro médio de poros	77
<b>Figura 4.6:</b> Medidas do potencial zeta do LBB	79
<b>Figura 4.7:</b> Espectro IV do LBB	80
<b>Figura 4.8:</b> Fotografias de amostras do LBB	81
<b>Figura 4.9:</b> Fotografias das lâminas utilizadas na análise petrográfica	82
<b>Figura 4.10:</b> Fotomicrografias das lâminas petrográficas	83
<b>Figura 4.11:</b> Difratomogramas da amostra natural do LBB	86
<b>Figura 4.12:</b> Difrátograma da amostra do LBB tratada com etilenoglicol	87

<b>Figura 4.13:</b> Difratoograma da amostra do LBB tratada com formamida	88
<b>Figura 4.14:</b> Difratoograma da amostra do LBB calcinada a 500°C	89
<b>Figura 4.15:</b> Espectros UV-Vis do AM em $\lambda_{\text{máx}} = 664$ nm	90
<b>Figura 4.16:</b> Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 25°C	92
<b>Figura 4.17:</b> Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 25°C	93
<b>Figura 4.18:</b> $k_{\text{ads}}$ versus $C_0$ para a adsorção do AM em LBB a 25°C	95
<b>Figura 4.19:</b> Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 35°C	96
<b>Figura 4.20:</b> Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 35°C	97
<b>Figura 4.21:</b> $k_{\text{ads}}$ versus $C_0$ para a adsorção do AM em LBB a 35°C	99
<b>Figura 4.22:</b> Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 45°C	100
<b>Figura 4.23:</b> Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 45°C	100
<b>Figura 4.24:</b> $k_{\text{ads}}$ versus $C_0$ para a adsorção do AM em LBB a 45°C	102
<b>Figura 4.25:</b> Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 60°C	103
<b>Figura 4.26:</b> Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 60°C	104
<b>Figura 4.27:</b> $k_{\text{ads}}$ versus $C_0$ para a adsorção do AM em LBB a 60°C	106
<b>Figura 4.28:</b> Variação de q com t para a adsorção em quatro temperaturas	109
<b>Figura 4.29:</b> Ajuste dos pontos por Lagergren para quatro temperaturas	110
<b>Figura 4.30:</b> Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação	112
<b>Figura 4.31:</b> Gráfico de Eyring para o cálculo de parâmetros de ativação	113
<b>Figura 4.32:</b> Variação de q com o tempo para adsorção em diversos pHs	115
<b>Figura 4.33:</b> Ajuste dos pontos pela equação por Lagergren para 5 pHs	116
<b>Figura 4.34:</b> Espectros de absorção UV-Vis do AM, em pH 11 com LBB	118
<b>Figura 4.35:</b> Espectros de absorção UV-Vis do AM, em pH 11 sem LBB	118
<b>Figura 4.36:</b> Efeito da velocidade de agitação na adsorção	119

<b>Figura 4.37:</b> Efeito da calcinação e ativação do LBB na adsorção de AM	120
<b>Figura 4.38:</b> Isotermas de adsorção do AM em LBB a 25°C	122
<b>Figura 4.39:</b> Ajuste pelas equações de Langmuir e Freundlich a 25°C	123
<b>Figura 4.40:</b> Isotermas de adsorção do AM em LBB a 35°C	124
<b>Figura 4.41:</b> Ajuste pelas equações de Langmuir e Freundlich a 35°C	125
<b>Figura 4.42:</b> Isotermas de adsorção do AM em LBB a 45°C	126
<b>Figura 4.43:</b> Ajuste pelas equações de Langmuir e Freundlich a 45°C	127
<b>Figura 4.44:</b> Isotermas de adsorção do AM em LBB a 60°C	128
<b>Figura 4.45:</b> Ajuste pelas equações de Langmuir e Freundlich a 60°C	129
<b>Figura 4.46:</b> Gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ da equação de van't Hoff	130
<b>Figura 4.47:</b> Adsorção do AM em diversos adsorventes	133
<b>Figura 4.48:</b> Comparação entre as quantidades de AM adsorvidas	134
<b>Figura 4.49:</b> Porcentagem de dessorção do AM do LBB a 90°C	135

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Soluções de azul de metileno utilizadas em cada temperatura	51
<b>Tabela 3.2:</b> Soluções tampão empregadas	52
<b>Tabela 4.1:</b> Composição da superfície do LBB por EDX	71
<b>Tabela 4.2:</b> Composição química do LBB por FRX	72
<b>Tabela 4.3:</b> Cálculo do teor de matéria orgânica presente no LBB	73
<b>Tabela 4.4:</b> Área superficial, volume e diâmetro de poros para adsorventes	76
<b>Tabela 4.5:</b> Carga superficial do LBB	78
<b>Tabela 4.6:</b> Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 25°C	94
<b>Tabela 4.7:</b> Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 35°C	98
<b>Tabela 4.8:</b> Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 45°C	101
<b>Tabela 4.9:</b> Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 60°C	105
<b>Tabela 4.10:</b> Parâmetros cinéticos para adsorção em quatro temperaturas	110
<b>Tabela 4.11:</b> Energias de ativação para a adsorção encontradas na literatura	112
<b>Tabela 4.12:</b> Energia livre, entalpia e entropia de ativação obtidos na literatura	113
<b>Tabela 4.13:</b> Efeito do pH em $k_{ads}$ e em $q_e$ a 45°C e 250 rpm	115
<b>Tabela 4.14:</b> Parâmetros de Langmuir e Freundlich para quatro temperaturas	129
<b>Tabela 4.15:</b> Parâmetros termodinâmicos de adsorção encontrados na literatura	131
<b>Tabela 4.16:</b> Adsorventes utilizados na comparação de adsorção com o LBB	133
<b>Tabela 4.17:</b> Quantidade de AM dessorvida	136
<b>Tabela 4.18:</b> Avaliação da área do LBB em diversas temperaturas	137

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

<b>Equação 2.1:</b> Adsorção aniônica	11
<b>Equação 2.2:</b> Adsorção catiônica	11
<b>Equação 2.3:</b> Protonação da superfície	12
<b>Equação 2.4:</b> Desprotonação da superfície	12
<b>Equação 2.5:</b> Igualdade das espécies protonada e desprotonada em $\text{pH}=\text{pH}_{\text{zpc}}$	12
<b>Equação 2.6:</b> Isoterma de Langmuir	16
<b>Equação 2.7:</b> Langmuir na forma linear	16
<b>Equação 2.8:</b> Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio	17
<b>Equação 2.9:</b> Isoterma de Freundlich	17
<b>Equação 2.10:</b> Freundlich na forma linear	17
<b>Equação 2.11:</b> Isoterma B.E.T	18
<b>Equação 2.12:</b> B.E.T na forma linear	18
<b>Equação 2.13:</b> Isoterma de Redlich-Peterson	19
<b>Equação 2.14:</b> Redlich-Peterson na forma linear	19
<b>Equação 2.15:</b> Isoterma de Tempkin	20
<b>Equação 2.16:</b> Tempkin na forma linear	20
<b>Equação 2.17:</b> Constante de Tempkin	20
<b>Equação 2.18:</b> Isoterma de Toth	21
<b>Equação 2.19:</b> Isoterma de Radke-Praunitz	21
<b>Equação 2.20:</b> Radke-Praunitz na forma linear	21
<b>Equação 2.21:</b> Pseudoprimeira ordem	23
<b>Equação 2.22:</b> Pseudosegunda ordem	24
<b>Equação 2.23:</b> Velocidade inicial da adsorção	24
<b>Equação 2.24:</b> Difusão intrapartícula	25

<b>Equação 2.25:</b> Equilíbrio entre as espécies $[\text{SOH}(\text{H}^+)]$ e $[\text{SOH}]$	27
<b>Equação 2.26:</b> Equilíbrio entre as espécies $[\text{SOH}]$ e $[\text{SO}^-]$	27
<b>Equação 2.27:</b> Constante de equilíbrio $K_{a1}^{\text{int}}$	27
<b>Equação 2.28:</b> Constante de equilíbrio $K_{a2}^{\text{int}}$	27
<b>Equação 2.29:</b> Interação entre a superfície e o corante	28
<b>Equação 2.30:</b> Arrhenius	29
<b>Equação 2.31:</b> Eyring	30
<b>Equação 2.32:</b> Van't Hoff	30
<b>Equação 2.33:</b> Equilíbrio entre as espécies $[\text{AMH}^{2+}]$ e $[\text{AMH}^+]$	35
<b>Equação 2.34:</b> Constante de equilíbrio para $[\text{AMH}^{2+}]$ e $[\text{AMH}^+]$	35
<b>Equação 2.35:</b> Log de $K_a$ para as espécies $[\text{AMH}^{2+}]$ e $[\text{AMH}^+]$	35
<b>Equação 2.36:</b> $\text{p}K_a$ para as espécies $[\text{AMH}^{2+}]$ e $[\text{AMH}^+]$	36
<b>Equação 2.37:</b> Cociente entre as espécies $[\text{AMH}^+]$ e $[\text{AMH}^{2+}]$	36
<b>Equação 2.38:</b> Equilíbrio entre as espécies $[\text{AMH}^+]$ e $[\text{AMH}]$	36
<b>Equação 2.39:</b> Constante de equilíbrio para $[\text{AMH}^+]$ e $[\text{AMH}]$	36
<b>Equação 2.40:</b> Log de $K_a$ para as espécies $[\text{AMH}^+]$ e $[\text{AMH}]$	37
<b>Equação 2.41:</b> $\text{p}K_a$ para as espécies $[\text{AMH}^+]$ e $[\text{AMH}]$	37
<b>Equação 2.42:</b> Cociente entre as espécies $[\text{AMH}]$ e $[\text{AMH}^+]$	37
<b>Equação 2.43:</b> Área superficial específica	38
<b>Equação 2.44:</b> B.E.T para gás	40
<b>Equação 2.45:</b> Área de uma monocamada	41
<b>Equação 2.46:</b> Beer-Lambert	43

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\xi$	= Potencial zeta
$\psi_d$	= Potencial de Stern
$\psi_D$	= Potencial elétrico
$\Delta G^*$	= Energia livre de ativação
$\Delta G^{\circ}_{ads}$	= Energia livre de adsorção
$\Delta H^*$	= Entalpia de ativação
$\Delta H^{\circ}_{ads}$	= Entalpia de adsorção
$\Delta S^*$	= Entropia de ativação
$\Delta S^{\circ}_{ads}$	= Entropia de adsorção
$a$	= Constante da isoterma de Radke-Prausnitz
$A$	= Fator de frequência de Arrhenius
$a_L$	= Constante da isoterma de Langmuir
$A_m$	= Área ocupada pela unidade de AM adsorvida
AM	= Abreviação de Azul de Metileno
$a_R$	= Constante de Redlich-Peterson
$A_T$	= Constante da isoterma de Templin
$a_t$	= Constante da isoterma de Toth
$b$	= Constante de energia da isoterma de Templin
$B$	= Constante relacionada à energia de interação com a superfície (BET)
LBB	= Abreviação de Lutito Barro Branco
LBBA	= Abreviação de Lutito Barro Branco Ativado
LBBC	= Abreviação de Lutito Barro Branco Calcinado
BJH	= Barrett, Joyner e Halenda

- $B_T$  = Constante relacionada ao calor de adsorção - Tempkin
- $C$  = Concentração da solução de AM na fase líquida num tempo  $t$  qualquer
- $C_0$  = Concentração inicial da solução de AM na fase líquida
- $C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorbato da fase líquida
- $C_s$  = Concentração de saturação de um adsorbato
- $E_a$  = Energia de ativação
- $h$  = Constante de Plank
- $h$  = Velocidade de adsorção inicial
- JCPDS= Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- $k_2$  = Constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem
- $k_{ads}$  = Constante de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem
- $k_b$  = Constante de Boltzmann
- $K_F$  = Constante empírica de Freundlich
- $k_i$  = Constante de velocidade de difusão intrapartícula
- $K^{int}$  = Constante de equilíbrio intrínseca
- $K_L$  = Constante da isoterma de Langmuir
- $K_R$  = Constante de Redlich-Peterson
- $K_t$  = Constante da isoterma de Toth
- $L$  = Número de Avogadro
- $n$  = Constante empírica de Freundlich
- $N$  = Fator de cobertura
- $p$  = Constante da isoterma de Radke-Prausnitz
- $pH_{zpc}$  = ponto de carga zero
- $Q$  = Capacidade máxima de adsorção em uma monocamada (Langmuir)
- $q$  = Quantidade de corante adsorvida no tempo  $t$

- $Q_{\text{BET}}$  = Capacidade máxima de adsorção do adsorbato na monocamada (BET)
- $q_e$  = Concentração de equilíbrio da fase sólida
- $r$  = Constante da isoterma de Radke-Prausnitz
- $R$  = Constante dos gases ideais,
- $R_L$  = Parâmetro de equilíbrio
- $S$  = Área superficial
- $T$  = Temperatura em Kelvin
- $t$  = Tempo
- $\beta$  = Fator de heterogeneidade - constante de Redlich-Peterson

## RESUMO

A aplicação da técnica de adsorção sólido-líquido usando adsorventes de baixo custo tem mostrado resultados promissores na redução de substâncias coloridas em efluentes têxteis. Neste trabalho usamos o Lutito Barro Branco como adsorvente e o azul de metileno como adsorbato modelo na adsorção. O Lutito Barro Branco é um subproduto da extração do carvão mineral. As amostras utilizadas foram provenientes da Mina Esperança, da Carbonífera Metropolitana, Treviso, SC, e foram caracterizadas por diversas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), medida do potencial zeta, difratometria de raios X (DRX), análise mineralógica, análise petrográfica convencional, análise termogravimétrica e análise da área superficial (B.E.T). A caracterização do Lutito Barro Branco indicou que este apresenta estrutura sedimentar detrítica e assembléia mineralógica formada por caolinita, esmectita, quartzo, moscovita e pirita. Existe matéria orgânica disseminada em sua composição e corresponde a 20% do material. Análise por FRX mostrou a predominância dos compostos  $\text{SiO}_2$  (49%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23,36%). O potencial zeta do Lutito Barro Branco é negativo em toda faixa de pH. As adsorções ocorreram em frascos termostatizados a 25°C, 35°C, 45°C e 60°C, e as soluções aquosas de AM permaneceram em contato com o LBB sob agitação a 250 rpm. O volume da solução empregado foi de 50 ml e a massa do LBB foi de 1,0 g no intervalo granulométrico de 210 a 297  $\mu\text{m}$ . A cinética da adsorção foi analisada ajustando os dados de acordo com o modelo de pseudoprimeira ordem ou Lagergren. Para o equilíbrio termodinâmico as equações de Langmuir e Freundlich foram empregadas, sendo que os dados se ajustaram bem a essas equações. A velocidade de adsorção diminuiu com o aumento da concentração inicial,

enquanto a quantidade adsorvida aumentou. O aumento da concentração inicial exigiu tempos maiores para o contato adsorvente. A adsorção sofreu influência do aumento da temperatura que provocou a elevação da quantidade adsorvida e o aumento da velocidade de adsorção. A adsorção também foi afetada pelo pH. A velocidade da adsorção e a quantidade adsorvida foram maiores em pH 11. No entanto, em pH 3 a quantidade adsorvida também foi elevada. A capacidade de adsorção do Lutito Barro Branco é comparável à da sílica. Entretanto, a velocidade de adsorção da sílica é maior, em decorrência de sua maior área superficial. A energia de ativação, a entalpia, a entropia e a energia livre de adsorção também foram calculadas. O processo é de natureza física, endotérmica, favorável e espontânea.

Palavras-chave: Lutito Barro Branco; Azul de metileno; Adsorção.

## ABSTRACT

The application of the solid-liquid adsorption technique with low-cost adsorbents has shown promising results in the treatment of textile wastewaters. In this study, we used Barro Branco Lutite as an adsorbent and methylene blue as the solute model for adsorption. Barro Branco Lutite is one of the by-products of the extraction of mineral coal at the Esperança Mine, Treviso, SC. Samples of the material were characterized by several techniques: scanning electron microscopy (MEV), X-ray fluorescence (FRX), zeta potential measurement, X-ray diffractometry (DRX), mineralogical analysis, conventional petrographic analysis and measurement of surface area (B.E.T.). The characterization of Barro Branco Lutite revealed that it has sedimentary structure and it is composed of kaolinite, smectite, quartz, muscovite and pyrite. There are some organic compounds in the composition of Barro Branco Lutite and they correspond to 20% of the material. X-ray fluorescence (FRX) showed the predominance of  $\text{SiO}_2$  (49.07%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23.36%). The zeta potential measurements were negative in all the pH range. Adsorption was carried out in stoppered flasks and the solutions of methylene blue remained in contact with Barro Branco Lutite by means of agitation (250 rpm) and at controlled temperature. For each run, 50 ml of methylene blue and 1.0 g of Barro Branco Lutite, with particles of diameter ranging from 210 to 297  $\mu\text{m}$ , were used. Adsorption Kinetics was analysed by adjusting the data according to the pseudo-first-order model or Lagergren. For the thermodynamic equilibrium, Langmuir and Freundlich equations were used, and the data agreed well with both of them. The rate constant of adsorption decreased with the increase of the initial concentration, while the amount of adsorbed methylene blue increased. The increase of the initial concentration

demanded longer periods of time for the adsorbent/adsorbate contact reach the equilibrium. Increased of temperature, increased the adsorbed amount of methylene blue and also the rate constant. The rate constant and the adsorbed amount increased at pH 11. However, at pH 3 the adsorbed amount was also significant. The adsorption process is physical, endothermic, favorable and spontaneous.

Keywords: Barro Branco Lutite; Methylene Blue; Adsorption.

## 1. Introdução

A água sempre desempenhou um papel fundamental na vida do planeta terra. Estudos sobre a distribuição da água na superfície terrestre indicam que a maior parte, 97,4%, encontra-se nos oceanos, e apenas 2,6%, é água doce<sup>1</sup>. Do total de água doce, somente 0,6% é disponível e encontra-se distribuído em lagos, rios, lençol subterrâneo e na atmosfera. A água disponível é consumida em grande parte na agricultura (88%), no uso doméstico (5%) e na indústria (7%)<sup>1</sup>.

As indústrias têxteis consomem 15% de toda água doce destinada às indústrias (7%). A maior parte é utilizada no processo de tingimento (52%), seguido pelos processos de preparação (41%), refrigeração (6%) e acabamento (1%)<sup>1</sup>.

Na etapa do tingimento ocorre o beneficiamento do tecido e corresponde ao processo de aplicação de corantes com o objetivo de modificar a cor original. Uma vez aplicado ao tecido, o corante deve resistir a agentes responsáveis pelo desbotamento, como a lavagem, o suor, a água clorada, a luz, entre outros<sup>2,3</sup>. A forma de fixação da molécula do corante, quando feita em solução aquosa, envolvem interações do tipo iônicas, ligações de hidrogênio, van der Waals e covalentes<sup>3</sup>.

A maioria dos corantes tem origem sintética e estrutura aromática complexa. Eles podem ser classificados através da sua estrutura química (antraquinona, azo, etc)<sup>3</sup>, através da forma como é fixado à fibra têxtil (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersos dispersivos e pré-metalizados)<sup>2,3</sup> ou como aniônicos, catiônicos e não-iônicos<sup>4</sup>.

Estima-se que existam mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente<sup>5</sup>, envolvendo um comércio de bilhões de dólares anuais, e produção mundial de

aproximadamente 10 milhões de kg/ano<sup>6,7</sup>. Desse total, cerca de 1 a 2 milhões de kg/ano são descartados na biosfera<sup>6</sup>.

A característica fundamental dos corantes é a estabilidade de suas moléculas. Essa propriedade é importante para a permanência das cores nos tecidos e tem relação com a sua estrutura complexa e origem sintética<sup>7,9</sup>. No entanto, os efluentes descartados são difíceis de descolorir<sup>7</sup>.

As indústrias têxteis são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes em efluentes<sup>10</sup>. Estima-se uma perda de 10 a 15% durante o processo de tingimento e pode chegar a 50% para os corantes direto e reativo<sup>8,11,12</sup>.

A poluição das águas é uma preocupação constante e tem induzido a elaboração de legislações na tentativa de estabelecer uma relação harmônica do ser humano com o meio ambiente, e estabelecer limites no lançamento de cargas poluidoras, a fim de minimizar seus efeitos na natureza<sup>10</sup>.

A presença de corantes em efluentes é facilmente perceptível, mesmo em baixas concentrações<sup>3,7,10,13</sup>. Além do aspecto visual, a coloração da água pode inibir a fotossíntese e afetar o equilíbrio do ecossistema aquático<sup>6,10,12,14,15</sup>. Uma degradação anaeróbia incompleta nos sedimentos, pelas bactérias, pode dar origem a aminas tóxicas, carcinógenas<sup>7,8,10,11,16</sup>. Alguns corantes podem acarretar problemas ambientais muito sérios por serem persistentes e xenobióticos e muitos deles contêm metais pesados<sup>17</sup>. Dessa forma é necessário tratar os efluentes antes do descarte nos rios e lagos<sup>10</sup>. Um tratamento eficiente também possibilitaria a reutilização da água em outros processos industriais, com uma conseqüente economia<sup>18</sup>.

Os sistemas de tratamento de esgoto industrial têm mostrando ineficiência na remoção de corantes sintéticos<sup>4,7,14</sup>. Em função disso, diversos métodos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de remover a cor. Essas técnicas são numerosas<sup>19</sup> e

incluem floculação combinada com flotação e eletroflotação, floculação com  $\text{Fe(II)/Ca(OH)}_2$ , filtração em membrana, coagulação eletrocinética, destruição eletrocinética, troca iônica e os métodos de tratamento envolvendo o uso de carvão ativado<sup>7</sup>, radiação por UV<sup>18</sup> entre outros<sup>6</sup>.

O tratamento biológico de efluentes tem sido objeto de estudo e envolve o uso de vários tipos de bactérias e fungos sob condições aeróbias ou anaeróbias. A descoloração sob condições aeróbias é preferível para evitar a produção de aminas aromáticas tóxicas. Um grande obstáculo no desenvolvimento de sistemas biológicos é o volume de efluentes gerados e a variedade em um curto espaço de tempo<sup>7</sup>.

A remoção de cor pela adsorção é uma tecnologia relativamente nova<sup>19</sup> e tem demonstrado bastante eficiência na subtração de odor, óleos e poluentes orgânicos<sup>14,20,21</sup>. O carvão ativado é o material que mais se destaca para esse fim<sup>4,12,14,21-30</sup>. Esse fato está relacionado com suas características: como elevada área superficial, estrutura de microporos, elevada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial<sup>14</sup>. No entanto, seu emprego é limitado em função do elevado custo<sup>7,9,20,21</sup>. O estudo de adsorventes alternativos é de elevada importância científica e econômica.

Santa Catarina é um estado que se destaca por possuir o segundo maior pólo têxtil do país em volume de produção. As empresas concentram-se principalmente nos municípios de Joinville, Blumenau, Brusque e Jaraguá do Sul.

Neste trabalho é apresentado o estudo realizado sobre um adsorvente alternativo ao carvão ativado, o Lutito Barro Branco, para a remoção de corantes. O adsorvente foi caracterizado por diversas técnicas e empregado em diversos experimentos com o objetivo de conhecer sua capacidade e velocidade de adsorção do corante azul de metileno.

O estudo do Lutito Barro Branco como adsorvente e do azul de metileno como adsorbato teve início após ensaios iniciais com pirita e alguns corantes têxteis. Os resultados não foram satisfatórios e optou-se pelo Lutito Barro Branco, que é um rejeito abundante, extraído juntamente com o carvão mineral. Novamente diversos corantes foram utilizados e os resultados indicaram grande afinidade do material por corantes catiônicos. O azul de metileno foi escolhido como adsorbato porque sua estrutura é bem conhecida e é utilizado como adsorbato modelo em muitos trabalhos de adsorção<sup>15,17,24,29,31-55</sup>.

Os trabalhos iniciais de adsorção foram realizados empregando soluções de azul de metileno muito diluídas, na ordem de  $2,675 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Para soluções diluídas como essa a adsorção ocorria rapidamente. No entanto, quando as concentrações das soluções de azul de metileno foram aumentando a adsorção ocorria lentamente, exigindo tempos maiores para o equilíbrio. O período passava de alguns minutos para soluções diluídas, há horas e dias para soluções concentradas.

O aumento no tempo para atingir o equilíbrio da adsorção exigiu a idealização e construção de um agitador mecânico de cinco eixos, AM5E. Isso possibilitou a realização de um número maior de ensaios simultâneos, a temperatura e velocidade de agitação constantes.

Simultaneamente aos trabalhos de adsorção, foram realizadas análises para a caracterização do Lutito Barro Branco. As informações provenientes da adsorção e da caracterização permitiram um melhor entendimento do processo de adsorção.

Este trabalho está dividido em 7 capítulos: introdução, fundamentação teórica, materiais e métodos, resultados e discussão, discussão geral, conclusões e referências bibliográficas.

O capítulo 2 apresenta uma fundamentação teórica sobre os aspectos mais relevantes de sistemas de adsorção sólido/líquido. Diversas técnicas empregadas na caracterização de materiais adsorventes são descritas.

O capítulo 3 trata dos materiais, metodologia e equipamentos utilizados. O destaque é o equipamento construído para manter o adsorvente em suspensão na solução – o agitador mecânico de cinco eixos, AM5E. Antes da construção deste aparelho era utilizado um agitador mecânico da marca *Microquímica*, Modelo MQAME1000-MP.

O capítulo 4 apresenta a discussão dos resultados obtidos na caracterização da amostra e nos estudos de adsorção.

O capítulo 5 apresenta uma discussão geral dos resultados, intercalando informações sobre a caracterização do adsorvente com os resultados de adsorção.

O capítulo 6 corresponde às conclusões do trabalho.

No capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas empregadas.

## 1.2 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar o Lutito Barro Branco e avaliar sua capacidade como adsorvente de corantes usando Azul de Metileno como modelo.

## 1.3 Objetivos Específicos

Caracterizar o adsorvente Lutito Barro Branco através da microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, espectrofotometria no infravermelho, fluorescência de raios X, potencial zeta, petrografia, difratometria de raios X e perda de matéria orgânica;

Estudar fatores que influenciam na quantidade adsorvida e na velocidade de adsorção como a concentração do adsorbato, a temperatura, o pH, a ativação e calcinação do adsorvente;

Planejar e construir um agitador mecânico de cinco eixos para realização dos experimentos de adsorção a partir de materiais de fácil aquisição;

Estudar a cinética de adsorção do processo pela equação de pseudoprimeira ordem;

Calcular a energia de ativação de adsorção do sistema,  $E_a$ , empregando as equações de Arrhenius e Eyring;

Construir as isotermas de adsorção a diferentes temperaturas e calcular os parâmetros da equação de Langmuir e Freundlich;

Calcular os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  empregando a equação de van't Hoff.

## 2. Fundamentação teórica

### 2.1 Histórico da adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII. Em 1773, C. W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorverem vapores<sup>56,57</sup>. A partir desse momento estudos começaram a ser realizados em sistemas constituídos de sólidos e gases. Posteriormente, em 1785, Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções<sup>57</sup>.

Atualmente a adsorção é reconhecida como um fenômeno fundamental em muitos processos físicos, biológicos e químicos que ocorrem na natureza<sup>57</sup>.

### 2.2 Conceitos

A **adsorção** envolve o acúmulo na interfase, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo ocorre em uma interface entre duas fases, formada por um dos sistemas: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, ou líquido-sólido<sup>57</sup>.

A **dessorção** é o fenômeno oposto da adsorção<sup>58,59</sup>. Ela ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção como a mudanças na temperatura, pH ou fase fluida do sistema<sup>13,25,53,58</sup>.

Em sistemas líquido/sólido a adsorção é o processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida<sup>60</sup>. A substância adsorvida é

denominada adsorbato e o material suporte, que adsorve, é o adsorvente ou substrato<sup>59</sup>. No processo de adsorção as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente<sup>61</sup>.

A **absorção** é um processo em que moléculas ou átomos de uma fase interpenetram uniformemente na outra fase para formar uma “solução” com a segunda fase. O termo **sorção** inclui tanto adsorção quanto a absorção, sendo uma expressão geral para um processo em que um componente se move de uma fase, para ser acumulado na outra, particularmente, no caso da segunda fase ser um sólido<sup>57</sup>.

As moléculas e os átomos podem aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas. Se as interações entre o adsorbato e o adsorvente são forças do tipo van der Waals, a adsorção é **física**, ou **fisissorção**. O calor de adsorção é pequeno - da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Essa energia é insuficiente para levar o rompimento de ligações, e as moléculas mantêm sua identidade<sup>59</sup>. A adsorção física é reversível, no entanto, a dessorção é dificultada quando o adsorvente tem muitos poros ou capilares<sup>62</sup>.

Na adsorção **química** ou **quimissorção** as interações são mais fortes e ocorrem ligações químicas<sup>63</sup>. A energia envolvida é muito maior que na adsorção física e ocorre a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Os calores de adsorção envolvidos são da ordem de grandeza dos calores de reação<sup>59</sup>.

Em sistemas formados por duas fases, sólida e líquida, as interações na interfase são mais complexas que em sistemas sólido/gás e é à base de muitos processos químicos de superfície. A adsorção pode afetar a reatividade de superfícies e interferir em processos como a precipitação, dissolução de minerais, catálise e fotocatálise de processos de redox. Portanto, ela é responsável pela distribuição de substâncias entre a

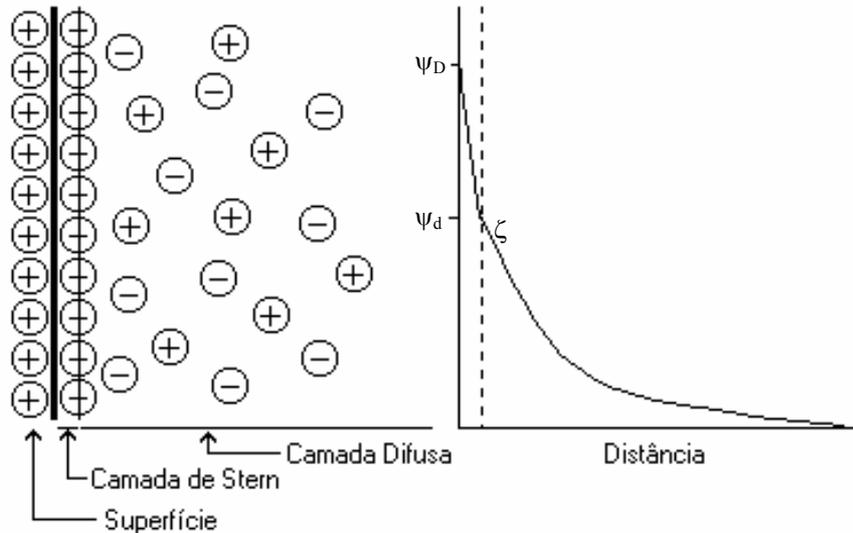
fase aquosa e matéria particulada, o que permite o transporte delas através dos vários reservatórios da terra<sup>60</sup>.

### 2.3 Cargas superficiais

Muitos corantes formam ânions e cátions em solução. A adsorção desses corantes em superfícies é influenciada pela carga superficial do adsorvente. A carga superficial de uma superfície, por sua vez, sofre influência do pH da solução<sup>64</sup>.

Muitos materiais adquirem carga elétrica superficial quando colocados em meio aquoso. A superfície carregada atrai os íons de carga oposta mais próximos, os contra-íons, e repele os íons de mesma carga, os co-íons. Isso provoca uma distribuição iônica na região próxima a superfície e dá origem a formação de uma dupla camada elétrica. Essa dupla camada é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons numa forma difusa no meio<sup>61</sup>. Como consequência surge um potencial elétrico que inicia na superfície e decai exponencialmente até tornar-se constante. O estudo desse processo é muito importante e ajuda no entendimento de muitos fenômenos naturais<sup>65</sup>.

A formação da dupla camada foi estudada por Stern, em 1924. Ele elaborou um modelo propondo a existência de um plano que divide essa dupla camada em duas regiões. Esse plano foi denominado “plano de Stern” e está localizado a uma distância correspondente ao raio de um íon hidratado, em relação à superfície carregada. Íons com centros localizados fora do plano de Stern, formam a parte difusa da dupla camada<sup>65,66</sup>. A figura 2.1 mostra que o potencial elétrico decai de um valor  $\Psi_D$ , na superfície, a um valor  $\Psi_d$  (potencial de Stern), e a zero na camada difusa.



**Figura 2.1:** Representação esquemática da dupla camada elétrica na interface sólido/solução de acordo com o Modelo de Stern.

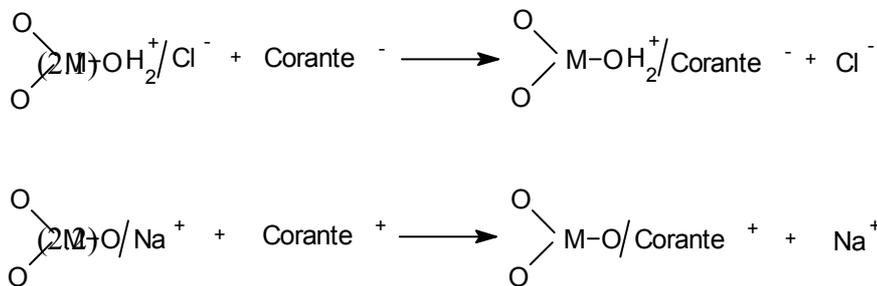
O potencial de Stern,  $\Psi_d$ , pode ser estimado pelos quatro fenômenos eletrocinéticos: eletroforese, eletrosmose, potencial de fluxo e potencial de sedimentação. O potencial de Stern é igual ao potencial zeta,  $\xi$ , ou eletrocinético, e está localizado entre a superfície carregada e a solução<sup>61</sup>.

Óxidos metálicos em suspensão aquosa geralmente apresentam superfícies eletricamente carregadas, e essa carga é função do pH da solução. Um ponto de referência conveniente que indica a propensão de uma superfície em tornar-se carregada positiva ou negativamente com o pH, é o valor do pH requerido para uma carga líquida superficial igual a zero<sup>12,66</sup>. Esse valor é chamado ponto de carga zero –  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ .

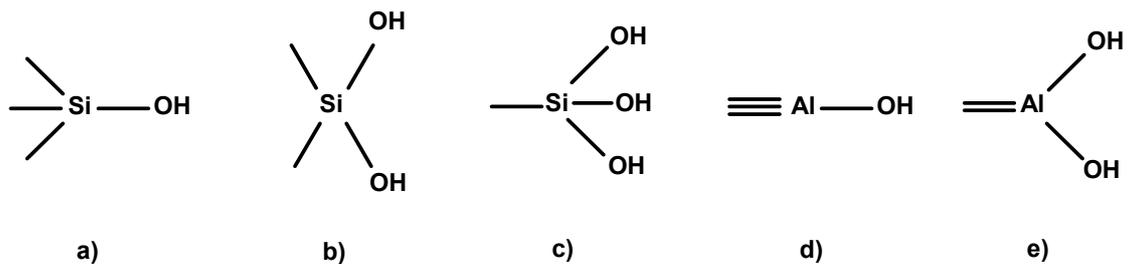
A interpretação do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  pode ser feita considerando um adsorvente com  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  5,70 em solução<sup>12</sup>. A carga superficial é positiva para o pH abaixo desse valor e negativa para o pH acima. Assim, o ponto  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  é o ponto intermediário onde a carga elétrica líquida é zero. A adsorção de ânions é favorecida pela diminuição do pH do meio, abaixo do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , atribuída ao aumento de sítios carregados positivamente. A

adsorção de cátions é favorecida pelo aumento do pH do meio, acima do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , devido ao aumento de sítios carregados negativamente<sup>60,67</sup>. Por outro lado, íons  $\text{H}^+$  em excesso em meio ácido competem com outros cátions presentes, enquanto íons  $\text{OH}^-$  em excesso, em meio básico, competem com outros ânions presentes.

Óxidos de alumínio e silício formam complexos do tipo metal-hidróxido em solução e a dissociação ácida ou básica desses complexos na interface sólido/líquido leva ao surgimento da carga na superfície<sup>66</sup>. A equação 2.1 representa a adsorção de ânions e a equação 2.2 representa a adsorção de cátions. Nesses casos o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio foram usados para diminuir e aumentar o pH do meio, respectivamente. Os íons cloreto e sódio associam-se à superfície do metal,  $\text{M} = \text{Al}$  e  $\text{Si}$ , principalmente, ou algum outro metal<sup>67</sup>.

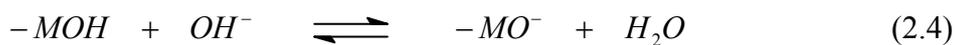
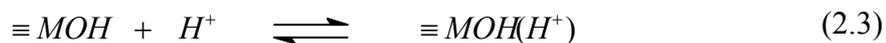


Os átomos de silício presentes na superfície de algumas argilas, tendem a manter sua coordenação tetraédrica ligando-se a átomos de oxigênio de grupos hidroxilas. Teoricamente três possibilidades podem ser consideradas: a) formação de grupos silanóis, b) formação de grupos silanodióis e c) formação de grupos silanotrióis<sup>68</sup>. A figura 2.2 mostra as possibilidades de ligação dos grupos hidroxilas a átomos de silício e alumínio.



**Figura 2.2:** Modelo de formação de grupos hidroxilas ligados ao Si e ao Al na superfície: a) grupos silanóis; b) grupos silanodióis; c) grupos silanotrióis; d) e e) grupos hidroxila ligados ao alumínio.

A carga elétrica na superfície de um óxido, em fase aquosa, pode surgir devido a protonação/desprotonação da hidroxila da superfície segundo as equações 2.3 e 2.4. Quando a carga elétrica é nula tem-se a igualdade da equação 2.5<sup>68</sup>.



Quando o  $pH = pH_{zpc}$ :

$$[-MOH(H^+)] = [-MO^-] \quad (2.5)$$

## 2.4 Adsorventes alternativos empregados na adsorção de corantes

O adsorvente mais popular empregado na remoção de corantes é o carvão ativado<sup>7,12,14,21-27,29,35,36,56,69-71</sup>, com uma área superficial que pode chegar a 1600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. No entanto, em função de seu elevado custo e necessidade de regeneração<sup>72</sup>, outros materiais vêm sendo estudados e utilizados em sua substituição. Muitos deles são provenientes de resíduos descartados da agricultura e indústrias. Existem também aqueles encontrados diretamente na natureza, como as argilas, e outros que são preparados para esse objetivo específico.

Os adsorventes pesquisados em substituição ao carvão são muitos. Entre eles se encontram: pirita<sup>102,104,117</sup>, sabugo de milho<sup>7,9,11,21,74,75</sup>, turfa<sup>7,56,76-78</sup>, cinzas leves (flyash)<sup>7,19</sup>, casca de cevada<sup>9-11</sup>, carvão mineral<sup>7,12,71,79</sup>, casca de arroz<sup>7,14,69</sup>, bagaço de cana<sup>56,75</sup>, palha de trigo<sup>7,9,16</sup>, casca de banana<sup>31,58</sup>, sobras de tecidos<sup>21</sup>, bagaço de laranja<sup>13,31</sup>, serragem<sup>7,14,15,21,56</sup>, cinza de ossos<sup>56</sup>, argilas<sup>37,39,45,50,75</sup>, bentonita<sup>80</sup>, perlita<sup>48,81,82</sup>, caolinita<sup>32,37,83,84</sup>, montmorilonita<sup>32,40,42,47,71,85</sup>, hectorita<sup>46,47,85</sup>, laponita<sup>46</sup>, barasym<sup>46,47</sup>, diatomita<sup>17</sup>, alunita<sup>67</sup>, zeólita<sup>26,41</sup>, lodo ativado<sup>33,55,86,87</sup>, sepiolita<sup>88</sup>, saponita<sup>47</sup>, alumina<sup>84</sup>, gibsita<sup>84</sup>, bauxita<sup>56</sup>, sílica<sup>56,73,84,89-94</sup>, quitosana<sup>72</sup>, quitina<sup>95</sup>, bagaço de maçã<sup>16</sup>, aço inoxidável<sup>34</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>36</sup>, carvão<sup>71</sup> tipo “schungite”, entre outros. Muitos desses materiais são abundantes nas proximidades da região de localização das indústrias têxteis.

Alguns adsorventes, depois de impregnados com corante, são utilizados como elementos combustíveis<sup>74</sup>. Outros, são tratados com culturas de fungos e/ou bactérias tais como *Phanerochaete chrysosporium* ou *Coriolus versicolor* sob condições aeróbias (fermentação em estado sólido - SSF)<sup>7</sup>. A vantagem da combinação das duas técnicas se

deve ao aproveitamento do adsorvente, quando orgânico, como adubo, dando um destino final ao suporte com os corantes biodegradados.

## 2.5 Equilíbrio físico-químico da adsorção

Em um processo de adsorção o equilíbrio do sistema é alcançado quando não há mudanças nas concentrações do adsorbato na fase sólida e do adsorbato na solução. O equilíbrio reflete a capacidade e/ou a afinidade de um adsorvente por um adsorbato, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido<sup>67</sup>. Termodinamicamente, é apresentado pelas isotermas de adsorção<sup>56</sup>. Elas relacionam a quantidade de adsorbato adsorvido, por grama de adsorvente,  $q_e$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ), em equilíbrio com a quantidade de adsorbato que permanece em solução,  $C_e$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) a uma dada temperatura<sup>96</sup>. As isotermas mais freqüentemente utilizadas<sup>61</sup> são aquelas desenvolvidas por Langmuir<sup>12-17,22-26,36-39,51-53,94,95,97-100</sup> e Freundlich<sup>22-26,51,71,72,78,80,90,97,100</sup>. No entanto outras equações são encontradas tais como: Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)<sup>4,36,57,71,97</sup>, Redlich-Peterson<sup>6,22,56,76</sup>, Tempkin<sup>6,22</sup>, Toth<sup>6</sup>, Radke-Praunitz<sup>4</sup> e Dubinin-Radushkevich<sup>22</sup>.

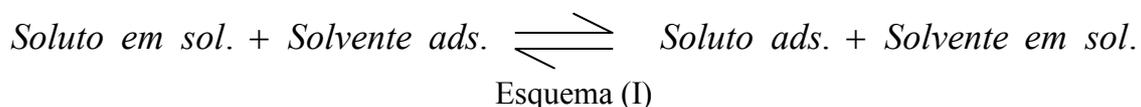
Além das isotermas citadas, outras são encontradas na literatura, como Harkins-Jura<sup>39</sup>, Halsey<sup>39</sup> e Henderson<sup>39</sup>, cada uma com suas características particulares. De todas essas equações, apenas as isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas no ajuste dos dados obtidos.

### 2.5.1 A Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir (1916) fundamenta-se, originalmente, em estudos de adsorção na interface sólido/gás com base em três suposições: a) todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme; b) a adsorção ocorre até a formação de monocamada; c) uma molécula se liga a um sítio independentemente dos demais, ou seja, não importa se estão ou não ocupados<sup>59,61,63</sup>.

Quando o sistema é uma solução em contato com uma superfície sólida, o estudo da adsorção na interface sólido/líquido também pode ser feito empregando a teoria de Langmuir. Neste contexto é considerada a formação de uma única camada de adsorbato sobre a superfície, com número finito de sítios idênticos e homogêneos<sup>67</sup>. O modelo assume energias de adsorção uniformes, e a ausência de transmigração de adsorbato no plano da superfície<sup>72</sup>.

A equação de Langmuir pressupõe que as moléculas de solvente e de adsorbato ocupam a mesma área quando adsorvidos na superfície do adsorvente, e o equilíbrio da adsorção entre as espécies adsorvidas pode ser representado pelo esquema I<sup>66,96</sup>.



A equação 2.6 é a equação de Langmuir utilizada em estudos de adsorção de corantes, íons metálicos e moléculas diversas, em superfícies de adsorventes.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.6)$$

Na equação 2.6,  $q_e$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) são as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e na fase líquida, respectivamente.  $K_L$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) e  $a_L$  ( $\text{L mol}^{-1}$ ) são constantes de Langmuir e estão relacionadas às propriedades físicas do sistema. A constante  $a_L$  está relacionada à energia de adsorção, e a constante  $K_L$  está relacionada à adsorvidade do adsorbato<sup>56</sup>, e é denominada constante de equilíbrio de Langmuir<sup>72</sup>. Ela é usada na equação de van't Hoff para calcular a entalpia de adsorção.

A equação 2.7 é a forma linear da equação 2.6 e expressa a dependência de  $C_e/q_e$  com  $C_e$ . Ela permite calcular as constantes  $K_L$  e  $a_L$  através dos coeficientes angular e linear<sup>5</sup>.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (2.7)$$

A razão  $K_L/a_L = Q$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) representa a capacidade máxima de adsorção do adsorbato em uma monocamada<sup>14,56,74</sup>.

O perfil de uma isoterma é uma forma de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável e o parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , é muitas vezes, empregado para esse fim. É uma constante adimensional que indica o tipo da isoterma, e é calculado pela equação 2.8. Uma isoterma é desfavorável para  $R_L > 1$ , linear para  $R_L = 1$ , favorável quando  $0 < R_L < 1$ <sup>12-14,22,67,72</sup> e irreversível para  $R_L = 0$ <sup>13,14</sup>.  $C_0$  é a concentração inicial da solução, quando  $t = 0$  h.

$$R_L = \frac{1}{(1 + a_L C_0)} \quad (2.8)$$

### 2.5.2 A Isoterma de Freundlich

A equação 2.9, de Freundlich, ou de van Bemmelen<sup>57</sup>, é uma exponencial e foi proposta sob bases puramente empíricas<sup>61</sup>. Trata-se de um caso especial para energias superficiais heterogêneas<sup>56</sup>, no qual o termo  $a_L$  na equação 2.6, de Langmuir, varia em função da cobertura da superfície<sup>57</sup>. A equação de Freundlich admite a adsorção infinita de um adsorbato sobre uma superfície<sup>6</sup>.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

Onde  $K_F$  ( $L \text{ g}^{-1}$ ) e  $n$  são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/adsorbato e podem ser obtidas a partir da equação 2.10, de Freundlich, na forma linear. A constante  $1/n$  tem valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de 0, mais heterogênea é a superfície. A constante  $K_F$  é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente<sup>31</sup>. Quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção<sup>14,56</sup>.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.10)$$

A equação de Freundlich é aplicada a uma grande variedade de sistemas. A avaliação do melhor ajuste dos dados é feita aplicando as equações e verificando o valor do coeficiente de correlação,  $R^2$ . Quanto mais próximo de 1, melhor a aplicação da equação.

### 2.5.3 A Isoterma B.E.T

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, forças de van der Waals e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sob a superfície do adsorvente<sup>17</sup>. A equação 2.11 é a equação B.E.T, e a equação 2.12 é sua forma linear<sup>57,97</sup>.

$$q_e = \frac{BC_e Q_{BET}}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)(C_e / C_s)]} \quad (2.11)$$

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \left( \frac{1}{BQ_{BET}} \right) + \left( \frac{B - 1}{BQ_{BET}} \right) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \quad (2.12)$$

Onde  $C_s$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) é a concentração de saturação de um adsorbato; B é uma constante relacionada à energia de interação com a superfície e  $Q_{BET}$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamada.

### 2.5.4 A Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1959) propuseram a equação empírica 2.13, para representar o equilíbrio da adsorção em uma ampla faixa de concentração<sup>6</sup>. Esta equação foi denominada “equação de três parâmetros”, devido as três constantes  $K_R$ ,  $a_R$  e  $\beta \leq 1$ .

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (2.13)$$

Trata-se de uma equação mais geral que as isotermas de Langmuir e Freundlich. Ela descreve o equilíbrio para superfícies heterogêneas através do fator de heterogeneidade  $\beta$ . É menos usada que as equações de Langmuir e Freundlich por conter os três parâmetros<sup>56</sup>.

A equação 2.14 é a forma linear da equação 2.13, com coeficiente angular  $\beta$  e coeficiente linear  $\ln a_R$ .

$$\ln \left[ \frac{K_R C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (2.14)$$

A equação 2.14 não é muito aplicada devido aos três parâmetros desconhecidos. O método usado para determinar os parâmetros da isoterma é a regressão linear com variáveis transformadas, e a avaliação do ajuste dos pontos experimentais se faz com o valor de  $R^2$ . Quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste<sup>6</sup>.

### 2.5.5 A Isoterma de Tempkin

Tempkin e Pyzhev (1940) consideraram os efeitos de algumas interações adsorbato/adsorbato indiretas nas isotermas de adsorção. Como consequência dessas interações eles sugeriram que o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminuiria linearmente com a cobertura. A equação 2.15 é a isoterma de Tempkin<sup>6</sup>.

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e) \quad (2.15)$$

A equação 2.16 é a forma linear da equação 2.15.

$$q_e = B_T \ln A_T + B \ln C_e \quad (2.16)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (2.17)$$

Aplicando a equação 2.16, as constantes  $B_T$  ( $L g^{-1}$ ) e  $A$  podem ser determinadas.  $B_T$  está relacionada ao calor de adsorção e  $b$  ( $J mol^{-1}$ ) é uma constante de energia da isoterma de Tempkin.  $A_T$  é uma constante da isoterma de Tempkin.

### 2.5.6 A Isoterma de Toth

A isoterma de Toth, equação 2.18, é derivada da teoria potencial e aplicada a adsorção heterogênea. Ela assume uma distribuição de energia Gaussiana, em que muitos sítios têm uma energia de adsorção mais baixa que o pico da energia de adsorção máxima<sup>6</sup>.

$$q_e = \frac{K_t C_e}{[a_t + C_e^t]^{1/t}} \quad (2.18)$$

$K_t$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) e  $a_t$  ( $\text{L mol}^{-1}$ ) são constantes e  $t$  é o expoente da isoterma de Toth.

### 2.5.7 A Isoterma de Radke-Prauniz

Isoterma de Radke-Prauniz (1972)<sup>4</sup>, equação 2.19, apresenta 3 constantes de adsorção e é semelhante a equação de Langmuir. A equação 2.20 é sua forma linear. Esta equação não é muito usada em função de seus expoentes.

$$q_e = \frac{arC_e^p}{a + rC_e^{p-1}} \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{aC_e} + \frac{1}{rC_e^p} \quad (2.20)$$

Onde  $a$ ,  $r$ ,  $p$  são constantes da isoterma de Radke-Prauniz.

## 2.6 Cinética de adsorção

O mecanismo da adsorção de corantes na interface sólido-líquido pode envolver quatro estágios: (i) difusão de moléculas da solução para a camada periférica do adsorvente; (ii) difusão das moléculas na interface e adsorção pelos sítios da superfície externa; (iii) difusão de moléculas para o interior dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula); (iv) interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando aos espaços porosos e capilares do adsorvente<sup>23,48,86, 89</sup>.

A velocidade da adsorção e a quantidade de corante adsorvida dependem de um ou mais dos estágios indicados e estão relacionadas às interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorbato. A etapa determinante, responsável pela velocidade de adsorção, pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. Essas informações indicam as melhores condições de operação e também permitem avaliar a natureza das etapas que determinam a velocidade<sup>89</sup>.

A fim de estudar o passo determinante na velocidade de adsorção de um corante em um adsorvente, diversos modelos cinéticos são empregados. Entre eles destacam-se a equação de Lagergren<sup>19-21,51,76-78,80,87,94,99,100,101</sup>, também chamada de pseudoprimeira ordem, a equação de pseudosegunda ordem<sup>67,76,78,80,87,94,100</sup> e a difusão intrapartícula<sup>20,31,48,76,78,80,87,99</sup>.

### 2.6.1 Pseudoprimeira ordem

O modelo de adsorção de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de variação na concentração do adsorbato adsorvido, com o tempo, é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$ , e a quantidade adsorvida num tempo  $t$  qualquer,  $q$ . O desenvolvimento da equação diferencial da velocidade de adsorção leva à equação 2.21.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_{ads}t \quad (2.21)$$

Onde  $k_{ads}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem e  $q$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) a quantidade de corante adsorvida no tempo  $t$  (h).

A equação 2.21 é conhecida como equação de Lagergren<sup>14,20,72</sup>. O gráfico de  $\ln(q_e - q)$  versus  $t$ , fornece o coeficiente angular  $-k_{ads}$  e o coeficiente linear  $\ln q_e$ . Com a linearização da reta é possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do coeficiente de correlação,  $R^2$ . Quanto mais próximo de 1,0 for o coeficiente de correlação, maior a chance de uma adsorção ser de pseudoprimeira ordem<sup>31</sup>.

A cinética da adsorção do AM pelo LBB, obedecem à equação de pseudoprimeira ordem. Os dados foram estudados excluindo os pontos iniciais, 5 min, 10 min e 15 min, relacionados a uma primeira etapa do processo e ajustando os demais. A segunda etapa considera a reta que se estende pelo período equivalente a  $3t_{1/2}$ . O tempo de meia vida,  $t_{1/2}$  para pseudoprimeira ordem foi calculado por  $(\ln 2)/k_{ads}$ .

### 2.6.2 Pseudosegunda ordem

A adsorção de pseudosegunda ordem é estudada através do ajuste dos dados de acordo com a equação 2.22.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.22)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.23)$$

Onde  $k_2$  ( $\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudosegunda ordem. A equação 2.23,  $h$  ( $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) é chamada por alguns autores de velocidade inicial da adsorção<sup>20</sup>.

A linha reta do gráfico  $t/q$  versus  $t$  permite encontrar os valores de  $k_2$  e  $q_e$  através dos coeficientes angular e linear<sup>20</sup>. O valor de  $q_e$  calculado deve ser um valor próximo daquele obtido experimentalmente.

O tempo de meia vida para pseudo-segunda ordem é  $t_{1/2} = 1/q_e k_2$ .

### 2.6.3 Difusão intrapartícula

As duas equações acima não podem identificar o mecanismo de difusão em adsorventes porosos. Para avaliar a difusão intrapartícula, a equação 2.24 é empregada.

$$q = k_i t^{1/2} + C \quad (2.24)$$

Onde  $k_i$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$ )<sup>20</sup> e  $C$  o valor da interseção da reta com o eixo  $Y$ .

Valores de  $k_i$  são encontrados através da inclinação da linha reta obtida no gráfico de  $q$  versus  $t^{1/2}$ . Os resultados são avaliados através de  $R^2$ .

## 2.7 Fatores que afetam a adsorção

Diversos fatores podem influenciar no processo de adsorção de um corante por um adsorvente, tais como velocidade de agitação<sup>26,74,76-78,86,89</sup>, concentração inicial do corante<sup>23-26,48,58,69,72,76-78,83,86,89,93</sup>, carga superficial e pH<sup>13-15,23-25,48,58,67,72,80,84,95,97,99</sup>, área superficial do adsorvente<sup>23,24,57,67,74,77,78,86,89</sup>, temperatura<sup>19,23,25,38,48,72,76,77,83,86,89</sup>, tempo de contato<sup>15,24,25,58,67,72,74,83,99</sup>, massa do adsorvente<sup>11,13,20,23-26,78</sup>, a composição, natureza e porcentagem dos constituintes do adsorvente<sup>106</sup> e a presença de outras substâncias<sup>23,69,83</sup>, entre outros. Alguns desses fatores são relatados a seguir.

### 2.7.1 Velocidade da agitação

A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode influenciar a adsorção devido à redução da resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente<sup>23,86,89</sup>.

### 2.7.2 Concentração inicial do corante e o tempo de contato

Para determinar a quantidade máxima de corante adsorvida em uma massa fixa de adsorvente é necessário realizar experimentos variando a concentração inicial das soluções e mantendo outras variáveis constantes, como velocidade de agitação, temperatura e pH. No equilíbrio o processo continua com moléculas de corante sendo adsorvidas e dessorvidas na superfície na mesma velocidade.

Um aumento na concentração inicial das soluções provoca um aumento no tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. O efeito da concentração inicial pode ser visto através do gráfico da massa adsorvida versus tempo de adsorção<sup>13</sup>.

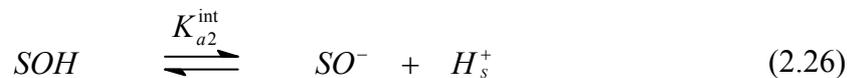
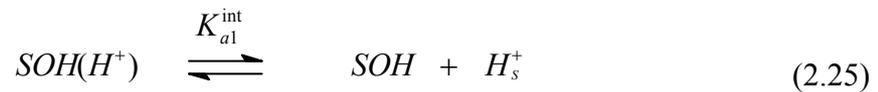
### 2.7.3 O pH do meio e a carga superficial do adsorvente

O pH é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção<sup>19</sup>. A alteração no pH do meio provoca mudança na carga superficial do adsorvente e afeta o grau de ionização do corante<sup>72</sup>.

O aumento na quantidade adsorvida de corantes catiônicos com o aumento do pH está relacionado ao  $pH_{zpc}$  do adsorvente<sup>19</sup>. A sílica (sintética), com um  $pH_{zpc} = 2,3$ , tem carga elétrica positiva em pH menor que  $pH_{zpc}$ , e negativa em pH maior que  $pH_{zpc}$ . A densidade de carga negativa vai atrair espécies carregadas positivamente.

A diminuição na adsorção de corantes aniônicos com o aumento do pH está relacionada a carga negativa superficial. No entanto, além da carga negativa, o excesso de íons  $OH^-$  no meio também dificulta a adsorção devido à competição pelos sítios de adsorção<sup>13</sup>.

Na discussão sobre o efeito do pH na adsorção, é importante considerar os valores de  $pK_a$  dos grupos S-OH presentes na superfície dos adsorventes<sup>81</sup>. A carga superficial se desenvolve por meio de ionização de grupos hidroxilas superficiais segundo as reações<sup>60</sup>:



As constantes de equilíbrio para as reações das equações 2.25 e 2.26 são:

$$K_{a1}^{int} = \frac{[SOH][H_s^+]}{[SOH(H^+)]} \quad (2.27)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-][H_s^+]}{[SOH]} \quad (2.28)$$

A formação das espécies  $[SOH(H^+)]$  e  $[SOH]$  na superfície é o principal mecanismo pelo qual os prótons são substituídos ou consumidos por muitas superfícies formadas de óxidos em soluções aquosa<sup>81</sup>. Para os óxidos, em geral, quando  $pK_{a1}^{int}$  e  $pK_{a2}^{int}$  aumentam, a acidez para ambas espécies  $SOH(H^+)$  e  $SOH$  diminuem. Nesse sentido, valores de  $pK_a^{int}$  são considerados como uma medida da acidez da superfície<sup>81</sup>.

Exemplificando, para uma superfície carregada negativamente em uma determinada faixa de pH, a equação 2.26 indica que o equilíbrio é deslocado para o lado

direito. Um aumento no pH da solução favorece a associação de cátions de corante na superfície através de uma interação eletrostática, de acordo com a equação 2.29.



A relação entre o pH e o  $pK_a$  do AM na adsorção, é discutida no item 2.11.2.

#### 2.7.4 Área superficial do adsorvente

A adsorção é um fenômeno de superfície. Portanto, a extensão da adsorção é proporcional a área superficial específica. A área superficial específica pode ser definida como aquela porção da área total, disponível para adsorção. Assim, a quantidade adsorvida, por unidade de massa de um sólido adsorvente, é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e quanto mais poroso for o material<sup>57</sup>.

A influência da área superficial do adsorvente pode ser estudada variando o tamanho das partículas<sup>23,74,89,90</sup>, e mantendo a mesma massa do adsorvente. Todas as outras propriedades são mantidas constantes. De uma forma geral, os resultados indicam que a diminuição do diâmetro das partículas proporciona um aumento da adsorção do corante<sup>22,74,86</sup>.

### 2.7.5 Temperatura

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de adsorbato como conseqüência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente<sup>48</sup>. Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato<sup>48</sup>.

A velocidade de muitos processos físicos e químicos aumenta consideravelmente com a temperatura<sup>103</sup>. A dependência da adsorção, com a temperatura, aparece na constante de velocidade de adsorção. Conhecidos três ou mais valores para as constantes de velocidade de adsorção, em diferentes temperaturas, a energia de ativação do processo é encontrada fazendo  $\ln k_{ads}$  versus  $(1/T)$  de acordo com a equação 2.30, de Arrhenius.

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.30)$$

Onde  $k_{ads}$  ( $s^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção; A o fator de frequência de Arrhenius;  $E_a$  é a energia de ativação da adsorção; R a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e T a temperatura (K). A inclinação da reta  $\ln k_{ads}$  versus  $1/T$  fornece o valor de  $-E_a/R$ <sup>48,86,103-105</sup>.

A energia livre,  $\Delta G^*$ , entalpia,  $\Delta H^*$  e entropia,  $\Delta S^*$ , de ativação podem ser calculadas pela equação 2.31, de Eyring<sup>103</sup>.

$$\ln\left(\frac{k_{ads}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (2.31)$$

Onde  $k_b$  e  $h$  são as constantes de Boltzmann e de Plank, respectivamente. O gráfico de  $\ln(k_{ads}/T)$  versus  $1/T$  é uma reta com coeficiente angular  $-\Delta H^*/R$  e coeficiente linear  $[\ln(k_b/h) + \Delta S^*/R]$ . A energia livre de ativação tem relação com a entropia e entalpia de ativação através da relação  $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ .

## 2.8 Parâmetros termodinâmicos - Entalpia de adsorção

O calor envolvido no processo de adsorção,  $\Delta H^0_{ads}$ , pode ser calculado usando a equação 2.32 de van't Hoff, conhecendo-se valores para as constantes de equilíbrio,  $K_L$ , de Langmuir, em temperaturas definidas,  $T$  (K).

Um valor negativo para a entalpia indica a liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica. O valor positivo indica a absorção de calor e o processo se caracteriza por uma adsorção endotérmica.

Com o valor de  $\Delta H^0_{ads}$  é possível obter a entropia,  $\Delta S^0_{ads}$ , e a energia livre,  $\Delta G^0_{ads}$ , do processo, através das relações termodinâmicas  $\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads}$  e  $\Delta G^0_{ads} = -RT \ln K_L$ . O gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  é uma reta com coeficiente angular  $-\Delta H^0_{ads}/R$  e linear  $\Delta S^0_{ads}/R$  <sup>25,59,66</sup>.

$$\frac{d \ln K_L}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{R} \quad (2.32)$$

## 2.9 Dessorção

A dessorção é o processo inverso da adsorção, ou seja, sob determinadas condições é possível obter o corante e o adsorvente isolados. Essas condições podem estar relacionadas a diversos fatores, como o aumento de temperatura, variação do pH, entre outros<sup>13,25</sup>.

Quando a adsorção ocorre em um meio contendo apenas um corante, em alguns casos é possível reverter o processo e obter o corante e o adsorvente separados para nova utilização. Esse fato depende do sistema adsorvente/adsorbato.

A outra possibilidade é a seletividade de um adsorvente por um corante em particular, em uma mistura de dois ou mais corantes. Se a afinidade do adsorvente por um dos corantes é maior do que a afinidade entre eles, é possível separá-los.

## 2.10 Adsorventes minerais

A palavra Argila (*Clay*) define uma fração granulométrica inferior a 4  $\mu\text{m}$ , independente da espécie mineral. Por outro lado, a palavra argilomineral define espécies de filossilicatos aluminosos hidratados<sup>106</sup>.

Em determinadas espécies de argilominerais os elementos Mg ou Fe substituem parte do Al e os elementos alcalinos e alcalinos terrosos podem estar presentes como componentes essenciais. Em termos às propriedades expansivas dos argilominerais, as espécies podem ser divididas em argilominerais não expansivos (caolinita, dickita, ilita) e os argilominerais expansivos (grupo das esmectitas), haloisita<sup>106</sup>.

As esmectitas são formadas por camadas que resultam da condensação de folhas octaédricas de alumina [O:  $\text{AlO}_3(\text{OH})_3^{6-}$ ] e tetraédricas de sílica, [T:  $\text{SiO}_4^{4-}$ ]<sup>50,107</sup>. Partículas de esmectita formam aglomerados de camadas TOT<sup>49,107</sup>. A separação entre estas camadas é variável e depende de vários fatores, tais como o conteúdo de água, os contra-íons e a natureza do material adsorvido. Essas camadas são carregadas negativamente devido à substituição isomórfica de alguns cátions por outros de tamanho similar, mas com carga menor. A carga negativa é balanceada pelos cátions hidratados nos espaços entre as camadas<sup>49</sup>. As esmectitas têm caráter expansivo e essa propriedade é usada para identificá-las. Quando secas ao ar possuem espaçamentos basais de 12 a 15 Å. Tratadas com etilenoglicol ou glicerol o espaçamento passa a 17 ou 18 Å.

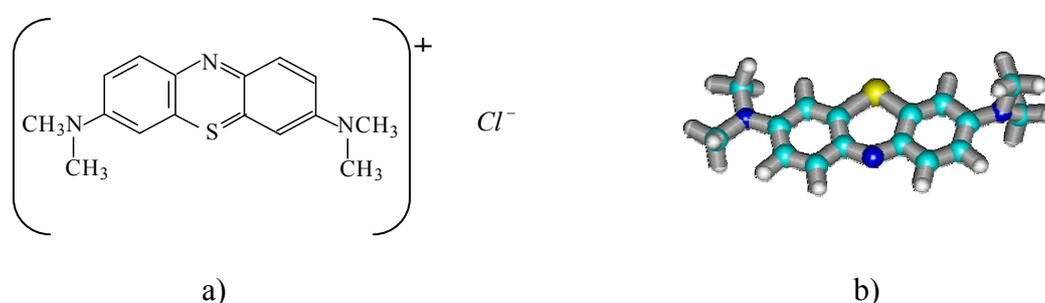
A caolinita é um alumino-silicato 1:1 e contém pares de folhas de sílica tetraédricas e folhas de alumina octaédricas empilhadas. Cada par de folhas está unida por átomos de oxigênios comuns, e pares sucessivos são mantidos juntos por ligações de hidrogênio entre os grupos Si-OH e Al-OH. O cristal resultante tem uma face de sílica de tetraedros  $\text{SiO}_2$ , uma face de alumina com grupos AlOH e laterais com sítios SiOH e AlOH. Sobre condições normais a caolinita não expande devido as fortes ligações de hidrogênios entre os pares 1:1. Substituições isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na camada da sílica deixa a face com uma carga negativa permanente, enquanto a carga na face da alumina e na borda é dependente do pH. O  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  da caolinita encontra-se na faixa de 4,0-4,7. A borda é considerada como tendo  $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6-7$ <sup>84</sup>.

Devido as suas características, diversos argilominerais vêm sendo estudados como adsorvente, em substituição ao carvão ativado. É um material abundante e de baixo custo.

## 2.11 Características físico-químicas do azul de metileno

### 2.11.1 Azul de metileno

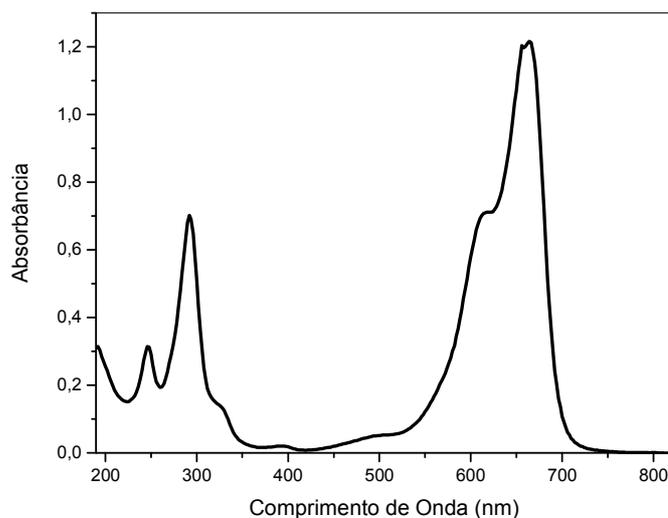
O azul de metileno ou azul básico 9 trihidratado, tem fórmula  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , e *color index* 52015. É um corante orgânico heteroaromático, facilmente solúvel em água e de massa molecular de  $373,90 \text{ g mol}^{-1}$ . A figura 2.3 mostra as fórmulas estrutural e espacial da molécula.



**Figura 2.3:** Fórmulas do azul de metileno: a) estrutural; b) espacial (sem o  $Cl^-$ )

Embora não possa ser considerado perigoso, o azul de metileno provoca efeitos indesejáveis se inalado ou ingerido. Sua inalação pode causar dificuldades respiratórias e sua ingestão pode produzir uma sensação de queimação, náusea, vômito, diarreia e gastrite. Doses elevadas provocam dor no peito, dor de cabeça forte, sudorese excessiva e confusão mental<sup>37</sup>.

O azul de metileno é um corante catiônico, com carga positiva descentralizada<sup>55</sup>, e existe na forma de monômero<sup>44</sup> em soluções aquosas de concentração inferior a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Nessa concentração o espectro no visível apresenta uma banda em 664 nm associada ao monômero ( $AMH^+$ ), e um “ombro” em 610 nm<sup>42,50</sup>. A figura 2.4 ilustra o espectro UV-Vis do AM.



**Figura 2.4:** Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno. Solução aquosa de concentração igual a  $18 \mu\text{mol L}^{-1}$  em pH 5,5.

Três outras espécies de AM também são encontradas em solução: o monômero protonado ( $\text{AMH}^{2+}$ ), o dímero ( $(\text{AMH}^+)_2$ ) e o trímero ( $(\text{AMH}^+)_3$ )<sup>42,46,108</sup>. Em soluções aquosas na faixa de concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  o AM é encontrado como uma mistura de monômeros e dímeros<sup>44</sup>, e na faixa de concentração entre  $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ocorre uma mistura de dímeros e trímeros<sup>44</sup>. Acima de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  o AM existe praticamente na forma de trímeros.

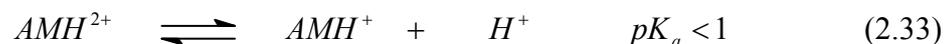
Os espectros do dímero e do monômero são diferentes. O espectro do dímero apresenta uma forte interação dos elétrons  $\pi$  entre moléculas de AM, devido à formação de um arranjo face a face<sup>42,46,108</sup>. Ocorre a formação de dois picos, um em 605 nm e o outro em 697 nm<sup>42,50</sup>. Os espectros do monômero protonado e do trímero têm comprimentos de onda máximos em 741 nm e 580 nm, respectivamente<sup>50</sup>.

### 2.11.2 O azul de metileno e o pH

O pH influencia a carga superficial de um adsorvente e também exerce influência no equilíbrio ácido-base das espécies dissociadas do azul de metileno em meio aquoso.

Para conhecer melhor o comportamento do AM em um meio ácido ou básico é importante considerar as constantes de equilíbrio de dissociação<sup>109</sup>. O azul de metileno pode ganhar ou perder próton em meio aquoso e a molécula estará protonada ou desprotonada dependendo do valor de seu  $pK_a$  e do pH da solução. O equilíbrio ácido-base, para o azul de metileno<sup>109</sup>, é descrito pelas equações 2.33 e 2.38, a seguir.

A equação 2.33 mostra o equilíbrio entre as formas  $[AMH^{2+}]$  e  $[AMH^+]$  do AM:



Onde a constante de equilíbrio da equação 2.34 é:

$$K_a = \frac{[AMH^+][H^+]}{[AMH^{2+}]} \quad (2.34)$$

Aplicando o logaritmo na equação 2.34 e rearranjando:

$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[AMH^+]}{[AMH^{2+}]} \quad (2.35)$$

Substituindo  $-\log K_a$  e  $-\log [H^+]$  por  $pK_a$  e  $pH$ , respectivamente, a equação 2.35 torna-se:

$$pK_a = pH - \log \frac{[AMH^+]}{[AMH^{2+}]} \quad (2.36)$$

Rearranjando a equação 2.36:

$$\frac{[AMH^+]}{[AMH^{2+}]} = 10^{(pH - pK_a)} \quad (2.37)$$

A equação 2.37 mostra que metade de  $[AMH^{2+}]$  perde prótons quando  $pH = pK_a$ . Para  $pH > 1$ , existirá mais espécies  $AMH^+$ , como indica a equação 2.33.

O  $pK_a$  de  $AMH^{2+}$  é 0,5 e a espécie  $AMH^+$  estará completamente protonada, somente, em solução  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $H_2SO_4$ <sup>46</sup>.

A equação 2.38 mostra o equilíbrio entre as formas  $[AMH^+]$  e  $[AMH]$ :



Onde a constante de equilíbrio da equação 2.38 é:

$$K_a = \frac{[AMH][H^+]}{[AMH^+]} \quad (2.39)$$

Aplicando o logaritmo na equação 2.39 e rearranjando:

$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[AMH]}{[AMH^+]} \quad (2.40)$$

Substituindo  $-\log K_a$  e  $-\log [H^+]$  por  $pK_a$  e  $pH$ , respectivamente, a equação 2.40 torna-se:

$$pK_a = pH - \log \frac{[AMH]}{[AMH^+]} \quad (2.41)$$

Rearranjando a equação 2.41:

$$\frac{[AMH]}{[AMH^+]} = 10^{(pH - pK_a)} \quad (2.42)$$

Como no caso anterior, a equação 2.42 mostra que metade de  $[AMH^+]$  perde prótons em uma solução onde  $pH = pK_a$ . Como  $pK_a > 11$ , como indica a equação 2.38, para um  $pH$  abaixo desse valor existirá mais espécies  $AMH^+$ .

Portanto, pode-se concluir que, no intervalo de  $pH$  de 1 a 11 o AM encontra-se em solução como  $AMH^+$ . Essa observação é válida para soluções diluídas de azul de metileno. Em soluções concentradas também deve ser levada em consideração a tendência de aglomeração das espécies, o que torna o sistema mais complexo.

### 2.11.3 Avaliação da área superficial do LBB através do AM

O emprego do AM na determinação da área superficial de um material tem uma longa história<sup>6,66</sup>. Diversos sólidos têm sido investigados com a utilização do AM para medir a área superficial, tais como óxidos, grafite, carvão ativado, argilas, entre outros<sup>6</sup>. Para calcular a área superficial específica de um sólido, a equação 2.43 é empregada<sup>44</sup>.

$$S = \frac{Q A_m L}{N} \quad (2.43)$$

Na equação 2.43, Q é a quantidade de adsorbato adsorvido para formação da monocamada, por grama de adsorvente. Corresponde ao platô,  $Q \text{ (mol g}^{-1}\text{)} = K_L/a_L$ , da isoterma de Langmuir.  $A_m$  é a área ocupada pela unidade de AM adsorvida (molécula ou agregado), na superfície S ( $\text{nm}^2$ ). L é o número de Avogadro, e N é o fator de cobertura<sup>44</sup>.

Os valores de  $A_m$  encontrados na literatura, para o AM, são:  $0,60 \text{ nm}^2$  (monômero vertical),  $1,20 \text{ nm}^2$  (dímero-plano),  $1,00 \text{ nm}^2$ ,  $1,30 \text{ nm}^2$ ,  $1,78 \text{ nm}^2$  e  $2,00 \text{ nm}^2$ . Essas diferenças ocorrem devido a variedade de fenômenos que podem afetar a adsorção de corantes em sólidos<sup>36,44</sup>.

Corantes como o AM, formam aglomerados quando são adsorvidos em uma superfície sólida, ou seja, formam agregados de íons de corante na superfície do sólido. O número médio de íons de corante por aglomerado (N: fator de cobertura) depende, somente, da massa “iônica” do corante. O fator de cobertura para o AM é 2. O valor é consistente com o mecanismo de adsorção que favorece a orientação planar, porque as forças de dispersão, por molécula, são então maximizadas<sup>44</sup>.

Os dímeros são mantidos juntos, provavelmente por forças de dispersão de London e ligações hidrofóbicas que se sobrepõem as repulsões eletrostáticas entre os dois cátions de AM. Essas forças de dispersão são maiores quando as unidades de monômero estão na forma “sandwich” e as repulsões coulômbicas são minimizadas quando os grupos aminoácidos carregados estão em lados opostos<sup>42</sup>.

#### **2.11.4 Adsorção do AM em suspensões de argilas**

O azul de metileno é fortemente adsorvido por sólidos<sup>48</sup>. Por esse motivo ele vem sendo usado como corante modelo em diversos trabalhos envolvendo adsorção em adsorventes argilosos como caolinita<sup>87</sup>, argilas<sup>47,49</sup>, hectorita<sup>46,49</sup>, laponita<sup>46</sup>, barasym<sup>46</sup>, montmorilonita<sup>49,50</sup>.

Um grande número de moléculas de corante formam agregados em soluções aquosas para minimizar suas interações hidrofóbicas com a água e prejudicando sua utilização em aplicações fotoquímicas<sup>50</sup>. Dessa forma, se fosse possível formar monocamadas de moléculas de corantes na superfície de minerais, isso daria acesso a concentrações de monômeros, e tornaria disponível sua propriedade fotoquímica<sup>50</sup>.

Quando corantes catiônicos são colocados em soluções contendo suspensões de argilas, eles apresentam um comportamento semelhante ao observado em soluções puras em altas concentrações, ou seja, ocorre uma diminuição na banda de absorção do monômero e o surgimento de bandas em comprimentos de onda menores devido à formação de dímeros e agregados maiores (efeito metacromático)<sup>49</sup>. Em argilas as moléculas de corante são adsorvidas sobre a superfície interna e/ou externa da partícula criando regiões de alta concentração, e facilitando a agregação do corante<sup>49</sup>.

A adsorção de AM em minerais argilosos é dominada por processos de troca iônica<sup>87</sup>. Na presença de minerais argilosos têm sido observadas bandas para o monômero em torno de 653 e 673 nm. O dímero tem bandas em 596 e 718 nm, enquanto o monômero protonado e o trímero apresentam bandas em 763 e 570 nm<sup>47,50</sup>

## 2.12 Técnicas usadas na caracterização de adsorventes

Diversas técnicas vêm sendo usadas na caracterização de adsorventes. São elas: medida da área superficial, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de infravermelho, análise termogravimétrica, espectrofotometria UV-Vis, medida do potencial zeta, espectroscopia de fluorescência de raios X, análise petrográfica, difração de raios X, entre outras.

### 2.12.1 Medida da área superficial

A área superficial de um adsorvente é medida empregando o método B.E.T<sup>56</sup> com a unidade em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . O método considera que a adsorção física de uma quantidade de  $\text{N}_2$  na superfície de um sólido é função da pressão.

A equação B.E.T foi elaborada por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller e permite medir o volume do gás,  $V_m$ , necessário para formar uma monocamada na superfície de um sólido (equação 2.44)<sup>56,59,110</sup>.

$$\frac{\chi}{V(1-\chi)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)\chi}{V_m} \quad (2.44)$$

Onde  $\chi$  é a pressão relativa,  $P/P_0$ , de um gás adsorvido de volume  $V$ ;  $P$  e  $P_0$  são, respectivamente, a pressão do gás e a pressão de vapor saturado na temperatura do sistema.  $V_m$  é o volume do gás necessário para formar monocamada sobre o adsorvente a uma dada temperatura e  $C$  é uma constante. A linearização do gráfico de  $[\chi/V(1-\chi)]$  versus  $\chi$  fornece o coeficiente angular  $[(C - 1)/V_m]$  e o coeficiente linear  $(V_m C)^{-1}$ , e permite calcular  $V_m$ .

A equação 2.44 é uma generalização da isoterma de adsorção de Langmuir na formação de multicamadas. Baseia-se na idéia da transferência de moléculas entre a fase gasosa e a superfície, num sistema gás adsorvido/não adsorvido, em equilíbrio. O método B.E.T calcula o volume de gás necessário para formação de monocamada sobre uma superfície sólida. Com esse volume é possível encontrar a área da monocamada, equação 2.45.

$$A = N_0 N_m V_m \quad (2.45)$$

Onde  $N_0$  é o número de Avogadro e  $N_m$  é o número de mols de nitrogênio adsorvido.

O volume e o diâmetro de poros também podem ser calculados pelo método BJH a partir das isotermas B.E.T<sup>30,56</sup>.

O diâmetro de poros é classificado de acordo três faixas: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (> 50 nm). A histerese acontece quando a curva da dessorção não coincide com a isoterma de adsorção.

### **2.12.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV**

A Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, ou SEM (Scanning Electron Microscopy) é empregada para examinar a morfologia de um material e permitir uma apreciação da porosidade e homogeneidade<sup>43</sup>.

Além de permitir o estudo da morfologia, a análise química elementar da superfície também pode ser obtida por meio de microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX).

### **2.12.3 Espectrometria de infravermelho [IV]**

A espectrometria de infravermelho com transformada de fourier permite a quantificação de absorções de energia, convertidas em energia de vibração molecular para uma substância<sup>111</sup>. O feixe de luz que incide sobre a amostra tem um comprimento de onda na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.12.4 Análise termogravimétrica**

A termogravimetria é uma entre as várias técnicas de análise térmica que são usadas para medir a dependência das propriedades físicas de uma substância com relação à variação da temperatura.

Na termogravimetria, alterações na massa de uma amostra são medidas ao aquecê-la, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 900°C, em atmosfera

de nitrogênio. As mudanças são registradas como curva TG, que é diferenciada com o tempo, dando origem a curva D-TG. O gráfico da curva D-TG permite uma melhor visualização das mudanças que são detectadas como picos<sup>112</sup>.

### 2.12.5 Espectrofotometria UV/Vis

A técnica da espectrofotometria é usada para calcular a concentração das soluções durante o processo de adsorção. Essa técnica se baseia no fato de muitas moléculas absorverem luz ultravioleta ou visível<sup>52</sup>.

A absorvância de uma solução é diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico e a concentração das espécies que absorvem. A equação fundamental da espectrofotometria que mostra essa relação é denominada lei de Beer, equação 2.46.

$$A = \varepsilon b c \quad (2.46)$$

Onde  $\varepsilon$  é a absorvância molar, em  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $b$  o caminho ótico em cm e  $c$  a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$ .

A absorção de radiação UV ou Vis corresponde a excitação de elétrons mais externos. Nas transições envolvendo elétrons  $\pi$ ,  $\sigma$  e  $n$ , a absorção de radiação ultravioleta e visível por moléculas orgânicas está restrita a certos grupos funcionais, denominados cromóforos que contêm elétrons de valência de baixa energia de excitação<sup>52</sup>.

### 2.12.6 Medida do potencial zeta

A medida do potencial zeta é um indicador importante da carga elétrica da superfície de materiais macroscópicos ou particulados. O conhecimento dessa medida ajuda a prevenir e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Um potencial zeta mais elevado implica em uma dispersão mais estável. Ele pode ser alterado com a concentração de sais e concentração de surfactantes<sup>65</sup>.

Em adsorção essa medida é importante para o conhecimento do intervalo de pH onde a carga elétrica da superfície é negativa ou positiva, podendo ocorrer adsorções com corantes catiônicos ou aniônicos.

A concentração do íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como potencial de zero carga,  $pH_{zpc}$ .

### 2.12.7 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A técnica da fluorescência de raios X baseia-se na radiação secundária emitida por um material quando submetido aos raios X. Essa radiação é denominada fluorescente e tem origem nos elétrons de camadas internas rearranjados dos átomos do material, devido à absorção da radiação<sup>43,113</sup>.

Na fluorescência a remoção de um elétron interno de um átomo é feita por uma fonte de excitação extremamente energética. Ao ser removido o elétron, surge uma lacuna a ser ocupada por outro elétron de um nível superior, liberando a diferença de energia correspondente a essa transição. Essa energia está na região dos raios X<sup>113</sup>.

A captação da radiação fluorescente emitida pelas substâncias irradiadas é feita através do comprimento de onda emitido ou através da energia envolvida, o que indica os elementos químicos presentes<sup>113</sup>. A intensidade da radiação também é medida, mostrando a concentração de cada elemento por comparação entre a intensidade do comprimento de onda medido e a intensidade do comprimento de onda de amostras padrão de composição conhecida. O *US Bureau of Standards* e o *British Chemical Standards* mantêm amostras padrão cuidadosamente selecionadas para fins de fluorescência de raios X<sup>113</sup>.

### **2.12.8 Caracterização petrográfica**

Esta análise permite caracterizar, microscopicamente, os diferentes tipos de minerais, identificar matéria orgânica presentes em uma amostra, a abundância e associação desses minerais, a orientação de partículas, suas formas e localizações<sup>43</sup>.

Na análise petrográfica os minerais são identificados pelas suas propriedades óticas, ou seja, características observadas em lâminas delgadas de amostras de rochas, por meio de um microscópio, quando um fluxo de luz passa através deles<sup>43</sup>.

A caracterização microscópica de rochas e solos permite corroborar com a classificação realizada a partir dos resultados das análises de fluorescência de raios X, difração de raios X, entre outros. Permite caracterizar a mineralogia dos materiais e identificar, através da comparação da textura da rocha com a estrutura herdada pelo solo, os efeitos e o grau do intemperismo na formação da estrutura das rochas e solos<sup>53</sup>.

### 2.12.9 Difração de raios X

A análise por difração de raios X é um método de caracterização baseado na identificação de minerais por meio de sua estrutura cristalina. A estrutura cristalina de minerais é função do espaçamento e da organização regular ou periódica de seus átomos constituintes - como uma coleção de planos ou camadas de átomos. Cada mineral tem estrutura e composição químicas únicas. Isto significa que a organização dos átomos em uma rede é diferenciada para cada um deles<sup>43</sup>.

A difração de raios X é o método mais amplamente utilizado para o estudo da estrutura cristalina. O método baseia-se na Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ ), que relaciona um número inteiro (n) de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) do raio incidente sobre a superfície do mineral com o seu ângulo de difração ( $\theta$ ) e com a distância entre os planos atômicos ou planos basais (d). Como não existem dois minerais como os mesmos parâmetros cristalinos, os ângulos nos quais ocorre a difração dos raios X, e os espaçamentos basais calculados a partir desses ângulos, podem ser utilizados para a identificação dos minerais. Esta técnica é particularmente apropriada para a identificação de argilominerais, pois cada grupo desses minerais possui espaçamento característico dos planos basais<sup>106</sup>.

A identificação dos minerais presentes em uma amostra analisada é feita através da comparação do padrão de difração obtido na análise dessa amostra com padrões existentes para amostras conhecidas. Tais padrões são compilados por instituições que mantêm registros de amostras padrão para um grande número de minerais, como é o caso do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS*<sup>106</sup>.

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 O Corante**

O corante azul de metileno (Carlo Erba), utilizado neste trabalho, não foi purificado previamente.

##### **3.1.2 Lutito Barro Branco**

O Lutito Barro Branco, LBB, usado como adsorvente, era um rejeito proveniente da mineração do carvão da Mina Esperança da Carbonífera Metropolitana que está localizada em Treviso – SC. Ele foi retirado da mina subterrânea por correias transportadoras, juntamente com a pirita. Em seguida todo conteúdo foi conduzido às torres de separação (Figura 3.2) onde o carvão mineral foi separado dos demais subprodutos.

O rejeito extraído e separado da mina é acumulado em uma área reservada para esse fim. Atualmente apenas uma fração do material é aproveitada por indústrias de cerâmica da região. A escolha das rochas maiores é manual.



**Figura 3.1:** Estação de separação de rejeitos na Mina Esperança. Num primeiro estágio as rochas maiores de LBB são separadas manualmente e conduzidas a uma área reservada.

O LBB é formado por fragmentos de lutitos que ocorrem intercalados às camadas de carvão mineral. Esses fragmentos de lutitos compreendem uma assembléia de minerais detríticos e minerais formados por recristalização durante a compactação da rocha sedimentar.

O LBB é uma rocha de coloração cinza oliva, de código 5Y4/1, e dureza elevada. Ele não se dissolve ao ser colocado em água. Uma amostra mais escura tinha coloração cinza escuro, N3.

### 3.1.3 Outros adsorventes

Sílica (sílica gel 60 (S) – VETEC, 70-230 mesh), alumina (Aluminium oxide 90 – MERK) e carvão ativado também foram usados como adsorventes neste trabalho. O objetivo era comparar as capacidades de adsorção com o LBB. Antes de serem utilizados esses materiais foram aquecidos a 80°C por 24h.

## 3.2 Metodologia

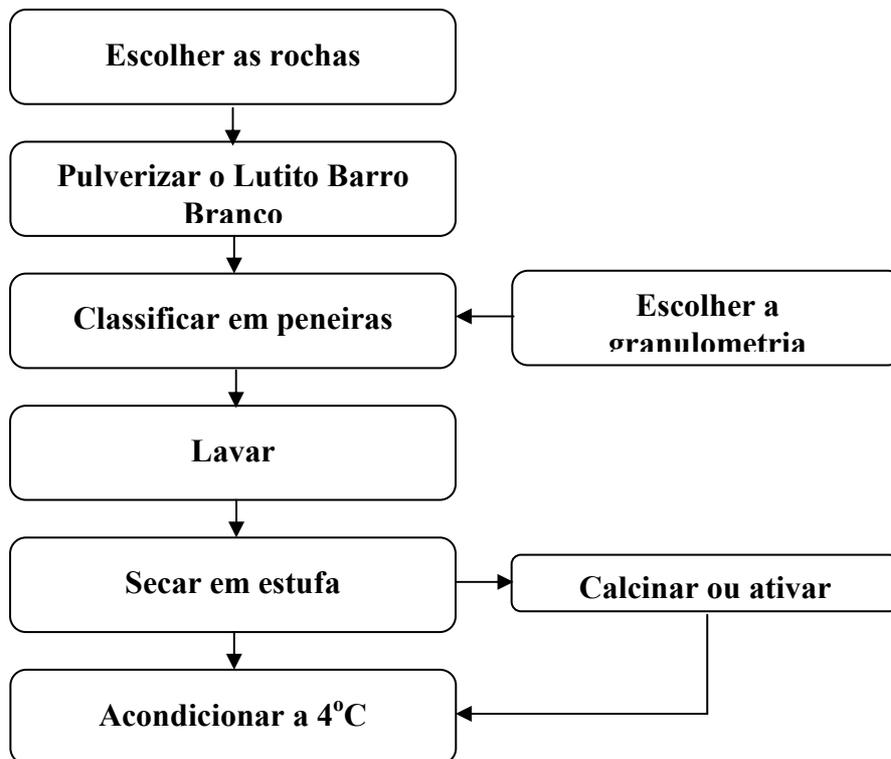
### 3.2.1 Preparação do Lutito Barro Branco

A figura 3.3 mostra o diagrama esquemático da preparação do LBB. As amostras de LBB foram pulverizadas em *Gral* e classificadas em um conjunto de peneiras. O material classificado na faixa de granulometria de 210-297  $\mu\text{m}$  foi lavado com água destilada, e seco a 80°C em estufa. Em seguida foi acondicionado em frasco de vidro, com tampa, e mantido a temperatura de 4°C.

Antes da pulverização do material as amostras foram cuidadosamente escolhidas para evitar o carvão mineral e a pirita têm coloração bem característica. Durante a lavagem também foi eliminado, além do material fino, o carvão mineral sobrenadante.

Uma fração do material preparado foi submetida a 400°C por 2 horas para ativação, enquanto a outra fração foi submetida a 800°C por 2, 4, 6 e 8 horas, para a calcinação. Para a ativação e a calcinação a mufla foi empregada.

As amostras de LBBC, obtido após a calcinação por 8 horas, e LBBA, originado após a ativação por 2 horas, foram acondicionadas em frasco de vidro com tampa e mantidas a temperatura de 4°C, para utilização em trabalhos de adsorção.



**Figura 3.2:** Diagrama esquemático da preparação do LBB.

### 3.2.2 Soluções de azul de metileno

Soluções estoque de AM foram preparadas na concentração de 2,675 mmol L<sup>-1</sup> ou 5,349 mmol L<sup>-1</sup> em água destilada. A partir dessas soluções outras mais diluídas foram preparadas nas concentrações indicadas na tabela 3.1. Essas soluções apresentavam pH ~5,5 (não tamponadas) e foram utilizadas nos estudos de adsorção a 4 diferentes temperaturas: 25°C, 35°C, 45°C e 60°C.

**Tabela 3.1:** Soluções de azul de metileno utilizadas em cada temperatura

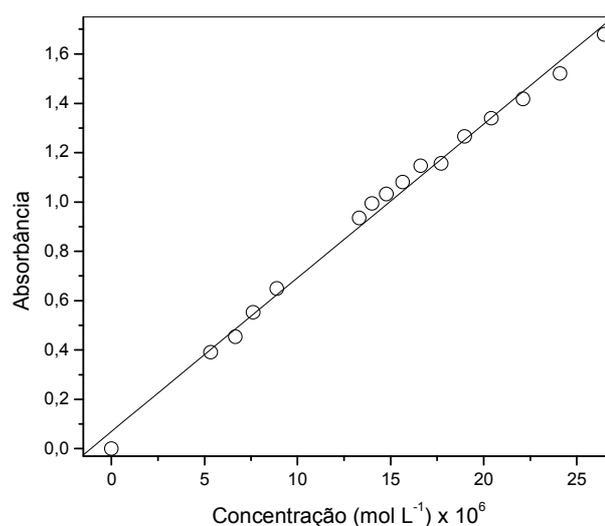
Temperatura	Concentrações (mmol L <sup>-1</sup> )
25°C	0,160; 0,241; 0,321; 0,401; 0,481; 0,562; 0,642; 0,722; 0,802; 0,883; 1,605; 1,872; 2,140; 2,407; 2,675
35°C	0,936; 1,070; 1,204; 1,337; 1,471; 1,605; 1,872; 2,140; 2,407; 2,675
45°C	0,936; 1,070; 1,204; 1,337; 1,471; 1,605; 1,872; 2,140; 2,407; 2,675
60°C	0,936; 1,070; 1,204; 1,337; 1,471; 1,605; 1,872; 2,140; 2,407; 2,675; 2,942; 3,209; 3,477; 3,744; 4,012

O efeito do pH na adsorção foi estudado utilizando soluções de 1,337 mmol L<sup>-1</sup> em tampões pH 3, 6, 8 e 11, tabela 3.2. As correções nos pHs das soluções foram feitas empregando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 3.2:** Soluções tampão empregadas

pH	Tampão
3,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0,2 mol L <sup>-1</sup> ) + Ac. Cítrico (0,1 mol L <sup>-1</sup> )
6,0	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) + NaOH (0,1 mol L <sup>-1</sup> )
8,0	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) + NaOH (0,1 mol L <sup>-1</sup> )
11,0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) + HCl (0,1 mol L <sup>-1</sup> )

Para cada solução estoque preparada era construída uma curva de calibração, de acordo com a Lei de Beer-Lambert<sup>114</sup>,  $A = \epsilon b c$ , onde  $A$  é a absorbância,  $\epsilon$  é a absortividade molar ou coeficiente de extinção molar (mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>),  $b$  é o caminho ótico (1 cm – parede lateral da cubeta) e  $c$  é a concentração. A figura 3.4 mostra um exemplo de curva de calibração para solução estoque de 2,675 mmol L<sup>-1</sup> de AM.



**Figura 3.3:** Curva de calibração para o AM em solução aquosa, de pH 5,5, de concentração igual a 2,675 mmol L<sup>-1</sup>, no  $\lambda_{\text{máx}} = 664$ .

A literatura indica que as leituras das absorvâncias das soluções de AM logo depois de preparadas, e após vários meses estocadas, foram as mesmas. Os resultados também indicaram que não houve adsorção significativa pelas paredes do frasco de vidro, que pudesse comprometer os resultados<sup>36</sup>.

Para o experimento realizado com soluções tamponadas, foram elaboradas curvas de calibração para cada uma delas, e encontrados os valores de  $\epsilon$ , que foram usados nos cálculos das concentrações das soluções, no decorrer da adsorção.

As correções nas concentrações das soluções de AM foram feitas no início de cada experimento. Portanto, os valores das concentrações pretendidos tem pequenas variações. Por exemplo, ao preparar uma solução de  $0,936 \text{ mmol L}^{-1}$ , após a correção o valor pode ser um pouco maior ou menor.

### **3.2.3 Procedimentos no processo de adsorção**

A rotina adotada no estudo da adsorção está resumida no diagrama da figura 3.5. Um volume de 50 mL das soluções preparadas era transferido para cada um dos 5 frascos do agitador. Essas soluções permaneciam em equilíbrio térmico com água em circulação durante todo o processo de adsorção, por meio de um banho termostatizado.

Nos trabalhos realizados, uma massa de 1,0 g do LBB foi utilizada em cada frasco e o sistema foi mantido a uma velocidade de agitação de 250 rpm (500 rpm para um experimento específico). Essa condição foi adotada em todos os experimentos.

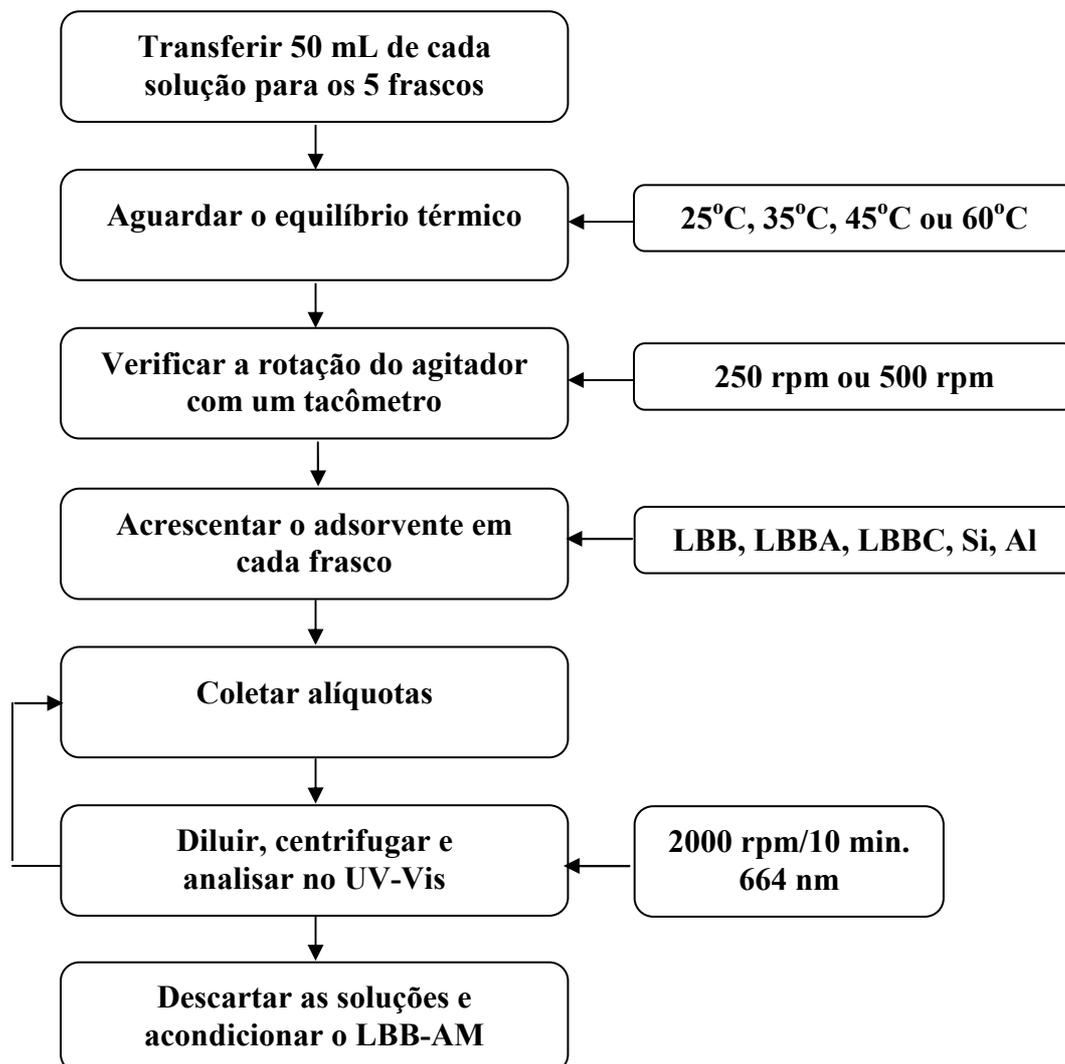
Os experimentos foram acompanhados com coletas periódicas de alíquotas por um período médio de 20 dias. Essas alíquotas eram diluídas e centrifugadas por 10 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante era recolhido, cuidadosamente, com uma pipeta e

analisado no espectrofotômetro UV/Vis. Os valores das absorvâncias das soluções foram medidos em  $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ .

O volume das amostras de 0,1 mL ou 0,5 mL foi escolhido para evitar uma diminuição significativa na massa do corante da solução que permanecia em contato com o adsorvente. Esse procedimento foi adotado para não comprometer os resultados finais. Quando a absorvância da solução atingia um valor menor que 0,2, a alíquota não era diluída e um volume maior era retirado, centrifugado a 2000 rpm, por 10 minutos, analisado e retornava ao frasco no menor tempo possível.

As diluições das alíquotas levavam em consideração absorvâncias na faixa de 0,2 a 1,5 no comprimento de onda máximo,  $\lambda_{\text{máx}}$ , do corante.

Após o término dos experimentos de adsorção as soluções de AM eram retiradas cuidadosamente dos frascos e descartadas em recipiente apropriado. As amostras de LBB contendo o AM adsorvido eram retiradas dos frascos, com água destilada, e deixadas secar a temperatura ambiente, para posterior acondicionamento em frascos com tampa. Essas amostras eram utilizadas em experimentos de dessorção e caracterização.



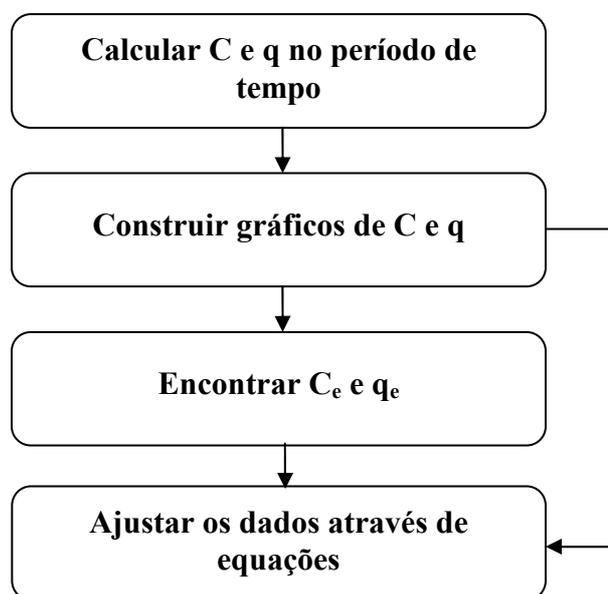
**Figura 3.4:** Diagrama esquemático da rotina dos experimentos.

### 3.2.4 Tratamento dos dados

Os valores das absorvâncias das soluções foram usados para os cálculos das concentrações das soluções,  $C$  (concentração na fase líquida,  $\text{mol L}^{-1}$ ), e das quantidades do corante adsorvidas,  $q$  (concentração na fase sólida,  $\text{mol g}^{-1}$ ).

Os valores de  $C$  e  $q$  foram usados no programa *Oringin 7.5*. A relação de  $C$  vs  $t$  extrapolados a tempo infinito permitiu encontrar os valores da concentração de equilíbrio,  $C_e$ , e da quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$ . A figura 3.6 apresenta o diagrama esquemático do tratamento dos dados.

As equações foram aplicadas em seguida, no ajuste dos dados.



**Figura 3.5:** Diagrama esquemático do tratamento dos dados.

### 3.2.5 Dessorção

Estudos da dessorção do AM adsorvido em LBB foram realizados nos mesmos frascos termostatizado empregados nos processos de adsorção.

Amostras de LBB contendo corante adsorvido, de massas iguais a 0,9979 g, provenientes do experimento de adsorção, realizado a 25°C, 250 rpm de agitação e soluções de concentrações 1,605, 1,872, 2,140, 2,407 e 2,675 mmol L<sup>-1</sup>, foram colocadas em cada um dos 5 frascos contendo 50 mL de água destilada na temperatura de 90°C. O sistema foi mantido sob agitação por 2h a 250 rpm. Coletas foram realizadas após 30 minutos, 1h e 2h e as alíquotas foram analisadas no UV-Vis.

### 3.3 Caracterização do adsorvente e equipamentos

O LBB foi caracterizado por diversas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), medida do potencial zeta, difratometria de raios X (DRX), análise mineralógica, análise petrográfica convencional, análise termogravimétrica, análise da área superficial (B.E.T).

#### 3.3.1 Medida da área superficial

A área superficial específica, o volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram obtidos utilizando o aparelho da marca *Quantachrome*, modelo

*AUTOSORB-1*, instalado no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química da UFSC.

Uma fração da amostra particulada é colocada em um tubo apropriado, cuja massa é conhecida. O sistema é pesado e conduzido a uma manta de aquecimento, e mantido sob a temperatura de 300°C por 2 horas, para volatilização de vapores de água. Em seguida é transferido ao local onde é submetido à temperatura de 77K (temperatura do nitrogênio líquido). O N<sub>2</sub> gasoso entra em contato com amostra, e sua pressão aumentada gradativamente. O volume adsorvido é medido após cada equilíbrio alcançado. A dessorção do sistema é realizada em seguida da adsorção. Dessa forma é possível construir uma curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra e calcular a área superficial, volume de poros e diâmetro de poros<sup>56</sup>.

### **3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV**

Os fragmentos foram colocados em uma base e metalizados. Em uma câmara do aparelho, onde é feito vácuo, as amostras foram micrografadas e analisadas através de microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDX). A superfície lixada de uma rocha maior também foi analisada e passou pelo mesmo processo da amostra particulada.

As análises foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Philips, modelo XL 30, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

As imagens permitiram uma avaliação (a) da homogeneidade das partículas do LBB classificadas na faixa de 210 – 297 µm; (b) das alterações provocadas pela calcinação do LBB a 800°C pelo período de 8 horas; (c) da existência de porosidade na

superfície de uma partícula aumentada; (d) da existência de regiões sobre a superfície do LBB que apresentam colorações diferentes.

A análise através de microsonda de energia dispersiva permitiu conhecer a composição química pontual da superfície do adsorvente.

### **3.3.3 Espectroscopia no infravermelho [IV]**

Nesta técnica são preparadas três pastilhas de KBr contendo: a) o adsorvente puro, b) o adsorvente com corante e c) o corante puro. Análises das três pastilhas são realizadas a temperatura ambiente e os espectros foram comparados.

O espectrofotômetro de infravermelho utilizado é da marca Perkin-Elmer PC-16, com transformada de Fourier, instalado na Central de Análises do Departamento de Química.

### **3.3.4 Análise termogravimétrica**

O equipamento empregado na termogravimetria é da marca Shimadzu TGA-50, instalado no laboratório 201, do Departamento de Química da UFSC.

Na análise termogravimétrica o porta-amostra é zerado e a amostra é transferida para um pequeno cadinho de platina. Sua massa é medida logo que o sistema esteja estabilizado. O aquecimento é iniciado e atinge 900°C, gradativamente, com a amostra submetida à atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>. As flutuações na massa são medidas e registradas em um termograma.

A massa de LBB empregada foi de 13,69 mg e de LBB com AM foi de 13,08 mg. A amostra de LBB contendo AM era proveniente do experimento realizado a 25°C, na solução de AM de concentração de 0,883 mmol L<sup>-1</sup>.

### **3.3.5 Espectrofotometria de absorção no UV/Vis**

As concentrações das soluções de AM, durante o processo de adsorção, foram encontradas através de leituras das absorbâncias em  $\lambda_{\text{máx}} = 664$  nm. O equipamento usado foi um espectrofotômetro UV-Vis, modelo Hewlett Packard 8452A com uma célula de quartzo (cubeta) com caminho ótico de 1 cm. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório 214, de Físico-Química Orgânica, do Departamento de Química da UFSC.

A quantidade adsorvida foi calculada subtraindo o valor da quantidade de corante inicial, antes do início da adsorção, da quantidade presente na solução, em cada intervalo de tempo pré-estabelecido. Para solução aquosa a água foi utilizada como branco e para soluções tamponadas, as soluções tampão foram utilizadas como branco.

### **3.3.6 Medida do potencial zeta**

O equipamento empregado na medida do potencial zeta é da marca BIC (Brokhaven Instruments Corporation), modelo *ZetaPlus*, e encontra-se no CTC/SENAI, em Criciúma

Esse aparelho usa eletrodos de paládio próximos entre si e distantes das paredes da célula de acrílico de 1 cm.

A técnica usada é o espalhamento eletroforético da luz e o método de medição utiliza um feixe de referência, que envolve o ajuste uma fonte coerente (laser) com a luz espalhada pelas partículas em movimento e determinação do desvio Doppler, proporcional à velocidade das partículas.

A partir da amostra sólida foram preparadas suspensões de 1 % de sólido, ajustando-se o pH com soluções de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , aos valores que constam na tabela 4.5.

### **3.3.7 Espectroscopia de fluorescência de raios X**

A preparação da amostra de LBB para análise por fluorescência de raios X inicia com a pulverização do material utilizando almofariz e pistilo de ágata, para evitar possíveis contaminações. Após secar por 15 minutos em forno infravermelho é colocada em dessecador para atingir a temperatura ambiente. Em seguida 1,0 g da amostra é misturado com 10,0 g de tetraborato de lítio e conduzida ao cadinho de liga metálica de 95% de platina e 5% de ouro. Acrescenta-se à mistura iodeto de amônio e nitrato de lítio. Em seguida o cadinho com a mistura permanece em movimento por 20 minutos, a  $1000^\circ\text{C}$ , na máquina de fusão. O material é fundido e despejado em uma forma onde se solidifica sob ventilação. A pérola formada, figura 3.7, é levada ao aparelho para análise.



**Figura 3.6:** LBB fundido utilizado na análise por FRX

A análise por FRX foi realizada no CTC/SENAI em Criciúma. A primeira amostra encaminhada apresentou problemas na formação da pérola. No processo de resfriamento do material fundido a 1000°C, a pérola formava bolhas e trincava. Em uma segunda amostra foram realizadas sucessivas fusões para eliminação de toda matéria orgânica presente e a formação da pérola sem bolhas e sem trincas para análise no FRX.

O equipamento utilizado nesta análise é o espectrômetro Philips, modelo PW2400, do CTC/SENAI, em Criciúma.

### **3.3.8 Análises petrográficas**

Duas amostras de LBB foram selecionadas e encaminhadas para o Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a preparação de laminas delgadas.

Na análise petrográfica, uma fatia da amostra de LBB é fixada em uma lâmina de vidro por meio de uma resina epoxi. Em seguida é lixada até a formação de uma fina camada de 0,03mm. A espessura apropriada é determinada quando grãos de quartzo são vistos com coloração amarela pálida e feldspato como cinza ou branco em um microscópio.

Os estudos petrográficos em laboratório foram realizados com o auxílio de um microscópio petrográfico da marca Carl Zeiss Jena. Estas análises permitiram definir as variedades de rochas sedimentares que ocorrem associadas às camadas de carvão mineral. Por meio das lâminas delgadas foram caracterizadas as seguintes propriedades: estrutura sedimentar, textura, assembléia mineral detrítica, minerais produtos de recristalizações diagenéticas e deformações por tectônica rúptil. A metodologia adotada seguiu a recomendação descrita na literatura<sup>115</sup>.

A cor da amostra de mão do LBB foi encontrada de acordo com o padrão do *ROCK-COLOR CHART DA GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA, BOULDER, COLORADO, USA, GODDARD et alii (1975)*.

### **3.3.9 Difração de raios X**

As mesmas amostras destinadas aos estudos petrográficos foram encaminhadas para o Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a identificação dos argilominerais presentes nestes materiais.

No laboratório a amostra é seca em temperatura inferior a 60° C para que os argilominerais não percam a água estrutural, sendo posteriormente desagregada e

quarteada. Cerca de 5 g do material é separado e colocado em um bequer de 250 mL, com água destilada. Usando um bastão de vidro, com ponta de borracha, homogeneiza-se bem a amostra deixando-a sedimentar. Em caso de floculação utiliza-se defloculantes do tipo hexametáfosfato de sódio  $34,5 \text{ g L}^{-1}$  ou carbonato de sódio  $7,94 \text{ g L}^{-1}$ , sendo utilizado 10 mL por litro. Logo após a amostra é agitada e colocada em uma cuba de ultra-som por 5 minutos. Em seguida o bequer com a suspensão é retirado e agitado novamente com bastão de vidro, deixando em repouso por 2 horas 30 minutos. Após este intervalo de tempo retiram-se os 3 cm superiores utilizando-se um sifão com ponta virada em forma de anzol. Assim teremos coletado a fração  $< 2 \mu\text{m}$ . A seguir esta suspensão é centrifugada a 5000 rpm durante 30 minutos e a pasta resultante é diluída em 5 a 10 mL de água destilada sendo posteriormente pipetada e depositada em lâmina de vidro seca por 24 a 48 horas. Após este tratamento teremos a fração  $< 2 \mu\text{m}$  orientada. Desta forma privilegia-se as faces 001 para a identificação de argilominerais. Chama-se esta amostra de *orientada natural*.

A amostra *orientada natural* é saturada com etilenoglicol para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos. Para isto a amostra *orientada natural* é borrifada com etilenoglicol e o excesso retirado com papel absorvente. Chama-se amostra *glicolada*. A amostra *orientada natural* também é aquecida a  $550^\circ\text{C}$  durante duas horas para avaliar os argilominerais que colapsam as suas estruturas nestas condições (ex: argilominerais do Grupo das Caolinitas) permitindo uma identificação mais precisa. Chama-se amostra *calcificada*.

O equipamento utilizado é um difratômetro SIEMENS - D5000. A radiação é  $K\alpha$  em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 30 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise é a seguinte:

- Amostra *Orientada Natural*: 2 segundos para  $0,02^\circ$  de degrau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $32^\circ 20'$ .
- Amostra *Orientada Glicolada*: 3 segundos para  $0,02^\circ$  de degrau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $32^\circ 20'$ .
- Amostra *Orientada Calcinada*: 2 segundos para  $0,02^\circ$  de degrau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $32^\circ 20'$ .

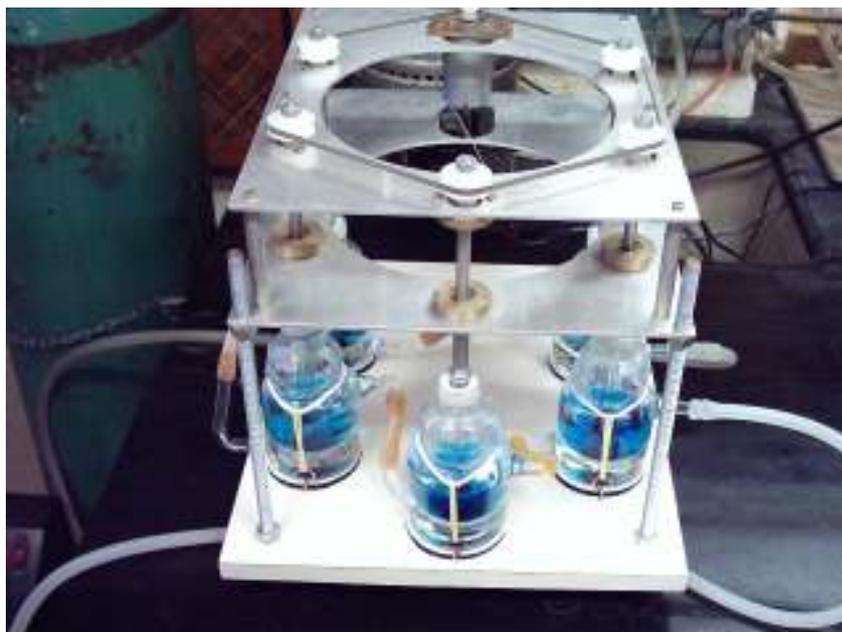
### 3.4 Agitador mecânico de cinco eixos – AM5E

As pesquisas de adsorção foram realizadas em batelada, empregando um agitador mecânico de cinco eixos com 5 frascos especiais. Todo o conjunto foi construído exclusivamente para este fim.

Os experimentos iniciais foram realizados empregando um agitador mecânico, da marca microquímica. Outros agitadores teriam que ser adquiridos para realização de um número maior de ensaios, simultaneamente. Outra possibilidade seria o uso de magnetos na agitação com o LBB. O emprego desse magneto não se mostrou adequado devido ao contato com as paredes do recipiente, provocando a trituração da amostra.

Em função desses problemas optou-se pela construção de um equipamento próprio. O equipamento idealizado utiliza peças de fácil aquisição e de baixo custo, como motor e a correia de uma impressora hp inutilizada, rolamentos de *skat*, eixos de aço inoxidável, polias de liga metálica dentadas e placas de zinco como base de sustentação. A tensão da fonte de alimentação do motor é ajustável para permitir a escolha da velocidade de agitação desejada. Essa velocidade é ajustada por meio de um tacômetro. O equipamento foi montado no Laboratório de Mecânica da UFSC.

Os frascos de vidro foram construídos para permitir o contato térmico do sistema em estudo (solução de corante + adsorvente) com a água em circulação. Os 5 frascos são conectados entre si e com um banho termostaticado da marca Microquímica, modelo MQ8TC 99-20. O equipamento completo é mostrado na figura 3.8.



**Figura 3.7:** Agitador mecânico de 5 eixos – AM5E com os frascos termostaticados. O motor utilizado é de uma impressora HP, ligado a uma fonte ajustável de 12V.

## **4. Resultados e discussão**

Os resultados estão divididos em duas partes: identificação física e química do LBB e a utilização do LBB na adsorção do AM. A seguir serão apresentados os resultados obtidos na identificação do adsorvente.

### **4.1 Identificação química e física do Lutito Barro Branco**

#### **4.1.1 Morfologia**

A figura 4.1a mostra partículas do LBB com uma granulometria média bem uniforme. Uma boa uniformidade no tamanho das partículas foi conseguida com a eliminação do material fino originado durante a trituração e que passou pela classificação. Para eliminar o material fino a amostra foi lavada sucessivas vezes. As partículas de cor mais clara são de pirita.

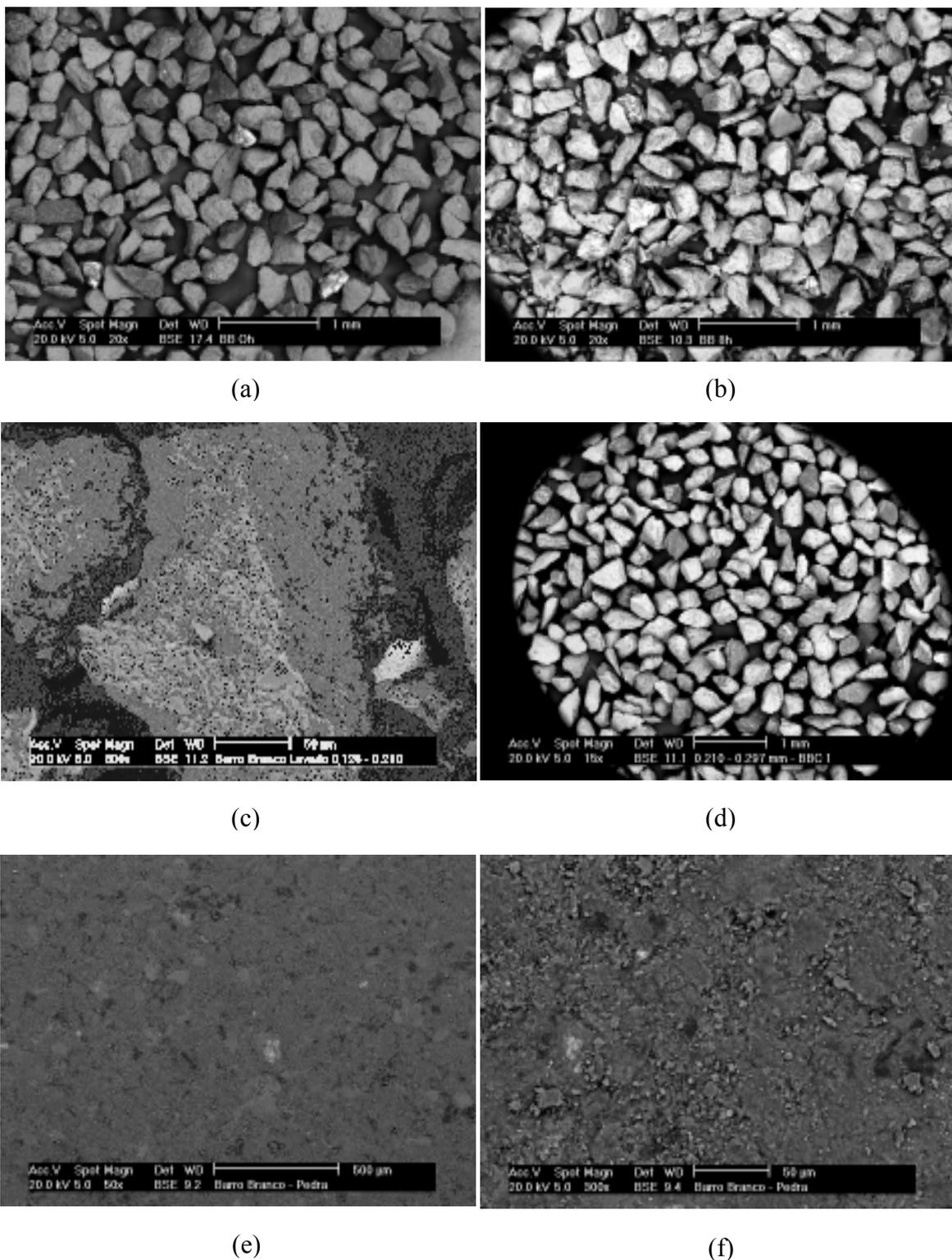
A figura 4.1b apresenta a amostra do LBB da figura 4.1a, calcinada por 8 horas a 800°C. A calcinação provocou a formação de partículas com diâmetros menores em decorrência do rompimento de partículas e da eliminação de matéria orgânica. A amostra apresenta uma textura diferente do material não calcinado porque ocorreu um colapso da estrutura cristalina dos argilominerais presentes na amostra e com a conseqüente eliminação de água. A caolinita presente transformou-se em metacaolinita.

A figura 4.1c mostra uma partícula aumentada. Em sua superfície irregular existem poros e incrustações de quartzo. A presença de poros em adsorventes é indicada como uma propriedade que contribui para uma boa adsorção. Adsorventes contendo

poros têm áreas maiores e possibilitam que moléculas de corante sejam adsorvidas na superfície e penetrar nos poros. A difusão é possível para volumes de poros maiores que o volume das moléculas do adsorbato.

A figura 4.1d apresenta o LBB particulado contendo AM adsorvido. O processo da adsorção não alterou o diâmetro das partículas, ou seja, não sofreram quebras nem aumentaram de tamanho.

As figuras 4.1e e 4.1f mostram a superfície do LBB lixada. Sua coloração é bem homogênea e apresenta um ponto branco na superfície identificado como pirita.

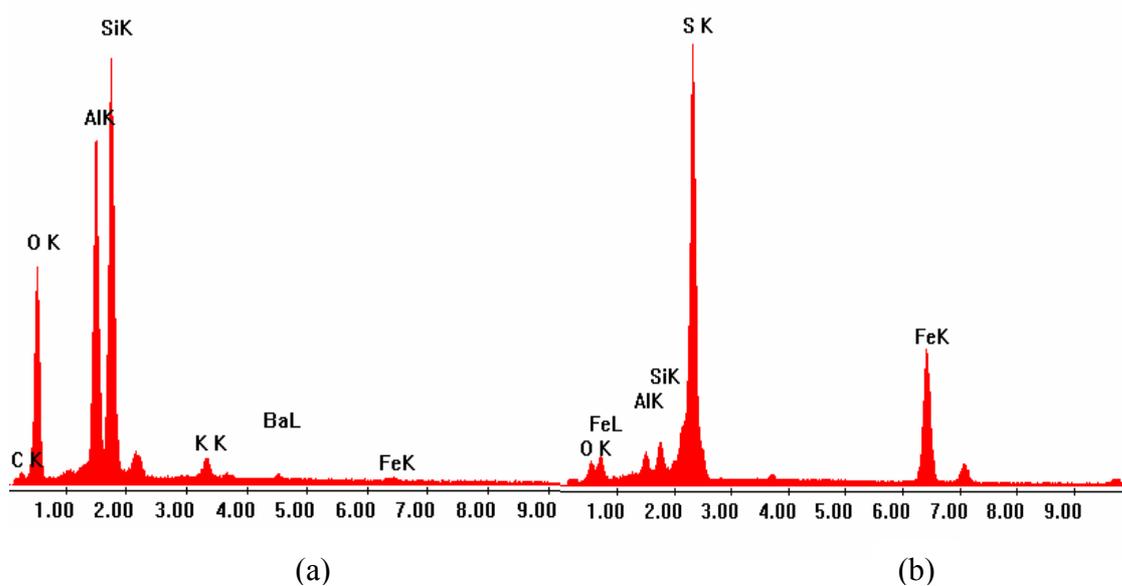


**Figura 4.1:** Imagens de MEV do LBB: a) LBB não calcinado e não ativado; b) LBBC; c) imagem aumentada de uma partícula; d) LBB contendo o AM adsorvido; e) superfície lixada de uma rocha de LBB – aumento de 50X; f) superfície lixada de uma rocha de LBB – aumento de 300X.

#### 4.1.2 Análise química por energia dispersiva de raios X

A análise química da superfície do LBB, por energia dispersiva de raios X, foi feita na região de coloração cinza oliva e no ponto claro, de acordo com as figuras 4.1e e 4.1f, e os resultados encontram-se na figura 4.2 e tabela 4.1.

No LBB ocorre à predominância dos elementos oxigênio, alumínio, silício e carbono na região cinza. No ponto branco estão presentes os elementos oxigênio, enxofre e ferro. Pequenas quantidades de outros elementos também foram encontradas. A quantidade de carbono indicada tem interferência da base de fixação da amostra.



**Figura 4.2:** Análise química da superfície do LBB por energia dispersiva de raios X: a) da região de coloração cinza oliva e b) do ponto claro sobre a superfície lixada de uma rocha de LBB.

**Tabela 4.1:** Composição da superfície do LBB por EDX

<b>Elementos químicos</b>	<b>Superfície cinza oliva (%)</b>	<b>Ponto claro (%)</b>
Carbono	13,96	
Oxigênio	44,77	10,66
Alumínio	16,23	3,05
Silício	21,53	3,30
Potássio	1,47	
Bário	1,28	
Ferro	0,76	40,09
Enxofre		42,91
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,01</b>

#### 4.1.3 Análise química por fluorescência de raios X

Os resultados da análise química quantitativa realizada através da técnica da fluorescência de raios X encontram-se na tabela 4.2. Os resultados indicam uma composição predominantemente dos óxidos:  $\text{SiO}_2$  (49,07%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23,36%). Também estão presentes óxidos de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, de outros metais e pequena quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

A perda ao fogo encontrada foi de 19,94%, indicando a presença de matéria orgânica na amostra. A presença de matéria orgânica também foi constatada na calcinação do LBB a 800°C, no item 4.1.4, a seguir.

**Tabela 4.2:** Composição química do LBB por FRX

Substância	% em massa	Substância	% em massa
SiO <sub>2</sub>	49,07	Na <sub>2</sub> O	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,36	K <sub>2</sub> O	1,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92	MnO	0,04
CaO	0,99	TiO <sub>2</sub>	1,05
MgO	0,57	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06
<b>Perda ao fogo</b>			19,94
<b>Total</b>			100,01

Ambas as análises, EDX e FRX, mostraram a predominância dos elementos metálicos Silício e Alumínio, em maior proporção.

O LBB tem composição semelhante a alguns adsorventes minerais encontrados na literatura. A porcentagem desses óxidos varia de material para material, mas revelam quantidades mais significativas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre eles temos: diatomita<sup>55,116</sup> (72% e 11,42%), perlita<sup>81,82</sup> (71% e 12,5%), bentonita<sup>80</sup> (70,8% e 16,2%), montmorilonita<sup>49</sup> (66,9% e 19,6%), argila<sup>39</sup> (46,3% e 23,7%) e terra Filler<sup>38</sup> (51,09% e 10,09%).

#### 4.1.4 Teor de matéria orgânica

A tabela 4.3 mostra o teor de matéria orgânica encontrado em quatro amostras calcinadas por 2h, 4h, 6h e 8h, em cadinhos de porcelana calcinados. A calcinação foi realizada em mufla a temperatura de 800°C.

O resultado da calcinação corroborou com aquele obtido na fluorescência de raios X, onde a perda ao fogo foi de 19,94%.

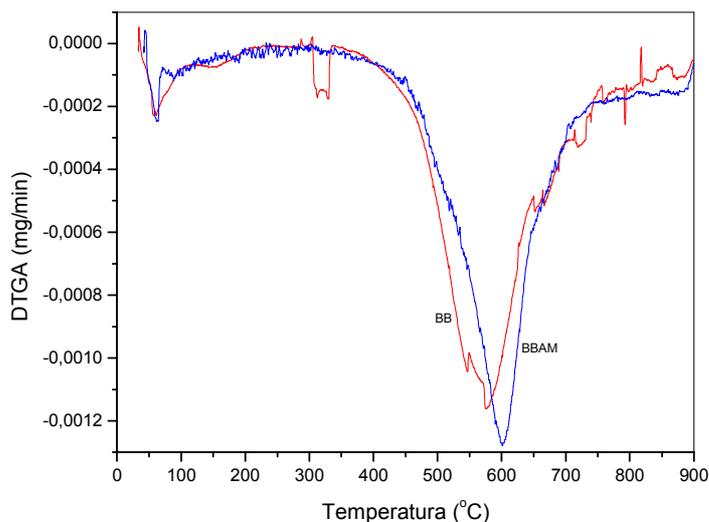
**Tabela 4.3:** Cálculo do teor de matéria orgânica presente no LBB

Massa (g)	Tempo (h)	Massa final (g)	Diferença (g)	% Matéria orgânica
3g	2h	2,4167	0,5833	19,44
3g	4h	2,4155	0,5845	19,48
3g	6h	2,3998	0,6002	20,00
3g	8h	2,4051	0,5949	19,83
Média				19,69

O LBB é proveniente de mina carbonífera, e sua coloração cinza oliva se deve a presença, em grande parte, do carvão mineral existente.

#### 4.1.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do LBB puro e do LBB contendo AM adsorvido é apresentada na figura 4.3.



**Figura 4.3:** Termograma de DTG do LBB sem AM (vermelho) e com AM (em azul)

O termograma do LBB revela processos endotérmicos que representam a desidratação da amostra em torno de 58°C e a eliminação de matéria orgânica em torno de 577°C. Em 577°C a acentuação negativa da curva termogravimétrica indica o colapso estrutural dos indivíduos de caolinita. Nesse estágio a fase da caolinita transforma-se na fase da metacaolinita, em condições metaestáveis. Nos intervalos de temperatura de 39°C a 391°C e 391°C a 900°C houve perdas de massa equivalentes a 0,9% e 9,0%, respectivamente.

O termograma do LBB-AM indica uma desidratação em torno de 62°C e a eliminação de matéria orgânica e calcinação em torno de 601°C. Nos intervalos de temperatura de 50°C a 353°C e 353°C a 900°C houve perdas de massa equivalentes a 0,7% e 9,3%, respectivamente.

A curva de perda de massa para o LBB revela um caráter irregular em seu traçado, diferentemente da curva para o LBB-AM, que se torna mais regular e simétrica em torno do pico de 600°C, indicando um efeito regulador por parte do AM sobre os

diversos componentes detríticos do LBB. O deslocamento da curva para 600°C também revela um aumento da estabilidade térmica do LBB-AM, provocando um retardo na degradação e sugerindo um comportamento refratário por parte do AM.

A figura 4.3 também revela a existência de dois mecanismos de degradação do LBB, com o aparecimento de dois picos, um em 547°C e o outro em 578°C.

O AM apresenta um termograma (não apresentado aqui) com perdas de massa em 68°C, 258°C e 317°C. Nos intervalos de temperatura de 29°C a 177°C e 178°C a 895°C as perdas de massa foram de 20% e 44%, respectivamente.

#### **4.1.6 Área superficial específica e porosidade**

A área superficial, o volume total de poros e o diâmetro médio dos poros para o LBB, LBBA, LBBC, Sílica e Alumina encontram-se na tabela 4.4.

A área superficial do LBB, na faixa de granulometria de 210-297 µm, aumentou com a ativação e a calcinação na ordem LBBA>LBBC>LBB.

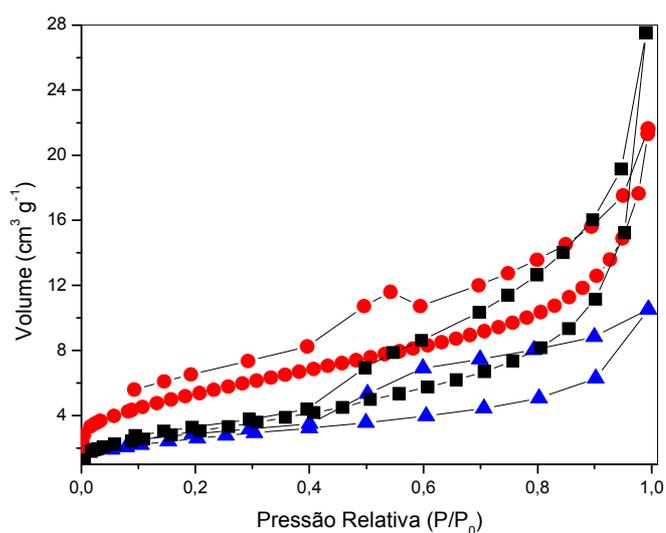
O volume total de poros aumentou com a ativação e a calcinação na mesma seqüência anterior: LBBA>LBBC>LBB. O diâmetro médio dos poros aumentou mais no LBBC que no LBBA, com a seqüência LBBC>LBBA>LBB.

Estas propriedades, para o carvão vegetal, sílica e alumina são bastante significativas e bem conhecidas. O carvão vegetal tem uma elevada área superficial devido à sua estrutura de poros.

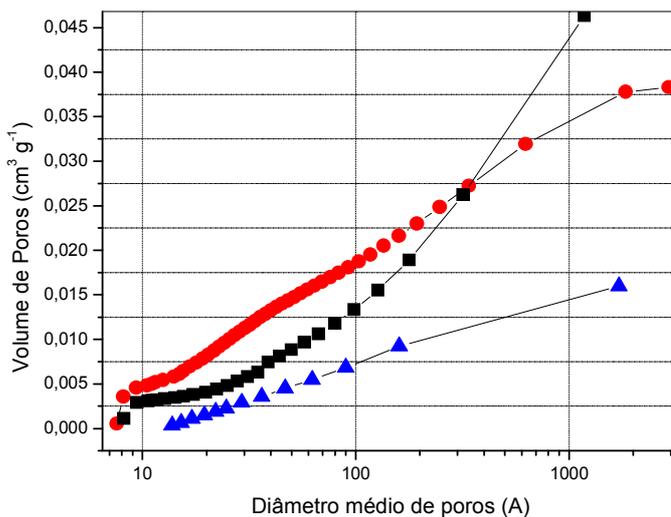
**Tabela 4.4:** Área superficial, volume e diâmetro de poros para diversos adsorventes

Amostra	Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume total de poros - BJH ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro médio de poros BJH ( $\text{Å}$ )
Carvão vegetal	845,00	$66,29 \cdot 10^{-2}$	31,36
Sílica	202,00	$70,64 \cdot 10^{-2}$	139,00
Alumina	104,24	$20,22 \cdot 10^{-2}$	77,70
LBBA	19,00	$3,29 \cdot 10^{-2}$	69,3
LBBC	11,00	$2,36 \cdot 10^{-2}$	83,97
LBB	9,00	$0,97 \cdot 10^{-2}$	43,15

A figura 4.4 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para o LBBA, LBBC e LBB. Para o LBBA a adsorção de  $\text{N}_2$  é bem pronunciada, e indicada na tabela 4.4. Para as três isotermas são verificadas histereses, indicando porosidade nas amostras.

**Figura 4.4:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ : ● – LBBA, ■ – LBBC e ▲ - LBB

A figura 4.5 mostra o volume de poros existente no LBBA, LBBC e LBB. Em todos eles ocorre uma predominância de mesoporos, faixa de 2,0-50 Å, com destaque para o LBBA, que apresenta numerosos pontos nessa faixa.



**Figura 4.5:** Diâmetro médio de poros: ● – LBBA, ■ – LBBC e ▲ - LBB

A ativação do LBB a 400°C foi responsável pela remoção de parte da matéria orgânica presente. Isto provocou o surgimento de poros e não afetou a estrutura cristalina dos minerais. Diferentemente do que aconteceu na calcinação em que a matéria orgânica foi removida e a estrutura cristalina sofreu colapso, com a transformação do material.

Propriedades como área superficial, volume e o diâmetro médio de poros, são bem conhecidas para sílica, alumina e carvão.

A área superficial do LBB pode ser considerada pequena em relação a muitos outros materiais. As áreas superficiais para alguns adsorventes minerais são:

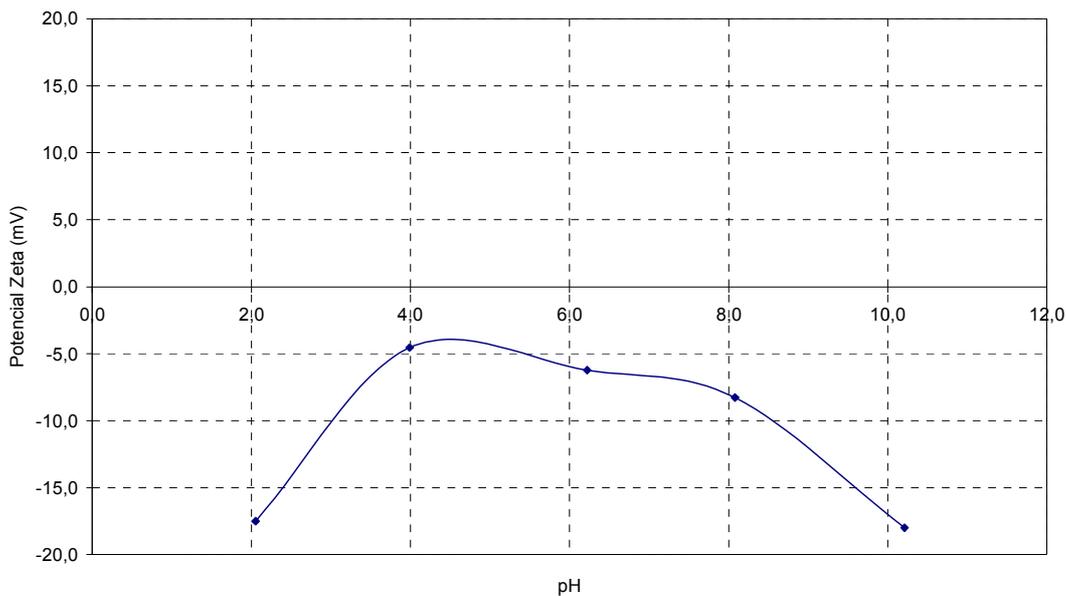
diatomita<sup>116</sup> ( $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), fly ash<sup>19</sup> ( $1490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), perlita ( $1,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), bentonita<sup>80</sup> ( $665,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e argila<sup>39</sup> ( $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

#### 4.1.7 Medida do potencial zeta

A carga elétrica superficial do LBB foi medida em quatro soluções tampão e está indicada na tabela 4.5. A figura 4.6 mostra a variação do potencial zeta na faixa de pH de 2,1 a 10,2. A superfície do LBB tem potencial zeta negativo nessa faixa de pH, e não apresenta um ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ . Portanto, sua superfície tem uma grande afinidade por cátions em toda faixa de pH.

**Tabela 4.5:** Carga superficial do LBB

<b>pH</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>
2,1	-17,5
4,0	-4,5
6,2	-6,2
10,2	-18



**Figura 4.6:** Medidas do potencial zeta do LBB.

Muitos materiais possuem um  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  abaixo de  $\text{pH } 7,0$ , como a diatomita ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,0$ )<sup>52</sup>, a sílica ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,0$ )<sup>52</sup>, montmorilonita ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,5$ )<sup>52</sup>, diatomita ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,4$ )<sup>17</sup>, diatomita ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,0$ )<sup>55</sup>. Esses materiais têm carga positiva superficial em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  e negativa em  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ . Portanto, para um valor de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , a superfície desses materiais tem uma tendência a atrair cátions.

Diferentemente dos materiais citados, o LBB atrai cátions em toda faixa de  $\text{pH } 2$  a  $\text{pH } 10$ , porém, com menos intensidade, em  $\text{pH} \approx 4,5$ . Um resultado semelhante foi encontrado para a perlita<sup>68</sup>, que exibe um potencial zeta negativo em toda faixa de  $\text{pH}$  e não apresenta o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ .

Essa carga negativa pode ter origem nas substituições isomórficas, defeitos na rede cristalina, rupturas nas laterais das partículas e grupos hidroxilas estruturais<sup>68</sup>.

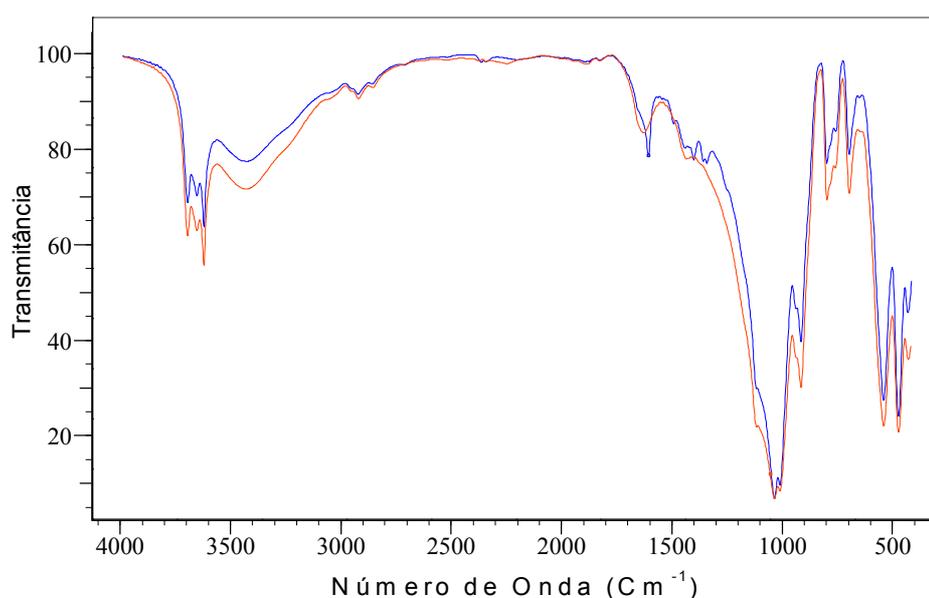
A ausência do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  indica que a carga superficial do LBB está de acordo com a reação representada pela equação 2.4, uma vez que não existe a igualdade de cargas representada pela equação 2.5, onde  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{zpc}}$ .

#### 4.1.8 Espectrometria no infravermelho [IV]

O espectro de IV na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para o LBB puro e com corante encontra-se na figura 4.7.

O espectro para o LBB puro mostra a existência de bandas de absorção principais em 3695,18, 3619,96, 1031,8 1008,65 e 912,22  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 3695 e 3620  $\text{cm}^{-1}$ , fracas e estreitas, são devido aos grupos silanóis livres, Si-OH, na superfície do LBB<sup>17,55,116</sup>. A banda em 1031  $\text{cm}^{-1}$ , forte e larga, é devido ao estiramento do siloxano, Si-O-Si<sup>55,116</sup>, enquanto em 912  $\text{cm}^{-1}$ , fraca e larga é devido ao estiramento Si-O do grupo silanol<sup>55,116</sup>.

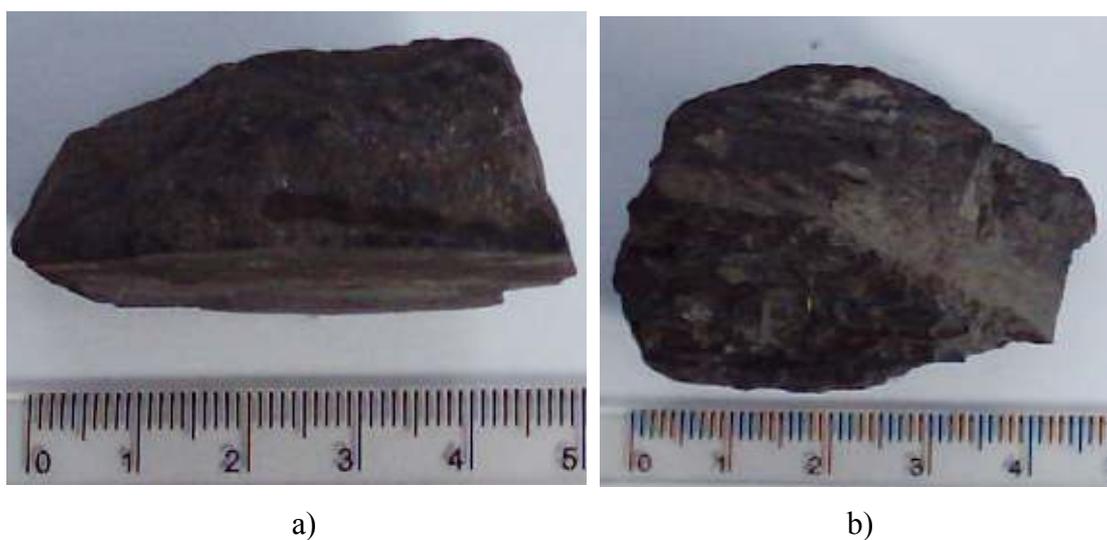
Após a adsorção do AM em LBB, o espectro apresentou uma alteração significativa na região em torno de 1600. O espectro IV do AM mostra um pico forte e estreito em 1599 devido ao estiramento de C=C do anel aromático. Esse pico encontra-se em 1604,59  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do LBB com AM, como pode ser visto na figura 4.7.



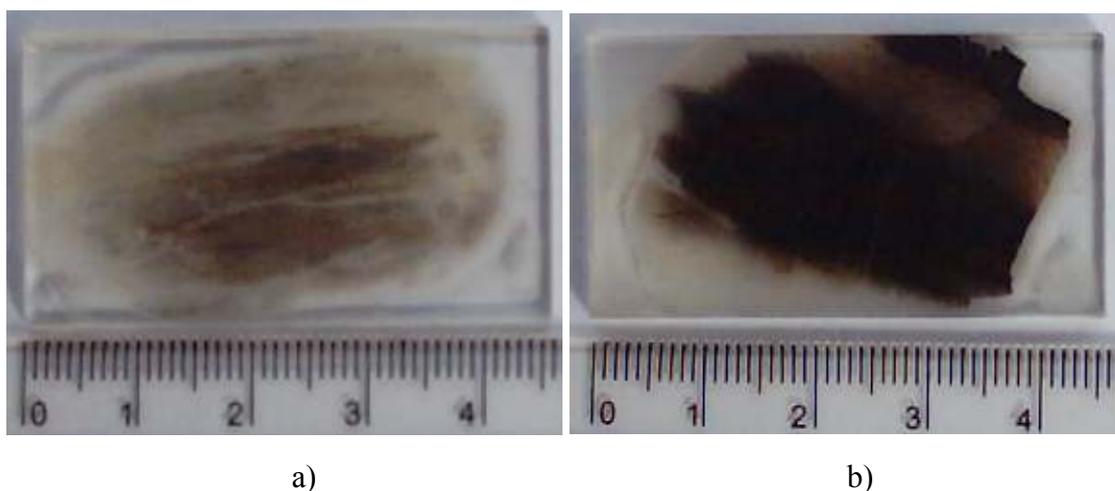
**Figura 4.7:** Espectro IV do LBB sem corante (vermelho) e LBB-AM (azul).

#### 4.1.9 Análise petrográfica

A cor de uma das amostras de mão do LBB, descrita macroscopicamente, figura 4.8, é cinza oliva, 5Y4/1, enquanto que a cor da segunda amostra de LBB, em que predominam os macerais, apresenta cor cinza escuro, N3. A figura 4.9 apresenta fotografias das lâminas empregadas na análise petrografia.



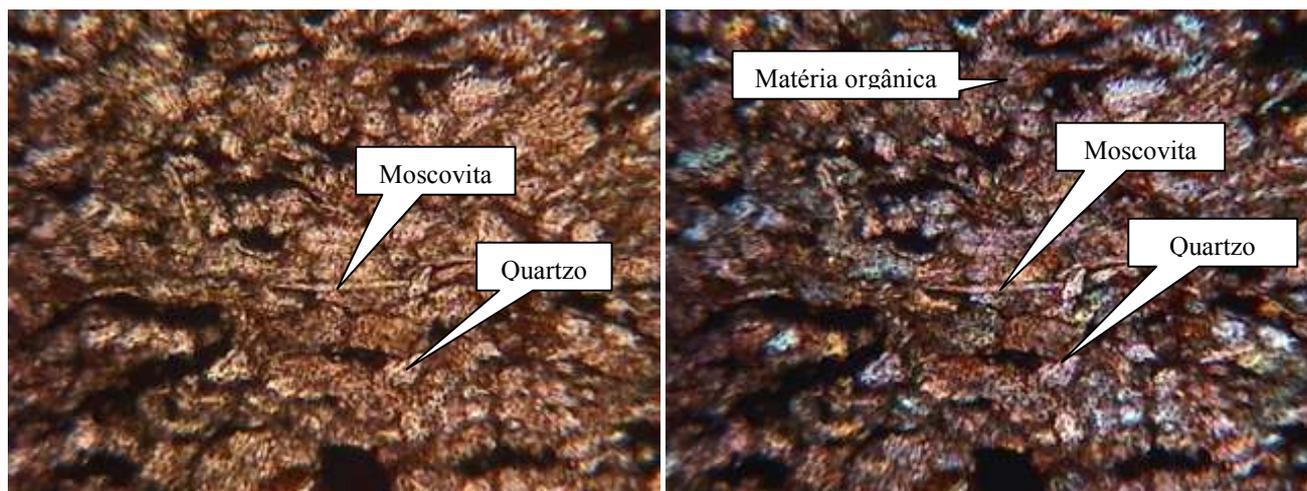
**Figura 4.8:** Fotografias de amostras do LBB: a) amostra de cor cinza oliva, 5Y4/1 e b) amostra de cor cinza escuro, N3. O aumento das fotos é de  $\approx 1,5 X$ .



**Figura 4.9:** Fotografias das lâminas utilizadas na análise petrográfica: a) amostra de cor cinza oliva, 5Y4/1 e b) amostra de cor cinza escuro, N3. O aumento das fotos é de  $\approx 1,5 X$ .

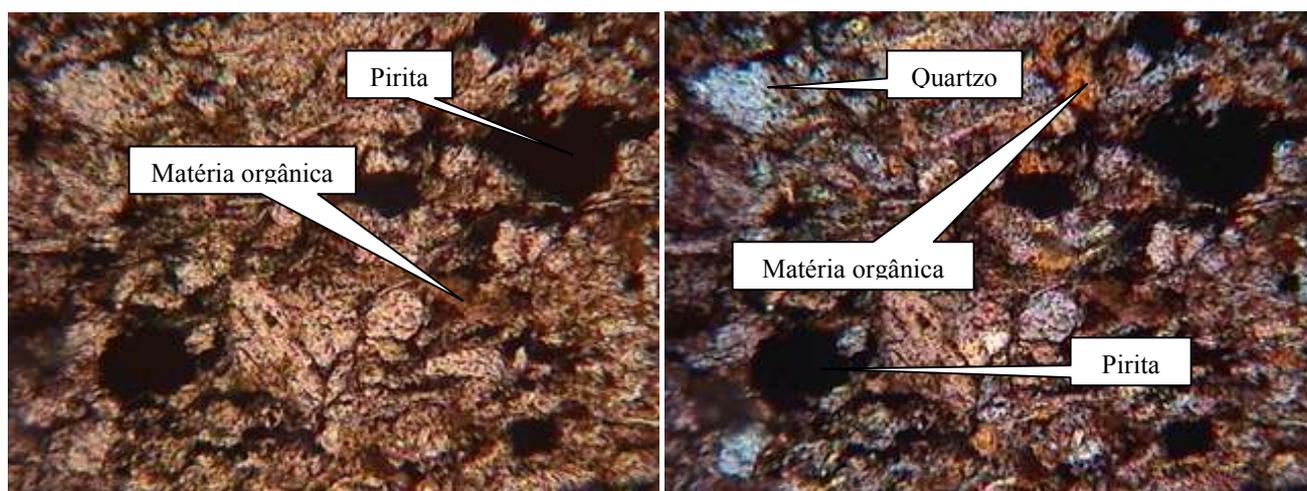
A figura 4.10 mostra fotomicrografias das lâminas petrográficas do LBB em luz natural e polarizada. Ao microscópio foi definida uma estrutura sedimentar detrítica, marcada por uma significativa fissilidade do LBB. Nas figuras 4.10a (luz natural) e 4.10b (luz polarizada), com um aumento de 60X, mostram que a fissilidade da rocha é favorecida pela disposição sub-paralela dos minerais filitosos ao acamamento da rocha, em associação com a matéria orgânica disseminada na mesma. Em termos composicionais apresentam uma assembléia mineralógica de natureza detrítica constituída de quartzo, moscovita e matéria orgânica disseminada, enquanto a caolinita, esmectita, siderita e pirita, representam produtos da evolução diagenética da rocha (LBB).

As figuras 4.10c e 4.10e mostram regiões da lâmina sob luz natural, e as figuras 4.10d e 4.10f mostram as mesmas regiões de 4.10c e 4.10e sob luz polarizada com um aumento de 120X.



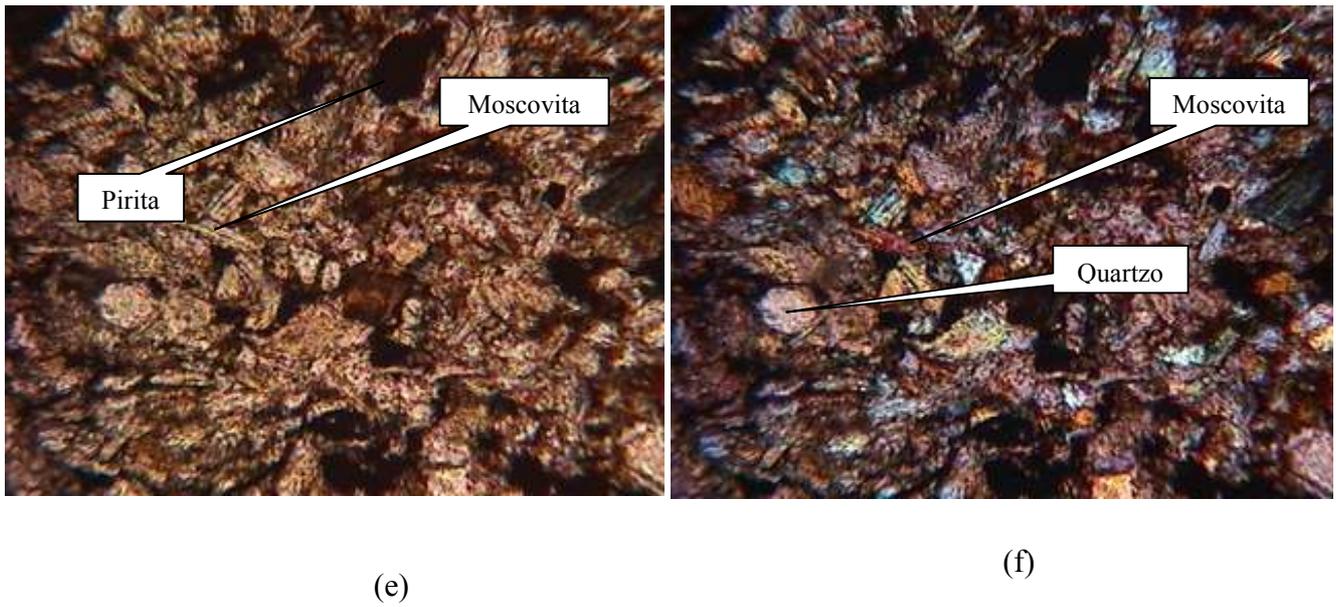
(a)

(b)



(c)

(d)



**Figura 4.10:** Fotomicrografias das lâminas petrográficas: (a) e (b) com um aumento de 60X; (c), (d), (e) e (f) com um aumento de 120X. As figuras (a), (c) e (e) as amostras estão sob luz natural enquanto (b), (d) e (f) as amostras estão sob luz polarizada.

#### **4.1.10 Análise por difração de raios X**

As figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 mostram difratogramas de raios X (DRX) de amostras de LBB tratadas sob diferentes condições para a realização das análises.

O difratograma do LBB natural, figura 4.11, permitiu verificar a presença de um pico de difração illita-esmectita, associada com indivíduos de caolinita, formados por recristalização diagenética. Observa-se, em termos semi-quantitativos que a paragênese illita-esmectita ocorre numa proporção, em torno de 2:1.

A amostra tratada com formamida, figura 4.13, mostra um difratograma com a presença dominante de caolinita e ausência de haloisita.

Amostra calcinada, figura 4.14, revela o desaparecimento do pico da caolinita, por colapso estrutural, transformando-se em metacaolinita.

Na difratometria de raios X (DRX) os difratogramas revelaram a presença de esmectita nas amostras de LBB. Esse argilomineral é importante pela propriedade de troca catiônica. Quanto à presença de illita, trata-se de um pico de interferência da própria moscovita, que ocorre neste intervalo, associada a caolinita.

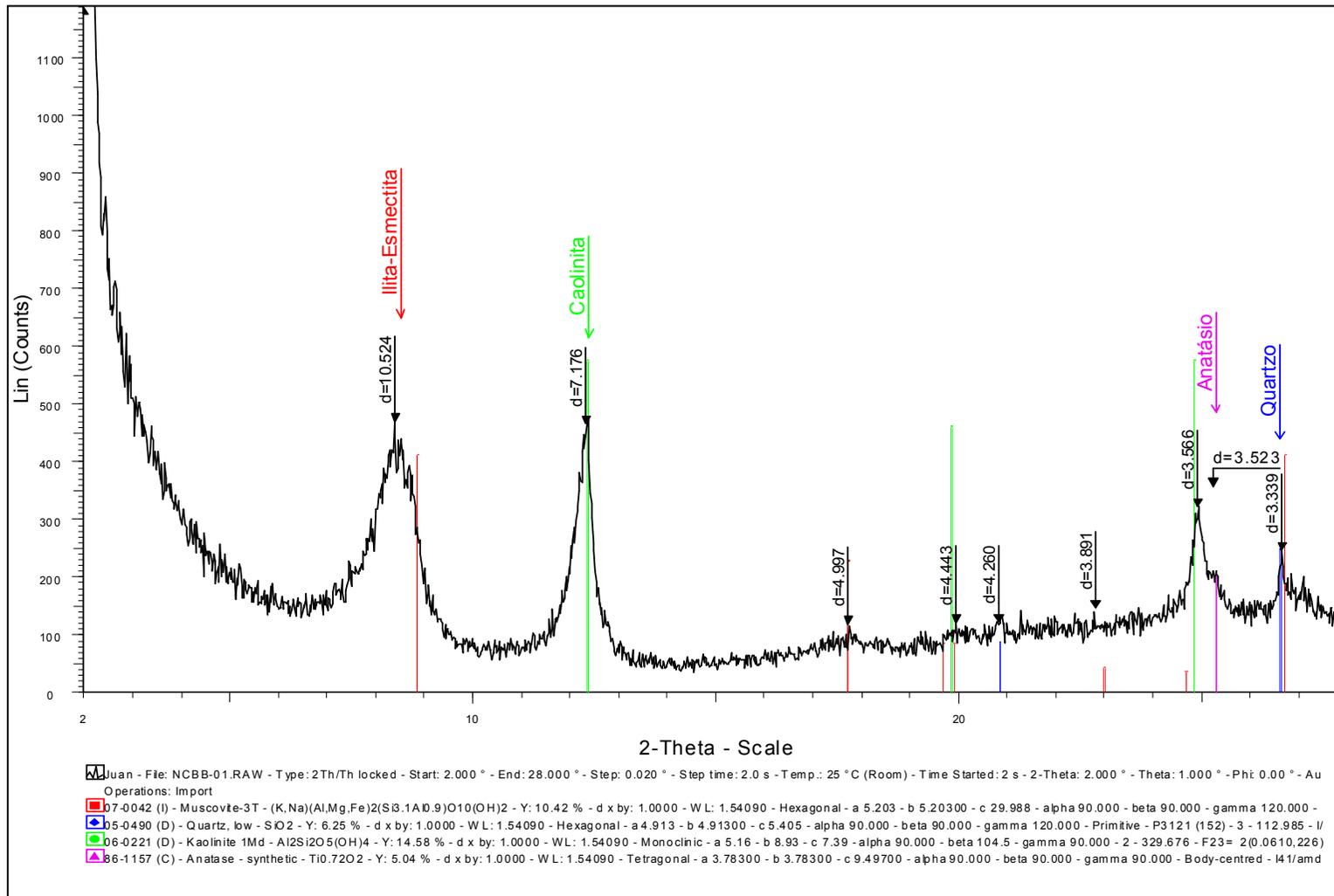


Figura 4.11: Difratoograma da amostra natural do LBB.

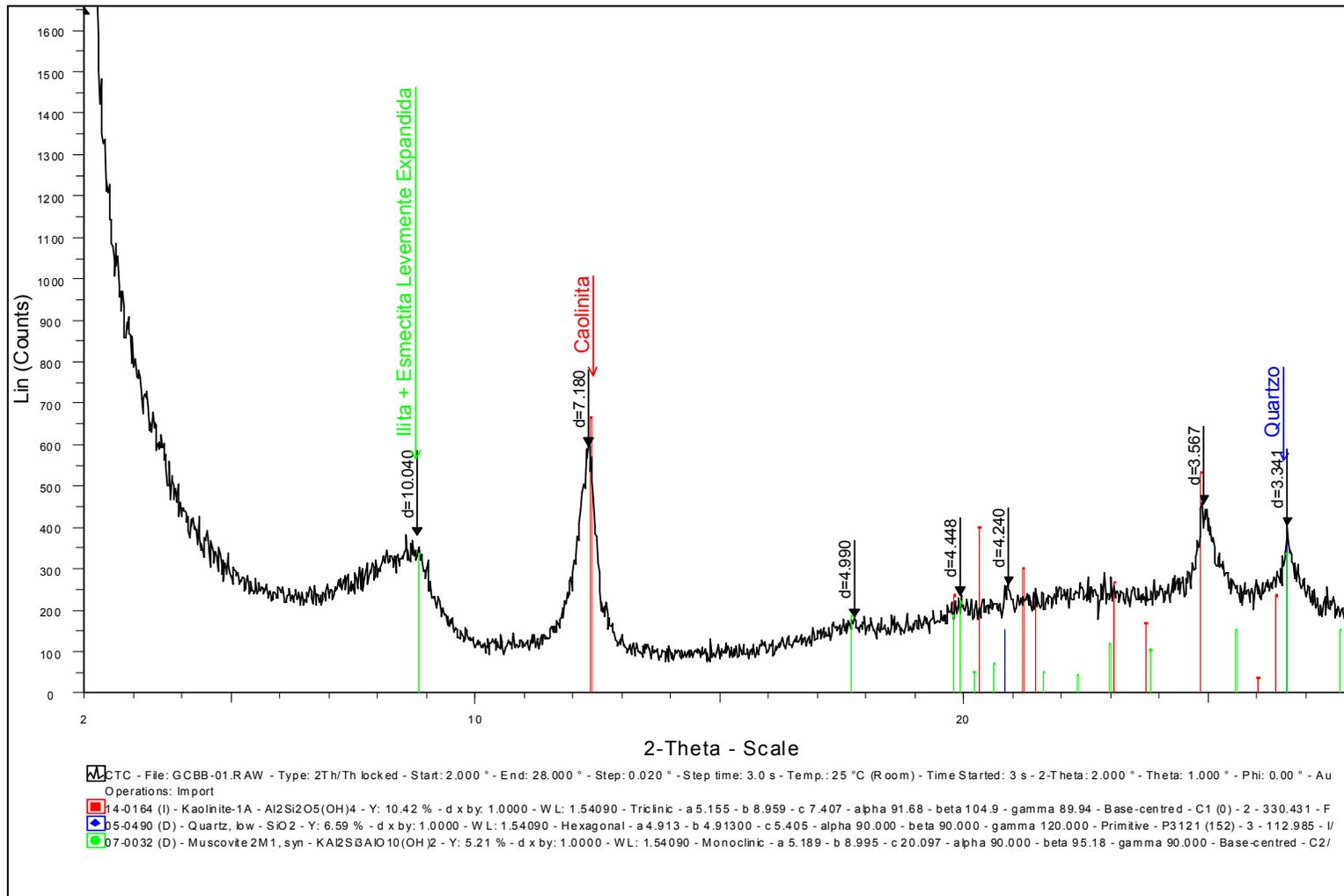


Figura 4.12: Difratoograma da amostra do LBB tratada com etilenoglicol

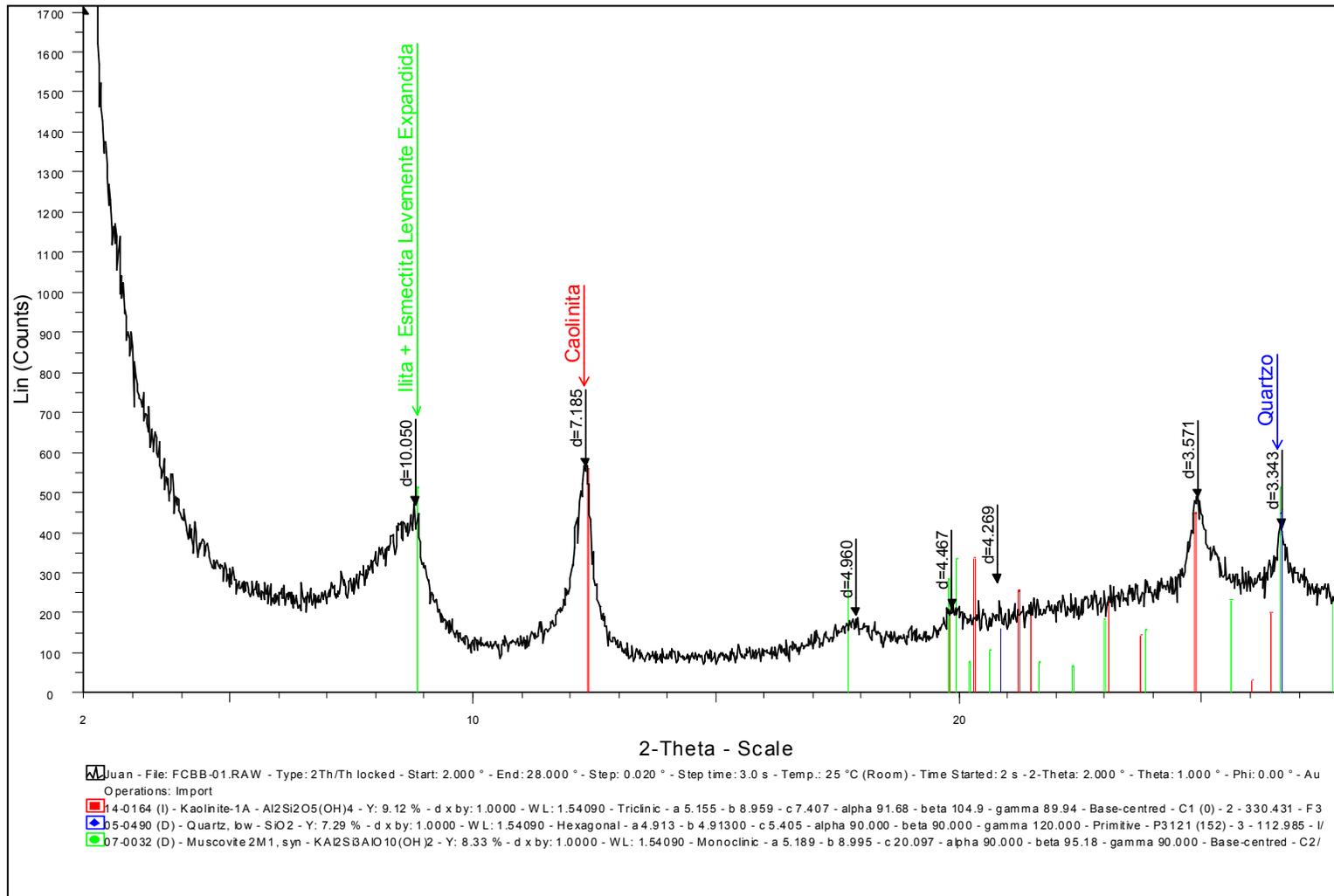
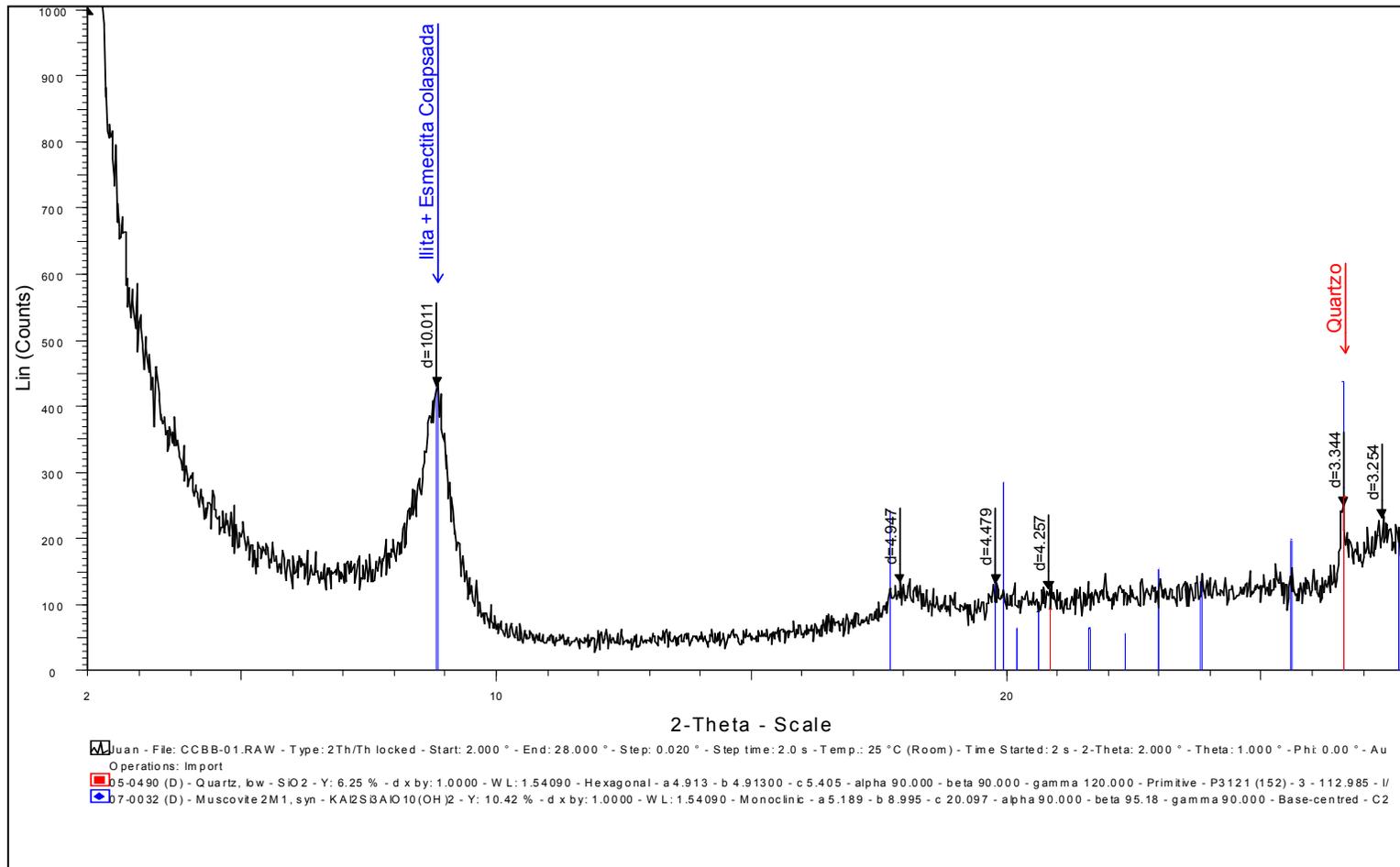


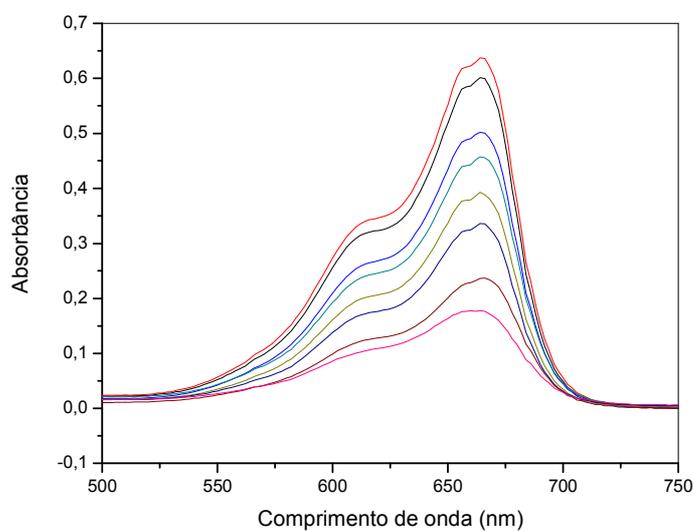
Figura 4.13: Difratoograma da amostra do LBB tratada com formamida



**Figura 4.14:** Difratoograma da amostra do LBB calcinada a 500°C.

## 4.2 Espectros UV-Visível do AM durante a adsorção

A figura 4.15 mostra espectros do AM, durante o processo de adsorção. A absorvância máxima, no comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , em 664 nm, sofre uma gradativa diminuição.



**Figura 4.15:** Espectros UV-Vis do AM durante a adsorção.  $C_0 = 0,0094 \text{ mmol L}^{-1}$ , em

$\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ . O pH do meio é 5,5.

A diminuição da absorvância em  $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$  indica a diminuição da concentração do AM em uma solução, como consequência do deslocamento das moléculas da solução para superfície do LBB.

### 4.3 Cinética de adsorção

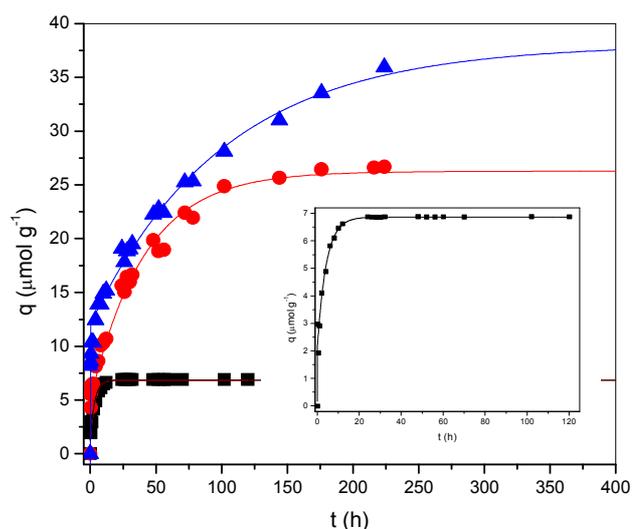
A cinética de adsorção foi estudada empregando a equação 2.8, de pseudoprimeira ordem de Lagergren, cujos dados se ajustaram melhor. Outras equações também foram empregadas no estudo da cinética de adsorção, como pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula, mas os resultados não foram satisfatórios. Os resultados são apresentados a quatro temperaturas: 25°C, 35°C 45°C e 60°C.

#### 4.3.1 Adsorção do AM pelo LBB a 25°C

A figura 4.16 mostra a variação de  $q$  com o tempo para três concentrações diferentes: 0,160 mmol L<sup>-1</sup>, 0,562 mmol L<sup>-1</sup> e 0,802 mmol L<sup>-1</sup>. Para  $C_0 = 0,160$  mmol L<sup>-1</sup>, a curva atinge o patamar horizontal em um tempo menor que 20 h, enquanto para  $C_0 = 0,802$  mmol L<sup>-1</sup> o tempo necessário para o equilíbrio é maior que 300h. Um aumento em  $C_0$  provoca um aumento no tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio.

As curvas apresentam comportamentos semelhantes nas três concentrações. Elas têm uma parte vertical em  $t \approx 0$ , uma parte curva e um patamar horizontal. Essa parte vertical é maior quanto mais elevado for  $C_0$ . A parte curva também é mais pronunciada para a solução de  $C_0$  mais elevada. À medida que a solução fica mais diluída, a curvatura tende a desaparecer.

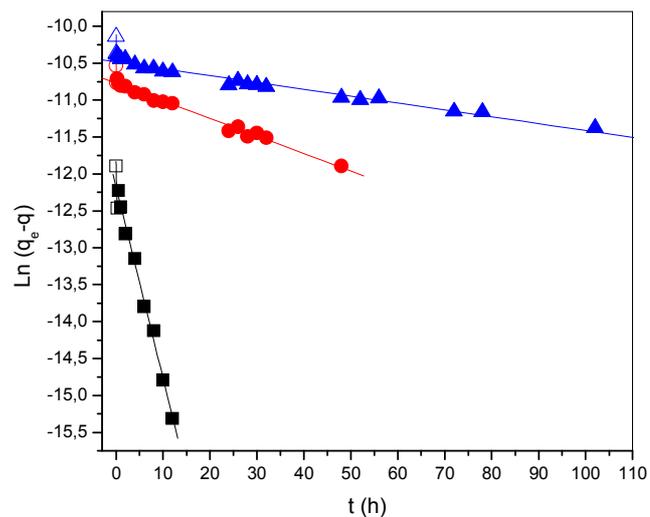
Na figura 4.16, a figura menor inserida mostra mais detalhes da adsorção para  $C_0 = 0,160$  mmol L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.16:** Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 25°C.  $C_0$ : (■) – 0,160 mmol  $L^{-1}$ ; (●) – 0,562 mmol  $L^{-1}$ ; (▲) – 0,802 mmol  $L^{-1}$ . 250 rpm e pH 5,5-7,5.

A figura 4.17 mostra o ajuste dos pontos da figura 4.16 usando a equação 2.21, de pseudoprimeira ordem ou Lagergren. Para  $C_0 = 0,160 \text{ mmol } L^{-1}$  a reta obtida está bem inclinada, quase na vertical. A inclinação diminui à medida que  $C_0$  aumenta, com a reta tendendo a horizontal, paralela ao eixo x.

Como pode ser observado na figura 4.17 o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren (equação 2.21) se ajusta muito bem ao processo de adsorção e tem apenas um pequeno desvio no início, nos primeiros 10 a 15 minutos. Esses pontos não foram considerados no ajuste da reta.



**Figura 4.17:** Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 25°C.  $C_0$ : ■ - 0,160 mmol L<sup>-1</sup>; ● - 0,562 mmol L<sup>-1</sup>; ▲ - 0,802 mmol L<sup>-1</sup>.

A tabela 4.6 apresenta os valores de  $q_e$ ,  $k_{ads}$  e  $t_{1/2}$ . À medida que  $C_0$  aumenta,  $q_e$  aumenta. Os valores de  $q_e$  são aqueles alcançados pelas curvas da figura 4.16 ao atingirem o patamar horizontal. Esse valor atinge um limite com a saturação da superfície do LBB.

Os valores de  $k_{ads}$  diminuem com o aumento de  $C_0$  (figura 4.17 e tabela 4.6. O aumento em  $t_{1/2}$  com  $C_0$ , indica a necessidade de períodos maiores para o sistema atingir o equilíbrio. Os coeficientes de correlação,  $R^2$ , para as retas da figura 4.17 são maiores que 0,99, mostrando um bom ajuste dos pontos.

**Tabela 4.6:** Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 25°C

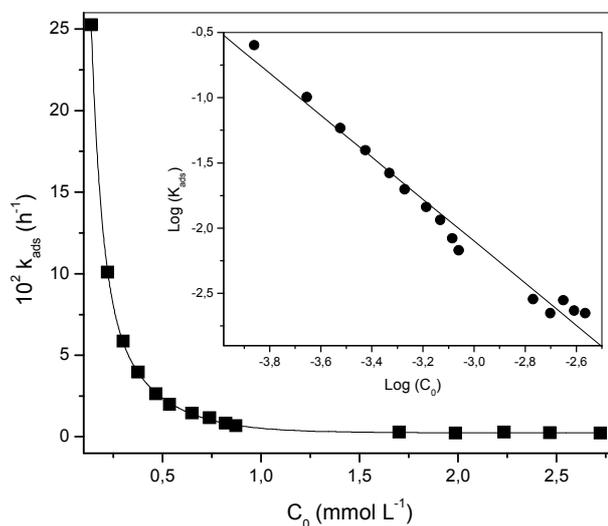
$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (μmol g <sup>-1</sup> )	$10^2 k_{ads}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (h)
0,160	6,847	25,94	0,997	2,67
0,241	11,046	10,08	0,992	6,88
0,321	14,924	5,86	0,988	11,83
0,401	18,160	3,96	0,995	17,52
0,481	22,466	2,64	0,988	26,28
0,562	26,665	2,33	0,996	29,72
0,642	31,746	1,45	0,992	47,80
0,722	35,892	1,16	0,986	59,96
0,802	39,556	0,84	0,994	82,91
0,883	42,418	0,68	0,993	102,54
1,605	72,051	0,29	0,961	243,21
1,872	73,389	0,21	0,986	333,24
2,140	70,661	0,28	0,980	247,55
2,407	74,218	0,23	0,970	297,49
2,675	71,436	0,22	0,989	310,83

A figura 4.18 apresenta a variação de  $k_{ads}$  com  $C_0$  para a adsorção a 25°C. Ocorre a diminuição de  $k_{ads}$  à medida que  $C_0$  aumenta, de um valor de  $25,94 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  para  $C_0 = 0,160 \text{ mmol L}^{-1}$  a um valor constante próximo a zero para concentrações mais elevadas, indicando que o sistema atinge o equilíbrio, e o LBB fica saturado. A partir desse ponto a quantidade adsorvida não varia, mesmo que a  $C_0$  seja aumentado.

A figura 4.17 mostra que os dados se ajustam muito bem, empregando a equação de Lagergren, e os valores dos coeficientes de correlação da tabela 4.6 reafirmam essa

observação. Entretanto, existe uma discrepância quanto aos valores das constantes de adsorção,  $k_{ads}$ , que deveriam permanecer “constantes”, a uma dada temperatura. Esse fato não é observado para soluções de concentrações baixas. A constante de adsorção torna-se “constante” (figura 4.18), quando as soluções têm concentrações que representam o patamar da curva de Langmuir, ou seja, cobertura de uma monocamada (concentrações acima de  $C_0 = 1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

O gráfico inserido na figura 4.18 mostra  $\text{Log}(k_{ads})$  versus  $\text{Log}(C_0)$ , com  $R^2 = 0,990$ .

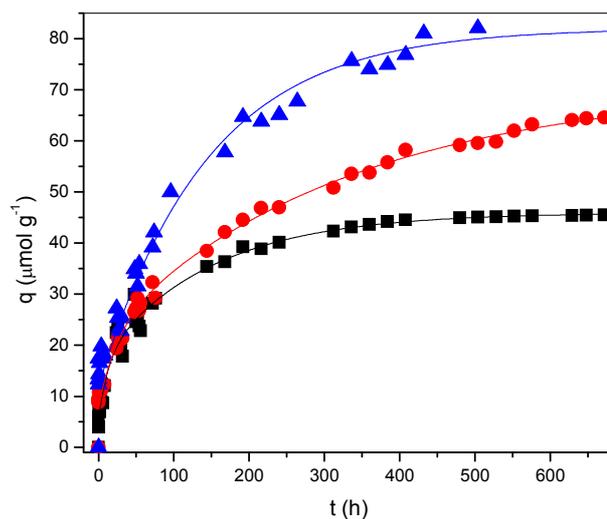


**Figura 4.18:**  $k_{ads}$  versus  $C_0$  para a adsorção do AM em LBB a  $25^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.2 Adsorção do AM pelo LBB a $35^\circ\text{C}$

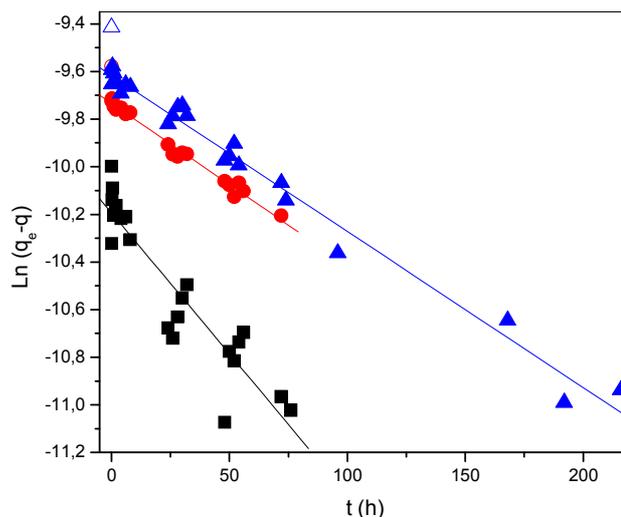
A figura 4.19 mostra a adsorção de AM pelo LBB em três concentrações diferentes,  $C_0 = 0,936, 1,337$  e  $2,675 \text{ mmol L}^{-1}$ , a  $35^\circ\text{C}$ . Como no caso anterior, quanto menor  $C_0$ , mais rapidamente o patamar horizontal é alcançado ( $q = q_e$ ).

Para as três concentrações, em  $t \approx 0$  h,  $q$  aumenta rapidamente. A parte inicial das curvas assume um crescimento vertical pronunciado que é proporcional ao aumento de  $C_0$ . Em seguida vem a curvatura e o patamar horizontal. Em muitos casos o valor de  $q_e$  é conseguido através da extrapolação da curva.



**Figura 4.19:** Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 35°C.  $C_0$ : (■) – 0,936 mmol  $L^{-1}$ ; (●) – 1,471 mmol  $L^{-1}$ ; (▲) – 2,675 mmol  $L^{-1}$ . 250 rpm e pH 5,5-7,5.

A figura 4.20 apresenta o ajuste dos pontos da figura 4.19 de acordo com a equação de Lagergren, e os valores de  $k_{ads}$  estão na tabela 4.7. O ajuste dos pontos para  $C_0 = 0,936$  mmol  $L^{-1}$  apresenta um valor de  $R^2$  de 0,924, indicando desvios da linearidade, como pode ser visto na figura 4.20. Os valores de  $R^2$  para as demais retas indicam boa linearidade, acima de 0,99.



**Figura 4.20:** Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 35°C.  $C_0$ : ■ – 0,936 mmol  $L^{-1}$ ; ● – 1,471 mmol  $L^{-1}$ ; ▲ – 2,675 mmol  $L^{-1}$ . Pontos não preenchidos indicam que foram excluídos da linearização.

A tabela 4.7 mostra os valores de  $q_e$ ,  $k_{ads}$  e  $t_{1/2}$ , e indicam a mesma tendência observada para 25°C. Os valores de  $q_e$  e  $t_{1/2}$  aumentam com o aumento de  $C_0$  e o valor de  $k_{ads}$  diminui.

A mesma observação feita anteriormente, para os valores de  $k_{ads}$ , para temperatura a 25°C, é válida nessa temperatura. A constante de adsorção atinge um valor “constante” para soluções de concentrações que completam uma monocamada, de acordo com a equação de Langmuir, ou seja,  $C_0 = 1,872$  mmol  $L^{-1}$ .

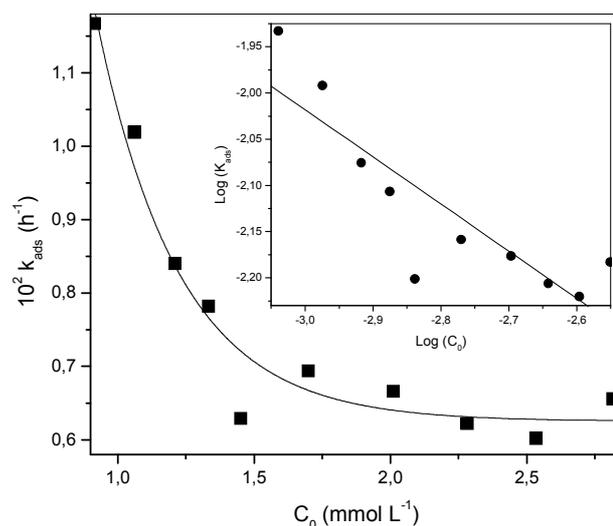
**Tabela 4.7:** Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 35°C

$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (μmol g <sup>-1</sup> )	$10^2 k_{ads}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (h)
0,936	45,467	1,17	0,924	59,40
1,070	52,982	1,02	0,962	68,02
1,204	60,203	0,84	0,964	82,52
1,337	64,589	0,78	0,983	88,64
1,471	69,216	0,68	0,992	101,63
1,605	73,683	0,69	0,964	99,88
1,872	78,096	0,63	0,993	109,68
2,140	80,048	0,62	0,982	111,44
2,407	81,038	0,60	0,974	115,14
2,675	81,546	0,66	0,991	105,82

Os valores de  $k_{ads}$  para  $C_0 = 1,471$  e  $2,675$  mmol L<sup>-1</sup> são muito próximos. Nessas concentrações já existe uma tendência à saturação do LBB, o que pode ser verificado na figura 4.20, com as retas paralelas apresentando a mesma inclinação. Na isoterma da figura 4.37 o ponto de  $C_0 = 1,471$  mmol L<sup>-1</sup> encontra-se entre a curvatura e o patamar horizontal de saturação do LBB.

A tabela 4.7 também mostra um aumento de  $69,216$  μmol g<sup>-1</sup> para  $81,546$  μmol g<sup>-1</sup> para  $q_e$ , quando  $C_0 = 1,471$  mmol L<sup>-1</sup> e  $2,675$  mmol L<sup>-1</sup>. No entanto, esse aumento não é linear. Para um comportamento linear  $q_e$  teria que ser um valor proporcionalmente maior, ou seja,  $\approx 126$  μmol L<sup>-1</sup> para  $C_0 = 2,675$  mmol L<sup>-1</sup>. Os valores de  $t_{1/2}$ , para essas duas últimas concentrações, também são próximos, indicando um valor máximo na adsorção.

A figura 4.21 apresenta a variação de  $k_{ads}$  com  $C_0$  e  $\text{Log } k_{ads}$  versus  $\text{Log } C_0$ . Assim como a  $25^\circ\text{C}$ ,  $k_{ads}$  diminui com  $C_0$  e atinge um valor aproximadamente constante entre  $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  e  $0,7 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a partir de  $1,471 \text{ mmol L}^{-1}$ . Para a reta do gráfico inserido na figura 4.18,  $R^2 = 0,866$ .



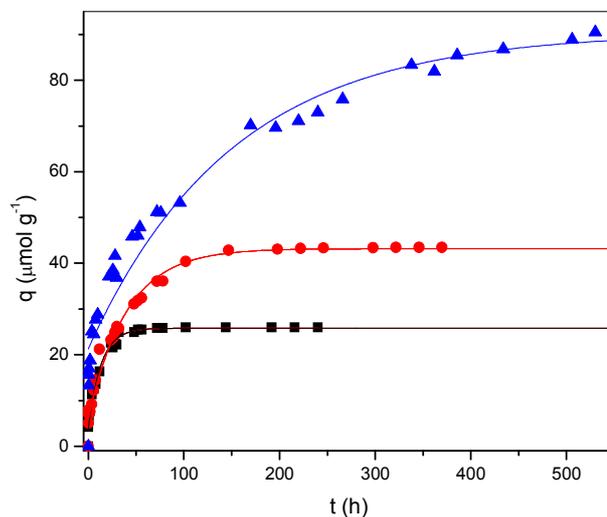
**Figura 4.21:**  $k_{ads}$  versus  $C_0$  para a adsorção do AM em LBB a  $35^\circ\text{C}$ .

### 4.3.3 Adsorção do AM pelo LBB a $45^\circ\text{C}$

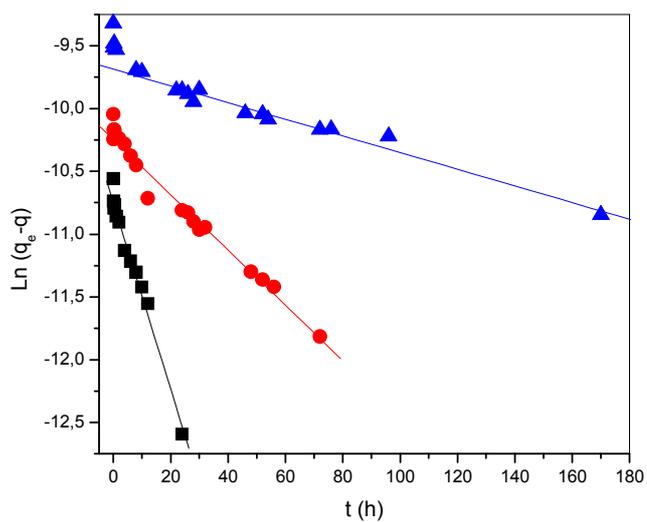
As figuras 4.22 e 4.23 mostram  $q$  versus  $t$ , e o ajuste dos pontos pela equação de Lagergren, respectivamente. A tabela 4.8 apresenta os valores de  $q_e$ ,  $k_{ads}$  e  $t_{1/2}$ .

A tendência geral é mantida em que os valores de  $q_e$  e  $t_{1/2}$  aumentam com o aumento de  $C_0$ , enquanto  $k_{ads}$  diminui, como mostra a tabela 4.8. Os valores de  $R^2$  são maiores que 0,987, indicando um bom ajuste dos dados pela equação de Lagergren. Para  $C_0 = 0,562 \text{ mmol L}^{-1}$ , a figura 4.22 mostra uma curva bem definida, com um tempo de equilíbrio inferior a 50h, e  $q_e = 25,809 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$  (tabela 4.8). O formato das curvas para

$C_0 = 0,562 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $0,936 \text{ mmol L}^{-1}$  indica que o AM da solução foi todo, ou quase todo, adsorvido pela superfície do LBB, porém, em intervalos de tempo diferentes.



**Figura 4.22:** Quantidade de AM adsorvida versus tempo a  $45^{\circ}\text{C}$ .  $C_0$ : (■) –  $0,562 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (●) –  $0,936 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (▲) –  $2,140 \text{ mmol L}^{-1}$ . 250 rpm e pH 5,5-7,5.



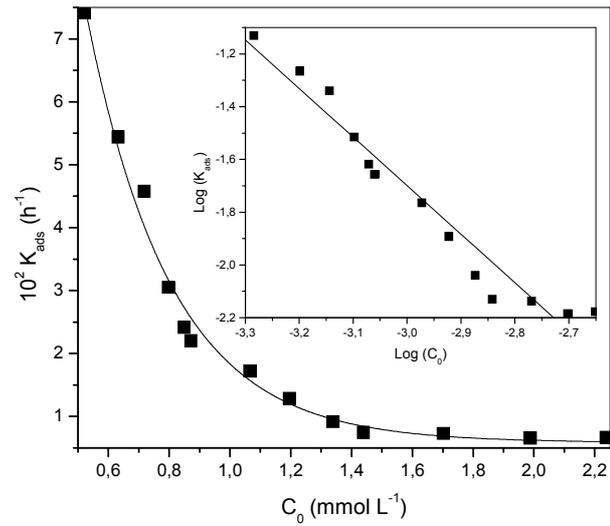
**Figura 4.23:** Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a  $45^{\circ}\text{C}$ .  $C_0$ : ■ -  $0,562 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ● -  $0,936 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ▲ -  $2,140 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Tabela 4.8:** Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 45°C

$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (μmol g <sup>-1</sup> )	$10^2 k_{ads}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (h)
0,562	25,809	7,42	0,995	9,35
0,642	31,559	5,44	0,992	12,74
0,722	35,758	4,57	0,992	15,15
0,802	39,770	3,05	0,993	22,70
0,883	42,204	2,41	0,992	28,73
0,936	43,434	2,27	0,995	30,51
1,070	52,902	1,77	0,987	39,25
1,204	59,321	1,32	0,992	52,67
1,337	66,248	0,93	0,996	74,61
1,471	69,430	0,65	0,997	106,97
1,605	82,375	0,73	0,991	95,08
1,872	88,526	0,65	0,992	105,99
2,140	89,329	0,66	0,987	104,39

A figura 4.24 apresenta a diminuição de  $k_{ads}$  de  $7,42 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  a  $0,66 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  (tabela 4.8) partindo de  $C_0$  mais diluído para mais concentrado. A reta do gráfico inserido apresenta  $R^2 = 0,973$ .

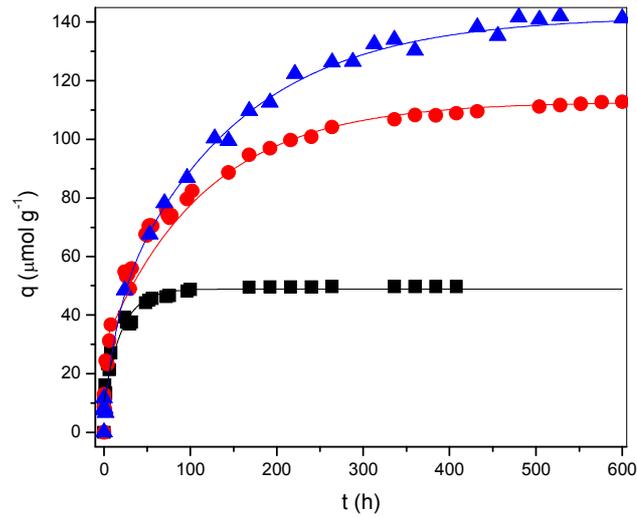
As mesmas observações feitas anteriormente, para os valores de  $k_{ads}$ , para temperatura a 25°C e 35°C, são válida nessa temperatura. A constante de adsorção atinge um valor “constante” para soluções de concentrações que completam uma monocamada, de acordo com a equação de Langmuir, ou seja, acima de  $C_0 = 1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Figura 4.24:**  $k_{\text{ads}}$  versus  $C_0$  para a adsorção a  $45^\circ\text{C}$ .

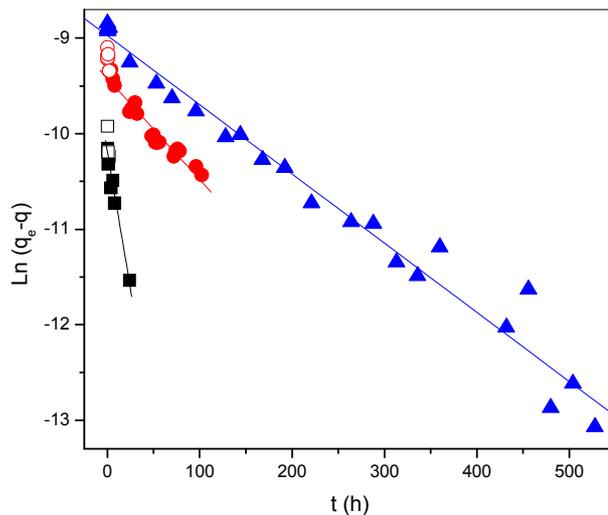
#### 4.3.4 Adsorção do AM pelo LBB a $60^\circ\text{C}$

A figura 4.25 mostra o processo de adsorção do AM pelo LBB a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , para  $C_0 = 0,936 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $2,140 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $3,477 \text{ mmol L}^{-1}$ . Nesta temperatura as curvas têm os pontos experimentais bem ajustados sobre ela. Os valores de  $q_e$  e do tempo de equilíbrio aumentam quando  $C_0$  aumenta, seguindo o mesmo comportamento das adsorções anteriores.



**Figura 4.25:** Quantidade de AM adsorvida versus tempo a 60°C.  $C_0$ : ■ - 0,936 mmol L<sup>-1</sup>; ● - 2,140 mmol L<sup>-1</sup>; ▲ - 3,477 mmol L<sup>-1</sup>. 250 rpm e pH 5,5-7,5.

A figura 4.26 mostra os pontos experimentais ajustados de acordo com a equação de Lagergren e indica a tendência da inclinação da reta diminuir à medida que  $C_0$  aumenta. Para solução mais diluída,  $C_0 = 0,936 \text{ mmol L}^{-1}$ , a reta está bem na vertical, apresentando maior velocidade de adsorção. O valor de  $k_{\text{ads}}$ , mostrado na tabela 4.9, é de  $5,72 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , bem superior aos demais.



**Figura 4.26:** Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren a 60°C.  $C_0$ : ■ - 0,936 mmol  $L^{-1}$ ; ● - 2,140 mmol  $L^{-1}$ ; ▲ - 3,477 mmol  $L^{-1}$ .

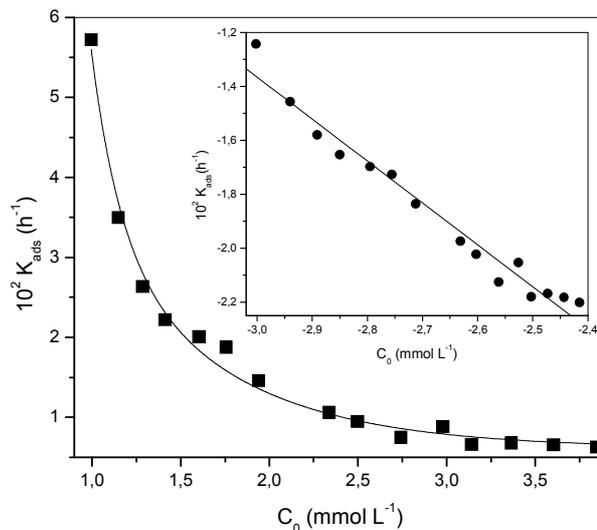
A tabela 4.9 mostra valores de  $q_e$  e  $t_{1/2}$  crescentes e  $k_{ads}$  decrescente com o aumento de  $C_0$ , seguindo a tendência geral nas outras temperaturas.

As mesmas observações feitas anteriormente, para os valores de  $k_{ads}$ , para temperatura a 25°C, 35°C e 45°C, são válida para 60°C. A constante de adsorção atinge um valor “constante” para soluções de concentrações que completam uma monocamada, de acordo com a equação de Langmuir, ou seja, para valores de  $C_0$  acima de 2,675 mmol  $L^{-1}$ .

**Tabela 4.9:** Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB a 60°C

$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (μmol g <sup>-1</sup> )	$10^2 k_{ads}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (h)
0,936	49,104	5,72	0,985	12,12
1,070	56,994	3,50	0,963	19,82
1,204	63,386	2,63	0,989	26,32
1,337	69,805	2,22	0,978	31,22
1,471	79,166	2,01	0,993	34,55
1,605	85,852	1,88	0,976	36,93
1,872	95,052	1,96	0,988	35,42
2,140	111,875	1,06	0,972	65,33
2,407	118,962	0,95	0,953	73,12
2,675	141,054	0,88	0,960	78,50
2,942	125,756	0,75	0,987	92,54
3,209	141,803	0,66	0,984	105,02
3,477	144,263	0,72	0,988	95,74
3,744	153,089	0,66	0,997	105,50
4,012	161,621	0,63	0,986	110,37

A figura 4.27 mostra a diminuição de  $k_{ads}$  com  $C_0$ , tornando-se constante em  $\approx 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a partir de  $C_0 \approx 2,675 \text{ mmol L}^{-1}$ . A reta do gráfico inserido na figura 4.27 apresenta um  $R^2 = 0,984$ .



**Figura 4.27:**  $k_{ads}$  versus  $C_0$  para a adsorção do AM em LBB a 60°C.

#### 4.4 Fatores que influenciam a adsorção

##### 4.4.1 Efeito da concentração inicial do AM na adsorção

O efeito de  $C_0$  pode ser visto nas figuras apresentadas anteriormente, na adsorção efetuada a 25°C, 35°C, 45°C e 60°C. As tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os valores para  $q_e$ ,  $t_{1/2}$  e  $k_{ads}$ . O comportamento da adsorção nas quatro temperaturas é semelhante. Quando  $C_0$  aumenta,  $q_e$  e  $t_{1/2}$  aumentam e  $k_{ads}$  diminui. Para os gráficos de  $q$  versus  $t$ , a parte curvada torna-se mais acentuada com o aumento de  $C_0$ . Para os gráficos de  $\ln(q_e - q)$  versus  $t$ , a reta diminui sua inclinação com o aumento de  $C_0$ .

Analisando a adsorção para temperatura de 25°C, a figura 4.16 mostra que o equilíbrio do sistema ocorre em um intervalo menor que 20h, para  $C_0 = 0,160 \text{ mmol L}^{-1}$  (o patamar horizontal). O intervalo aumenta para  $\approx 200\text{h}$ , quando  $C_0 = 0,562 \text{ mmol L}^{-1}$ ,

e para  $\approx 400h$ , quando  $C_0 = 0,802 \text{ mmol L}^{-1}$ . Quando a superfície do LBB alcança a saturação,  $q_e$  não se altera mais ( a uma mesma temperatura). A  $25^\circ\text{C}$  isso acontece a partir de  $C_0 = 1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ , como mostra a tabela 4.6.

A influência de  $C_0$  na adsorção se deve a existência de uma quantidade definida de sítios ativos na superfície do LBB, a uma dada temperatura. No início da adsorção o LBB tem muitos sítios ativos disponíveis sobre sua superfície, que podem ser ocupados pelas moléculas de AM.

Quando  $C_0$  é baixa, as moléculas ocupam os sítios disponíveis na superfície do LBB, sem dificuldades. Entretanto, quando  $C_0$  é elevada, as moléculas vão se depositando na superfície do LBB, e ocorre uma competição por sítios ativos. Além dessa competição ocorrem interações entre as moléculas de AM na solução, com formação de aglomerados, diminuindo a mobilidade em direção a superfície do adsorvente. Esses aglomerados têm dimensões maiores que as espécies isoladas.

As figuras 4.17, 4.20, 4.23 e 4.26, mostram que a inclinação das retas diminui à medida que  $C_0$  aumenta. Portanto, a velocidade da adsorção diminui com o aumento de  $C_0$ . Quando  $C_0$  é  $0,160 \text{ mmol L}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , a reta encontra-se quase na vertical. Com o aumento da concentração essa inclinação diminui, tendendo a uma reta na horizontal.

As figuras 4.18, 4.21, 4.24 e 4.27 mostram o efeito de  $C_0$  em  $k_{ads}$ . Os valores de  $k_{ads}$  diminuem com o aumento de  $C_0$ , mostrando três estágios. Para temperatura de  $45^\circ\text{C}$ , o primeiro estágio ocorre para valores de  $C_0$  pequenos, abaixo de  $0,802 \text{ mmol L}^{-1}$ . O segundo estágio encontra-se entre  $0,802 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$  e o terceiro para concentrações acima de  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ , em que a velocidade da adsorção permanece constante. O último estágio corresponde ao valor máximo da isoterma de adsorção<sup>51</sup>.

Nos processos de adsorção em sistemas sólido-líquido, três etapas são as mais importantes: a) transferência de adsorbato da solução para a superfície do adsorvente; b)

transferência de adsorbato através do filme superficial, por difusão; c) difusão do adsorbato pelos poros da superfície. O fator mais relevante no controle da velocidade da adsorção é a difusão do adsorbato sobre a superfície. O fato da velocidade de adsorção mudar linearmente com  $C_0$  sugere que a adsorção é controlada pela difusão através do filme superficial. Os resultados indicam que a velocidade de adsorção no AM pelo LBB é controlada pela difusão do adsorbato no filme superficial<sup>51</sup>.

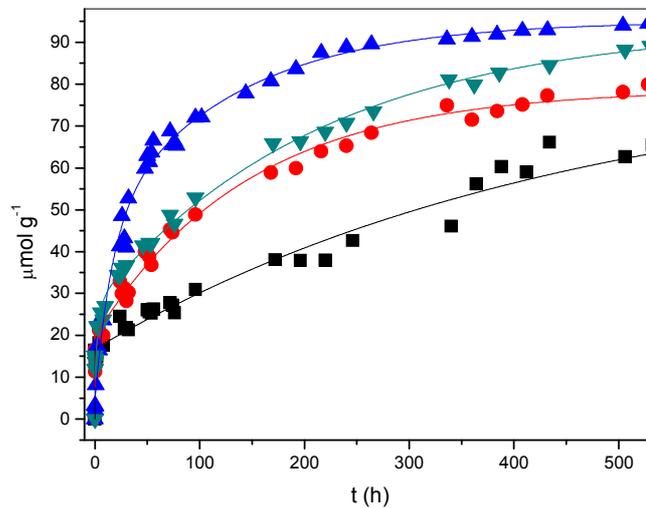
O primeiro estágio da figura 4.24 corresponde a reta de maior inclinação da figura 4.23 (mais vertical). No primeiro estágio da cinética de adsorção o processo ocorre somente sobre os sítios disponíveis na superfície. Em concentrações maiores as moléculas de adsorbato precisam reorganizar-se. Em concentrações elevadas a velocidade de adsorção não depende da concentração inicial e torna-se constante. Este estágio começa no ponto em que a superfície do adsorvente alcança sua capacidade de adsorção máxima<sup>51</sup>.

#### **4.4.2 Efeito da temperatura na adsorção do AM**

O efeito da temperatura na adsorção é ilustrado na figura 4.28 para a variação de  $q$  com  $t$  nas temperaturas 25°C, 35°C, 45°C e 60°C e para  $C_0 = 1,872 \text{ mmol L}^{-1}$ . O aumento na temperatura do sistema AM/LBB fez aumentar a velocidade da adsorção e a quantidade adsorvida.

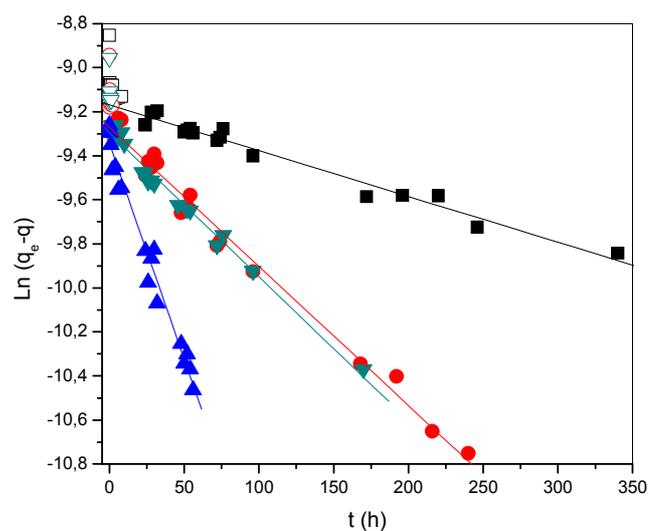
Para a temperatura de 25°C, o equilíbrio foi atingido em um período superior a 550 h, visto com a extrapolação da curva. No entanto, a 60°C o tempo de equilíbrio ocorre em  $\approx 500$  h. As curvas apresentam, inicialmente, um aumento em  $q$ , para  $t \approx 0$  h,

proporcional a temperatura, ou seja, elas apresentam uma subida vertical mais acentuada no início, que é função da temperatura.



**Figura 4.28:** Variação de  $q$  com  $t$  para a adsorção em quatro temperaturas.  $C_0 = 1,872$   $\text{mmol L}^{-1}$  e temperaturas: ■ – 25°C; ● – 35°C; ▼ – 45°C ▲ – 60°C.

O ajuste dos pontos experimentais da figura 4.28 foi feito empregando a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren. Os resultados estão indicados na figura 4.29. Quando a temperatura aumenta, a inclinação da reta também aumenta. Para as temperaturas de 35°C e 45°C as retas são quase paralelas. Os pontos sem preenchimento não foram considerados no ajuste.



**Figura 4.29:** Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren para a adsorção em quatro diferentes temperaturas.  $C_0 = 1,872 \text{ mmol L}^{-1}$  e temperaturas: ■ – 25°C; ● – 35°C; ▼ – 45°C. ▲ – 60°C

As constantes de velocidade e os valores  $q_e$  e  $t_{1/2}$  encontram-se na tabela 4.10.

**Tabela 4.10:** Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em LBB em quatro diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (μmol g <sup>-1</sup> )	$10^2 k_{ads}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (h)
25	1,872	73,389	0,22	0,975	310,83
35	1,872	78,096	0,64	0,985	108,14
45	1,872	88,794	0,65	0,992	106,64
60	1,872	95,052	1,96	0,988	35,42

O valor de  $q_e$  aumenta de  $73,389 \mu\text{mol g}^{-1}$  para  $95,052 \mu\text{mol g}^{-1}$ , quando a temperatura se eleva de  $25^\circ\text{C}$  para  $60^\circ\text{C}$ . Os valores de  $k_{\text{ads}}$  também aumentam de  $0,22 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  para  $1,96 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , enquanto os valores de  $t_{1/2}$  diminuem de  $310,83 \text{ h}$  para  $35,42 \text{ h}$ .

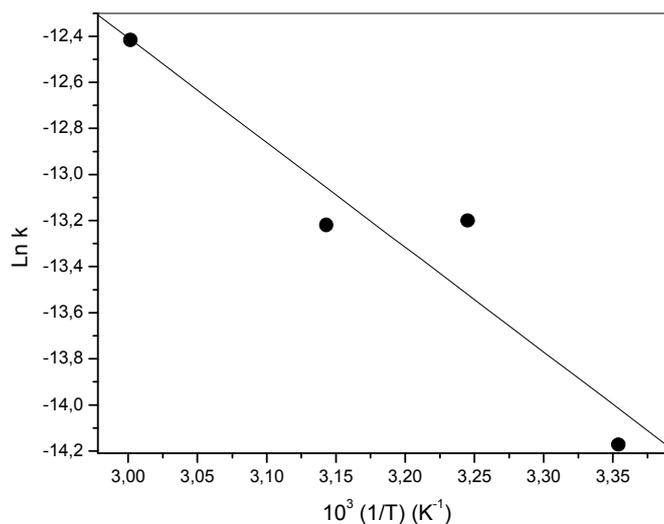
O aumento em  $q_e$  com a temperatura indica que a adsorção do AM em LBB é um processo de natureza endotérmica. Esse comportamento é semelhante ao verificado na adsorção de AM em diversos adsorventes<sup>19,37,55,82</sup>, e também na adsorção envolvendo outros sistemas<sup>53,81,103</sup>.

O aumento da temperatura de  $25^\circ\text{C}$  para  $60^\circ\text{C}$  favorece a adsorção do AM pelo LBB, possivelmente devido aos fatores: a) aumento na mobilidade das moléculas de AM na solução<sup>81,82,103</sup>; b) aumento no número de moléculas de AM com energia suficiente para interagirem com os sítios ativos da superfície<sup>82,103</sup>; c) aumento no número de sítios ativos na superfície do LBB<sup>19</sup>.

De uma forma geral, é comum o aumento da temperatura provocar um aumento na velocidade de difusão das moléculas pela camada periférica externa do adsorvente e nos poros internos, devido a diminuição da viscosidade da solução<sup>48</sup>.

A energia de ativação para o processo de adsorção foi obtida através do gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$ , de acordo com a equação 2.30, de Arrhenius, conforme figura 4.30. O valor de  $E_a$  encontrado foi  $37,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Valores baixos para energia de ativação, na faixa de  $5\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , são característicos de adsorção física, enquanto valores na faixa de  $40\text{-}800 \text{ kJ mol}^{-1}$  sugerem adsorção química<sup>80</sup>. A tabela 4.11 mostra valores para  $E_a$  encontrados na literatura.



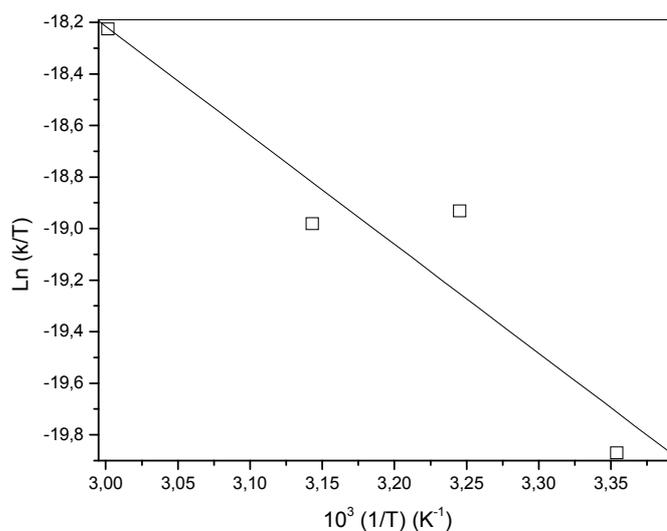
**Figura 4.30:** Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação.

**Tabela 4.11:** Energias de ativação para a adsorção encontradas na literatura

Adsorvente	Adsorbato	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ref
Perlita	Metil violeta	13,2	103
Perlita	AM	13,96	48
Bentonita	Vermelho ácido 57	29,3	80
Bentonita	Azul ácido 294	14,6	80
LBB	AM	37,8*	Tese

\*Fator de frequência  $A = 3,41 \text{ s}^{-1}$ .

A figura 4.31 apresenta o gráfico de  $\ln(k/T)$  versus  $1/T$ , de acordo com a equação 2.31, de Eyring. A energia livre, a entalpia e entropia de ativação para a adsorção do AM em LBB são  $107,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $35,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-243,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. A energia livre de ativação foi calculada para a temperatura de 298,15K. O fato do valor da entropia de ativação ser negativo se deve as interações entre o AM e o LBB<sup>103</sup>.



**Figura 4.31:** Gráfico de Eyring para o cálculo de parâmetros de ativação.

A tabela 4.12 mostra valores para energia livre, entalpia e entropia de ativação para processos de adsorção citados na literatura. Os valores são bem próximos àqueles encontrados para adsorção do AM em LBB.

**Tabela 4.12:** Energia livre, entalpia e entropia de ativação obtidos na literatura.

Adsorvente	Adsorbato	$\Delta H^*$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^*$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^*$ kJ mol <sup>-1</sup>	Ref
Perlita	Metil violeta	15,8	-204,2	83,8	103
Bentonita	Vermelho ácido 57	26,8	-153,4	71,8 (20°C)	80
Bentonita	Azul ácido 294	12,2			80
LBB	AM	35,2	-243,5	107,8 (25°C)	Tese

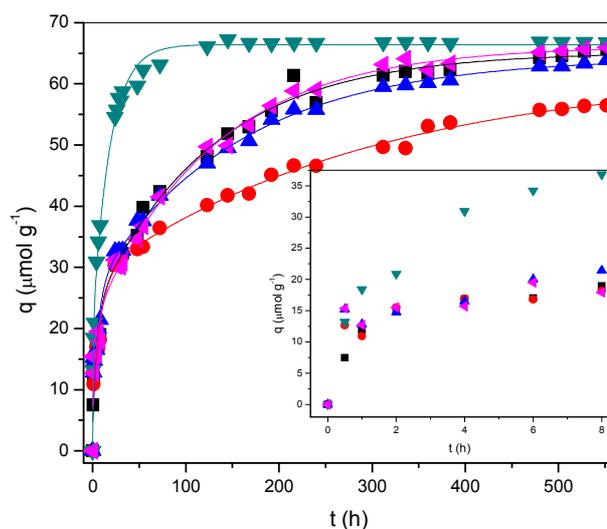
Valores positivos para  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  e  $\Delta G^*$  indicam a presença de uma barreira de energia no processo de adsorção. Valores positivos para esses parâmetros são muito comuns porque o complexo ativado no estado de transição está em uma forma excitada<sup>80</sup>.

#### 4.4.3 Efeito do pH na adsorção do AM

O efeito do pH na adsorção pode ser visto nas figuras 4.32 e 4.33. A tabela 4.13 mostra os valores de  $q_e$  e  $k_{ads}$ . As curvas da figura 4.32 são suaves, para os pHs iniciais 3, 8 e 5,5, e atingem o patamar de equilíbrio em  $\approx 600$  h, com  $q_e = 65,205 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,  $64,322 \mu\text{mol g}^{-1}$  e  $66,221 \mu\text{mol g}^{-1}$  (tabela 4.13) respectivamente. Em pH 6 a adsorção é menos eficiente e  $q_e \approx 62,022 \mu\text{mol g}^{-1}$ , e o período de tempo é maior que 600 h. Em pH 11 a quantidade de AM adsorvida foi ainda maior em relação aos demais, com  $q_e = 66,435 \mu\text{mol g}^{-1}$ , para um período de tempo inferior a 100 h.

Um aumento em  $q_e$  com o aumento do pH também foi verificado na adsorção do AM, usando outros adsorventes<sup>37,48,53</sup>. Outros sistemas também apresentaram comportamento semelhante<sup>115</sup>. O aumento na quantidade adsorvida com o pH tem sido atribuído à carga negativa na superfície do adsorvente, para o pH do meio acima do  $\text{pH}_{zpc}$ .

A figura 4.32 apresenta um aumento significativo de  $q$  no início, para pH 11, diferindo dos demais. O estudo da velocidade de adsorção para estes sistemas foi feito pelo período de 8h, conforme gráfico inserido na figura 4.32.



**Figura 4.32:** Variação de  $q$  com o tempo para adsorção em diferentes pH:  $C_0 = 1,337$   $\text{mmol L}^{-1}$ ; temperatura de  $45^\circ\text{C}$ ; rotação de 250 rpm; ■ - pH 3; ● - pH 6; ▲ - pH 8; ▼ - pH 11; ▲ - pH 5,5-7,5 (água destilada).

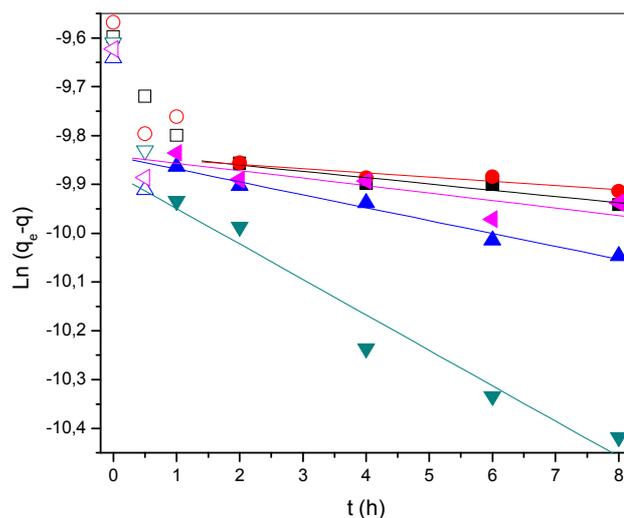
**Tabela 4.13:** Efeito do pH em  $k_{\text{ads}}$  e em  $q_e$  a  $45^\circ\text{C}$  e 250 rpm.

pH inicial	pH final	$10^2 k_{\text{ads}}$ ( $\text{h}^{-1}$ ) <sup>*</sup>	$q_e$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
3	4,34	1,292	65,205
6	6,05	0,864	62,022
8	8,22	2,641	64,322
11	9,77	7,259	66,435
5,5 <sup>**</sup>	7,58 <sup>**</sup>	1,533	66,221

\*Constantes de velocidade tomadas no período de 8h.

\*\*Água destilada.

A figura 4.33 mostra o ajuste dos pontos pelo período de 8h através da equação de Lagergren. A inclinação da reta, em pH 11, é significativamente mais acentuada que os demais, indicando uma maior velocidade de adsorção nesse pH. Os valores de  $k_{ads}$  encontram-se na tabela 4.13 e aumentam na ordem pH 11 > pH 8 > pH água destilada > pH 3 > pH 6.



**Figura 4.33:** Ajuste dos pontos pela equação de Lagergren para a adsorção de AM em LBB em soluções de 5 pHs diferentes,  $C_0 = 1,337 \text{ mmol L}^{-1}$  e temperatura de  $45^\circ\text{C}$ : ■ - pH 3; ● - pH 6; ▲ - pH 8; ▼ - pH 11; ◄ - pH água destilada.

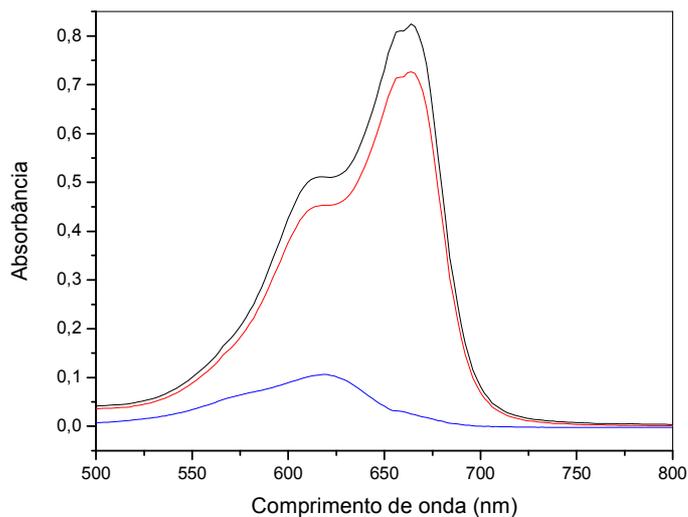
O efeito do pH na adsorção do AM em LBB, na faixa de pH estudada, é função da carga superficial do adsorvente e ionização do adsorbato, ou seja, do potencial zeta da superfície do LBB e do pKa do AM. Em pH 3, pH 7,5 (meio não tamponado, após a adsorção) e pH 8, o LBB tem potencial zeta de -10 mV, -7,7 mV e -8,5 mV, respectivamente. Essa carga negativa superficial atrai os cátions  $\text{AMH}^+$  presentes no meio, de acordo com a equação 2.29. No intervalo  $1 < \text{pH} < 11$ , as equações 2.33 e 2.38

indicam a existência de uma significativa concentração de cátions  $\text{AMH}^+$  em meio aquoso. Portanto, os cátions  $\text{AMH}^+$  encontram uma superfície carregada negativamente e são atraídos por ela. Em pH 6 a carga elétrica da superfície é -6 mV, menor que nos outros pHs, o que justifica uma menor adsorção com relação aos demais.

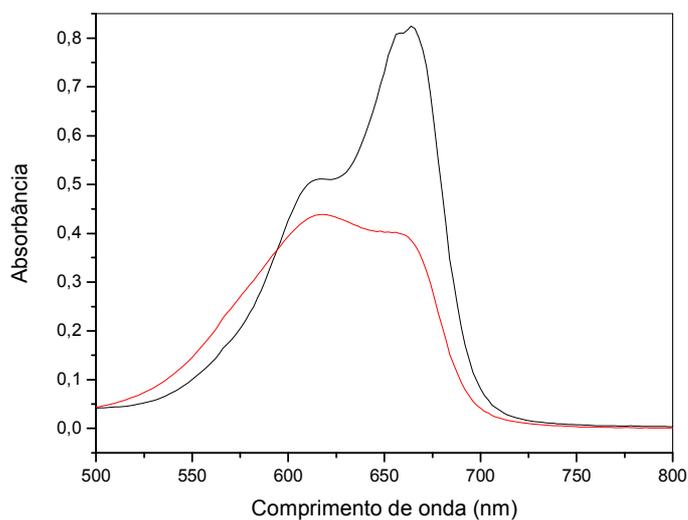
A adsorção do AM em pH 11 apresenta um valor de  $q_e$  maior que pode ser justificado pelo potencial zeta elevado, de -20 mV. No entanto, nesse pH, também ocorre um deslocamento do comprimento de onda máxima no espectro de absorvância, (Figura 4.35) possivelmente como consequência da diminuição de espécies  $\text{AMH}^+$  do meio. Isso ocorre tanto na presença como na ausência de adsorvente. O fato encontra justificativa na equação 2.38, que indica um  $\text{pK}_a$  para o AM maior que 11. Dessa forma, a diminuição na absorvância em 664 nm, se deve, não somente a existência de adsorvente, mas também ao deslocamento da banda em  $\lambda_{\text{máx}} = 664$  nm. Essa variação do  $\lambda_{\text{máx}}$  foi verificada experimentalmente, deixando 50 ml de uma solução tampão de AM em pH 11, na concentração de  $1,337 \text{ mmol L}^{-1}$  sob agitação durante 7 dias, sem adsorvente. O resultado da figura 4.35 mostram um pequeno deslocamento do  $\lambda_{\text{máx}} = 664$  nm para valores menores. Este fato pode afetar os valores do equilíbrio adsorção dessorção em pH 11, aumentando o erro experimental<sup>55</sup>.

A figura 4.34 mostra espectros do AM em pH 11, obtidos para três situações diferentes: a) imediatamente após a preparação da solução; b) após 30 minutos de adsorção e c) após 145 h de adsorção.

A figura 4.35 apresenta espectros do AM em pH 11, em duas situações diferentes: a) obtido imediatamente após a preparação da solução,  $t = 0\text{h}$ ; b) obtido após 2 dias de agitação, na ausência de adsorvente.



**Figura 4.34:** Espectros de absorção UV-Vis do AM, em solução aquosa de pH 11, durante a adsorção com LBB pelo período de 145 h.  $C_0 = 1,337 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 250 rpm;  $45^\circ\text{C}$ ; a) preto –  $t = 0\text{h}$ ; b) vermelho –  $t = 30$  minutos e c) azul –  $t = 145\text{h}$ .

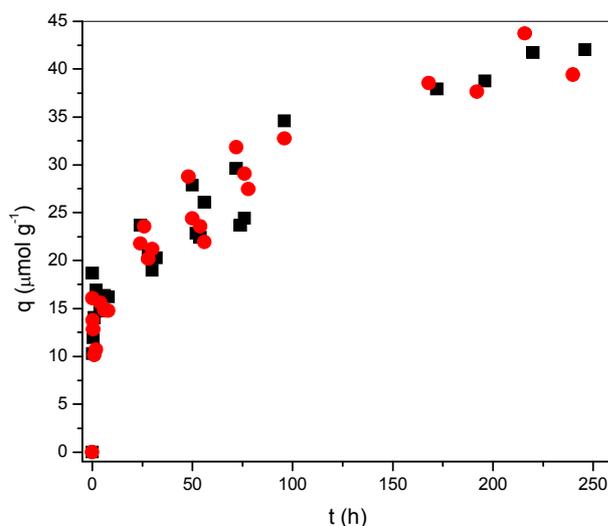


**Figura 4.35:** Espectros de absorção UV-Vis do AM, em solução aquosa de pH 11, na ausência de adsorvente.  $C_0 = 1,337 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 250 rpm;  $45^\circ\text{C}$ ; a) preto –  $t = 0\text{h}$  e b) vermelho – 2 dias.

#### 4.4.4 Efeito da velocidade de agitação na adsorção

O efeito da mudança na velocidade de agitação das soluções de AM em contato com o LBB é mostrado na figura 4.36. O experimento foi realizado a temperatura de 25°C, para  $C_0 = 1,605 \text{ mmol L}^{-1}$  e velocidades de agitação de 250 rpm e 500 rpm.

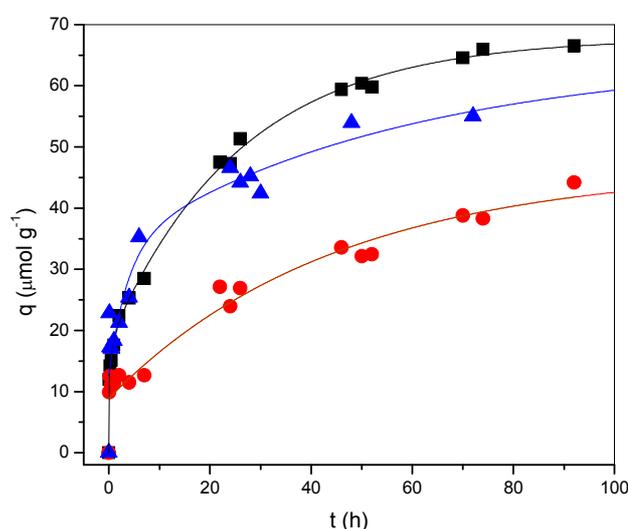
A figura 4.36 mostra que não há efeito na quantidade adsorvida e na velocidade de adsorção quando a velocidade da agitação passou de 250 para 500 rpm, no período de  $\sim 300$  h. O efeito pouco significativo da velocidade de agitação sobre a cinética de adsorção é descrito na literatura<sup>55</sup>.



**Figura 4.36:** Efeito da velocidade de agitação na adsorção.  $C_0 = 1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ ; temperatura de 25°C; ■ – 250 rpm; ● – 500 rpm.

#### 4.4.5 Efeito da calcinação e ativação do LBB na adsorção

O efeito da calcinação e ativação do LBB na adsorção do AM é visto na figura 4.37. Uma análise visual revela que o LBBA adsorveu mais AM que LBB e o LBBC em 92 h. A interpretação dos resultados da figura 4.37 deve ser cuidadosa, porque  $C_0$  é igual a  $1,337 \text{ mmol L}^{-1}$  para o LBBA e LBB, e  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$  para o LBBC. No entanto, as diferenças no processo de adsorção são bem visíveis.



**Figura 4.37:** Efeito da calcinação e ativação do LBB na adsorção de AM.  $C_0 = 1,337 \text{ mmol L}^{-1}$  LBB e LBBA e  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$  para LBBC, e temperatura de  $45^\circ\text{C}$ : ● – LBB; ▲ – LBBC; ■ – LBBA.

A concentração maior da solução de AM empregada na adsorção do LBBC justifica uma curva com uma inclinação mais acentuada no início, em relação às demais. O maior diâmetro de poros no LBBC também favorece essa inclinação.

A explicação para essa diferença na adsorção pode ser encontrada na caracterização das amostras por meio da adsorção/dessorção com  $N_2$ . A área superficial aumenta na ordem: LBB ( $9,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) < LBBC ( $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) < LBBA ( $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e o volume total de poros seguiu a mesma tendência, aumentando na ordem LBB ( $0,97 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) < LBBC ( $2,36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) < LBBA ( $3,29 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), conforme tabela 4.4.

Dessa forma, o LBBA tem área superficial e volume de poros maiores. Além disso, no caso do LBBC, a calcinação pode ter favorecido a diminuição na quantidade de grupos  $-OH$  superficiais, e na remoção de poros, devido ao elevado aquecimento em que o LBB foi submetido<sup>81</sup>.

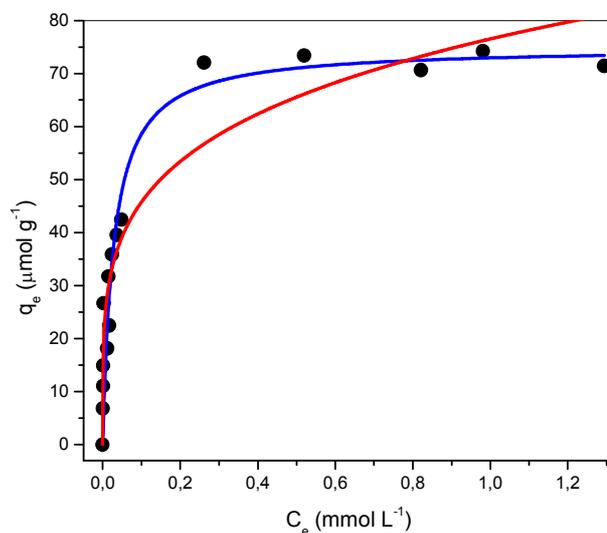
#### 4.5 Isotermas de adsorção

As figuras 4.38, 4.40, 4.42 e 4.44 mostram os pontos experimentais e o ajuste dos dados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich, nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ , respectivamente.

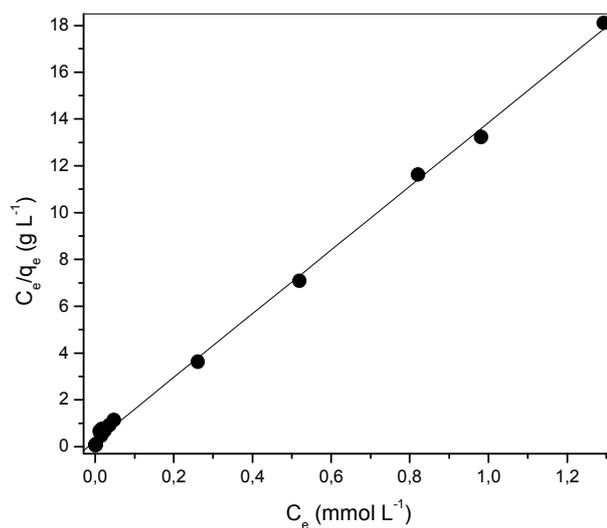
As figuras 4.39, 4.41, 4.43 e 4.45 mostram gráficos de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ , segundo a equação de Langmuir e  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$ , para equação de Freundlich, ambas na forma linear. Os parâmetros de Langmuir e Freundlich para as quatro temperaturas encontram-se na tabela 4.14.

A tabela 4.14 mostra que a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  os dados se ajustaram melhor pela equação de Langmuir, com  $R^2 = 0,999$ . A figura 4.38 mostra os dados bem ajustados sobre a isoterma de Langmuir, enquanto a figura 4.39a mostra um bom ajuste dos pontos sobre a reta. Na figura 4.38 a isoterma de Freundlich passa apenas pelos pontos posicionados na vertical, e a figura 4.39b mostra que os pontos encontram-se

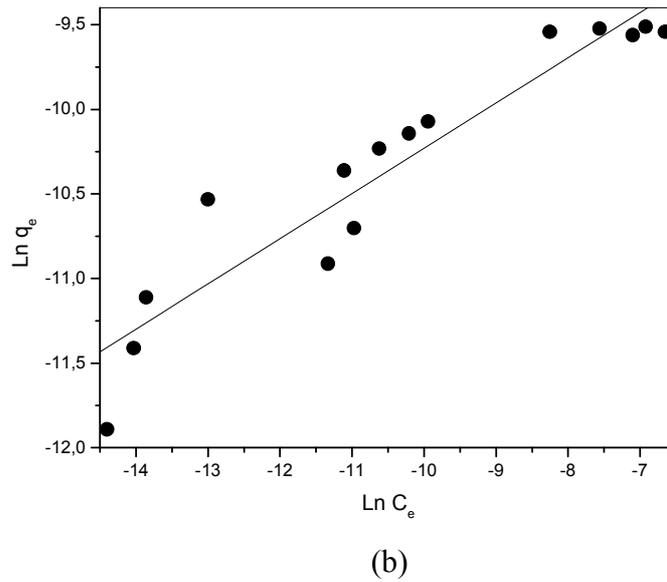
afastados de reta e  $R^2 = 0,943$ . O valor da quantidade máxima de AM adsorvida em LBB a 25°C, calculado pela equação de Langmuir foi  $Q = 73,389 \mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Figura 4.38:** Isotermas de adsorção do AM em LBB a 25°C: ● – valores experimentais, (azul) – ajuste pela isoterma de Langmuir e (vermelho) – ajuste pela isoterma de Freundlich.

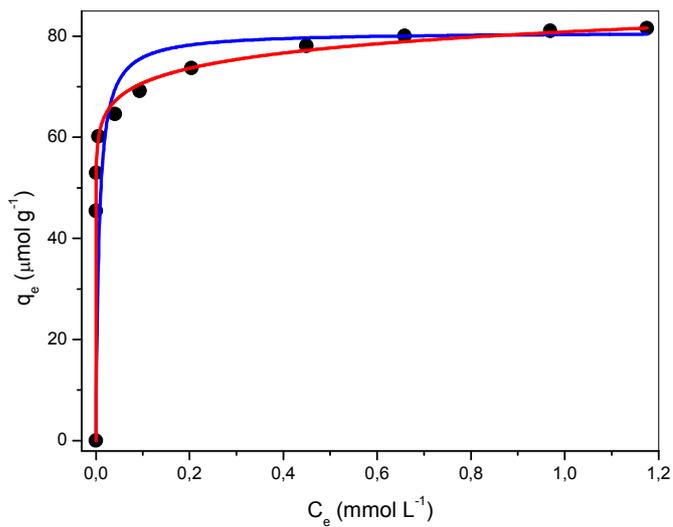


(a)

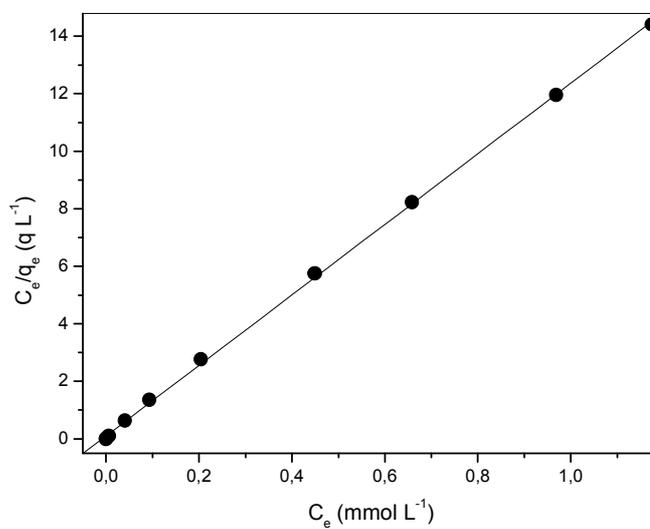


**Figura 4.39:** Ajuste dos dados experimentais pelas equações de (a) Langmuir e (b) Freundlich na forma linear, a 25°C.

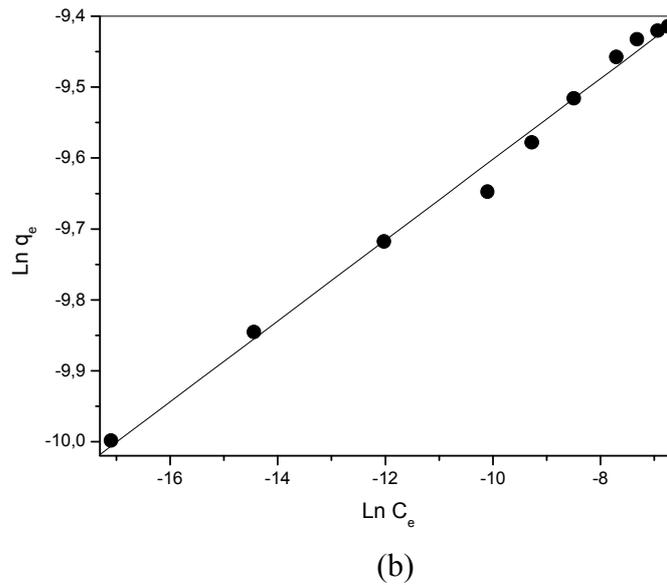
Para temperatura de 35°C, a figura 4.40 mostra que os dados experimentais estão bem ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. As equações de Langmuir e Freundlich na forma linear forneceram coeficientes de correlação de  $R^2 = 1,000$  e  $0,996$ , respectivamente, tabela 4.14 e figuras 4.41a e 4.41b. A quantidade máxima de AM adsorvida em LBB é  $Q = 81,546 \mu\text{mol g}^{-1}$ , que corresponde a saturação e formação da monocamada de AM sobre o LBB.



**Figura 4.40** Isotherma de adsorção do AM em LBB a 35°C: ● – valores experimentais, (azul) – ajuste pela isoterma de Langmuir e (vermelho) – ajuste pela isoterma de Freundlich.



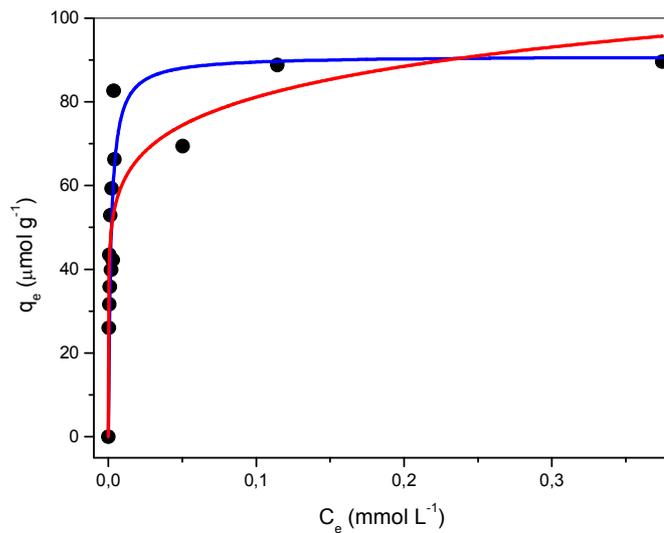
(a)



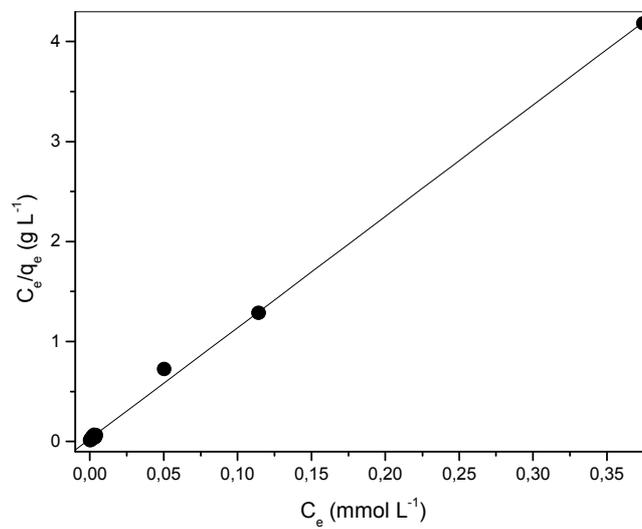
**Figura 4.41:** Ajuste dos dados experimentais pelas equações de (a) Langmuir e (b) Freundlich na forma linear a 35°C

A figura 4.42 apresenta os dados experimentais ajustados através das isotermas de Langmuir e Freundlich a 45°C. Um melhor ajuste foi obtido pela equação de Langmuir, com  $R^2 = 1,000$ , tabela 4.14 e figura 4.43a. Usando a equação de Freundlich,  $R^2 = 0,995$ , figura 4.43b. A quantidade máxima de AM adsorvida,  $Q$ , é  $89,783 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

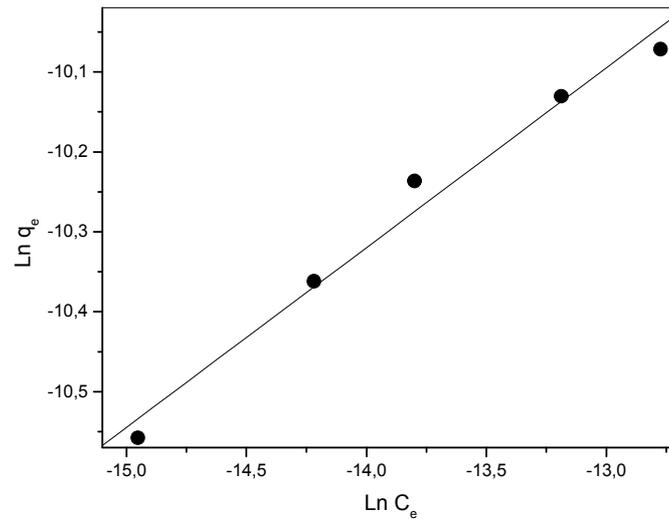
Para a equação de Freundlich na forma linear foram usados poucos pontos iniciais devido ao baixo valor de  $R^2$ .



**Figura 4.42:** Isothermas de adsorção do AM em LBB a 45°C: ● – valores experimentais, (azul) – ajuste pela isoterma de Langmuir e (vermelho) – ajuste pela isoterma de Freundlich.



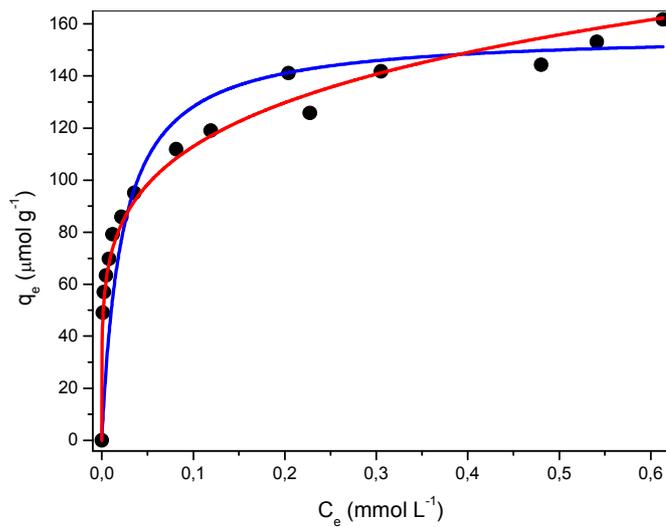
(a)



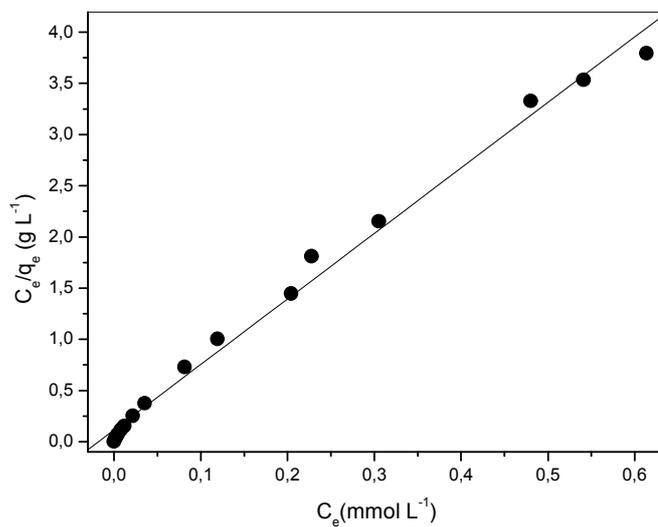
(b)

**Figura 4.43:** Ajuste dos dados experimentais pelas equações de (a) Langmuir e (b) Freundlich na forma linear, a 45°C.

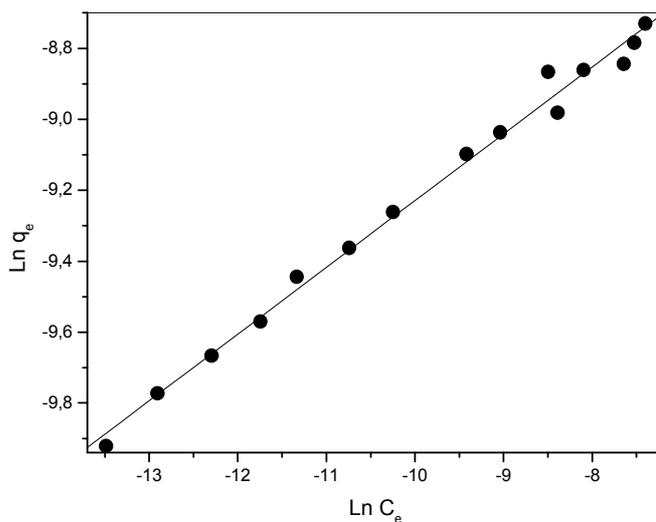
A figura 4.44 mostra os dados experimentais ajustados através das isothermas de Langmuir e Freundlich, a 60°C. A tabela 4.14 apresenta valores de  $R^2$  iguais a 0,996 para as retas das figuras 4.45a e 4.45b, indicando um bom ajuste dos dados experimentais. No entanto, a isoterma de Freundlich da figura 4.44 parece mais bem ajustada. A quantidade máxima de AM adsorvida a 60°C é  $Q = 156,031 \mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Figura 4.44:** Isothermas de adsorção do AM em LBB a 60°C: ● – valores experimentais, (azul) – ajuste pela isoterma de Langmuir e (vermelho) – ajuste pela isoterma de Freundlich.



(a)



(b)

**Figura 4.45:** Ajuste dos dados experimentais pelas equações de (a) Langmuir e (b) Freundlich na forma linear a 60°C.

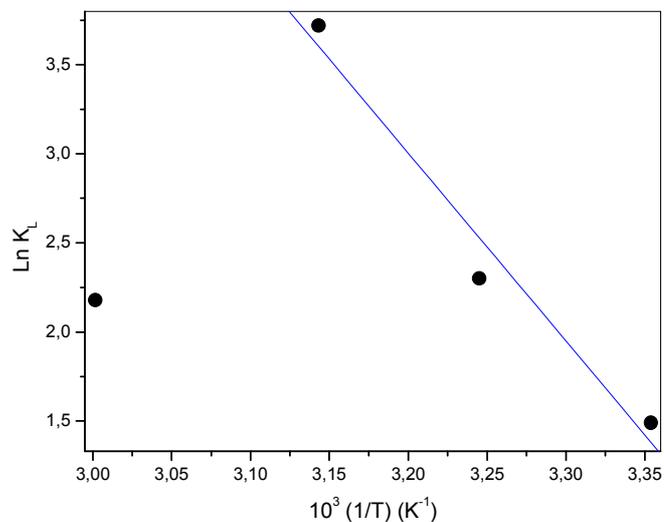
**Tabela 4.14:** Parâmetros de Langmuir e Freundlich para quatro temperaturas.

Parâmetros	25°C	35°C	45°C	60°C
$a_L$ (L mmol <sup>-1</sup> )	59,824	123,387	459,897	56,085
$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	4,44	9,98	41,27	8,83
$Q$ (μmol g <sup>-1</sup> )	73,389	81,546	89,783	156,031
$R^2$	0,999	1,000	0,999	0,996
$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	6,33	21,51	26,68	21,54
$n$	3,74	17,55	15,63	5,32
$R^2$	0,943	0,996	0,995	0,996

A tabela 4.14 mostra valores crescentes para  $a_L$  e  $K_L$  com o aumento da temperatura, com exceção para 60°C. Como  $a_L$  está relacionada à energia de adsorção, isso significa que há uma interação maior entre o AM e LBB à medida que a temperatura aumenta. A constante  $K_L$  é uma constante de equilíbrio do sistema e indica que a temperatura favorece a adsorção, com o deslocamento para a direita. No entanto, para temperatura de 60°C, a adsorção aumenta, mas em menor proporção. A 60°C a velocidade de difusão das moléculas de AM é maior e ocorre contato mais efetivo com a superfície do LBB. No entanto, a diminuição no valor de  $K_L$  mostra que o equilíbrio da adsorção é deslocado para esquerda.

#### 4.6 Parâmetros termodinâmicos - Calor de adsorção

A figura 4.46 apresenta o gráfico de  $\ln K_L$  versus  $(1/T)$  segundo a equação 2.32, de van't Hoff. O ponto equivalente a 60°C não se ajustou à tendência de aumento de  $K_L$  com a temperatura e não foi considerado na linearização.



**Figura 4.46:** Gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  da equação de van't Hoff.

O valor da entalpia de adsorção do AM pelo LBB,  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = 87,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ , foi encontrado através do coeficiente angular da reta da figura 4.46. O coeficiente linear forneceu o valor de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} = 305,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Com os valores de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  e  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  foi possível calcular o valor de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Valores para essas propriedades termodinâmicas encontradas na literatura encontram-se na tabela 4.15.

**Tabela 4.15:** Parâmetros termodinâmicos de adsorção encontrados na literatura

Adsorvente	Adsorbato	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ mol <sup>-1</sup>	Ref
Caolinita	AM	13,53	88,16	-13,85	37
Cinzas leves	Cristal violeta	36,51	209,64	-31,18(25°C)	19
Cinzas leves	Fucsina básica	21,35	173,83	-32,13(25°C)	19
Diatomita	AM	6,42	25,20		55
Nanopartículas	AM	30,90			53
Carvão ativado	Vermelho Congo	7,71	23,55	0,49(35°C)	25
Pirita	Xantato	26,00	256,00	-20,90(25°C)	117
Terra Fuller	AM	0,02	920,00	-27,34	38
LBB	AM	87,62	305,36	-3,42(25°C)*	Tese

\*Desvio padrão: 0,48 kJ mol<sup>-1</sup>

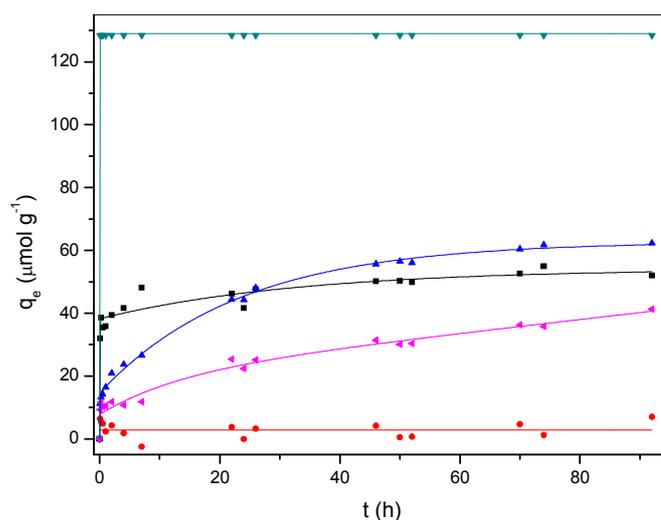
O valor negativo de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  de  $-3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$  indica que as interações entre o AM e LBB são de natureza espontânea e favorável<sup>38</sup>, sem a existência de uma energia de ativação elevada<sup>37</sup>. O valor positivo para  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  mostra um processo de natureza endotérmica.

O valor positivo para  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  indica um aumento na entropia devido a adsorção, significando um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido a alterações no adsorbato e no adsorvente, e a afinidade do adsorvente pelo adsorbato<sup>19</sup>.

Na adsorção de gases em sólidos a entropia diminui como consequência do arranjo mais ordenado das moléculas do gás na superfície sólida. Em sistemas mais complicados de adsorção, como a adsorção solução/superfície não uniforme, o mesmo pode não ser verdade<sup>37</sup>. Um valor positivo para  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  implica que a perda de liberdade translacional das moléculas de adsorbato é compensada pela liberação de moléculas de água de hidratação ao redor das moléculas do adsorbato e/ou sobre a superfície do adsorvente<sup>117</sup>.

#### **4.7 Estudo comparativo da adsorção entre o LBB e outros adsorventes**

A figura 4.47 mostra os resultados obtidos no estudo comparativo de adsorção realizado, empregando o AM e os adsorventes sílica, alumina, carvão ativado, LBBA, e LBB não ativado e não calcinado. O sistema solução de AM/LBB foi mantido sob agitação a 250 rpm por um período de 92 h, a temperatura de 45°C. O carvão ativado foi mais efetivo, adsorvendo 128,430  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , seguido pelo LBBA, 61,808  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , SiO<sub>2</sub>, 53,169  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , LBB, 40,653  $\mu\text{mol g}^{-1}$  e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,808  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Figura 4.47:** Adsorção do AM em diversos adsorventes:  $C_0 = 1,337 \text{ mmol L}^{-1}$ , a  $45^\circ\text{C}$

com ■ –  $\text{SiO}_2$ ; ● –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ▲ – LBBA; ▼ – Carvão ativado; ◀ – LBB.

A tabela 4.16 mostra as massas empregadas dos adsorvente e os pHs antes e após a adsorção.

**Tabela 4.16:** Adsorventes utilizados na comparação de adsorção com o LBB

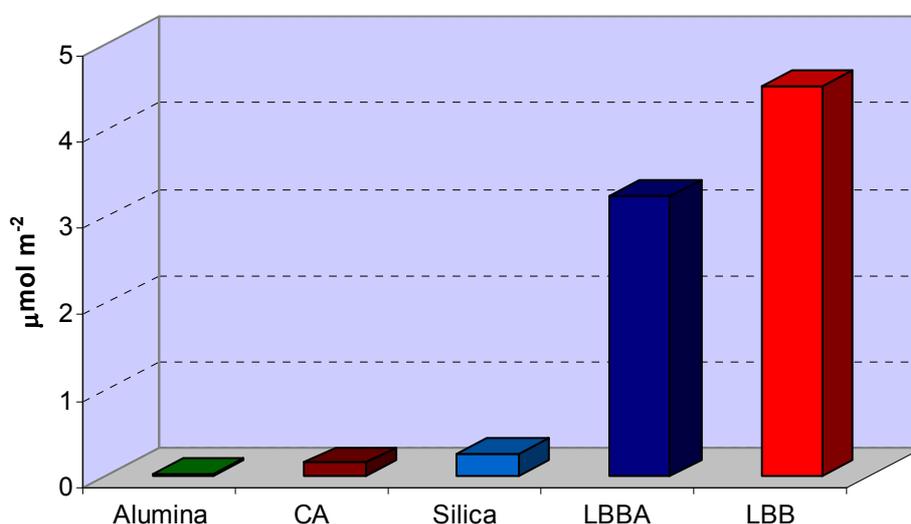
Adsorvente	Massa do adsorvente (g)	pH antes da adsorção	pH após a adsorção <sup>1</sup>	pH em água pura <sup>2</sup>
Sílica	1,00	5,2	6,2	8,1
Alumina	1,00	5,2	5,3	10,3
LBBA	1,00	5,2	7,4	5,8
Carvão	0,50	5,2	3,2	-
LBB	1,00	5,2	7,7	5,8

<sup>1</sup>Durante a adsorção houve reposição da água evaporada.

<sup>2</sup>O adsorvente foi mantido suspenso em água destilada pura, sob agitação, por 15 minutos. Em seguida o pH da água foi medido.

A capacidade de adsorção do carvão ativado é bem conhecida. O LBBA adsorveu uma maior quantidade de AM que o LBB e a sílica. Isto significa que a ativação, a 400°C, promoveu o aparecimento de um maior número de sítios ativos no LBB. Esta conclusão é confirmada pela área superficial, que aumentou de 9,00 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 19 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, após a ativação, conforme mostrado na tabela 4.4. O volume de poros e o diâmetro de poros também aumentaram durante a ativação a 400°C, também mostrados na tabela 4.4. No entanto, além da área superficial, volume e diâmetro de poros, outras propriedades devem ser levadas em consideração no processo de adsorção. A alumina tem uma área superficial de 104,24 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e um volume e diâmetro de poros de 20,22 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 77,70 Å, respectivamente, e apresenta um resultado pouco significativo.

A figura 4.48 apresenta a quantidade de AM adsorvida pela área superficial de cada adsorvente. O LBBA e o LBB adsorvem mais AM por m<sup>2</sup> do que os outros adsorventes.

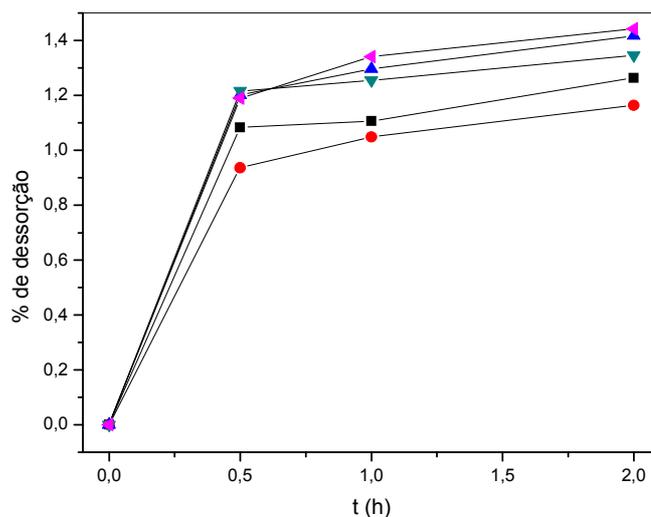


**Figura 4.48:** Comparação entre as quantidades de AM adsorvidas por m<sup>2</sup> da área superficial dos adsorventes. C<sub>0</sub> = 1,337 mmol L<sup>-1</sup>, a 45°C .

#### 4.8 Dessorção do AM do LBB

A figura 4.49 apresenta a fração da massa de AM desorvida do LBB no período de 2 h. Há um ligeiro acréscimo na desorção com o tempo, variando de  $\approx 1,0\%$  a  $\approx 1,5\%$ , após 2 h de agitação. A tabela 4.17 mostra a quantidade e a fração de AM desorvida.

Quando as massas de LBB com AM adsorvido foram retiradas dos frascos, após a realização do experimento, parte do AM foi perdida durante a lavagem. Dessa forma,  $q_e$  não representa um valor real, mas uma aproximação ou ponto de referência.



**Figura 4.49:** Porcentagem de desorção do AM do LBB a  $90^{\circ}\text{C}$ , em água destilada.  $C_0$ :

■ –  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ● –  $1,872 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ▲ –  $2,140 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ▼ –  $2,407 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ◀ –  $2,675 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Tabela 4.17:** Quantidade de AM dessorvida

$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$q_{ed}$ (2h) $\mu\text{mol g}^{-1}$	% de dessorção
1,605	72,051	0,909	1,26
1,872	73,389	0,856	1,16
2,140	70,661	1,016	1,42
2,407	74,218	0,990	1,35
2,675	71,436	1,043	1,44

$C_0$  = Concentração inicial das soluções empregadas na adsorção

$q_e$  = massa de AM adsorvida no LBB

$q_{ed}$  = massa de AM dessorvida do LBB

% de dessorção = fração de massa de AM dessorvida tomando  $q_e$  igual a 100%

Experimentos preliminares de dessorção também foram realizados empregando álcool etílico e acetona a temperatura ambiente, ao invés de água. Imediatamente após a adição de álcool na amostra de LBB-AM foi visível a coloração da solução. Esse resultado foi semelhante usando a acetona no lugar do álcool, a temperatura ambiente, em outra amostra de LBB-AM. No entanto, o resultado foi mais significativo, indicando que a acetona dessorve melhor o AM adsorvido em LBB, tanto em relação à água a 90°C, como em relação ao álcool a temperatura ambiente.

Para dessorver o AM de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foi usado uma solução de 12% de ácido acético em metanol<sup>53</sup>.

#### 4.9 Avaliação da área superficial do LBB através da adsorção do AM

A avaliação da área superficial do LBB através da adsorção com AM, em quatro temperaturas diferentes, foi realizada através da equação 2.43. Valores para Am e N empregados foram tomados da literatura<sup>44</sup> e os resultados encontram-se na tabela 4.18.

**Tabela 4.18:** Avaliação da área do LBB em diversas temperaturas

Am (nm <sup>2</sup> )	N	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup>	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>2</sup>	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>3</sup>	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>4</sup>
		25°C	35°C	45°C	60°C
0,60	2	13,26	14,73	16,22	28,21
1,20	2	26,52	29,47	32,44	56,42
1,00	2	22,10	24,56	27,04	47,019
1,30	2	28,73	31,92	35,15	61,12
1,78	2	39,33	43,71	48,13	83,69
2,00	2	44,20	49,11	54,07	94,04

<sup>1</sup>Q = 73,389; <sup>2</sup>Q = 81,546; <sup>3</sup>Q = 89,783; <sup>4</sup>Q = 156,031 (μmol/g).

O valor de Am igual a 0,6 apresentou um valor mais próximo daquele encontrado pela técnica da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e a equação de BET. O valor de N é 2 para todos os cálculos, considerando a formação de aglomerados de até dois cátions na superfície do LBB.

A área superficial do LBB calculada usando o autosorb através da BET mostrou um valor de 9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. No entanto o valor estimado com a adsorção de AM foi maior e aumentou com o aumento da temperatura conforme mostra a tabela 4.18. Esse fato

sugere que o aumento da temperatura do meio aumenta a capacidade de adsorção devido ao rearranjo ou empacotamento das moléculas na superfície do LBB, que passa a ser muito mais ordenado, como não há formação de multicamadas como pode ser observado nas isotermas de adsorção. Isto pode ser comprovado pelo aumento da quantidade máxima adsorvida de AM conforme mostra as isotermas nas diferentes temperaturas.

## 5. Discussão geral

A caracterização do LBB por EDX mostrou a predominância dos elementos Al, Si e O e a FRX indicou a presença dos óxidos  $\text{SiO}_2$  (49,07%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23,36%). Esses óxidos se devem aos argilominerais, moscovita, caolinita, esmectita, e quartzo, que fazem parte da composição do LBB, como resultado de sua formação sedimentar detrítica, indicada pelas análises petrográficas e difração de raios X. Em sua composição ainda se encontram siderita, pirita e matéria orgânica disseminada.

O LBB tem composição semelhante a alguns adsorventes minerais descritos na literatura. A porcentagem desses óxidos varia de material para material, mas revelam quantidades mais significativas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . São eles: diatomita<sup>55,116</sup> (72,50% e 11,42%), perlita<sup>81,82</sup> (71% e 12,5%), bentonita<sup>80</sup> (70,8% e 16,2%), montmorilonita<sup>49</sup> (66,9% e 19,6%), argila<sup>39</sup> (46,3% e 23,7%), cinzas leves – flyash<sup>19</sup> (56,7% e 23,8%) e terra Filler<sup>38</sup> (51,09% e 10,09%).

Os espectros IV revelaram a presença de grupos silanóis livres,  $\text{Si-OH}$ <sup>17,55,116</sup>, na superfície do LBB, com bandas em  $3695\text{ cm}^{-1}$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1031\text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento do siloxano,  $\text{Si-O-Si}$ <sup>55,116</sup> e a banda em  $912\text{ cm}^{-1}$  se deve ao estiramento  $\text{Si-O}$  do grupo silanol<sup>55,116</sup>.

O LBB apresenta uma área superficial de  $9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  na granulometria de 210 a 297  $\mu\text{m}$ . Essa área é aumentada para  $19\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  com a ativação a  $400^\circ\text{C}$ . O volume total de poros e o diâmetro médio de poros também aumentaram com a ativação. Esse fato se deve a eliminação de matéria orgânica presente na amostra, de acordo com as análises petrográficas. Para as três amostras: LBB, LBBA e LBBC, o diâmetro médio de poros encontra-se na faixa dos mesoporos.

A área superficial do LBB pode ser considerada pequena em relação a muitos outros materiais. As áreas superficiais para alguns adsorventes minerais descritos na literatura, de composição semelhante ao LBB são: diatomita ( $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>116</sup>, fly ash ( $1490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>19</sup>, perlita ( $1,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>81</sup>, bentonita ( $665,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>80</sup> e argila ( $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>39</sup>.

A carga elétrica na superfície do LBB é negativa na faixa de pH de 2 a 10, com valores mais negativos nos extremos dessa faixa. Próximo ao pH 4,5 a carga é de  $\approx -4,0$  mV, decrescendo para  $-17,5$  mV em pH 2,1 e  $-18,0$  mV em pH 10,2. A carga negativa em diversos alumino-silicatos se deve as substituições isomórficas na camada da sílica<sup>84</sup> e a presença de grupos hidroxilas na superfície que se ionizam<sup>17</sup>. Esse resultado é semelhante ao encontrado para a perlita<sup>68</sup>. Dessa forma, o AM pode interagir com o grupo siloxano ou silanol na superfície do LBB e com os sítios carregados negativamente gerados pela substituição isomorfa de Si por Al<sup>54</sup>.

Nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ , em que a adsorção do AM em LBB foi estudada, os valores de  $k_{\text{ads}}$  diminuíram com o aumento de  $C_0$ . Para  $C_0$  de  $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , o gráfico de  $q$  versus  $t$  apresenta uma reta bem vertical no início, seguida por uma pequena curvatura e alcançando um patamar horizontal. Para concentrações maiores a curvatura aumenta significativamente.

O gráfico de  $k_{\text{ads}}$  versus  $C_0$  indicou uma curva suave que pode ser dividida em três estágios<sup>51</sup>. À temperatura de  $45^\circ\text{C}$ , o primeiro estágio corresponde à faixa de concentração abaixo de  $0,802 \text{ mmol L}^{-1}$ ; o segundo entre  $0,802 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$  e o terceiro para concentrações maiores que  $1,605 \text{ mmol L}^{-1}$ . O terceiro estágio corresponde ao valor máximo da isoterma de adsorção<sup>51</sup>.

Nos processos de adsorção em sistemas sólido-líquido, três etapas são as mais importantes: a) transferência de adsorbato da solução para a superfície do adsorvente; b) transferência de adsorbato através do filme superficial, por difusão; c) difusão do

adsorbato pelos poros da superfície. O fator mais relevante no controle da velocidade da adsorção é a difusão do adsorbato sobre a superfície. O fato da velocidade de adsorção mudar com  $C_0$  sugere que a adsorção é controlada pela difusão através do filme superficial. Os resultados indicam que a velocidade de adsorção no AM pelo LBB é controlada pela difusão do adsorbato no filme superficial<sup>51</sup>.

O aumento na temperatura favoreceu a velocidade de adsorção do AM no LBB. Para o sistema em que  $C_0 = 1,872 \text{ mmol L}^{-1}$ , o aumento da temperatura fez aumentar o valor da constante de velocidade, de  $k_{\text{ads}} = 0,22 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , para  $k_{\text{ads}} = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a  $60^\circ\text{C}$ . Comportamento semelhante ocorreu nas outras concentrações iniciais.

O efeito do aumento da temperatura na adsorção do AM pelo LBB pode ser devido aos fatores: a) aumento na mobilidade das moléculas de AM na solução<sup>81,82,103</sup>; b) aumento no número de moléculas de AM com energia suficiente para interagirem com os sítios ativos da superfície<sup>82,103</sup>; c) aumento no número de sítios ativos na superfície do LBB<sup>19</sup>.

A energia de ativação de  $37,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indica que se trata de uma adsorção do tipo física<sup>48,80,103</sup>. Os valores para  $\Delta H^* = 35,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^* = -243,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $\Delta G^* = 107,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  são próximos aqueles encontrados na literatura<sup>80,103</sup>. Valores positivos para  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  e  $\Delta G^*$  indicam a presença de barreira de energia no processo de adsorção<sup>80</sup>.

O efeito da concentração inicial do AM na quantidade adsorvida mostrou um comportamento semelhante nas quatro temperaturas estudadas. O aumento em  $C_0$  fez aumentar o valor de  $q_e$  e exigiu períodos maiores para o alcance do equilíbrio.

O aumento na temperatura favoreceu o aumento na quantidade de AM adsorvida no LBB. Para o sistema em que  $C_0 = 1,872 \text{ mmol L}^{-1}$ , o aumento da temperatura fez aumentar a quantidade adsorvida, de  $q_e = 73,389 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , para  $q_e = 95,052$

$\mu\text{mol g}^{-1}$ , a  $60^\circ\text{C}$ . Portanto, o aumento em  $q_e$  com a temperatura indicou uma adsorção de natureza endotérmica. Esse comportamento é semelhante ao verificado na adsorção de AM em diversos adsorventes<sup>19,37,55,82</sup>, e também na adsorção envolvendo outros sistemas<sup>53,81,103</sup>.

Os valores encontrados para as propriedades termodinâmicas são:  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 87,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} = 305,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O valor  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  positivo indica um processo de natureza endotérmica. A natureza endotérmica para a adsorção de AM tem sido também encontrada para outros adsorventes, como caolinita<sup>37</sup>, diatomita<sup>55</sup>, nanopartículas<sup>53</sup>, terra Fuller<sup>38</sup>, entre outros<sup>37</sup>. O valor positivo para  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução devido a mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente e a afinidade do adsorvente pelo adsorbato<sup>19</sup>. O valor negativo para  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  indica uma natureza espontânea e favorável na adsorção do AM pelo LBB<sup>38</sup>.

Para valores de pH maiores que pH 6 houve um aumento a velocidade de adsorção e a quantidade adsorvida. Fato semelhante ocorreu em pH 3. No intervalo  $1 < \text{pH} < 11$  o AM encontra-se na forma catiônica,  $[\text{AMH}^+]$ , podendo ser atraído por uma superfície carregada negativamente. Próximos a esses extremos ocorrem mudanças no AM, com o surgimento das espécies  $\text{AMH}^{2+}$  e  $\text{AMH}$ . Uma mudança no espectro do AM, em pH 11, com o tempo, sem adsorvente, foi constada experimentalmente. Portanto, para os ensaios realizados a pH 11 é esperado que os resultados apresentem um maior erro experimental. Um aumento em  $q_e$  com o aumento do pH também foi verificado na adsorção do AM, em outros adsorventes<sup>37,48,53</sup>. Outros sistemas também apresentaram comportamento semelhante<sup>115</sup>. O aumento da adsorção, com o pH, tem sido atribuído a carga negativa e a presença de grupos hidroxilas na superfície do adsorvente, para o pH do meio acima do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$

A estrutura molecular do AM apresenta uma carga positiva descentralizada<sup>55</sup>. Isso pode significar que em baixas concentrações de AM as moléculas se orientam aleatoriamente sobre a superfície. No entanto, à medida que a concentração aumenta, é necessário a reorganização das moléculas para a superfície acomodar mais moléculas. Essa reorganização faz com que as moléculas tenham maior estabilidade numa posição perpendicular a superfície do LBB, devido as interações hidrofóbicas que tornam duas moléculas mais estáveis, numa configuração face-a-face. Além disso, as moléculas ocupam sítios adjacentes sobre a superfície, como concluído por Bergmann e Kanski<sup>42</sup>. Imamura et al<sup>34</sup>, concluíram, através de espectros IV de amostras de aço inoxidável contendo AM adsorvido, que as moléculas de AM estão orientadas perpendicularmente na superfície do material, com o aparecimento de bandas em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros IV para a amostra de LBB contendo AM adsorvido revelou uma banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de AM. Portanto, a orientação perpendicular das moléculas de AM sobre a superfície do LBB pode ser uma conclusão razoável. Essa idéia é reforçada se for levada em consideração a formação de agregados de AM na superfície de esmectitas, como indicam estudos de Czimerová et al<sup>45</sup>.

## 6. Conclusões

Após os estudos de caracterização do Lutito Barro Branco e da sua aplicação na adsorção do Azul de Metileno pode-se considerar as seguintes conclusões:

O adsorvente LBB é uma rocha de estrutura sedimentar detrítica, composta predominantemente de silicato de alumínio, e que apresenta uma assembléia mineralógica formada por quartzo, moscovita, caolinita, esmectita, siderita e pirita. Tem a predominância dos compostos  $\text{SiO}_2$  (49,07%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23,36%), e contém 19,94% de matéria orgânica disseminada em sua composição;

O LBB mostrou-se efetivo na adsorção do AM em meio aquoso, sobretudo em temperaturas mais elevadas, como consequência da diminuição de agregados na solução e aumento da difusão das moléculas;

O LBB mostrou-se efetivo na adsorção de AM tanto em pH baixo, em pH 3, como pH elevado, pH 11, como consequência da carga elétrica negativa em toda faixa de pH, com valores mais significativos nos extremos de pH (3 e 11);

Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais e podem ser usados para descrever o equilíbrio termodinâmico;

Os dados experimentais se ajustaram bem modelo de Lagergren, com valores para o coeficiente de correlação próximos a 1,00;

Os parâmetros termodinâmicos mostraram que se trata de um processo endotérmico, favorável e espontâneo. A adsorção é de natureza física.

O adsorvente LBB mostrou-se efetivo na adsorção do AM, seletivo, permite regeneração e concentração do adsorbato.

## 7. Referências Bibliográficas

1. Kimura, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana.** Florianópolis, 2001. Tese de Doutorado em Química – Departamento de Química – UFSC.
2. Alcântara, M. R.; Daltin, D. A. Química do Processamento Têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
3. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
4. Fu, Y.; Viraraghavan, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus Niger*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 239-247, 2002.
5. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
6. Allen, S. J.; Gan, Q.; Matthews, R.; Johnson, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143-152, 2003.
7. Nigam, P.; Armour, G.; Banat, I. M.; Singh, D.; Marchant, R.; McHale, A. P.; McMullan, G. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219-226, 2000.
8. O'Neill, C.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Lourenço, N. D.; Pinheiro, H. M.; Delée, W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge

- consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 1009-1018, 1999.
9. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 119-124, 2002.
  10. Robinson, T.; Chandran, B.; Naidu, G. S.; Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 43-49, 2002.
  11. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**, v. 28, p. 29-33, 2002.
  12. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
  13. Silvaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.
  14. Malik, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.
  15. Khattri, S. D.; Singh, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 120, p. 283-294, 2000.

16. Robinson, T; Chandran, B.; Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption Lon apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, p. 2824-2830, 2002.
17. Al-Ghouti, M. A.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, p. 229-238, 2003.
18. López, R.; Gutarra, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. **Química Têxtil**, v. 59, p. 66-69, 2000.
19. Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, G.; Kundan, K. Removal of Dyes from Wastewater Using Fly ash, a Low-Cost Adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 3688-3695, 2002.
20. Ho, Y. S. A Kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, p. 171 – 193, 1999.
21. Juang, R. S.; Wu, F. C.; Tseng, R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces**, v. 201, p. 191-199, 2002.
22. Choy, K. K. H.; McKay, G.; Porter, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 57-71, 1999.
23. McKay, G. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activates Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 32, p. 759 – 772, 1982.

24. Kannan, N.; Sundaram, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25-40, 2001.
25. Namasivayam, C.; Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, p. 47-58, 2002.
26. Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3357-3366, 2001.
27. Goyal, M.; Rattan, V.K.; Aggarwal, D.; Bansal, R.C. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 190, p. 229-238, 2001.
28. Porter, J. F.; McKay, G.; Choy, K. H. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbend solute theory. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 5863-5885, 1999.
29. Avom, J.; Mbadcam, J. K.; Noubactep, C.; Germain, P. Adsorption of Methylene Blue from an Aqueous solution on to Activated Carbons from Palm-Tree Cobs. **Carbon**, v. 35, n. 3, p. 365-369, 1997.
30. Tamai, H.; Yoshida, T.; Sasaki, M.; Yasuda, H. Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex. **Carbon**, v. 37, p. 983-989, 1999.

31. Annadurai, G.; Juang, R.S.; Lee, D.J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 263-274, 2002.
32. Sethuraman, V. V.; Raymahashay, B. C., Color Removal by Clays: Kinetic study of adsorption of cationic and anionic dyes. **Environmental Science & Technology**, v. 9, n. 13, p. 1138 – 1139, 1975.
33. Otero, M.; Rozada, F.; Calvo, L.F.; García, A.I.; Morán, A. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. **Biochemical Engineering Journal**, v. 15, p. 59-68, 2003.
34. Imamura, K.; Ikeda, E.; Nagayasu, T.; Sakiyama, T.; Kazuhiro N. Adsorption Behavior of Methylene Blue and Its Congeners on a Stainless Steel Surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, p. 50-57, 2002.
35. Pelekani, C.; Snoeyink, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423-1436, 2000.
36. Ardizzone, S.; Gabrielli, G.; Lazzari, P. Adsorption of Methylene Blue at solid/liquid and water/air interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 76, p. 149-157, 1993.
37. Ghosh, D; Bhattacharyya, K. G. Adsorption of methylene blue on Kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 295-300, 2002.
38. Atun, G.; Hisarli, G.; Sheldrick, W. S.; Muhler, M. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 32-39, 2003.

39. Gürses, A.; Karaca, S.; Dogar, Ç.; Bayrak, R.; Açıkyıldız, M.; Yalçın, M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 310-314, 2004.
40. Cione, A. P. P.; Neumann, M. G.; Gessner, F. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes with Clays: III. Mixed Dye Aggregates on Swy-1 and Laponite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 106-112, 1998.
41. Calzaferri, G.; Gfeller, N. Thionine in the Cage of Zeolite L. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 3428-3435, 1992.
42. Bergmann, K.; O'Konski, C. T. A Spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. **J. Phys. Chem.**, v. 67, p. 2169-2177, 1963.
43. Rice, P. M. **Pottery Analysis: A Sourcebook**. Chicago: The University of Chicago Press, 1987. 559p
44. Inel, O.; Tımsek, F. The Measurement of Surface Areas of Some Silicates by Solution Adsorption. **Turk J. Chem**, v. 24, p. 9-19, 2000.
45. Czımerová, A.; Bujdák, J.; Gáplovský, A. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion. **Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 243, p. 89-96, 2004.
46. Cenens, J.; Schoonheydt, R. A.; Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and Barasym in aqueous suspension. **Clay and Clay Minerals**, v. 36, n. 3, p. 214-224. 1988.

47. Jacobs, K. Y.; Schoonheydt, R. A. Time Dependence of the Spectra of Methylene Blue-Clay Mineral Suspensions. **Langmuir**, v. 17, p. 5150-5155. 2001.
48. Doğan, M.; Alkan, M.; Türkyilmaz, A.; Özdemir, Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 109, p. 141-148. 2004.
49. Gessner F.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes With Clays. 1. Methylene Blue and Neutral Red on Montmorillonite and Hectorite. **Langmuir**, v. 10, p. 3749-3753. 1994.
50. Breen, C.; Rock, B. The competitive adsorption of methylene blue on to montmorillonite from binary solution with thioflavin T, proflavine and acridine yellow. Steady-state and dynamic studies. **Clay Minerals**, v. 29, p. 179-189. 1994.
51. Almeida, C. A. P.; Machado, C.; Debacher, N. A. Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco as an alternative adsorbent for color removal. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 128, p. 278-282. 2004.
52. Tsai, W. T.; Hsien, K.J.; Lai, C. W. Chemical Activation of Spent Diatomaceous Earth by Alkaline Etching in the Preparation of Mesoporous Adsorbents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 7513-7520. 2004.
53. Mak, S. Y.; Chen, D. H. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 61, p. 93-98. 2004.

54. Yoshikawa, T.; Nakamura, T.; Kuroda, K.; Ogawa, M. Adsorption of Methylene Blue onto Aluminum-Containing Mesoporous Silica Films Prepared by Rapid Solvent Evaporation Method. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, v. 75, p. 2589-2594. 2002.
55. Shawabkeh, R. A.; Tutunji, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 111-120. 2003.
56. McKay, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters**. Florida: CRC Press, 1996. 186.
57. Weber, W. J. **Physicochemical Processes for water quality control**. New York: John Wiley & Sons, 1972.
58. Namasivayam, C.; Prabha, D.; Kumutha, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, p. 77-79, 1998.
59. Atkins, P. W. **Physical Chemistry**. 5 ed., New York: Oxford University Press, 1994. 1031p.
60. Stumm, W.; Morgan, J. J. **Aquatic Chemistry – chemical equilibrium and rates in natural waters**. 3<sup>rd</sup> edition, New York: John Wiley & Sons, 1996.
61. Shaw, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4<sup>th</sup> edition, London: Butterworth-Heinemann, 1994. 306p.
62. Humeres, E.; Debacher, N. A.; González, G. **Química dos Colóides; princípios básicos & aplicações**. Florianópolis: Departamento de Química - UFSC, 1998. 110p.
63. Hunter, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**. New York: Oxford University Press, 1993. 338p.

64. Alkan, M.; Doğan, M. Surface Titrations of Perlite Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 207, p. 90-96. 1998.
65. Hunter, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science – Principles and Applications**. London: Academic Press, 1981.
66. Adamson, A. W.; Gast, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6<sup>th</sup> edition, New York: A Wiley Interscience Publication, 1997. 784p.
67. Özacar, M.; Sengil, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211-224, 2003.
68. Doğan, M.; Alkan, M.; Çakir, Ü. Electrokinetic Properties of Perlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 192, p. 114-118. 1997.
69. Low, K. S.; Lee, C. K. Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 121-125, 1997.
70. Gurses, A.; Yalcin, M.; Sozbilir, M.; Dogar, C. The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 57-66, 2003.
71. Barros, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. Tese de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química – UFSC.
72. Bhavani, K. D.; Dutta, P. K. Physico-Chemical Adsorption Properties on Chitosan For Dyehouse Effluent. **American Dyestuff Reporter**. April, p. 53 – 58, 1999.
73. Chiron, N. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, v. 37, p. 3079-3086. 2003.

74. El-Geundi, M. S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. **Wat. Res.**, v. 25, n. 3, p. 271 – 273, 1991.
75. Nassar, M. M.; El-Geundi, M. S. Comparative Cost of Colour Removal from Textile Effluents Using Natural Adsorbents. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 50, p. 257 – 264, 1991.
76. Ho, Y. S.; McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.
77. Ho, Y.S.; McKay, G. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.
78. Sun, Q.; Yang, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v. 37, p. 1535-1544, 2003.
79. Linge, H. G. The surface area of coal particles. **Fuel**, v. 68, p. 111-113, 1988.
80. Özcan, A. S.; Özcan, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acide-activated bentonite. **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.
81. Doğan, M.; Alkan, M. Removal of methyl Violet from aqueous solution by perlite. **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 32-41. 2003.
82. Doğan, M.; Alkan, M; Onganer, Y. Adsorption of methylene Blue from aqueous solution onto perlite. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 120, p. 229-248. 2000.
83. Kamel, M. M.; Youssef, B. M.; Kamel, Magda M. Adsorption of Anionic Dyes by Kaolinites. **Dyes and Pigments**, v. 15, p. 175-182, 1991.
84. Harris, R.G.; Wells, J.D.; Johnson, B.B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, p. 131-140, 2001.

85. Neumann, M. G.; Schmitt, C. C.; Gessner, F. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes With Clays II: Thionine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 177, p. 495-501, 1996.
86. Chu, H. C.; Chen, K. M. Reuse of activated sludge biomass: The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 1129-1134, 2002.
87. Basibuyuk, M.; Forster, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 1311-1316, 2003.
88. Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T. L.; Arbeloa, I. L. Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 187, p. 105-112, 1997.
89. McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. **Water Research**, v. 14, p. 15-20, 1980.
90. Alexander, F.; Poots, V. J. P.; Mckay, G. Adsorption kinetics and diffusional mass transfer processes during color removal from effluent using silica. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v. 17, n. 4, p. 406 – 410, 1978.
91. McKay, G. The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 1, p. 129-138, 1984.
92. Ho, K.Y.; McKay, G.; Yeung, K.L. Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica. **Langmuir**, v. 19, p. 3019-3024, 2003.

93. Wu, G.; Koliadima, A.; Her, Y.; Matijevic, E. Adsorption of Dyes on Nanosize Modified Silica Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, p. 222-228, 1997.
94. Chiron, N.; Guilet, R.; Deydier, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, v. 37, p. 3079-3086, 2003.
95. Longhinotti, E.; Pozza, F.; Furlan, L.; Sanchez, M. N. M.; Klug, M.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 5, p. 435-440, 1998.
96. Hiemenz, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2<sup>nd</sup> edition, New York: Marcel Dekker, 1986. 815p.
97. Ramakrishna, R. K.; Viraraghavan, T. Use of Slag for Dye Removal. **Waste Management**, v. 17, p. 483-488, 1997.
98. Lazaridis, N. K.; Karapantsios, T. D.; Georgantas, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, p. 3023-3033, 2003.
99. Waranusantigul, P.; Pokethitiyook, P.; Kruatrachue, M.; Upatham, E.S. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). **Environmental Pollution**, v. 125, p.385-392, 2003.
100. Marco, A.; Esplugas, S.; Saum, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.
101. Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

102. Penha, F. G.; Spier, V. C.; Debacher, N. A. Adsorção de Xantatos sobre Pirita. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 612-615. 2001
103. Doğan, M.; Alkan, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, p. 517-528. 2003.
104. Penha, F. G. **Cinética de adsorção do etil xantato de potássio sobre pirita**. Florianópolis, 1997. Tese de Mestrado em Química – Departamento de Química – UFSC.
105. Moore, J. M.; Pearson, R. G. **Kinetics and Mechanism**. 3<sup>th</sup> edition, New York: John Wiley & Sons, 1981.
106. Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2<sup>a</sup>. Ed. v.1 e v.2, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989. 853p.
107. Onal, M.; Sarikaya, Y.; Alemdaroglu, T.; Bozdogan, I. Isolation and characterization of a smectite as a micro-mesoporous material from a bentonite. **Turk Journal Chemistry**, v. 27, p. 683-693.
108. Bujdák, J.; Komadel, P. Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 44, p. 9065-9068, 1997.
109. Gak, V. Y.; Nadtochenko, V. A.; Kiwi, J. Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, p. 57-62. 1998.
110. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Contribution from bureau of chemistry and soils and George Washington University**, v.

111. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5<sup>a</sup> Ed. New York: John Wilwy & Sons, Inc. 1991. 420p.
112. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais. 2001. 566p.
113. Ratti, G. V Curso de Fluorescência de Raios X. LCT-EPUSP, p. 60, 2002. (113)
114. Macedo, H. **Vogel: Análise Química Quantitativa**. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A. 712p.
115. VAN DER PLAS, L.; TOBI, A. C.A Chart for Judging the Reliability of Point counting Results. **American Journal of Science**, v. 263, p 87-90. 1965.
116. Al-Degs, Y; Khraisheh, M. A. M.; Tutunji, M. F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxide modified diatomite. **Water Research**, v. 35, n. 15, p. 3724-3728. 2001.
117. Penha, F. G. **Mecanismo de Adsorção de Alquilxantatos sobre Pirita**. Florianópolis, 2001. Tese de Doutorado em Química – Departamento de Química – UFSC.