



UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOMARA OLIVEIRA E SILVA

**O ESTUDO DA MONTMORILONITA COMO ADSORVENTE DE CORANTES EM
MEIO AQUOSO**

Boa Vista, RR

2014

JOMARA OLIVEIRA E SILVA

**O ESTUDO DA MONTMORILONITA COMO ADSORVENTE DE CORANTES EM
MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa em
Química da Universidade Federal de
Roraima como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. DSc. Carlos Ramon
Franco

Boa Vista, RR

2014

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

S586e Silva, Jomara Oliveira e. .
O estudo da montmorilonita como adsorvente de corantes em meio
aquoso / Jomara Oliveira e Silva. – Boa Vista, 2014.
141 f. : il

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ramon Franco.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima,
Programa de Pós-Graduação em Química.

1 – Adsorção. 2 - Montmorilonita. 3 – Química. 4 – Corantes. I –
Título. II – Franco, Carlos Ramon (orientador).

CDU – 541.183

JOMARA OLIVEIRA E SILVA

**O ESTUDO DA MONTMORILONITA COMO ADSORVENTE DE CORANTES EM
MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa em Química da Universidade Federal de Roraima como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Ambiental, Físico-Química.

Orientador: Prof. DSc. Carlos Ramon Franco

Boa Vista, RR

2014

JOMARA OLIVEIRA E SILVA

**O ESTUDO DA MONTMORILONITA COMO ADSORVENTE DE CORANTES EM
MEIO AQUOSO**

Dissertação resentada como pré-requisito para conclusão do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Roraima. Área de concentração: Química Ambiental, Físico-Química. Defendida em 21 de Maio de 2014 e avaliada pela seguinte banca examinadora.

Prof. DSc. Carlos Ramon Franco
Orientador / Curso de Química - UFRR

Prof.^a DSc. Josimara Cristina de Carvalho Oliveira
DQ/UERR

Prof. DSc. Henrique Bezerra da Silva
DQ/UFRR

À Deus, divino, único e
Supremo.
[...] com tua boca prometeste e
com tua mão cumpriste,
conforme hoje se vê.
1 Rs 8:24

Não conheço nenhuma fórmula
infalível para se obter o sucesso,
mas conheço uma forma infalível de
fracassar: Tentar agradar à todos.

(John Kennedy)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua infinita misericórdia e bondade, por ter permitido a realização deste trabalho;

Ao professor DSc. Carlos Ramon Franco, pela orientação e amizade, nesta pesquisa;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Roraima, pelos ensinamentos compartilhados;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

Aos professores, Prof. DSc. Antônio Alves de Melo Filho e Prof^a. DSc Ednalva Dantas Rodrigues da Silva Duarte, por nunca terem desistido de mim em momentos difíceis, obrigada pelo esforços para a realização deste trabalho;

Ao Prof. DSc. Robson Farias, por disponibilizar os recursos do Laboratório de Inorgânica para a realização desse trabalho;

Ao Prof. Frank James Araujo Pinheiro por disponibilizar os recursos do Laboratório de Biologia da Universidade Federal e Roraima;

Ao Pedro Romulo Estevam Ribeiro pelo apoio incessante e amizade;

Ao Professor Dsc. Henrique Bezerra, e Prof^a. DSc Tereza Maria Fernandes de Freitas Mendes por disponibilizarem os recursos do Laboratório de Grãos da Universidade Federal e Roraima;

À Vanessa, servidora da Fundação Ajuri, por ter disponibilizado tempo para que eu pudesse dar continuidade a realização desta pesquisa;

Ao Prof. DSc. Roberto Camara que em conjunto com o mestrando Vanderlei do Programa de Pós-Graduação em Física, disponibilizaram os recursos do Laboratório de Física – DRX da Universidade Federal e Roraima;

Aos meus amados pais e irmão, por me ajudarem sempre;

Ao meu namorado, Daniel Dias Rodrigues e a sua família, que sempre me apoiaram em momentos difíceis;

Aos meus colegas de curso, Shirley Rabelo, Simonia Prado, Viviane, Rubem Camelo, Elson Farias, Maria Janes, Graciliano, Ricardo Santos, Leandro Nascimento, pelo companheirismo e amizade a mim dedicados.

RESUMO

Estudou-se o processo de adsorção dos seguintes corantes: Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol sobre a argila montmorilonita em meio aquoso nas temperaturas de 288, 298, 308 e 318K. Os melhores rendimentos foram obtidos para temperatura de 288 e 298K. O processo de remoção desses corantes foi estudado a partir dos dados de equilíbrio e cinética para cada temperatura. O modelo de Freundlich foi o que melhor representou os dados experimentais de isotermas de adsorção para os corantes em todas as temperaturas consideradas. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados experimentais das interações envolvidas no processo. Verificou-se que tratar de um processo endotérmico, e as interações corante/MTT aumentam o grau de espontaneidade das reações com a elevação da temperatura do processo. Para os difratogramas obtidos para as amostras de LI/MTT, VC/MTT e AI/MTT foi possível verificar que todos os ângulos de incidência mostram que não há grandes mudanças essencialmente na sobreposição principalmente no ângulo de incidência (2θ) quando comparadas a MTT. A análise termogravimétrica mostra que, a decomposição térmica da MTT completa começou acerca de 30°C e foi completamente até 1000°C e sendo identificadas quatro perdas de peso distintas. A intensidade das bandas de absorção presentes nos espectros na região do infravermelho foi reduzida após a adsorção dos corantes denotando ainda que o processo de adsorção dos corantes não modifica a estrutura da montmorilonita.

Palavras-chave: Corantes. Montmorilonita. Adsorção.

ABSTRACT

Studied the adsorption of the following dye: Orange Indosol, Rhodamine B, Congo Red and Blue Indosol about montmorillonite clay in an aqueous medium at temperatures of 288, 298, 308 and 318K. The best yields were obtained at temperatures of 288 and 298K. The process of removing these dyes was studied from kinetic and equilibrium data for each temperature. The Freundlich model was best represented the experimental data of adsorption isotherms for dyes at all temperatures considered. The kinetic model of pseudo-second order was the best fit to the experimental data of the interactions involved in the process. It was found that treating an endothermic process and the interactions dye / MTT increase the degree of spontaneity of reactions with increasing process temperature. For the XRD patterns obtained for samples of LI / MTT, VC / MTT and AI / MTT was possible to verify that all incident angles show no major changes in essentially overlap mainly in the incidence angle (2θ) when compared to MTT. Thermogravimetric analysis shows that the thermal decomposition of the complete MTT began about 30 ° C and was completely up to 1000 ° C and four different weight losses are identified. The intensity of the absorption bands present in the spectrum in the infrared region was reduced after adsorption of the dyes also showing that the adsorption of the dye does not alter the structure of montmorillonite.

Key-words: Coloring. Montmorillonite. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Estrutura química da Rhodamina B.....	29
Figura 2	- Estrutura química do Vermelho Congo.....	30
Figura 3	- Estrutura química do Azul Indosol.....	30
Figura 4	- Classificação das isotermas de adsorção.....	37
Figura 5	- Representação da estrutura lamelar do tipo 2:1.....	39
Figura 6	- Representação da estrutura lamelar da MTT.....	40
Figura 7	- Representação da estrutura esquemática e cristalina da MTT..	41
Figura 8	- Montmorilonita na forma de pó.....	46
Figura 9	- Corantes: (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI; devidamente secadas a 50° C.....	47
Figura 10	- Corantes: (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI; diluídos em concentrações de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg.L ⁻¹ em balões volumétricos de 25cm ³	48
Figura 11	- Estágio inicial do sistema corante/MTT	49
Figura 12	- Curva de TGA para MTT.....	59
Figura 13	- Difrátograma da MTT.....	60
Figura 14	- Espectro de FTIR da MTT.....	61
Figura 15	- Espectros de varreduras da absorvância em função do comprimento de onda, para a determinação da máxima absorvância das soluções dos corantes: LI, RB, VC e AI.....	63
Figura 16	- Corante LI nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318K.....	92
Figura 17	- Corante RB nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318K.....	94
Figura 18	- Corante VC nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318 K.....	96
Figura19	- Corante AI nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318 K.....	98
Figura 20	- Gráfico do estudo da cinética q em função do tempo de adsorção montmorilonita/corantes nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318K.....	67
Figura 21	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para	

	cinética de adsorção a 288K (a) LI; (b)RB; (c)VC; (d)Al.....	108
Figura 22	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 298K (a) LI; (b)RB; (c)VC; (d)Al.....	110
Figura 23	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 308K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	112
Figura 24	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 318K (a) RB; (b) Al.....	114
Figura 25	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 288K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	115
Figura 26	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 298K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	117
Figura 27	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 308K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	119
Figura 28	- Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 318K (a) RB; (b) Al.....	121
Figura 29	- Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 288K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	122
Figura 30	- Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 298K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	124
Figura 31	- Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 308K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) Al.....	126
Figura 32	- Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 318K (a) RB; (b) Al.....	128
Figura 33	- Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 288K; (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante Al.....	129
Figura 34	- Quantidade de corante retido pela unidade de massa da	

	montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 298K; (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.....	131
Figura 35	- Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 308K; (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.....	133
Figura 36	- Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 318K; (a) corante RB; (b) corante AI.....	135
Figura 37	- Ajuste linear dos valores de $\ln K_d$ versus o inverso da temperatura: (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.....	136
Figura 38	- Difratoograma das amostras: (a) LI/MTT; (b) VC/MTT; (c) AI/MTT.....	138
Figura 39	- Espectro de FITR: (a) LI/MTT; (b) RB; (c) VC/MTT; e (d) AI/MTT.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Classificação de corantes e suas principais características.....	22
Tabela 2	- Classificação dos corantes alimentícios.....	24
Tabela 3	- Classificação dos corantes de acordo com a sua aplicação.....	25
Tabela 4	- Características da adsorção física e química.....	35
Tabela 5	- Valores característicos de variação de entalpia (ΔH), de entropia (ΔS) e de energia livre de Gibbs (ΔG) para processos espontâneos e não espontâneos.....	58
Tabela 6	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 288K.....	100
Tabela 7	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 288K.....	100
Tabela 8	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 288K.....	101
Tabela 9	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 288K.....	101
Tabela 10	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 298K.....	102
Tabela 11	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 298K.....	102
Tabela 12	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 298K.....	103
Tabela 13	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 298K.....	103
Tabela 14	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 308K.....	104
Tabela 15	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 308K.....	104
Tabela 16	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 308K.....	105
Tabela 17	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 308K.....	105
Tabela 18	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções	

	de corante LI à 318K.....	106
Tabela 19	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 318K.....	107
Tabela 20	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 318K.....	107
Tabela 21	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 318K.....	108
Tabela 22	- Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 318K.....	66
Tabela 23	- Melhores concentrações para o estudo do processo de adsorção de acordo com o melhor rendimento.....	66
Tabela 24	- Tempo em que o sistemas corantes/MTT atingem o equilíbrio....	68
Tabela 25	- Quantidade máxima adsorvida no sistemas corantes/MTT atingem o equilíbrio.....	68
Tabela 26	- Parâmetros de adsorção de corantes LI, RB, VC e AI nas temperaturas de 288, 298, 308, 318K para os modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem.....	70
Tabela 27	- Parâmetros de adsorção de corantes LI, RB, VC e AI nas temperaturas de 288, 298, 308, 318K para os modelos de difusão intrapartícula.	72
Tabela 28	- Parâmetros característicos e coeficiente de determinação para os corantes de acordo com o modelo de adsorção de Langmuir.	74
Tabela 29	- Valor de R_L para os corantes LI, RB, CV e AI.....	75
Tabela 30	- Parâmetros característicos e coeficiente de determinação para os corantes de acordo com o modelo de adsorção de Freundlich.....	76
Tabela 31	- Parâmetros termodinâmicos para remoção dos corantes.....	77
Tabela 32	- Identificação dos picos e distâncias das camadas referentes aos sistemas corante/MTT.....	78

LISTA DE SIGLAS

Abs _(i)	Absorbância inicial
Abs _(f)	Absorbância final
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AI	Corante Azul Indosol
AI/MTT	Sistema Azul Indosol/Montmorilonita
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico
C _{eq}	Concentração no equilíbrio
C _o	Concentração no início
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CTC	Capacidade de troca catiônica
d	Distância interlamelar basal
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectros do Infravermelho por transformada de Fourier
K ₁	Constante da cinética de remoção de pseudo-primeira ordem
K ₂	Constante da cinética de remoção de pseudo-segunda ordem
K _d	Coeficiente de distribuição do adsorvato
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de Languimuir
K _i	Constante taxa de difusão intrapartícula
LI	Corante Laranja Indosol
LI/MMT	Sistema Laranja Indosol/Montmorilonita
MTT	Montmorilonita
n	Coeficiente da intensidade de adsorção de Freundlich
pH _(i)	Potencial hidrogênioínico inicial
pH _(f)	Potencial hidrogênioínico Final
q _{eq}	Quantidade de soluto retido pela unidade de massa do adsorvente no equilíbrio.
q _t	Quantidade de soluto retido pela unidade de massa do adsorvente no tempo

R	Constante universal dos gases
R^2	Coeficiente de correlação
RB	Rhodamina B
RB/MTT	Sistema rhodamina B/montmorilonita
R_L	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio
T	Temperatura
TGA	Análise Termogravimétrica
V	Volume
VC	Vermelho Congo
VC/MTT	Sistema Vermelho Congo/Montmorilonita

Símbolos Gregos:

λ	Comprimento de onda
Θ	Ângulo de difração
ΔS	Variação de entropia
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	CORANTES.....	22
1.1.1	Definição e Classificação	22
1.1.2	Uso e aplicações dos corantes	25
1.1.3	Aspectos históricos dos corantes	26
1.1.4	Corantes utilizados	28
1.1.4.1	Laranja Indosol (LI)	28
1.1.4.2	Rhodamina B (RB)	28
1.1.4.3	Vermelho Congo (VC)	29
1.1.4.4	Azul Indosol (AI)	30
1.1.5	Descarte de corantes em corpos d'água	31
1.1.5.1	Meio Ambiente.....	31
1.1.5.2	Legislação.....	32
1.2	ADSORÇÃO	33
1.3	ADSORVENTE	38
1.3.1	Definição	38
1.3.2	Montmorilonita (MTT)	38
1.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE MMT E CORANTES/MTT	42
1.4.1	Análise Termogravimétrica	42
1.4.2	Difração de Raios – X	43
1.4.3	Infravermelho por Transformada de Fourier	44
2	OBJETIVOS	45
2.1	GERAL.....	45
2.2	ESPECÍFICOS.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	AMOSTRAS.....	46
3.2	Corantes	46
3.2	MÉTODOS	47
3.2.1	Análise Termogravimétrica	47
3.2.2	Difração de Raios – X	47
3.2.3	Infravermelho por Transformada de Fourier	47

3.2.4	Preparo das soluções.....	48
3.2.5	Determinação do comprimento de onda de máxima absorvância....	48
3.2.6	Ensaio de Remoção.....	48
3.2.6.1	Modelo cinético pseudo 1ª ordem.....	51
3.2.6.2	Modelo cinético pseudo 2ª ordem.....	51
3.2.6.3	Modelo Cinético de difusão intraparticulada.....	52
3.2.7	Estudo De Equilíbrio.....	53
3.2.7.1	O modelo de Isoterma de Langmuir.....	53
3.2.7.2	O modelo de isoterma de Freundlich.....	55
3.2.8	Termodinâmica de adsorção.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MMT.....	59
4.1.1	Análise Termogravimétrica.....	59
4.1.2	Difração de Raios – X	60
4.1.3	Infravermelho por Transformada de Fourier.....	61
4.2	DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE MÁXIMA ABSORVÂNCIA DOS CORANTES.....	62
4.3	DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO, DO PH E DO RENDIMENTO(%) DAS SOLUÇÕES NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	64
4.4	ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	67
4.4.1	Modelos das Cinéticas de Pseudo – Primeira e Segunda Ordem.....	69
4.4.2	Difusão Intrapartícula.....	71
4.5	ESTUDO DOS MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	73
4.5.1	Modelo de Isoterma de Langmuir.....	73
4.5.2	Modelo de Isoterma de Freundlich.....	75
4.6	ESTUDO TERMODINÂMICO.....	77
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE/MMT.....	78
4.7.2	Difração de Raios – X	78
4.7.3	Infravermelho por Transformada de Fourier.....	79
5	CONCLUSÕES.....	80
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICES.....	92

1 INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, a presença da cor nos efluentes industriais é fundamentalmente devido ao uso de corantes, alcançando proporções globais, sendo um dos maiores problemas encontrados nas indústrias de têxteis, papéis, alimentos, etc. O consumo médio de água, nessas indústrias, costuma alcançar valores da ordem de 160m³ por tonelada de fibra processada (ZANELA et al., 2010) produzindo efluentes caracterizados geralmente por elevada carga orgânica, com elevado teor de sais inorgânicos (KAMIDA et al., 2005) e forte coloração proveniente do uso de corantes.

A elevada estabilidade biológica da maioria dos corantes dificulta a sua degradação pelos sistemas convencionais de tratamentos, como por exemplo, do lodo ativado. Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção é o carvão ativado, porém a sua utilização em grandes quantidades pode resultar em um elevado custo (GHASEMI; NIAZI; KUBISTA, 2005; SNYDER, 2003). Contudo, vem crescendo o interesse pela busca de adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes contaminados.

Estudos recentes utilizando adsorventes alternativos com baixo custo, para a eliminação de corantes em efluentes industriais, tem-se mostrado eficientes, podendo citar o uso de: cinzas de bagaços de cana, cascas carbonizadas, sedimento de esgoto carbonizado, arbustos, serragem de madeira, casca de eucalipto, turfa, musgos, misturas de resíduos de biogás, misturas de resíduos de carvão, sedimento reciclado de alumínio, solos, bagaço de laranja, casca de tangerina, cascas de maracujá, cascas de banana, cascas de amendoim, microorganismos como: fungos, bactérias e algas, quitina, quitosana, borra de café, casca de arroz e cinzas de casca de arroz (ROYER, 2008)

Nesta pesquisa, trabalhou-se com o uso de uma argila, em particular a montmorilonita, que participam de uma classe de argilas catiônicas constituídas de camadas de aluminossilicatos do tipo 2:1 (duas folhas tetraédricas e uma folha interna octaédrica com cargas negativas), e a presença de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos no espaço interlamelar. Este mineral é um bom material despoluente de águas de córregos, rios, etc., através do processo de adsorção de íons metálicos e corantes (SPOSITO, 2008; MC BRIDE, 1994).

A aplicação da motmorilonita bem como, o uso de outras argilas para o estudo de processos de adsorção de corantes há muito vem sendo discutidas. Atualmente, esta tem sido utilizada com mais frequência devido ao seu baixo custo, abundancia e possibilidade de reutilização desses materiais.

Assim, esse trabalho teve como objetivo geral estudar o processo de remoção dos corantes Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol em meio aquoso, através do processo de adsorção utilizando como adsorvente o mineral montmorilonita em diferentes temperaturas.

1.1 CORANTES

1.1.1 Definição e Classificação

Segundo Pinho (2012) os corantes são definidos, como sendo uma substância intensamente coloridas que quando aplicadas a um material lhe confere cor.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química, por seu uso ou pelo método de aplicação (GUARATINI; ZANONI, 2000; HUNGER, 2003) e estes podem ser aplicados em diversas áreas como, indústrias têxteis, de alimentos e de ciências biológicas, entre outras.

Segue abaixo, na Tabela 1, a classificação dos corantes, que descreve as principais características conforme a sua classe química e que possuem grande uso nas indústrias têxteis.

Tabela1 - Classificação de corantes e suas principais características.

Classe de Corantes	Principais Características
Ácidos	Corantes aniônicos que são solúveis em água. São utilizados, em certa medida para o papel, couro, impressão por jato de tinta, alimentos e cosméticos. As principais classes químicas são azo (pré- metalizados), antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas (HUNGER, 2003).
Azoicos	Compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados durante o processo de tingimento (GUARATINI; ZANONI, 2000).
Básicos	São solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução, por esse motivo são frequentemente referidos como corantes catiônicos. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados em medicina como antissépticos. As principais classes químicas são azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina (HUNGER, 2003).
Branqueadores Ópticos/fluorescente	Esses corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (N=CH) ou etilênicos (CH=CH) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta, agindo na diminuição da aparência amarelada contida nos tecidos (GUARATINI; ZANONI, 2000)

Cuba	Corantes insolúveis em água são geralmente aplicados em fibras celulósicas como sais leuco-solúveis após a redução com um banho alcalino, geralmente com hidrogênossulfato de sódio. As principais classes químicas de corantes de cuba são antraquinona e índigos (HUNGER, 2003).
Diretos	São corantes aniônicos solúveis em água, quando se encontram em solução aquosa na presença de eletrólitos são chamados de corantes substantivos, possuem alta afinidade com fibras celulósicas. As principais classes químicas são azo e ftalocianina (HUNGER, 2003).
Dispersos	São substancialmente não iônicos, insolúveis em água para aplicação de fibras hidrofóbicas a partir de dispersão aquosa. As principais classes químicas são azo, antraquinona, nitro e estirilo (HUNGER, 2003).
Enxofre	É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. Sua forma solúvel encontra-se após a pré-redução em banho de ditonito de sódio. As principais classes químicas são indeterminadas. (GUARATINI; ZANONI, 2000).
Fluorescentes	Abrangem a região do ultravioleta, por meio do visível, para o infravermelho próximo. Muitos corantes apresentam fluorescência, mas para ter uma utilização prática, corantes fluorescentes devem satisfazer alguns requisitos e esses são cumpridos por poucos corantes. As principais classes químicas são etilbenzeno, pirazóis, cumarina, naftalimida (HUNGER, 2003).
Mordentes	Incluem-se no grupo muitos corantes sintéticos e naturais. Ligam-se à fibra têxtil através de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica (ácido tânico) ou inorgânica (cromo) (SOARES, 1998).
Pré-metalizados	Possuem um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A principal classe química pertencente a esse grupo é o azo (GUARATINI; ZANONI, 2000).
Reativos	Reage com o grupo funcional da fibra através ligações covalentes sob influência de calor e pH alcalino, suas estruturas químicas simples, os seus espectros de absorção mostram bandas de absorção mais estreitas, e os tingimentos são mais brilhantes. As principais classes químicas são azo, antraquinona e hidroxila (HUNGER, 2003).

Solventes	São desprovidos de grupos solubilizantes polares, tais como ácido sulfônico, ácido carboxílico, ou de amônio quaternário. São insolúveis em água. As principais classes químicas são azo, antraquinona, trimetilmetano e ftalocianinas (HUNGER, 2003).
------------------	--

Para a indústria alimentícia o corante alimentício é definido segundo a Resolução Nº 44, de 1997 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos – CNNPA, do Ministério da Saúde. Considera-se corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento e bebida (ANVISA, 1977). Esses podem ser classificados de acordo com a Tabela 2 que segue abaixo:

Tabela 2 – Classificação dos corantes alimentícios.

Classe de Corantes	Principais Características
Corante Orgânico Natural (CON)	Aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processos tecnológicos adequados.
Corante Orgânico Sintético (COS)	Aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processos tecnológicos adequados.
Corante Artificial (CA)	É o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais
Corante Orgânico Sintético Idêntico ao Natural (COSIN)	É o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante a do princípio ativo isolado de corante orgânico natural.
Corante Inorgânico (CI)	Aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento.
Caramelo (Car)	O corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão.
Caramelo/ Processo amônia (CarNH₃)	É o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia desde que o teor de 4-metilimidazol não exceda no mesmo a 200mg/kg.

Fonte: ANVISA (1977).

1.1.2 Uso e aplicações dos corantes

Dentre os corantes fabricados a maior parte é encaminhada para a indústria têxtil, porém existem outras aplicações a indústria de papel, indústrias alimentícias, de couro, de tintas, de cosméticos e de plásticos.

As principais aplicações dos substratos para as classes de corantes classificados pelo modo de fixação são representadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos corantes de acordo com a sua aplicação.

Classe	Principais campos de aplicação
Ácidos	Alimentos (ROYER, 2008). Couro (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Fibras naturais e sintéticas (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROYER, 2008). Lã (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROYER, 2008). Seda (GUARATINI; ZANONI, 2000; HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Papel (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Tintas (HUNGER, 2003).
Azoicos	Fibras naturais e sintéticas (HUNGER, 2003; ROYER, 2008; SOARES, 1998).
Básicos	Couro (ROYER, 2008). Fibras sintéticas (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Lã (ROYER, 2008). Madeira (ROYER, 2008). Papel (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Tintas (HUNGER, 2003).
Branqueadores	Detergentes (ROYER, 2008). Fibras naturais (ROYER, 2008). Fibras artificiais (ROYER, 2008). Fibras sintéticas (ROYER, 2008). Óleos (ROYER, 2008). Plásticos (ROYER, 2008). Sabões (ROYER, 2008). Tintas (ROYER, 2008). Papel (ROYER, 2008).
Cuba	Fibras naturais e artificiais (HUNGER, 2003; ROYER, 2008).
Diretos	Couro (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Fibras naturais e artificiais (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Papel (HUNGER, 2003; ROYER, 2008).
Dispersos	Fibras naturais e sintéticos (ROYER, 2008), Acrílico (HUNGER, 2003).

	Plástico (HUNGER, 2003).
Enxofre	Fibras naturais (ROYER, 2008).
Fluorescentes	Sabões e detergentes (HUNGER, 2003). Todas as fibras (HUNGER, 2003). Óleos (HUNGER, 2003). Tintas (HUNGER, 2003). Plásticos (HUNGER, 2003).
Mordentes	Alumínio anodizado (ROYER, 2008). Lã (ROYER, 2008; HUNGER, 2003). Fibras naturais e sintéticas (ROYER, 2008). Couro (HUNGER, 2003).
Pré-metalizados	Fibras protéticas (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROYER, 2008). Poliâmidas (ROYER, 2008).
Reativos	Couro (ROYER, 2008). Fibras naturais e artificiais (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Papel (ROYER, 2008). Lã (HUNGER, 2003). Seda (HUNGER, 2003).
Solventes	Ceras (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Cosméticos (ROYER, 2008). Gasolina (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Madeira (ROYER, 2008). Plásticos (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Solventes orgânicos (ROYER, 2008). Vernizes (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Tintas (HUNGER, 2003; ROYER, 2008). Manchas (HUNGER, 2003). Gorduras (HUNGER, 2003). Óleos (HUNGER, 2003).

1.1.3 Aspectos históricos dos corantes

Não existe exatidão histórica que marca o advento dos corantes. Entretanto, grandes indícios apontam que os corantes foram utilizados pelas primeiras civilizações, sendo a grande maioria de origem natural provenientes de animais com água em estado de fermentação, vegetais, moluscos e minerais (ROYER, 2008).

Segundo Prado e Godoy (2004), estudos realizados mostram que as cores sempre chamaram a atenção do homem, pois ela está associada a muitos aspectos vida influenciando decisões. Royer (2008) confirma mostrando que os Primitivos, por

exemplo, utilizavam pigmentos para a demarcação de territórios, para inscrições em rochas e árvores e para pintar seus corpos em épocas de guerra. No Egito encontraram tecidos coloridos envolvendo múmias e em Roma as capas dos centuriões romanos eram tingidas a partir de um molusco (*murex*) que apresentava coloração vermelho (ROYER, 2008; SÁ, 2008).

Atualmente a diversidade de alimentos encontrados em nossas mesas é decorrente da influência das cores em nossa vida, de acordo com Clydesdale (1993 apud PRADO; GODOY, 2004), a cor é tão fundamental, que é capaz de aumentar o prazer de consumir um determinado alimento.

No Brasil o uso de corantes, iniciou-se a partir do descobrimento da madeira “Pau-Brasil” que ao se extrair um pigmento dava-se origem a cores fortes como vermelho, rosa ou marrom (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Ao longo da história as civilizações faziam um uso muito grande dos corantes para a obtenção de tecidos coloridos, resultando no desenvolvimento de estudos para a obtenção de mais corantes. O primeiro corante orgânico sintético foi o Mauve, obtido em 1856, por William H. Perkin, através da oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (PINHO, 2012; SÁ, 2008). Depois desse advento, também, foi regulamentado o uso de corantes na indústria alimentícia.

O período posterior da primeira sintetização de um corante orgânico havia sido marcado por dúvidas relacionadas às relações existentes entre o espectro de absorção e a estrutura molecular dos corantes. Assim, percebeu-se através de estudos realizados que existem diferentes corantes, e cada um deles, pode ser visto claramente, pelo fato de que cada corante absorve radiação em comprimentos de onda (λ) bem distintos. O comprimento de onda que se localiza entre 400-720nm corresponde à faixa da luz visível. E para a obtenção de cores fortes e brilhantes faz-se necessário que a faixa de absorção seja mais estreita (SÁ, 2008; CORANTES E PIGMENTOS, 2001).

1.1.4 Corantes utilizados

1.1.4.1 Laranja Indosol (LI)

O corante (LI), pertence à classe de corantes diretos (SIDERQUIMICA, 2014) aplicados às indústrias têxteis e ao grupo químico azo e estilbenzeno, apresentando-se no estado sólido, não produzindo odor, sendo solúvel em água expõe coloração laranja (CLARIANT, 2008; DANETO, 2006)

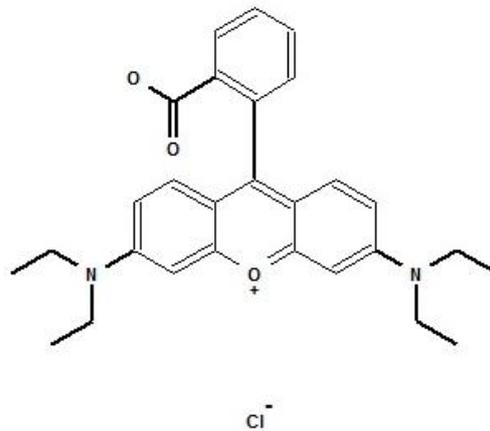
O mesmo deve-se manter longe de águas superficiais, e águas subterrâneas por agredir o meio ambiente; possui Demanda Química de Oxigênio (DQO) de $\approx 776\text{mg/g}$ e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) de $\approx 72\text{mg/g}$ (CLARIANT, 2008).

1.1.4.2 Rhodamina B (RB)

Segundo Costa (2009) o corante RB possui fórmula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ e peso molecular $479,02\text{ g.mol}^{-1}$, como pode ser visto na Figura 1. O corante recebe um nome genérico para uma família de compostos orgânicos, chamados fluoronas, são utilizados como corante laser, como meio amplificador, determinam a vazão e direções de fluxos d'água, e possui grandes aplicações biotecnológicas, pois os corantes de rhodamina possuem propriedades fluorescentes.

Comercialmente possui nomenclatura de Cloreto(o-carboxiphenil)-6-(dietilamino)-3H-xanteno-3-ilideno. Considerado um sal orgânico, tem a aparência de um pó vermelho-violeta ou cristais verdes, sendo solúvel em água, álcool, benzeno e éter (FISP, 2013).

Figura 1 – Estrutura química da Rhodamina B.



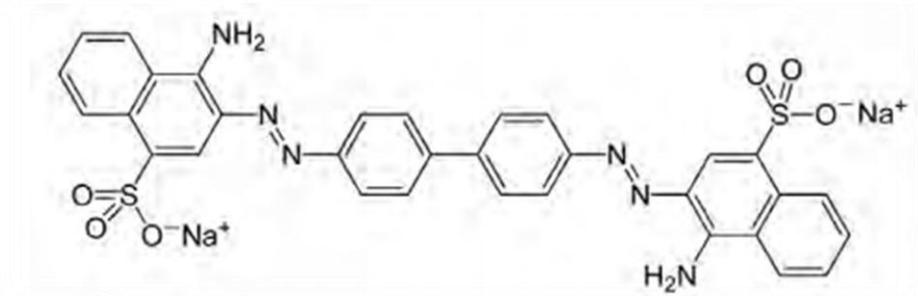
Fonte: COSTA (2009).

1.1.4.3 Vermelho Congo (VC)

O corante VC como é mostrado na Figura 2 tem grande aplicação nas indústrias têxteis, pertencendo à classe de corantes diretos possuindo grupos químicos do tipo azo (GUARATINI; ZANONI, 2000). Utilizado também para a coloração de produtos de papel, pode ser usado na medicina e como um indicador em atividades químicas, uma vez que muda de vermelho-marrom em meio básico para o azul em ácido (PERUMAL et al., 2012).

Caracterizado por ser um sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico, cuja fórmula molecular é C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂ e massa molar de 696,66 g.mol⁻¹ (COSTA, 2009) é um recalitrante e conhecido por ser um agente cancerígeno, produz uma solução coloidal vermelha sendo melhor solubilizado em solventes orgânicos, tais como o etanol (JALANDONI – BUAN et al., 2009).

Figura 2 – Estrutura química do Vermelho Congo.

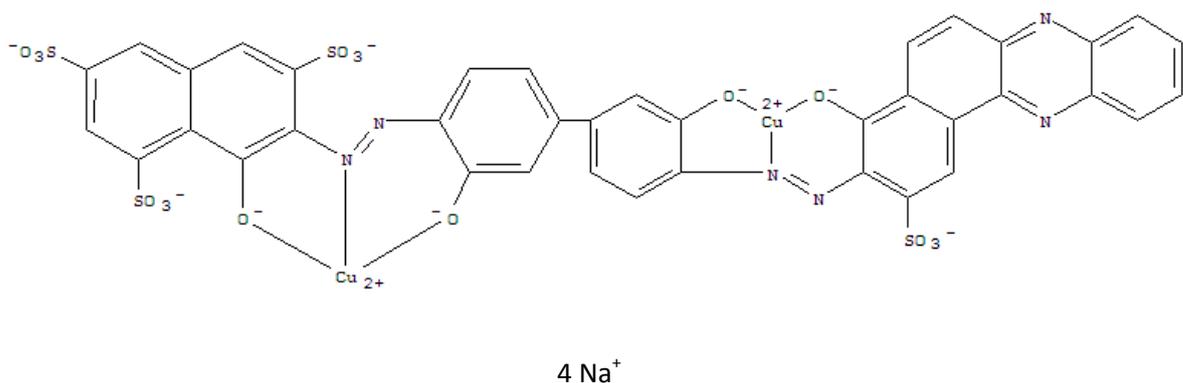


Fonte: GUARATINI; ZANONI (2000).

1.1.4.4 Azul Indosol (AI)

O Corante AI, como é conhecido popularmente, chama-se [m-[7-[[4'-[6-Anilino-1-Hidroxi-3-sulfo-2-Naftil]Azo]-3,3'-di-Hidroxi[1,1'-b-Fenil]-4-il]Azo]-8-Hidroxinaftaleno-1,3,6-Tri-Sulfonato(8-)]dicuprato(4-)Tetrassódio,(DANETO, 2006) representado pela sua formula estrutural na Figura 3 abaixo:

Figura 3 – Estrutura química do Azul Indosol.



Fonte: GUIDECEM (2012)

Apresenta-se no estado sólido com coloração azul, não há odor, a 25°C a solubilidade em água é de 15 g.L⁻¹, é classificado como um corante azo, tendo um complexo de cobre aniônico (CLARIANT, 2008; DANETO, 2006). É nocivo para os

organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos em longo prazo nesse ambiente. Possui Demanda Química de Oxigênio (DQO) de $\approx 640\text{mg/g}$ e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) de $\approx 24\text{mg/g}$ (CLARIANT, 2008).

1.1.5 Descarte de corantes em corpos d'água

1.1.5.1 Meio Ambiente

Segundo Baird e Cann (2011), lagos e rios constituem uma das principais fontes de água potável, mesmo constituindo apenas 0,1% do total de suprimentos de água doce. E nas últimas décadas, o fenômeno de contaminação ambiental alcançou proporções globais, afetando o delicado balanço de muitos sistemas ecológicos (ZANELA et al., 2010).

Esses problemas têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (KUNZ et al., 2002). Silva, (2008) relembra que as fortes colorações ainda atuam de modo a diminuir a capacidade de penetração da radiação ultravioleta no leito receptor.

Destas atividades, o processamento têxtil gera uma significativa quantidade de despejos aquosos altamente poluidores do meio ambiente, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). Os efluentes coloridos originados pela indústria alimentícia podem alterar as características físico-químicas e biológicas devido a seu caráter ácido ou básico, e as levadas concentrações de sólidos orgânicos suspensos e fortes colorações faz com que ocorra a diminuição do oxigênio dissolvido e modificações da biota local (ANDRADE; SOUZA; COUTO, 1998; SILVA et al., 2008).

Poluição de corpos d'água com esses compostos provocam, além da poluição visual, pois, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visível em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1mg/L (ZANONI; CARNEIRO, 2004), também geram alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese (KUNZ et al., 2002). Além disso, a forte coloração acarreta alterações na biota aquática dos leitos receptores desses resíduos (SILVA et al., 2008).

Muitos processos já foram utilizados para tratar as soluções brutas de corantes têxteis. Porém, esses processos apresentam resíduos de corantes em concentrações altas, mesmo depois de tratamento biológicos anaeróbio-aeróbios sequenciais (HARRELKAS et al., 2008). Dessa maneira, distintas e diversas técnicas estão em desenvolvimento ou já foram desenvolvidas ao longo do tempo para a imobilização ou a deterioração desses corantes encontrados em efluentes industriais.

Atualmente, existem diferentes técnicas utilizadas disponíveis em literaturas para a remoção de corantes de corpos d'água que Paschoal e Tremiliosi-Filho, (2005) descrevem principalmente processos de adsorção, degradação química, precipitação, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação flocculação e outros. No desenvolvimento deste trabalho, optou-se por utilizar a técnica de adsorção, uma vez que, pode-se encontrar maior aplicação industrial, já que estão associados a um baixo custo e elevadas taxas de remoção (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA; 2005).

1.1.5.2 Legislação

Um dos importantes parâmetros de qualidade de águas considerado por leis é a coloração, fator este fortemente afetado pela descarga de efluentes provenientes de indústrias diversas que utilizam corantes como matérias-primas (ALMEIDA, 2011).

Se os corantes não forem tratados adequadamente antes de lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes podem modificar o ecossistema ou até mesmo atingir a saúde da população (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Torna-se necessária uma legislação ambiental que proíba a prática de ações lesivas ao meio ambiente, para que isso não afete um modelo de desenvolvimento sustentável, permitindo o uso dos recursos hoje existentes pelas gerações presentes e futuras. (OLIVEIRA; SOUZA, 2003).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução nº 357 de 2005, que dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, no Artigo 1º inciso III, estabelece a classificação sobre água

doce e expõe sobre a Classe 2, cuja as águas são destinadas: a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana (CONAMA, 2005).

Continuando ainda nessa mesma resolução, tem-se no Art. 5º que para as águas de Classe 2, são estabelecidos os mesmos limites ou condições da Classe 1, a exceção encontrada é que não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração (CONAMA, 1986).

O Brasil dispõe também, de Legislações Estaduais (Decreto 8.468), localizadas no Capítulo II na seção 1 no Artigo 11º e Inciso II a o que diz respeito à presença de corantes artificiais em águas Classe 2 (CETESB, 1976). Além disso, tem-se ainda a Portaria nº 1469 do Ministério da Saúde (MS) que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (FUNASA, 2000).

1.2 ADSORÇÃO

Em 1834, o químico Inglês Michael Faraday sugeriu que a primeira etapa de uma reação catalisada por superfície foi a aderência da molécula reagente na a superfície sólida. Originalmente, acreditava-se que esse era o principal efeito da fase gasosa, porque a lei de velocidade depende da concentração do reagente, esse efeito, então, levaria a um aumento da taxa de reação (MCQUARRIE; SIMON, 1957).

Atualmente, esse processo é conhecido como adsorção que pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido (PETRONI, 2004). Neste trabalho utilizou-se a interface do tipo sólido-líquido para a realização do estudo da adsorção dos corantes na argila.

Quando comparados o processo de adsorção em fase líquida é mais complexo que a adsorção em fase de vapor. Na adsorção do sistema líquido-sólido,

ocorre um processo de troca, onde grandes quantidades de moléculas são adsorvidas, porque essas moléculas são atraídas pelo sólido. As isotermas podem adsorver idealmente ou não, dependendo do comportamento da solução, e a adsorção ocorre mais facilmente em poucas camadas e em uma camada, enquanto que na fase de vapor ocorrem em multicamadas, devido, às forças de interação serem mais fortes.

O processo de adsorção tem por objetivo a separação de componentes misturados de um sistema líquido-sólido. As espécies concentradas, que se deseja adsorver são chamadas de adsorvato, e a superfície de contato onde ocorre a remoção, de adsorvente (FURLAN, 1990).

Furlan (1990), explica ainda que, a adsorção aparece como um resultado de forças em uma superfície, criando um campo de forças nas vizinhanças imediatas, o qual atrai e segura por um tempo finito as moléculas de uma espécie de contato. O tempo de retenção depende unicamente da energia com a qual a molécula é mantida ligada ao substrato.

Algumas interações podem contribuir para a adsorção como as ligações formadas por hidrogênio, as ligações covalentes, e atração eletrostática envolvidas no processo. Deve ser levado em consideração para os processos de adsorção parâmetros físico-químicos, tais como temperatura, pH, entre outros.

O processo de adsorção pode ser desmembrado em dois fenômenos, de acordo com a natureza das forças envolvidas, podendo ser uma adsorção física (fisiossorção) ou uma adsorção química (quimiossorção). Segundo Kouyoumdjiev (1992), a adsorção química, ocorre em uma única camada de moléculas. Os átomos ou íons estão ligados à superfície do adsorvente através de ligações químicas. Na adsorção física, as moléculas são mantidas por forças mais fracas como as de Van der Waals e a formação de múltiplas camadas é possível.

A diferenciação entre os dois tipos de adsorção podem ser vistos e analisados de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Características da adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 10kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20kcal/mol.
Quantidade absorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada.
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção em monocamadas.
Dessorção fácil	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas
Adsorção rápida	Adsorção lenta
Não possui transferência de elétrons embora a polarização do adsorvato possa acontecer	Possui transferência de elétrons para a ligação entre o adsorvato e a superfície.
Não dissociado entre as espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação

Fonte: SILVEIRA (2005).

Para o estudo do processo de adsorção, é necessário o conhecimento da quantidade de adsorvato que pode ser removido pelo substrato e a velocidade com a qual isso ocorre. Assim, é possível estudar o processo de adsorção, o tempo que leva o sistema para atingir o equilíbrio, a cinética de adsorção que vai proporcionar o tempo de duração do processo, e a determinação de parâmetros termodinâmicos, tais como, variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e a variação da energia de Gibbs (ΔG).

Quando se adiciona um adsorvato (corante) ao adsorvente (montmorilonita, neste trabalho), observa-se que num bom adsorvente a intensidade da coloração da

solução, decresce pronunciadamente com o tempo. Isso ocorre devido a dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica, sendo influenciadas por fatores físico-químicos com a interação entre adsorvato e o adsorvente. A reação ocorre em quatro etapas: a primeira delas está envolvida com a difusão das moléculas de corante da solução à superfície do adsorvente; a segunda etapa envolve a adsorção do adsorvato através de interações moleculares à superfície externa do adsorvente, tornando-a assim totalmente dependente da molécula do corante; na terceira, ocorre a difusão do adsorvato que se encontra na camada externa para a camada interna da partícula; e na última, há adsorção do adsorvato para o interior da partícula (CASTELAN, 2008).

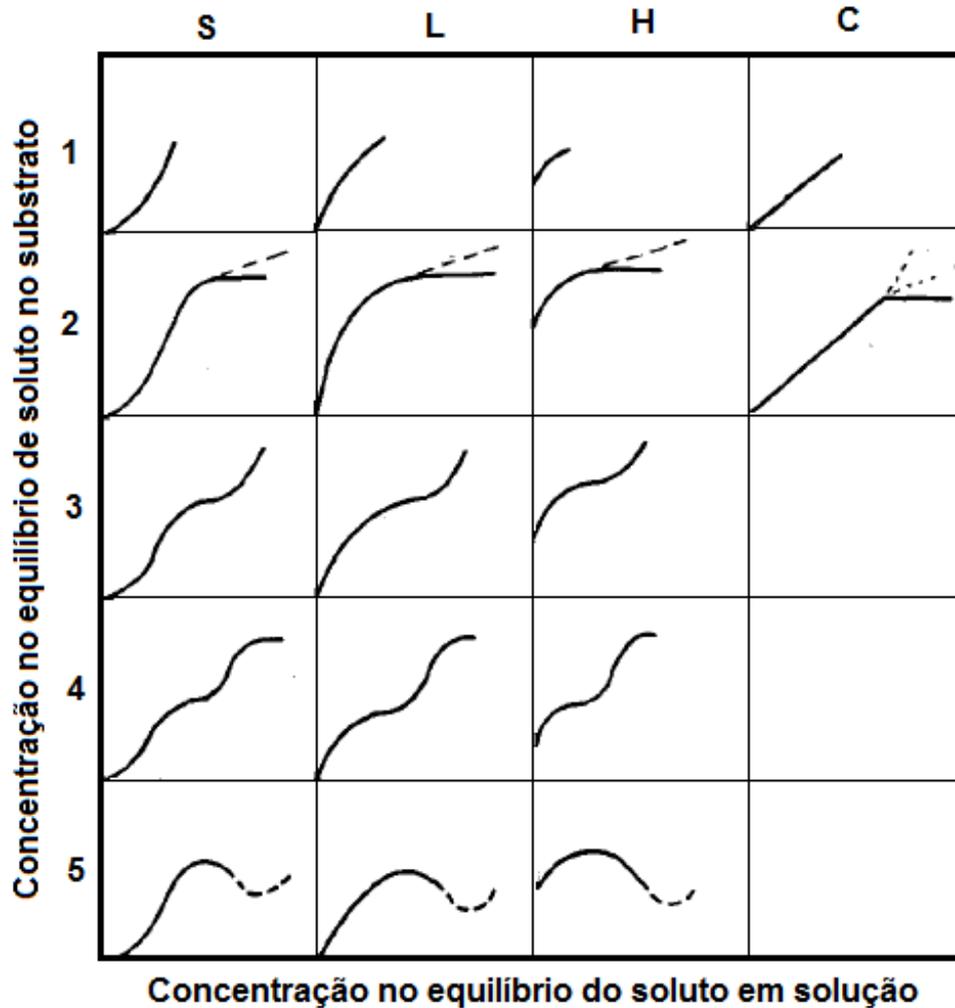
O processo de adsorção é sempre exotérmico (MCQUARRIE; SIMON, 1957). Para fins de estudos, existem vários modelos de isotermas para analisar equilíbrios de adsorção, neste trabalho foram considerados os modelos de Langmuir e Freundlich.

A teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001).

Enquanto que a isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever sistemas com superfícies heterogêneas. Em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir, sendo que o calor de adsorção depende da concentração da fase sólida (BRUNO, 2008).

As isotermas se apresentam de muitas formas e cada uma fornece dados suficientes para entender como ocorreu o mecanismo de adsorção. O comportamento ou forma dessas isotermas pode indicar características do adsorvente, do adsorvato e do processo de adsorção (SILVEIRA, 2005). Para obter informações sobre a interação adsorvato-adsorvente as isotermas são classificadas em quatro tipos de diagramas como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: GILES; SMITH (1974).

O tipo **L** (Langmuir) reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorvato e adsorvente, e geralmente é indicativo de quimissorção. O tipo **S** sugere que a "adsorção é cooperativa" (a interação adsorvato-adsorvato é mais forte que na interação adsorvato-adsorvente) esta condição favorece a "agregação" de moléculas de adsorção na superfície, porque ligam mais fortemente uns com os outros do que com a superfície. A do tipo **C** é considerada partição constante, o que sugere uma afinidade relativa constante das moléculas de adsorvato para o adsorvente, geralmente é observada apenas com baixa gama de adsorção. A isoterma do tipo **H** é indicativo de interação adsorvato-adsorvente muito forte (quimissorção) (MCBRIDE, 1994; SPOSITO, 2008).

1.3 ADSORVENTE

1.3.1 Definição

Para que ocorra o processo de adsorção é necessário ter o adsorvente e o adsorvato. A molécula adsorvida ou átomo é chamado de adsorvato, e a superfície na qual o referido adsorvato é fixado chama-se de substrato ou adsorvente. (MCQUARRIE; SIMON, 1957).

1.3.2 Montmorilonita (MTT)

A argila é muito utilizada nas indústrias, seja na fabricação de tijolos, cerâmica, lamas de perfuração, papel, borracha, tintas e areias de moldagem (DERR; HOWIE; ZUSSMAN, 1992) também é citada no tratamento de efluentes industriais como pode ser visto no trabalho de Newman et al., 2000.

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade (NEWMAN et al., 2000) e a classificação delas depende do tipo de cátion presente em suas camadas.

Com base nas semelhanças de composição química e estrutura cristalina os argilominerais são divididos em grupos e, de acordo com a forma pela qual as folhas tetraédricas estão ligadas às octaédricas, são divididas em famílias. Quando as camadas do argilomineral compreendem uma folha de octaedro e uma folha de tetraedro, esse argilomineral é denominado 1:1. Por analogia quando as camadas compreendem uma folha de octaedro e duas folhas de tetraedros, como um sanduíche, este é denominado 2:1 (WANDERLEY, 2010).

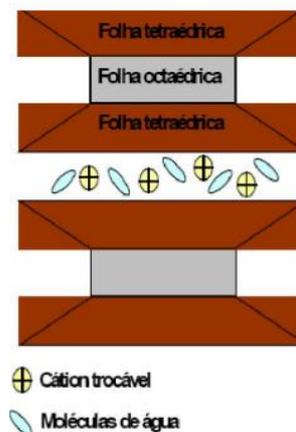
Na Figura 5 pode-se observar na estrutura, duas folhas do tipo tetraédricas e uma octaédrica. Essas folhas ou camadas podem ser chamadas de lamelas. O espaço entre as lamelas é a distância interlamelar que serve para classificar as diversas argilas existentes, pois a sobreposição delas formam partículas chamadas tactóides.

Em estruturas como essa, podem ocorrer substituições chamadas de isomórficas (troca de metais entre as lamelas tetraédrica ou octaédrica) pois, elas

não alteram a estrutura das lamelas. Porém, essas trocas são responsáveis por um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que lhes promovem algumas propriedades.

Para compensar esse excesso de carga a argila precisa adsorver cargas positivas no intuito de neutralizá-las, podendo ainda ser medida pela capacidade de troca catiônica CTC, bem como esta é responsável pelas substituições isomórficas que ocorrem nas lamelas.

Figura 5 – Representação da estrutura lamelar do tipo 2:1.



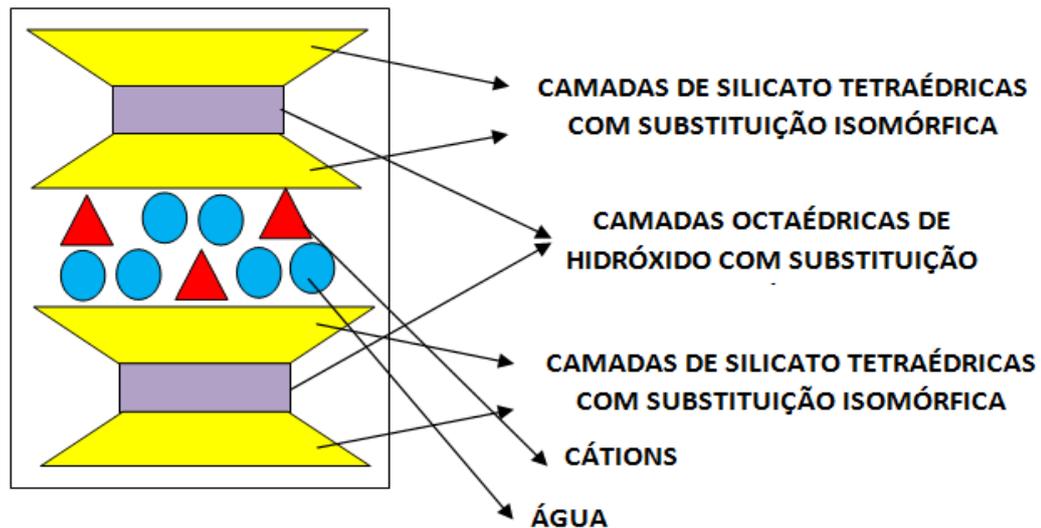
Fonte: SOARES (1998).

Outra característica importante é quando as argilas estão em meio aquoso elas se expandem além do seu limite original à distância interlamelar. Originalmente ela possui entorno de 9,5 Å e quando ocorre o processo de adsorção das moléculas de água faz com que as argilas inchem e o espaçamento entre as lamelas podem atingir até 40Å (YARIV, 1992 apud NEWMAN et al., 2000).

Através de vários parâmetros pode-se observar nos minerais a sua evolução diagenética. A montmorilonita pode ser formada pela primeira vez, em solos de regiões aplanadas com clima quente onde haja uma estação seca longa e uma estação pluviosa curta. Devido à escorrência difusa e a drenagem ocorre o aumento da alcalinidade e da concentração salina das soluções aquosas. Durante a diagênese a montmorilonita é instável decorrente da pressão provocada pela compactação do sedimento e a desidratação provocando um colapso das estruturas (OLIVEIRA; SOUZA, 2003).

A montmorilonita também denominada esmectita, está constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 6).

Figura 6 - Representação da estrutura lamelar da MTT.



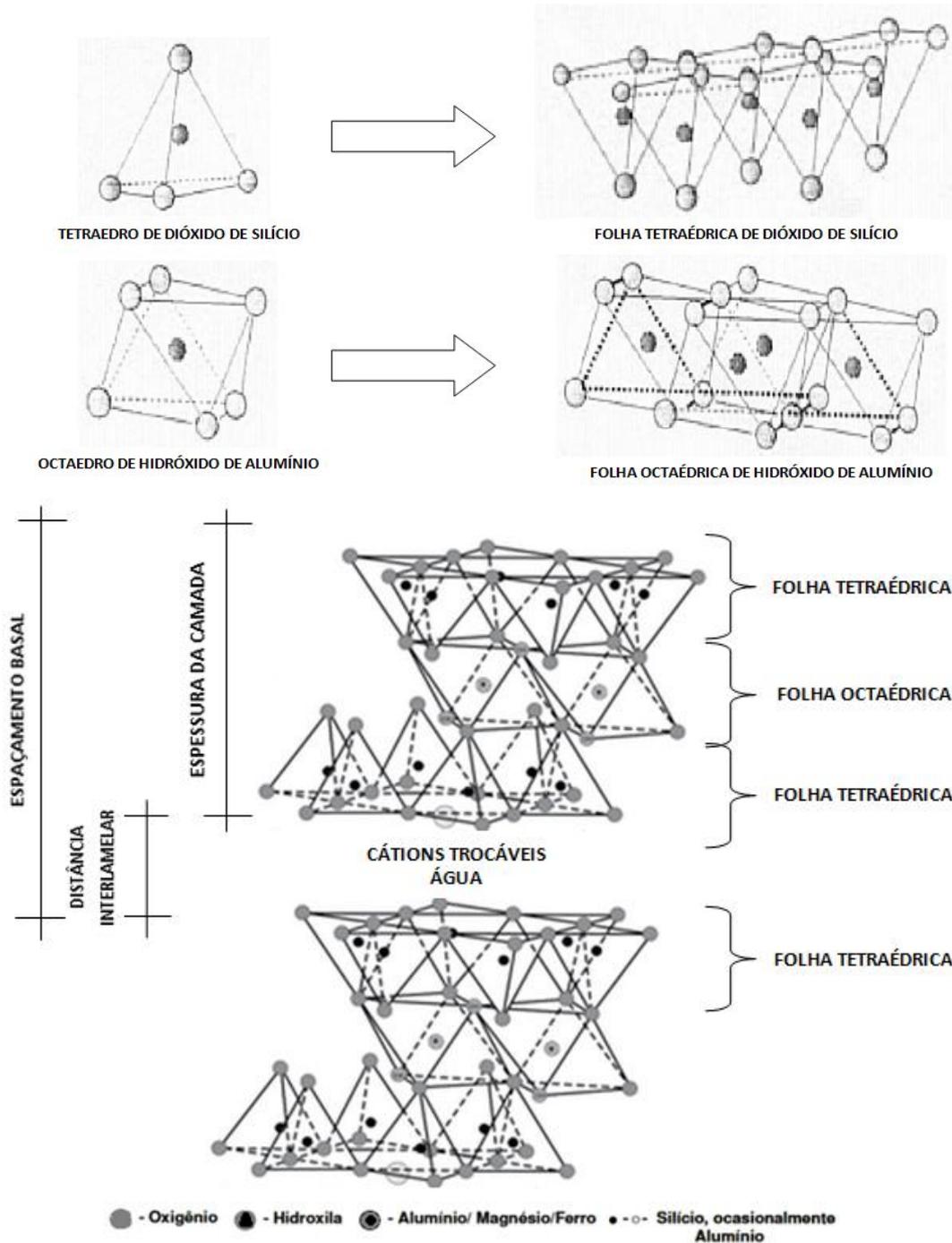
Fonte : SANTOS, adaptado (1989).

Na montmorilonita podem acontecer substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) do alumínio por silício nas posições tetraédricas. A população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinações, com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária (SANTOS, 1989).

A fórmula teórica do grupo das esmectitas é $\text{Al}_4\text{Si}_{87}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; n = água interlamelar. O espaço entre as lamelas servem para classificar as argilas, pois, elas se diferem dos demais minerais no conteúdo iônico metálico. Dessa maneira, a fórmula química para a meia cela unitária das montmorilonitas pode ser $\text{M}^{+}_{x+y}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$ ou $\text{M}^{+}_{x-y}(\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$, onde M^{+} é o cátion monovalente e $(x+y)$ e $(x-y)$ variam entre 0,3 e 0,5 (DEER et al., 1992).

A partir da Figura 7, observa-se a representação da estrutura esquemática e cristalina, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita; a distância interplanar basal é da ordem de 15,4 Å, e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å (COELHO et al., 2007).

Figura 7 - Representação da estrutura esquemática e cristalina da MTT.



Fonte: COELHO et al.,(2007); WANDERLEY, adaptado (2010).

Essa argila possui elevada área superficial, podendo variar de $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ a $800\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, o que facilita a troca iônica com o meio disperso (WANDERLEY, 2010). Sendo a capacidade de troca catiônica uma propriedade importante nas argilas, pois pela troca de cátions pode-se modifica-las quimicamente, influenciando diretamente

sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas (ARAGÃO, 2012).

O minério que contém a montmorilonita (bentonita branca) é encontrado em depósitos vastos ao redor do mundo. Houve extração desse minério no Rio Grande do Norte, Paraíba e atualmente, existe a ocorrência desse mineral nos estados de São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul (CALCAGNO, 2007).

1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE MMT E CORANTES/MTT

O problema da identificação dos compostos presentes nos argilominerais pode ser solucionado através de métodos de estudos e análises químicas, como a análise térmica diferencial, a difração de raios X e espectroscopia no infravermelho.

1.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O método de análise térmica diferencial (até 1050°C) tem tido larga aplicação no estudo de argilas desde os trabalhos de Grim e Rowland que mostraram sua aplicabilidade como método de identificação de argilominerais e suas misturas, naturais ou artificiais (SANTOS, 1989).

A análise termogravimétrica confere ao analista a possibilidade de realizar determinações quantitativas utilizando reações térmicas que são acompanhadas de variações de massa, sendo muito comum encontrar essa técnica associada à espectrometria de infravermelho (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A TGA é usada para determinar a perda de massa em determinadas temperaturas, mas não pode identificar as espécies responsáveis. Dessa maneira, para se obter este tipo de informação faz-se necessário o uso de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009)

1.4.2 Difração de Raios – X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de argilominerais, a difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas, pois uma análise química mostraria os elementos químicos presentes no material, mas não como eles estão ligados (OLIVEIRA, 2008)

Segundo Atkins e Jones (2001) esta técnica é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, e para determinar comprimentos e ângulos de ligação.

A difração dos raios-X ocorre quando em um cristal, há uma certa unidade complexa de átomos se acha paralelamente repetida em intervalos equidistantes. Quando este é exposto a um feixe monocromático de raios X, cada uma das celas unitárias produz um efeito (SANTOS,1989).

A interpretação dos dados de raios-X é dada segundo a Lei de Bragg, através da Equação 1, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, sendo característico de cada fase cristalina.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

Onde n é a “ordem de reflexão”, sendo um número inteiro correspondente a ordem de difração; λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes; d à distância interplanar; e θ é o ângulo de difração. O uso da difração de raios - X com registro gráfico, combinado com as propriedades específicas de expansão da distância interplanar basal pela adição de substâncias orgânicas, permite uma diferenciação satisfatória dentro dos grupos (SANTOS, 1989). Pois, cada material cristalino difrata os raios-X em diferentes direções e intensidades, o que torna possível a sua identificação (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

1.4.3 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho, a qual corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas (entre 4000 e 400 cm^{-1}). O seu objetivo principal é a identificação dos grupos funcionais de um dado material, através de bandas características de cada grupo funcionai com o auxílio de tabelas contendo informações estruturais úteis para a identificação da substância (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Um espectrofotômetro FTIR permite a obtenção de espectros em poucos segundos. Com eles podem-se obter espectros com maior resolução e usa amostras em quantidades bem menores. Isso se deve também a possibilidade da obtenção de vários espectros e à soma destes. Possibilitando melhorias na razão sinal/ruído, pois o sinal aumenta proporcionalmente ao número de varreduras e o ruído, devido à sua natureza, eleva-se com a raiz quadrada do número de varredura (BARBOSA, 2007).

O uso de instrumentos com transformada de Fourier apresenta diversas vantagens. A primeira está no aproveitamento de energia radiante, onde a potência radiante que atinge o detector é muito maior e razões sinal/ruído muito maiores são observadas. A segunda está no seu poder de resolução extremamente elevado e na reprodutibilidade do comprimento de onda, que permite análises de espectros complexos. A terceira surge porque todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente, assim é possível obter dados de todo o espectro em um segundo ou menos. Essas vantagens são tão relevantes que, atualmente, quase todos os espectrômetros que operam na região do infravermelho do tipo transformada de Fourier (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar o processo de remoção dos corantes Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol em meio aquoso, através do processo de adsorção utilizando como adsorvente o mineral montmorilonita na temperaturas de 288, 298, 308 e 318K.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar a motmorilonita, pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção dos corantes Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol, em meio aquoso com o substrato inorgânico montmorilonita 288, 298, 308 e 318K;
- Determinar as isotermas de Langmuir e Freundlich para os sistemas corante/motmorilonita nas temperaturas de 288, 298, 308 e 318K;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔS , ΔG através das isotermas de adsorção para os corantes, nas temperaturas de 288, 298, 308 e 318K;
- Caracterizar do sistema corante/motmorilonita, pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

3.1.1 Montmorilonita

A Figura 1 ilustra o material adsorvente ou substrato, a argila montmorilonita K10 da Sigma – Aldrich.

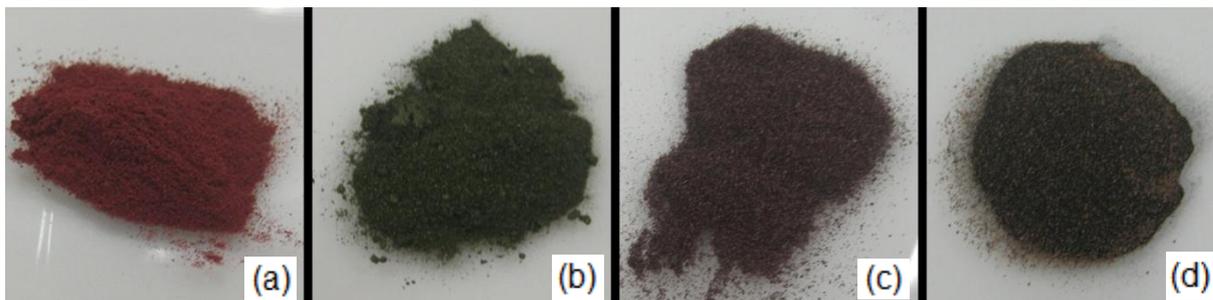
Figura 8 – Montmorilonita na forma de pó.



3.1.2 Corantes

Foram utilizados os corantes comerciais, Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol, sendo denominados como LI, RB, VC e AI respectivamente, para representar cada corante. Estes foram devidamente secados em uma estufa Quimis a 50°C por 60 minutos, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9 – Corantes: (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI; devidamente secadas a 50° C



3.2 MÉTODOS

3.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento Shimadzu modelo 50 do Departamento de Química da Universidade Federal de Roraima (DQ/UFRR) nas seguintes operações: razão de aquecimento $\approx 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vazão de nitrogênio gasoso 50mL/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C.

3.2.2 Difração de Raios – X

As análises de DRX foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo 6000 com radiação $K\alpha$ do Cobre, com tensão de 40.0 KV, corrente de 30.0 mA, com divergência fenda = 1,00000 (graus); dispersão fenda = 1,00000 (graus); fenda receber = 0,30000 (mm); eixo de 2θ ; faixa de varredura = 10,000-80,000; modo de varredura = Digitalização Contínua ; velocidade de varredura = 2,0000 (graus / min); campo de amostragem = 0,0200 (graus); e com o tempo pré-definido de 0,60seg. Do Departamento de Física da Universidade Federal de Roraima (DF/UFRR).

3.2.3 Infravermelho por Transformada de Fourier

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho localizada no setor de instrumentação do laboratório de Química Inorgânica de análises e sensores – LAQIS da Universidade Federal de

Pernambuco. Os parâmetros usados foram: fenda de excitação e emissão de 3mm; passo de 1cm^{-1} de alta sensibilidade; espectro de emissão com excitação na faixa de 240cm^{-1} - 4300cm^{-1} .

3.2.4 Preparo das soluções

As soluções coloridas utilizadas nesse trabalho foram preparadas por diluição a partir da solução padrão de concentração igual a 100mg.L^{-1} dos corantes LI, RB, VC e AI. As concentrações das diferentes soluções variaram de 10 a 60mg.L^{-1} como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Corantes: (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI; diluídos em concentrações de 10, 20, 30, 40, 50 e 60mg.L^{-1} em balões volumétricos de 25cm^3 .



3.2.5 Determinação do comprimento de onda de máxima absorvância

Para determinar o comprimento de onda (λ/nm), em que a absorção nas soluções de corantes utilizados seja máxima, foram feitas varreduras da faixa de espectros de 400 a 700 nm com intervalos de 10 nm determinadas com o uso do espectrofotômetro UV-VIS/Shimadzu - 1800 e representados em gráficos de absorvância em função do comprimento de onda através do programa Microcal Origin 6.0.

3.2.6 Ensaio de Remoção

Foram pesadas aproximadamente 1g de montmorilonita K10, e colocadas em frascos de plástico de 50cm^3 . A seguir, foram adicionados 25cm^3 das soluções de corantes com concentração (10 a 60mg.L^{-1}), tampadas, agitadas durante um

curto período de tempo, e deixadas em contato até o sistema atingir o equilíbrio como pode ser visto na Figura 11. Estes processos foram feitos a várias temperaturas (288K, 298K, 308K e 318K).

Alíquotas de 4,0 cm³ de solução foram retiradas com o auxílio de uma pipeta de Pasteur em intervalos de tempos de 60 minutos, de tal forma a não alterar o processo de adsorção. A seguir, foi medida a absorvância das alíquotas antes de entrar em contato com o substrato (concentração para o tempo “zero”), e em seguida, essas medições foram efetuadas em intervalo de tempo predeterminadas ocorrendo o contato direto com o substrato, até que a concentração permanecesse constante, implicando que a adsorção atingiu o equilíbrio.

Figura 11 – Estágio inicial do sistema corante/MTT.



A adsorção em cada solução a cada temperatura foi determinada em função da absorção de luz monocromática, com o espectrofotômetro UV-VIS antes e após o contato das soluções de corantes com substrato no equilíbrio do processo. Para melhorar a leitura no espectrofotômetro algumas soluções foram centrifugadas por um período de tempo relativamente curto (5 min.). Foram também determinados o pH das soluções antes e após o contato com o substrato, com o pHmetro Quimis modelo Q400RS.

Dessa maneira, tem-se que $Abs_{(i)}$ é absorvância da solução de corante antes de entrar em contato com o substrato (inicial); $pH_{(i)}$ é o pH da solução do corante também antes de entrar em contato com o substrato (inicial); $Abs_{(f)}$ é absorvância

final, medida após a solução do corante estar em contato com o substrato e atingir o equilíbrio do processo; e $pH_{(f)}$ é o pH final, da solução do corante quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio.

As quantidades do corante adsorvido pela montmorilonita foram calculadas aplicando-se a Equação 2:

$$q(t) = \frac{(C_o - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

Onde $q(t)$ é a quantidade adsorvida do corante pela montmorilonita ($mg.g^{-1}$) no instante de tempo (t), C_o é a concentração inicial do corante ($mg.L^{-1}$), C_t é a concentração ($mg.L^{-1}$) no instante de tempo (t), após o processo de adsorção entrar em equilíbrio, m é a massa da montmorilonita (g) e V é o volume (L) da solução do corante em contato com o adsorvente montmorilonita.

Para avaliar o rendimento em porcentagem do processo de adsorção da montmorilonita frente aos corantes considerados, foi utilizada a Equação 3:

$$\text{Rend. (\%)} = \frac{(Abs_{(i)} - Abs_{(f)})}{Abs_{(i)}} \times 100 \quad (3)$$

Durante muitos anos aconteceram numerosas tentativas para formular uma expressão geral para descrever a cinética de adsorção em superfícies sólidas para o sistema líquido e sólido. Em 1898, Lagergren. In Ho, (2004) apresentou a equação de primeira ordem para processos de adsorção. Então a partir dos mecanismos de transferência de massa, as curvas cinéticas foram estabelecidas através de ensaios experimentais de remoção que foram ajustadas por três modelos cinéticos.

3.2.6.1 Modelo cinético pseudo 1ª ordem

A fim de investigar o mecanismo de adsorção e da taxa potencial de transporte de massa utiliza-se a Equação 4 (HO ; MCKAY, 1998b)

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Onde, q_e e q_t correspondem à capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg.g^{-1}) e k_1 é a constante cinética de remoção.

Integrando e aplicando valores na Equação 3, sabendo que no $t = 0$ tem-se, a capacidade de adsorção $q_t = 0$ e quando $t = t$ temos, $q_t = q_t$, dessa maneira tem-se a Equação 5, que representa o modelo cinético de pseudo-primeira ordem:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

3.2.6.2 Modelo cinético pseudo 2ª ordem

As principais premissas para as duas equações, 4 e 5, eram de que o processo de adsorção pode ser de segunda ordem, e o passo limitante da velocidade pode ser adsorção química envolvendo forças impulsoras através da partilha ou da troca de elétrons (QUI et al.,2009).

Em 1995, Ho apresentou uma expressão para a lei de velocidade, uma pseudo-segunda ordem de adsorção, que mostrou como a taxa depende da capacidade de adsorção em fase sólida, mas não a concentração do adsorvato (HO; MCKAY, 1999, 2000; HO; WANG, 2004). Como pode ser visto na Equação 6:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde k_2 é descrito como a constante cinética de remoção de segunda ordem. Integrando com as condições limites $t = 0 - t$ e $q_t = 0 - q_t$, obtem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

Reorganizando para obter uma equação de forma linear, tem-se:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Quando $t \rightarrow 0$ pode-se ainda calcular a taxa de adsorção inicial (h) dada por $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$. Sendo definida como:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (9)$$

3.2.6.3 Modelo Cinético de difusão intraparticulada

O mecanismo baseado em difusão intrapartícula foi estudado. Essa técnica dentre muitas é a mais utilizada (CHERIFI; FATIHA; SALAH, 2013), de modo a investigar o mecanismo de adsorção para os sistemas montmorilonita + corante. Ela ocorre com a variação no grau de adsorção com o tempo em diferentes concentrações, onde envolve o transporte das moléculas da fase aquosa para a superfície do sólido, seguido por difusão para o interior dos poros (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005).

De acordo com Ho e Mckay (1998) a equação de difusão intrapartícula é a seguinte:

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (10)$$

Onde k_i é uma constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$). Os valores de k_i em diferentes temperaturas foram calculados a partir da inclinação da reta em um gráfico linear de q_t versus $t^{0,5}$ que fornece uma linha reta que passa pela origem. Então, o processo de limitação de taxa só é devido à difusão intrapartícula (RAUF et al., 2012).

A primeira parte, mais nítida é a adsorção instantânea ou adsorção à superfície externa. A segunda parte é a etapa gradual de adsorção onde a difusão intrapartícula é a limitação de taxa. (RAUF et al., 2012).

3.2.7 Estudo De Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram obtidas em quatro temperaturas (288K, 298K, 308K e 318K) em sistemas estáticos. Os ensaios foram realizados em banho finito ultratermostático SL 152/18, utilizando frascos de plástico de capacidade de 50 cm³ onde foi adicionado um grama de montmorilonita em 25 cm³ de solução colorida em diferentes concentrações (10mg.L⁻¹, 20mg.L⁻¹, 30mg.L⁻¹, 40mg.L⁻¹, 50mg.L⁻¹ e 60mg.L⁻¹). Tempo de duração do processo foi de no mínimo 480 minutos, fazendo-se análises espectrofotométricas e de pH a cada 60 minutos até atingir o equilíbrio.

As concentrações de corantes retidos pela montmorilonita foram calculadas a partir da Equação 2. E seu estudo foi realizado através do modelo teórico de Langmuir e o modelo empírico de Freundlich.

3.2.7.1 O modelo de Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (ATKINS, 1997) está fundamentada em quatro premissas: A adsorção acontece em uma única camada (monocamada); todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é considerada perfeitamente plana em uma escala microscópica); a capacidade de uma molécula para adsorver em determinado local independe da ocupação dos sítios vizinhos; e não há interação entre moléculas situadas em sítios diferentes.

A forma não-linear da isoterma de Langmuir é expressa da seguinte maneira:

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_L b C_e + \frac{K_L b C_e}{K_L C_e} \quad (12)$$

$$q_e = K_L b C_e + b \quad (13)$$

Onde, q_e é quantidade de soluto retido pela unidade de massa do adsorvente; C_e é a concentração do adsorvato na solução, quando o processo de

adsorção atinge o equilíbrio; b é máxima quantidade de cátion que pode ser retido pelo adsorvente; K_L : a intensidade de adsorção.

Para obter a equação Linear para a Isoterma de Langmuir, adaptou-se a Equação 13, para a Equação 14.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bK_L} + \frac{C_e}{b} \quad (14)$$

Através desta equação, pode-se calcular a capacidade máxima de adsorção(b) e a intensidade da adsorção (K_L) em diferentes temperaturas (288K, 298K, 308K e 318K) a partir da inclinação da reta em um gráfico linear de C_e/q_e versus C_e através do programa Microcal Origin 6.0.

Para prever a característica da isoterma de Langmuir pode-se utilizar o fator adimensional de separação R_L , definido de acordo com a Equação 15.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (15)$$

Onde b é o parâmetro de Langmuir e C_0 é a concentração inicial do sistema (MOREIRA; JOSÉ; SOARES, 2000).

O parâmetro R_L interfere no processo de adsorção, sendo assim quando o valor de $R_L > 1$ o processo não ocorre de forma favorável; quando o valor $R_L = 1$ o processo ocorre de forma linear; quando o valor $0 < R_L < 1$ o processo ocorre de forma favorável; e quando o valor $R_L = 0$ o processo ocorre de forma irreversível (MOREIRA; JOSÉ; SOARES, 2000).

3.2.7.2 O modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve bem as curvas assintóticas geradas a partir dos dados de um grande número de sistemas em, relativamente falando, amplas faixas de temperatura (SOUZA, 2005).

$$C_{\text{adsorvato(fase sólida)}} = KC_{\text{adsorvato(fase líquida)}}^n \quad (16)$$

Entretanto, encontra-se certo desvio ao se aplicar esse tratamento matemático em sistemas constituídos por coloides em suspensão em uma fase líquida, devido a esse problema, provocado provavelmente, pela falta de homogeneidade das partículas em suspensão. Dessa maneira escolheu-se uma raiz n da concentração do adsorvato, logo temos que:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (17)$$

Onde: q_e e C_e : correspondem às mesmas variáveis da equação de Langmuir; K_F representa a constante de Freundlich em ($L \cdot g^{-1}$) que descreve a capacidade de adsorção; e $1/n$ é um expoente adimensional. O valor de n é menor que 1, e representa a intensidade de adsorção (SOUZA, 2005).

O modelo de Freundlich considera os adsorventes na forma de camadas heterogêneas, com sítios de adsorção com diferentes energias de ligação. Quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo (SODRÈ; LENZI; COSTA, 2001).

Para fazer uso da isoterma, adaptou-se a Equação 14 para a forma linear, que está sendo representada pela Equação 18.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (18)$$

Através da Equação 18, pode-se calcular os parâmetros característicos das isotermas de Freundlich como, capacidade máxima de adsorção (K_F) e a intensidade da adsorção (n) em diferentes temperaturas (288K, 298K, 308K e 318K) a partir da inclinação da reta em um gráfico linear de $\log q_e$ versus $\log C_e$ através do programa Microcal Origin 6.0.

3.2.8 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos que estão relacionados à mudança de energia foram estudados, ou seja, a variação de entalpia ΔH (kJ/mol), variação de

entropia Δs (J/mol.K) e a variação da energia livre de Gibbs ΔG (kJ/mol) para o processo de adsorção, sendo calculado através das seguintes equações:

$$\Delta G = -R T \cdot \ln K_d \quad (19)$$

Onde K_d é o coeficiente de distribuição do adsorvato (q_{eq}/C_{eq} em g.L⁻¹); T a temperatura em Kelvin; e R a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/K.mol)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

Considerando então a equação de Van't Hoff, as relações entre energia livre de Gibbs (podendo ser visto na Equação 19) e a constante de equilíbrio. Obtém-se a Equação 21 (BEKÇI; SEKI; YOURDAKOÇ, 2006)

$$\ln K_d = - \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (21)$$

Através da Equação 21, pode-se calcular os parâmetros termodinâmicos como ΔH e ΔS , a partir em um gráfico linear de $\ln K_d$ versus $1/T$, onde a inclinação da reta se dá por $(-\Delta H/R)$ e intercepta o eixo das ordenadas em $(\Delta S/R)$, considerando que a entalpia permanece constante na faixa de temperaturas utilizadas neste trabalho.

A segunda lei da termodinâmica pode ser enunciada em termos de entropia, pois está relacionada com a desordem de um sistema. Observando ainda que os processos termodinamicamente irreversíveis ou espontâneos, são acompanhados por um aumento da entropia nos sistemas considerados. (ATKINS; PAULA, 2013)

A entalpia de uma substância aumenta ou diminui quando a temperatura se eleva à uma pressão ou volume constante. Dessa maneira, tem-se que $\Delta H > 0$ é um processo endotérmico enquanto que $\Delta H < 0$ é um processo exotérmico. (ATKINS; PAULA, 2013).

Tem-se falado que a constante de equilíbrio de uma reação depende da variação de entalpia (ΔH) e da variação de entropia (ΔS). Essas unidades, junto com a temperatura dão origem à variação de energia livre Gibbs (ΔG) segundo a Equação 16, onde T é a temperatura e a energia livre (ΔG) está relacionada com a

constante de equilíbrio. Lembrando que quando ($\Delta G=0$) o sistema está em equilíbrio; quando o processo é exotérmico $\Delta H < 0$ e a entropia aumenta $\Delta S > 0$ então, $\Delta G < 0$, significando que a reação do sistema é espontânea, onde a formação dos produtos é favorecida; e quando o processo é endotérmico $\Delta H > 0$ e a entropia $\Delta S < 0$ então, $\Delta G > 0$, mostrando que a reação do sistema não é espontânea, pois, a formação dos reagentes nesse caso é favorecida (ALLINGER, 1976).

Quando ocorre uma mudança de temperatura também pode-se observar a espontaneidade de uma reação. No caso de baixas temperaturas podem ocorrer duas situações: quando a reação é exotérmica $\Delta H < 0$ e ha uma diminuição da entropia ($\Delta S < 0$), em geral os produtos são favorecidos nessa reação, desta maneira $\Delta G < 0$ indicando uma reação espontânea; a outra situação ocorre quando a reação é endotérmica $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, assim os reagentes são favorecidos nessa reação, desta maneira $\Delta G > 0$ indicando uma reação não espontânea (ALLINGER, 1976).

Por analogia então, tem se que, com o aumento da temperatura pode-se observar que: se $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$ então, $\Delta G < 0$ mostrando que a reação é espontânea; e se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$ então, $\Delta G > 0$ mostrando que a reação não é espontânea (ALLINGER, 1976).

Assim a Tabela 5 mostra os valores termodinâmicos característicos para processos de adsorção espontâneos e não espontâneos de acordo com Atkins e Jones (2001) adaptado por Bruno (2008).

Tabela 5 - Valores característicos de variação de entalpia (ΔH), de entropia (ΔS) e de energia livre de Gibbs (ΔG) para processos espontâneos e não espontâneos.

Processo	ΔH	ΔS	ΔG
Espontâneo	<0	>0	<0
Não Espontâneo	>0	<0	>0
Espontâneo	<0	<0	<0 a T baixa
Não Espontâneo	<0	<0	>0 a T alta
Não Espontâneo	>0	>0	>0 a T baixa
Espontâneo	>0	>0	<0 a T alta

Fonte: ATKINS; JONES, (2001).

Atualmente, os estudos têm mostrado que quando há um aumento da temperatura este acarreta em um decréscimo na reação de adsorção, mostrando então através dos parâmetros termodinâmicos que o processo é exotérmico ($\Delta H < 0$), (ATKINS; JONES, 2001).

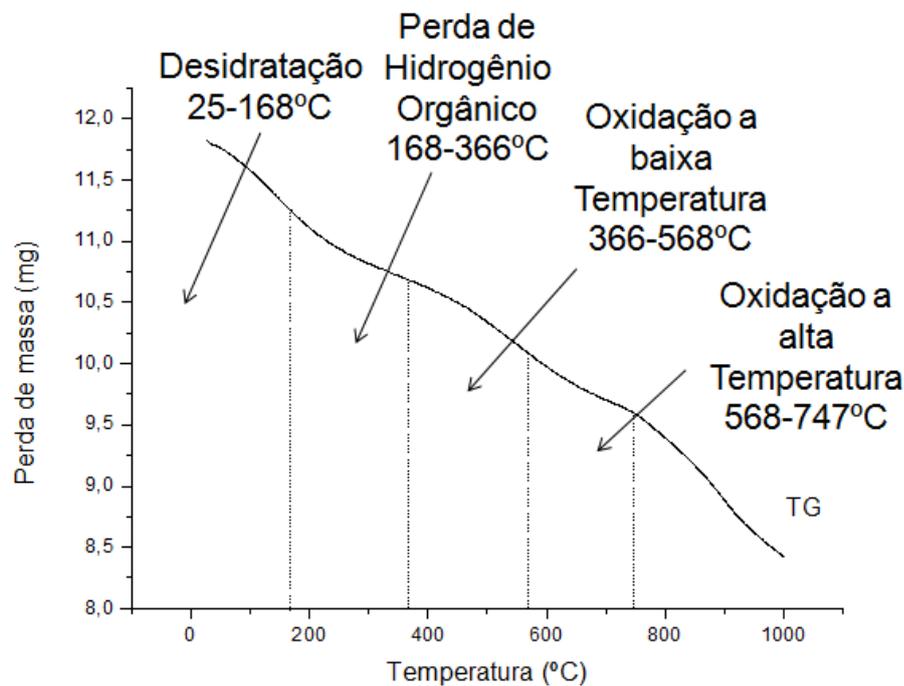
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MMT

4.1.1 Análise Termogravimétrica

O resultado da análise termogravimétrica TGA da amostra de montmorilonita está apresentada na figura 12 a seguir.

Figura 12 – Curva de TGA para MTT.



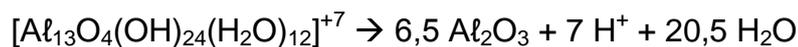
A análise térmica da motmorilonita relatada mostra que a decomposição térmica completa começa acerca de 30°C e terminou completamente em 1000°C e foram identificados quatro perdas de massa distintas como pode ser observada na figura acima: I) 25 - 168°C; II) 168 - 366°C; III) 366 - 568°C; e IV) 568 - 747°C.

Yariv (2004 apud ZAMPORI et al., 2012) que estudou o aquecimento dos complexos de organo-argila, mostra que as perdas de peso são semelhantes nas faixas encontradas: I) a desidratação do mineral de argila; II) uma perda de hidrogênio orgânico associado com a formação de baixa temperatura estável de carvão; III) oxidação de baixa temperatura associado com a formação de alta

temperatura de carvão estável; IV) a oxidação em alta temperatura de carvão estável e desidroxilação do mineral de argila.

Zampori et al., (2012) observaram que as fases de decomposição em seu trabalho eram: I) 25 – 200 °C; II) 200–290 °C; III) 290–400 °C; e IV) 400–710 °C. Junior et al., (2011) mostram que o estudo de TGA demonstrou que há uma perda de água adsorvida, que se encontrava coordenada aos cátions de troca até 100°C. essas perdas de água são caracterizadas por representarem processos endotérmico (SANTOS, 1989) estes resultados obtidos corroboram com os encontrados nesta pesquisa.

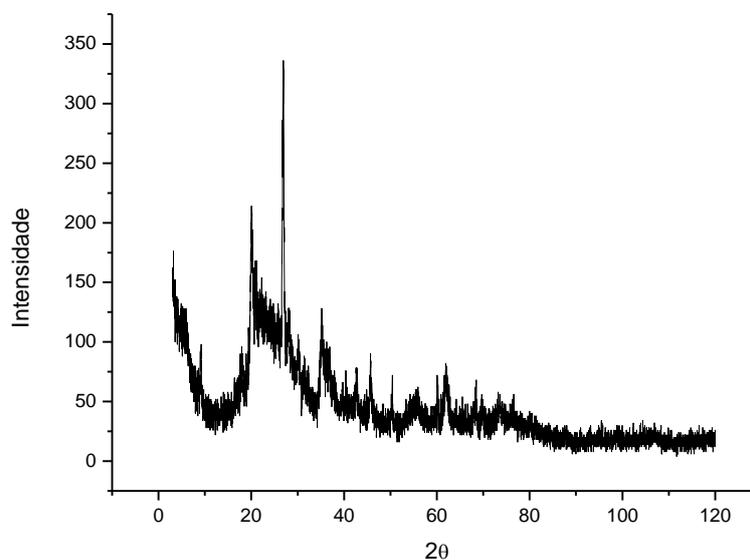
Assim, em temperaturas menores de 200°C ocorre conversão de Al a Al₂O₃ com a perda de água, sendo o processo representado pela reação (OLIVEIRA, 2004):



4.1.2 Difração de Raios – X

O difratograma de raios-X indicou picos de cristalinidade referentes à montmorilonita (Figura 13).

Figura 13 – Difratograma da MTT.



A partir dos ângulos correspondentes aos picos, e aplicando a lei de Bragg que pode ser vista na Equação 1, para o valor de $1,542\text{\AA}$, obtém-se o valor do espaçamento interlamelar basal (d) da amostra de motmorilonita.

Dessa maneira pode-se verificar que para a MTT, nos ângulos de incidência (2θ) 5,44 e 20,51 referentes a $d_{(001)}$, apresentaram valores bem próximos para distâncias interlamelares basais de, 16,25 e 4,33 \AA respectivamente.

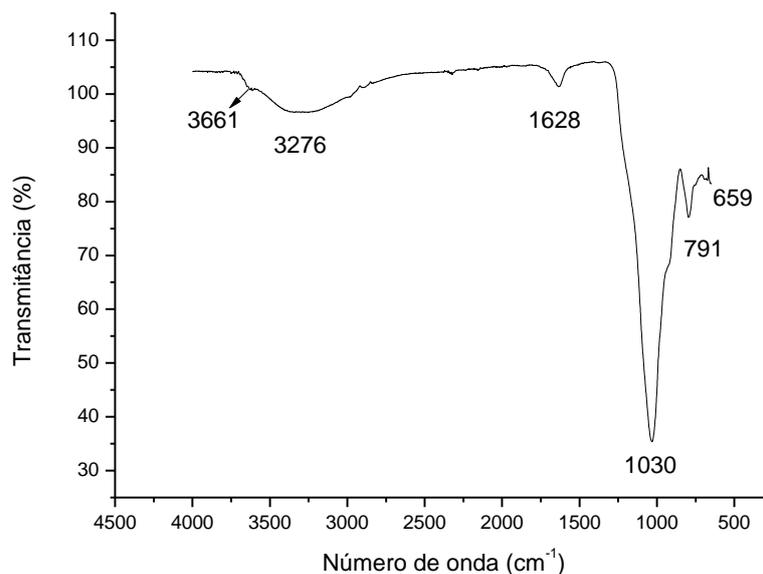
Segundo White e Harris (2007), os espaçamentos basais compreendem 18,0; e 4,49 \AA e esses espaçamentos são indicativos de valores aproximados para a saturação de Magnésio na argila de motmorilonita. Lopes et al., (2010) em suas pesquisas encontrou 14,88 \AA para o espaçamento basal (d_{001}) referente ao pico 2θ de 5,94 graus. Relembrando que Coelho et al., (2007) fala, que a distância interplanar basal é da ordem de 15,4 \AA .

Assim, observa-se que os dados encontrados corroboram com os dados de White e Harris (2007) e Coelho et al., (2007).

4.1.3 Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de FTIR para a amostra de montmorilonita está representado na figura abaixo, onde cada banda de absorção possui seu valor correspondente ao número de onda (cm^{-1}).

Figura 14 – Espectro de FTIR da MTT.



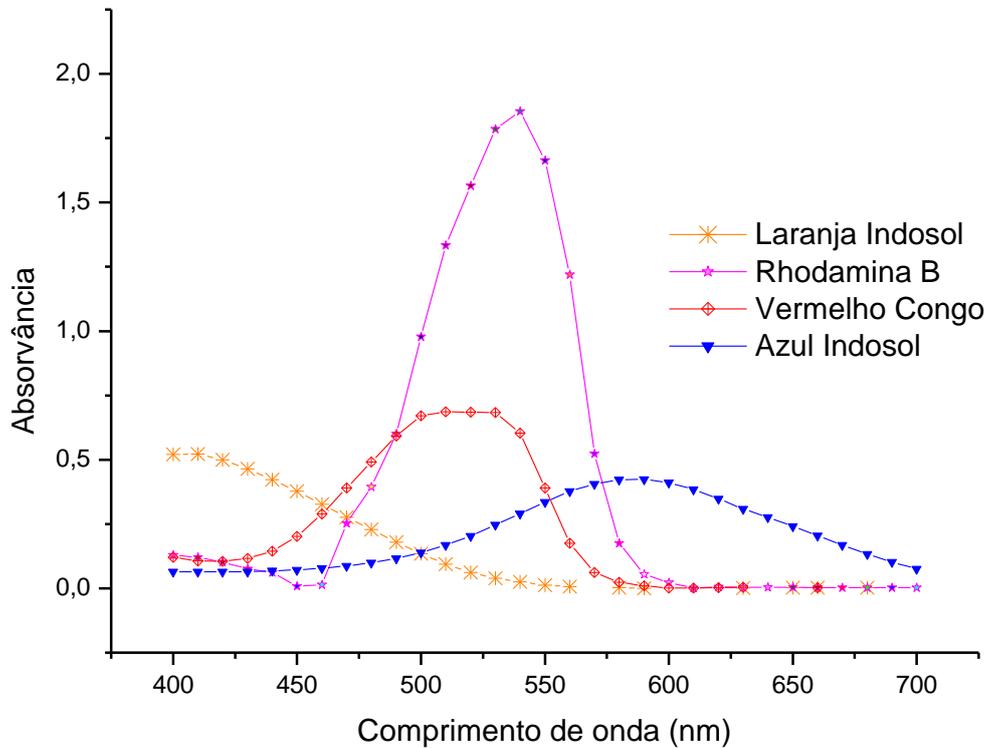
Segundo Mishra et al., (2012) as bandas de absorção podem ser identificadas de acordo com valor correspondente ao número de onda (cm^{-1}): entre 3658-3630 tem-se vibrações de alongamento devido à superfície interior ou grupos internos de Al (OH); em 3445 tem-se vibrações da hidroxila livre que se estende na argila; em 3450 encontra-se o alongamento vibracional da água absorvida; em 1636 a flexão das vibrações da água na intercamada das moléculas; em 1070, a vibração das ligações Si-O-Si que se estendem por toda a argila; em 1004 e 840 respectivamente, o alongamento da vibração correspondente a ligação Al-Al-OH e a flexão das vibrações correspondentes a hidroxila da ligação Al-Mg-OH; em 530 e 464 são flexão vibracionais de Si-O-Al e Si-O-Si; e em 970 e 536 tem-se alongamento de grupos Si-OH terminais e Al-O-Si sinal de deformação.

O espectro na região do infravermelho da montmorilonita pura na forma de pó, como é mostrado na Figura 14, apresenta absorção de 3661 cm^{-1} atribuída grupos internos de Al (OH), outra banda em 3376 cm^{-1} referente à vibração de estiramento da ligação OH, e visualiza-se também uma banda em 1628 referente a deformação angular da água interlamelar das moléculas e a água adsorvida pelas ligações de hidrogênio (OLIVEIRA, 2008). Em 1030 cm^{-1} a vibração das ligações Si-O-Si que se estendem por toda argila, outra banda pode ser vista em 791 cm^{-1} representando a flexão das vibrações correspondentes à hidroxila da ligação Al-Mg-OH e em 659 cm^{-1} tem-se uma banda responsável pela deformação do grupo Al-O (OLIVEIRA, 2008).

4.2 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE MÁXIMA ABSORVÂNCIA DOS CORANTES

Foram determinados os comprimentos de onda (λ/nm), dos corantes: Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol. Onde as soluções obtiveram absorção máxima, na faixa de espectros de 400 a 700 nm com intervalos de 10nm como pode ser visto na Figura 15. Segundo SÁ, (2008) o comprimento de onda dos corantes se localiza na faixa da luz visível (entre 400 - 720nm).

Figura 15 - Espectros de varreduras da absorvância em função do comprimento de onda, para a determinação da máxima absorvância das soluções dos corantes: LI, RB,VC e AI.



Pode-se observar o espectro de máxima absorvância obtido experimentalmente para os corantes: Laranja Indosol que apresenta $\lambda_{max} = 410\text{nm}$; a Rhodamina B em 540nm ; o Vermelho Congo em 510nm ; e o azul indosol em 490nm . Estas bandas são atribuídas à contribuição de ligações azo ($-\text{N}=\text{N}-$) nas moléculas do benzeno, e pela transição de elétrons na molécula que não pertencem aos orbitais moleculares, estes estão localizados nos heteroátomos onde sofrem transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$, onde n representa heteroátomos que possuem elétrons não ligantes (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979). Esses corantes podem apresentar também elétrons de valência com energias de excitação mais baixas, assim os maiores comprimentos de onda estão restritos aos cromóforos (SAMPAIO, 2008). O que poderia explicar o espectro de absorção da Rodamina B mostrando que esse material possui uma larga banda de absorção na região do

visível, tendo um pico bem definido em 540nm já que o mesmo não apresenta ligações do tipo azo.

De acordo com Nurchi et al, (2014) os corantes classificados como “azo” são muito resistentes à biodegradação, e são caracterizados por uma elevada estabilidade térmica, devido às suas estruturas complexas que produz um impacto ambiental desagradável. A liberação dessas moléculas no ambiente é de preocupação fundamental devido às suas características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas.

4.3 DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO, DO PH E DO RENDIMENTO(%) DAS SOLUÇÕES NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os resultados do processo de adsorção foram realizados através de medições tanto da absorvância como do pH, que ocorreram em períodos contínuos de aproximadamente uma hora, nos sistemas de corante/adsorvato, que podem ser observados através das Figuras 16 a 19 que se encontra no Apêndice A para as temperaturas de 288, 298, 308 e 318K. O processo de adsorção dos corantes LI, RB, VC e AI são apresentados por meio da relação absorvância *versus* tempo.

De acordo com os gráficos apresentados nas figuras observou-se diferenças no tempo em que o processo de adsorção atinge o equilíbrio, dos corantes com a variação de temperatura.

O processo de adsorção do corante LI ocorreu de forma uniforme nas temperaturas de 298 e 308K, porém em 288 e 318K os processos precisaram de uma quantidade de tempo maior para atingir o equilíbrio. Nas temperaturas de 308 e 318K o processo de adsorção ocorreu num período de oito horas. Os corantes VC e AI assemelham-se ao do corante LI, apresentando melhor tempo de adsorção nas temperaturas de 298 e 308K.

Utilizando a Equação 3 foi possível determinar e avaliar o processo de adsorção através do valor numérico de rendimento em porcentagem nas temperaturas já mencionadas. No Apêndice B as Tabelas de 6 à 21 apresentam os resultados obtidos de rendimentos, do pH inicial/final, para cada corante com as respectivas concentrações e das absorvâncias inicial/final.

A partir dos resultados obtidos das Tabelas de 10 à 17 pode-se afirmar que devido ao alto rendimento obtido no processo de adsorção, a montmorilonita é um bom adsorvente dos corantes LI, RB, VC e AI em todas as concentrações consideradas nas temperaturas de 298 e 308K.

Entretanto, observa-se também que nas temperaturas de 288 e 318K, os corantes LI, VC e AI como podem ser vistos nas Tabelas 6, 8 e 9, nas concentrações de 10 e 20 mg.L⁻¹, não apresentaram bom rendimento.

Em geral os rendimentos obtidos foram muito baixos, como pode ser visto na Tabela 7 para o corante RB, em 318K para os corantes LI e VC (Tabelas 18 e 20, respectivamente) e para o corante AI (Tabela 21) nas concentrações de 10, 20 e 30 mg.L⁻¹. Percebe-se ainda que, em algumas situações o processo de adsorção não ocorreu.

Como a montmorilonita tem cargas negativas, especialmente na organização octaedral (SANTOS, 1989), o mais provável é que existam interações fortes com as cargas positivas dos corantes durante o processo de adsorção resultando em um alto rendimento. Entretanto, existem situações onde as interações entre cargas opostas são bastante fracas, provavelmente como resultado do balanço de interações atrativas e repulsivas apresentando ao final um baixo rendimento no processo de adsorção.

Durante a realização experimental do estudo de adsorção notou-se que os corantes na temperatura de 318K apresentaram coloração mais intensa. Junior et al., (2009) em seu trabalho explana várias pesquisas, mostrando que através do estudo das isotermas que o aumento da temperatura causa uma diminuição da capacidade máxima de adsorção, enquanto que outro mostra que o aumento da temperatura favorece a capacidade máxima de adsorção de equilíbrio, através do estudo do processo de difusão intraparticulada.

A média de rendimentos para os diferentes corantes, na faixa de concentrações consideradas e nas temperaturas de 288K, 298K, 308K e 318K são apresentados na Tabela 22 embaixo:

Tabela 22 - Média de rendimento (%) de adsorção dos corantes com a montmorilonita.

Corantes	Média de Rendimento (%)			
	288 K	298 K	308 K	318 K
Laranja Indosol	21,1325 (±7,1956)	91,3850 (±2,5621)	92,5017 (±5,7527)	—
Rhodamina B	29,1233 (±12,3518)	97,9167 (±0,8770)	94,1283 (±0,9747)	52,105 (±8,7820)
Vermelho Congo	23,3525 (±16,2763)	89,7617 (±4,1317)	81,4583 (±2,8903)	—
Azul indosol	18,9175 (±11,9224)	95,2267 (±2,2673)	96,775 (±0,7981)	6,4967 (±4,2032)

Na temperatura de 288K pode-se observar que a melhor média de rendimento foi para o corante RB; em 298K todos apresentam um bom rendimento, mas o que se destaca novamente é o corante RB; em 308K novamente os corantes apresentam um bom rendimento, mas o que se destaca é o corante AI; e em 318K não se obteve rendimento para os corantes LI e VC, desta maneira o que apresenta uma média mais elevada é o corante RB.

Em função dos resultados estabeleceram-se as melhores concentrações para o estudo do processo de adsorção entre os corantes trabalhados e a montmorilonita em cada temperatura, da seguinte forma:

Tabela 23 – Melhores concentrações para o estudo do processo de adsorção de acordo com o melhor rendimento.

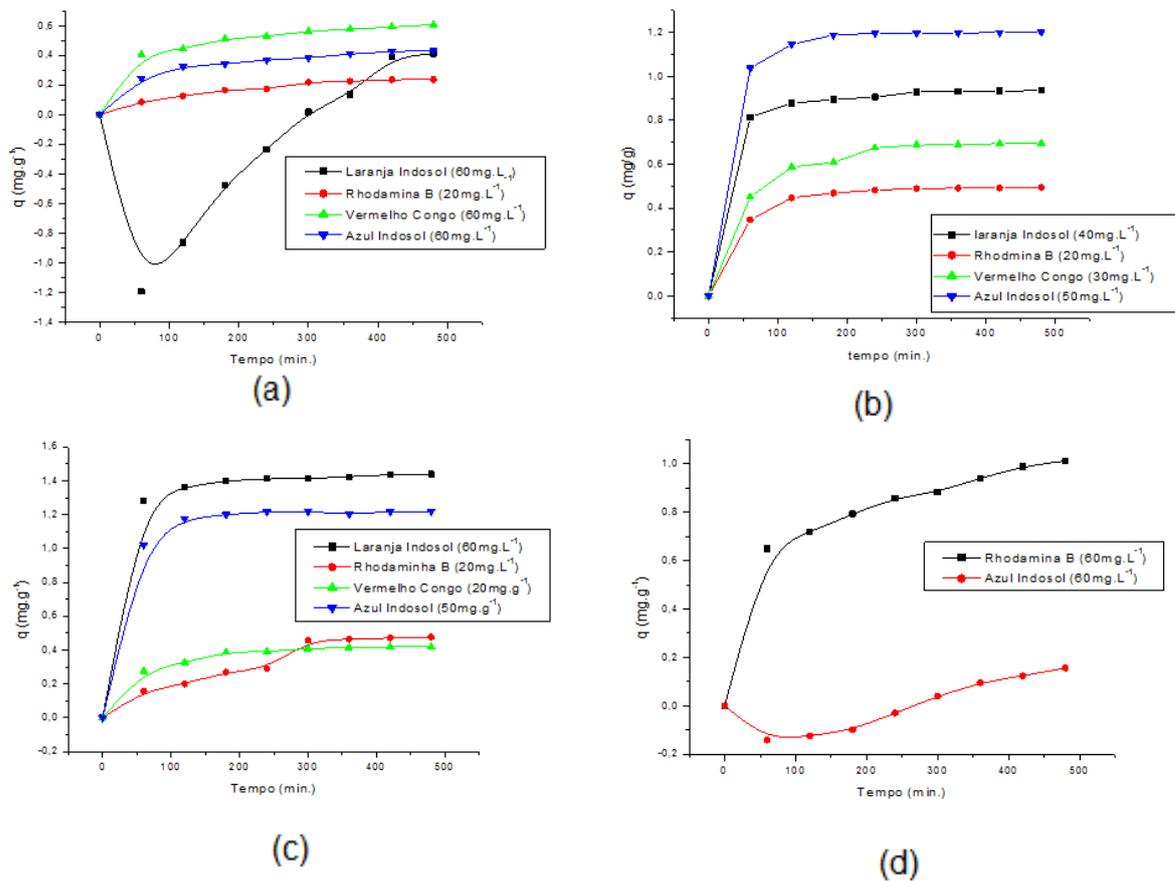
Corantes	Temperatura			
	288 K	298 K	308 K	318 K
LI	60mg/L	40mg/L	60mg/L	--
RB	20mg/L	20mg/L	20mg/L	60mg/L
VC	60mg/L	30mg/L	20mg/L	--
AI	60mg/L	50mg/L	50mg/L	60mg/L

A partir desses dados, para cada corante em uma determinada temperatura, foram feitos os estudos para: a cinética de adsorção, os modelos de Isotermas e a Termoquímica.

4.4 ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Foram realizados ensaios para a avaliação das curvas cinéticas de remoção dos corantes pelo argilomineral montmorilonita, nas concentrações já apresentadas no item 2.1, conforme estudo do processo de adsorção. Para os estudos das cinéticas foram calculados o parâmetro q da isoterma de Langmuir (Equação 12). Os gráficos de q em função do tempo são apresentados embaixo:

Figura 20 – Gráfico do estudo da cinética q em função do tempo de adsorção montmorilonita/corantes nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318K.



De acordo com os resultados obtidos (Tabela 24), pode-se verificar o tempo em que os sistemas atingem o equilíbrio, conforme a Figura 20.

Tabela 24 - Tempo em que o sistemas corantes/MTT atingem o equilíbrio.

Corantes	Tempo/minutos (Horas) de obtenção do equilíbrio do sistema			
	288 K	298 K	308 K	318 K
Laranja Indosol	480 (8)	300 (5)	425 (7,08)	-
Rhodamina B	350 (5,83)	350 (5,83)	350 (5,83)	480 (8)
Vermelho Congo	480 (8)	300 (5)	350 (5,83)	-
Azul Indosol	480 (8)	250 (4,17)	250 (4,17)	480 (8)

Observando os dados da Tabela 24, é possível verificar que para atingir o equilíbrio no processo de adsorção, em 288K demorou na cerca de 350 - 480 minutos; em 298K na faixa de 250 - 350 minutos; em 308K na faixa de 250 - 425 minutos; e em 318K de 480 minutos.

Verifica-se ainda pela Tabela 20 a quantidade máxima adsorvida de cada corante pelo substrato montmorilonita nas temperaturas de 288K, 298K, 308K e 318K.

Tabela 25 – Quantidade máxima adsorvida nos sistemas corantes/MTT atingem o equilíbrio.

Corantes	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)			
	288 K	298 K	308 K	318 K
Laranja Indosol	0,4116	0,9356	1,4379	-
Rhodamina B	0,2363	0,4939	0,4762	1,0119
Vermelho Congo	0,6056	0,6945	0,4193	-
Azul Indosol	0,4326	1,2021	1,2189	0,1565

É possível verificar que para os corantes LI, RB e AI o aumento da temperatura favoreceu a quantidade de corante adsorvida pela montmorilonita, porém em 318K o corante AI não apresentou uma boa quantidade adsorvida. E para o corante VC o aumento da temperatura não favoreceu o processo de adsorção. Confirmando o que Junior et al., (2009) em seu trabalho explicava sobre a influência da temperatura na quantidade máxima adsorvida.

A curva da cinética foi linearizada para o estudo dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intraparticulada.

4.4.1 Modelos das Cinéticas de Pseudo – Primeira e Segunda Ordem

Para o estudo da cinética de pseudo-primeira ordem utilizou-se a Equação 5, sendo possível gerar um gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Apêndice C, Figuras 21 à 24). Onde, q_e e q_t correspondem à capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo considerado, respectivamente (mg.g^{-1}). $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$

E para o estudo da cinética pseudo-segunda ordem utilizou-se a Equação 8, sendo possível gerar um gráfico t/q_t versus t que podem ser vistos no Apêndice D, Figuras de 25 à 28.

De acordo com os gráficos apresentados para os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem foi possível calcular os parâmetros cinéticos para os corantes LI, RB, VC e AI nas temperaturas de 288, 298, 308, 318K como pode ser visto na Tabela 26.

Tabela 26 - Parâmetros de adsorção de corantes LI, RB, VC e AI nas temperaturas de 288, 298, 308, 318K para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem.

Parâmetros da cinética de adsorção 288K								
Cor.	$q_{e(exp)}$	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			
		q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	h	R^2
LI	0,4116	2,5147	0,0060	0,9877	0,2532	0,1065	0,0068	0,7570
RB	0,2363	0,2741	0,0082	0,9292	0,3369	0,0156	0,0018	0,9784
VC	0,6056	0,4462	0,0079	0,9660	0,6117	0,0623	0,0233	0,9889
AI	0,4326	0,3651	0,0078	0,9531	0,4556	0,0513	0,0106	0,9798

Parâmetros da cinética de adsorção 298K								
Cor.	$q_{e(exp)}$	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			
		q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	h	R^2
LI	0,9356	1,3011	0,0162	0,9629	0,9460	0,1500	0,1342	0,9995
RB	0,4939	0,3269	0,0134	0,9789	0,5080	0,1435	0,0370	0,9979
VC	0,6945	0,6811	0,0143	0,9855	0,7259	0,0634	0,0334	0,9950
AI	1,2021	0,3807	0,0134	0,8551	1,2139	0,1686	0,2485	0,9997

Parâmetros da cinética de adsorção 308K								
Cor.	$q_{e(exp)}$	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			
		q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	h	R^2
LI	1,4379	0,5943	0,0126	0,8639	1,4485	0,1266	0,2657	0,9997
RB	0,4762	0,8332	0,0110	0,8590	0,5892	0,0117	0,0041	0,7409
VC	0,4194	0,4336	0,0135	0,9688	0,4387	0,0963	0,0185	0,9945
AI	1,2189	0,9438	0,0230	0,9883	1,2310	0,1559	0,2362	0,9995

Parâmetros da cinética de adsorção 318K								
Cor.	$q_{e(exp)}$	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			
		q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	h	R^2
RB	1,0112	0,5361	0,0052	0,9680	1,0471	0,0252	0,0276	0,9828
AI	0,1579	0,8766	0,0073	0,9332	0,0743	0,0780	0,0004	0,7032

De acordo com a tabela acima observa-se que 78,57% dos valores obtidos para R^2 (coeficiente de correlação) são mais elevados e muito mais próximos da unidade no ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Além disso, a capacidade de adsorção no equilíbrio segundo o modelo cinético de pseudo-

segunda ordem (q_{e2}) se aproxima mais dos valores experimentais ($q_{e(exp)}$) mostrando também um melhor ajuste a esse modelo cinético.

Dessa maneira estas observações sugerem que o processo de adsorção dos corantes LI, RB, VC e AI no adsorvente montmorilonita nas temperaturas de 288, 298, 308, 318K se aproximaram mais adequadamente do modelo cinético de pseudo-segunda ordem revelando então uma indicação de um mecanismo de quimissorção (MOHANTY; DAS; BISWAS; 2005).

Segundo Wang Li e Wang Aigin, (2008) o corante VC com montmorilonita, diante do estudo de adsorção o modelo cinético que se ajustou melhor foi o de pseudo-segunda ordem. Selvam et al. (2008) em seus estudos obtiveram também o melhor ajuste do modelo cinético de pseudo segunda ordem utilizando o corante RB em montmorilonita.

Notou-se ainda que a taxa de adsorção inicial diante das temperaturas foram: a 288K é menor para o corante RB e a maior para VC; a 298K é menor para LI e maior para AI; a 308K é menor para RB e maior para LI; e a 318K é menor para AI e maior para RB. Em geral pode-se perceber que a menor taxa de adsorção encontrada foi de AI na temperatura de 318K e a maior taxa foi de LI a 308K.

Assim, quando comparados os valores que se apresentam mais altos indicam maior afinidade do corante para o adsorvente montmorilonita.

4.4.2 Difusão Intrapartícula

Para o estudo da difusão intrapartícula utilizou-se a Equação 9, sendo possível gerar um gráfico q_t versus $t^{0,5}$ (Apêndice E, Figuras 29 à 32).

Através dos gráficos notam-se duas regiões distintas. A primeira difusão inicial de poro é devido ao efeito de transferência de massa externa e na segunda etapa ocorre a adsorção gradual onde a difusão intrapartícula é a taxa limite (TAN; HAMEED; AHMAD; 2007).

Porém, como pode ser visto nos gráficos as linhas não passam através da origem. Segundo Mohanty, Das e Biswas (2005) esses desvios podem ser ocasionados pela diferença na taxa de transferência de massa nos estágios iniciais e finais do processo de adsorção.

De acordo com os gráficos apresentados para o estudo da difusão intrapartícula foi possível calcular os parâmetros cinéticos para os corantes LI, RB, VC e AI nas temperaturas consideradas, como pode ser visto na Tabela 27.

Tabela 27 - Parâmetros de adsorção de adsorção de corantes LI, RB, VC e AI nas temperaturas de 288, 298, 308, 318K para os modelos de difusão intrapartícula.

Parâmetros da difusão intrapartícula – 288K				
Corante	1ª Região		2ª Região	
	K_{i1}	R²	K_{i2}	R²
LI	0,1246	0,9958	0,0163	-
RB	0,0133	0,9639	0,0042	0,8778
VC	0,0185	0,8681	0,0113	0,9793
AI	0,0136	0,9401	0,0079	0,9176

Parâmetros da difusão intrapartícula – 298K				
Corante	1ª Região		2ª Região	
	K_{i1}	R²	K_{i2}	R²
LI	0,0111	0,9141	0,0014	0,9616
RB	0,0066	0,9651	9,76 x 10 ⁻⁴	0,9637
VC	0,0242	0,9123	0,0017	0,9802
AI	0,8357	0,9426	0,0014	0,8603

Parâmetros da difusão intrapartícula – 308K				
Corante	1ª Região		2ª Região	
	K_{i1}	R²	K_{i2}	R²
LI	0,0174	0,9027	0,0042	0,9474
RB	0,0314	0,8899	0,0044	0,9973
VC	0,0141	0,9216	0,0023	0,7966
AI	0,0087	0,9965	3,92 x 10 ⁻⁴	0,6580

Parâmetros da difusão intrapartícula – 318K				
Corante	1ª Região		2ª Região	
	K_{i1}	R²	K_{i2}	R²
RB	0,0689	0,9187	0,0270	0,9924
AI	0,0073	0,92106	0,0306	0,98445

A medida das regiões 1 e 2 listadas, mostram que a constante de velocidade para a primeira região de adsorção (K_{i1}) é maior do que para a segunda fase de adsorção (K_{i2}) para todos os corantes. Além disso, nenhum dos ajustes lineares passa através da origem, estabelecendo como pode ser visto no Apêndice E, ainda, que o processo de difusão intra partícula não seja a única a influenciar para a etapa determinante da velocidade do processo de adsorção.

4.5 ESTUDO DOS MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO

4.5.1 Modelo de Isoterma de Langmuir

Através do estudo das Isotermas, pode-se obter informações relevantes do processo de adsorção dos corantes em meio aquoso, sobre a motmorilonita. No Apêndice F nas Figuras de 33 à 36 pode-se ver as isotermas de Langmuir na forma não linear para cada corante a partir da Equação 13.

Verifica-se que nas Figuras 33 (c) e (d); 34 (d); e 35 (a) representam uma isoterma de Langmuir do tipo **S**. Este tipo de isoterma sugere uma “adsorção cooperativa” que ocorre quando a interação adsorvato-adsorvato é mais forte quando comparado ao sistema de interação adsorvato-adsorvente. Verifica-se que nas Figuras 33 (a); 34 (a), (b) e (c); e 36 (b) apresentam curvas do tipo **L** (Langmuir) que reflete geralmente um indicativo de quimissorção. As Figuras 33 (b); e 35 (b), (c) e (d) são tipo **C**, sugere que exista uma afinidade relativamente constante das moléculas de adsorvato para o adsorvente, apresentando baixa gama de adsorção. A única isoterma que exibiu o comportamento do tipo **H** foi a Figura 35 a indicando que ocorre um processo de quimissorção (MC BRIDE, 1994).

Assim, através dos experimentos de adsorção realizados a 288, 298, 308 e 318K, foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção **b** e a intensidade da adsorção K_L no equilíbrio, a partir da Equação 14.

Tabela 28 - Parâmetros característicos e coeficiente de determinação para os corantes de acordo com o modelo de adsorção de Langmuir.

Corante	Temperatura	Isoterma de Langmuir		
		b (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²
Laranja Indosol	288	0,0725	-0,0384	0,4537
	298	1,7553	0,0140	0,8642
	308	0,0346	-0,6454	0,74281
Rhodamina B	288	0,3786	0,0587	0,9886
	298	1,8015	1,96412	0,9819
	308	3,0122	0,2071	0,9352
	318	1,1852	0,0332	0,7829
Vermelho Congo	288	0,0056	-0,0410	0,1949
	298	3,7522	0,10601	0,8671
	308	1,8091	0,1005	0,0269
	288	0,0056	-0,0411	0,1838
Azul Indosol	298	0,2121	-1,1909	0,9117
	308	1,9406	0,8733	0,6484
	318	0,0076	-0,0394	0,9963

Em alguns dos casos, os dados não se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir, pois, o mesmo apresenta valores negativos na constante K_L que determina a intensidade de adsorção. Esse fato sugere que o sistema não segue as proposições nas quais o modelo Langmuir é baseado (BRUNO, 2008).

Porém, tem-se um melhor resultado na regressão linear do corante LI na temperatura de 298K; do corante RB em todas as temperaturas; do VC nas temperaturas de 298 e 308K; e a do corante AI na temperatura de 308 K.

Dessa maneira, foi possível calcular o valor adimensional de separação R_L (Equação 15) desses corantes para as concentrações que obtiveram melhor rendimento:

Tabela 29 – Valor de R_L para os corantes LI, RB, CV e AI.

Corante	Temperatura	$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	R_L
Laranja Indosol	298	40	0,0140
	288	20	0,1167
Rhodamina B	298	20	0,0270
	308	20	0,0163
	318	60	0,4576
Vermelho Congo	298	30	0,0088
	308	20	0,0269
Azul Indosol	308	50	0,0102

De acordo com os valores de R_L Langmuir para a adsorção dos corantes com a montmorilonita, mostram que o comportamento das isotermas é favorável, haja visto que elas apresentaram o valor $0 < R_L < 1$.

4.5.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

Considerando a Equação 18, conjuntamente aos dados obtidos nesse trabalho, foram calculados os parâmetros n e K_F da isoterma de Freundlich que são apresentados na Tabela 30, a seguir:

Tabela 30 - Parâmetros característicos e coeficiente de determinação para os corantes de acordo com o modelo de adsorção de Freundlich.

Corante	Temperatura	Isoterma de Freundlich		
		n	K_F (L.g ⁻¹)	R ²
Laranja Indosol	288	0,3226	4,4 x 10 ³	0,8546
	298	1,7469	0,7095	0,6530
	308	0,2583	0,3115	0,9754
	288	0,3354	0,0328	0,8700
Rhodamina B	298	2,1582	0,9702	0,8888
	308	1,2179	0,7048	0,9592
	318	0,7530	0,1499	0,9148
Vermelho Congo	288	0,06421	2,64 x 10 ⁻¹¹	0,9808
	298	1,0980	0,59445	0,9951
	308	0,9289	0,3628	0,9148
	288	0,1341	4,2 x 10 ⁻⁶	0,7863
Azul Indosol	298	0,6562	0,6093	0,8224
	308	0,7731	0,8977	0,8726
	318	0,1552	6,9 x 10 ⁻⁶	0,9816

O elevado valor do coeficiente de correlação aponta que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético da isoterma de Freundlich para a adsorção da maioria dos corantes estudados. E nos casos onde $n < 1$, a adsorção ocorreu por um processo cooperativo em sítios com energias diferentes de ligação (ATKINS, PAULA 2001; SOUZA, 2005)

4.6 ESTUDO TERMODINÂMICO

Para verificar o efeito da temperatura na adsorção foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_d$ versus $1/T$ (Apêndice G, Figura 37), os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔS e ΔG , que se localizam na Tabela 31.

Tabela 31 – Parâmetros termodinâmicos para remoção dos corantes.

Sistema	$\Delta H \times 10^2$ (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)	ΔG (kJ/mol)			
			288K	298K	308K	318K
LI/MTT	1,0940	0,3490	11,155	2,3174	1,1190	-
RB/MTT	1,2155	0,3881	9,0958	-1,9369	1,5491	-7,7887
VC/MTT	0,9928	0,3131	9,7654	2,7661	5,1632	-
AI/MTT	1,6589	0,5263	10,994	0,4301	-0,0400	15,409

Observa-se que ΔH é positivo, indicando que a adsorção dos corantes na argila montmorilonita é um processo endotérmico para as diferentes temperaturas estudadas. Por outro lado, a variação de entropia do sistema ΔS reflete um crescimento dos graus de liberdade do sistema devido à probabilidade de haver uma maior desordem no sistema, pois $\Delta S > 0$. Tais resultados corroboram com Selvan et al., (2008) e Tan et al., (2007) que obtiveram resultados positivos tanto para a variação de entalpia como a variação de entropia.

Segundo Durán, (2004), quando há retenção superficial dos íons pela motmorilonita, há liberação da água de hidratação que rodeia o corante, assim como também a água adsorvida na superfície da argila, produzindo assim maior desordem do sistema o que justifica o aumento de ΔS .

A espontaneidade da reação medida por ΔG aumenta à medida que aumenta a temperatura, assim, de acordo com o que se observa na tabela acima e na Tabela 5, de Atkins e Jones (2001) os sistemas que atingiram um valor negativo para ΔS : foi RB à 298 e 318K; e para AI na temperatura de 308K.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DE CORANTE/MMT

4.7.2 Difração de Raios – X

Os difratogramas de raios-X para as amostras de motmorilonita e submetidas à adsorção de Laranja Indosol, Vermelho Congo e Azul Indosol são mostradas no Apêndice H na figura 38, sendo comparados ao difratograma da MTT.

A partir dos ângulos correspondentes aos picos, e aplicando a lei de Bragg que pode ser vista na Equação 1, para o valor de $1,542\text{Å}$, obtém-se o valor do espaçamento interlamelar basal (d) das amostras LI/MMT, VC/MMT e AI/MMT, cujo resultados são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Identificação dos picos e distâncias das camadas referentes aos sistemas corante/MMT.

Sistema	Ângulo correspondente (2θ graus)	Distância interplanar basal (Å)
LI/MMT	20,09	4,42
VC/MMT	4,24	20,8
	20,10	4,41
AI/MMT	20,45	4,34

Observando a Figura 38 (a) pode-se verificar embora não sejam identificadas grandes mudanças, pois, existe essencialmente uma sobreposição do gráfico LI/MMT em MTT. Pode-se visualizar também a existência de um ângulos de incidência (2θ) de 20,09 referentes a $d_{(001)} = 4,42\text{ Å}$.

Analisando a Figura 38(b), verifica-se a existência de dois ângulos de incidência (2θ) um em 4,24 com distância basal de $20,8\text{ Å}$ e o outro em 20,10 com distância interplanar basal de $4,41\text{ Å}$. O sistema VC/MMT apresentam cristalinidade superior às MTT.

Na Figura 38 (c) verifica-se a existência de uma sobreposição do gráfico mais acentuada de AI/MMT em MTT. Podendo ser observado ainda somente um ângulo de incidência (2θ) de 20,45 referente a distância interplanar basal de $4,34\text{ Å}$.

4.7.3 Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR para as amostras dos sistemas LI/MTT, RB/MTT, VC/MTT e Al/MTT estão apresentados no apêndice I na Figura 39. As medidas auxiliam na identificação de possíveis mudanças estruturais ocorridas na motmorilonita após o processo de adsorção.

Através das análises dos espectros observa-se que existem poucas mudanças nos sistemas corantes/MTT quando comparadas ao espectro de MTT. Este aspecto ocorre principalmente no complexo VC/MTT, denotando que o processo de adsorção dos corantes não modifica a estrutura da montmorilonita. Lira et. Al., (2012) estudaram a adsorção em motmorilonita e também não observaram mudanças significativas no espectro FTIR .

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, para motmorilonita utilizadas como adsorvente dos corantes Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol conclui-se que:

- A análise termogravimétrica mostra que, a decomposição térmica completa começou em 30°C e terminou até 1000°C. Foram identificados quatro perdas de peso distintas: em 25 - 168°C onde ocorreu a desidratação da MTT; em 168 à 366°C ocorreu a perda do hidrogênio orgânico; na faixa de 366 -568°C ocorreu a oxidação de baixa temperatura; e de 568 - 747°C a oxidação de alta temperatura e desidroxilação da MTT.

- Os difratogramas obtidos para a MTT, nos ângulos de incidência (2θ) 5,44 e 20,51 referentes a $d_{(001)}$, apresentaram valores bem próximos para distâncias interlamelares basais de, 16,25 e 4,33Å respectivamente.

- Os espectros na região do infravermelho da montmorilonita pura apresentam bandas de adsorção correspondente ao estiramento Al-(OH), ligação de OH, Bandas referentes à água interlamelar, além do grupo Si-O-Si e das ligações Al-Mg-OH e Al-O.

- Foi estudado o potencial de remoção dos corantes Laranja Indosol; Rhodamina B; Vermelho Congo e Azul Indosol sobre a motmorilonita nas temperaturas de: 288K obtiveram melhores rendimentos para as concentrações de 60mg.g⁻¹ para o corante LI, 20mg.g⁻¹ para o corante RB, 60mg.g⁻¹ para o corante VC e 60mg.g⁻¹ para o corante AI; à 298k, 40mg.g⁻¹ para o corante, LI 20mg.g⁻¹ para o corante RB, 30mg.g⁻¹ para o corante VC e 50mg.g⁻¹ para o corante AI; em 308K, 60mg.g⁻¹ para o corante LI, 20mg.g⁻¹ para o corante RB, 20mg.g⁻¹ para o corante VC e 50mg.g⁻¹ para o corante AI; e a 318K 60mg.g⁻¹ para o corante RB e 60mg.g⁻¹ para o corante AI. Mostrando ainda que nas temperaturas de 288 e 308K apresentaram maior potencial de remoção para os corantes.

- O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados experimentais das interações envolvidas no processo de adsorção dos corantes LI, RB, VC e AI sobre a MTT em todas as temperaturas consideradas.

- O estudo das isotermas não lineares de Langmuir mostram quatro gráficos do tipo S e C; cinco gráficos do tipo L e somente um do tipo H.

- O modelo de Freundlich foi o que melhor representou os dados experimentais de isotermas de adsorção para todos os corantes em todas as temperaturas consideradas, através do alto valor do coeficiente de correlação. Mostrando ainda que em alguns casos, a adsorção ocorreu por um processo cooperativo em sítios com energias diferentes de ligação.

- A partir do estudo termodinâmico realizado para a adsorção dos corantes nas quatro temperaturas consideradas em montmorilonita, pode-se concluir que trata-se de um processo endotérmico, refletindo um aumento dos graus de desordem no sistema, e as interações corantes/MTT com a elevação da temperatura em alguns casos o processo ocorre de forma espontânea.

- Para os difratogramas obtidos para as amostras de LI/MTT, VC/MTT e AI/MTT foi possível verificar todos os ângulos de incidência e sobreposições quando comparadas ao DRX da MTT. Os sistemas LI/MTT e AI/MTT mostram que não há grandes mudanças essencialmente na sobreposição principalmente no ângulo de incidência (2θ) de 20,09 referentes a $d_{(001)} = 4,42 \text{ \AA}$ para LI/MTT e o ângulos de incidência (2θ) de 20,45 referentes a distância interplanar basal de 4,34 \AA de AI/MTT quando comparados ao DRX da MTT. O complexo VC/MTT apresenta a existência de dois ângulos de incidência (2θ) um em 4,24 com distância basal de 20,8 \AA e o outro em 20,10 com distância interplanar basal de 4,41 \AA além disso o sistema VC/MTT apresentam cristalinidade superior às MTT.

- Para todas as amostras estudadas (LI/MTT, RB/MTT, VC/MTT E AI/MTT), os espectros de FTIR apresentam bandas de absorção correspondente ao estiramento Al-(OH), ligação de OH, bandas referentes à água interlamelar, além do grupo Si-O-Si e das ligações Al-Mg-OH e Al-O. A intensidade das bandas presentes nos espectros foi reduzida após a o processo de adsorção dos corantes denotando que tal processo não modifica a estrutura da montmorilonita.

REFERÊNCIAS

ALLINGER, NORMAN L. **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976.

ALMEIDA, M.K. **Fotocalise heterogênea aplicada na degradação do corante Rhodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 97p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Faculdade em gestão e tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

ANDRADE, R.C.B; SOUZA, M.F.L; COUTO, E.C.G. Influencia de efluentes têxteis e alimentos sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do Rio Riautinga. (Sergipe), **Química Nova**, v. 21. n. 4, p. 424-427, 1998.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. CNNPA – Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Considera corante a substancia ou a mistura de substancia que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração dos alimentos (e bebidas). Resolução n.44 de 25 de novembro de 1977. Diário oficial da União; Brasília, DF, 01 FEV. 1978. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm > Acesso em 01 de abr. 2013.

ARAGÃO, D. M.; **Adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em argila caulinita natural e argila natural contendo motmorilonita**. 2012. 77p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão, 2012.

ATKINS, P. **Physical Chemistry**. 6. Ed. New York: Oxford, 1997. 859p.

_____. JONES, L.; **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: BOOKMAN, 2001.

_____. PAULA, J.; **Físico-Química**. 9. Ed. [Reimp.] Rio de Janeiro: LTC, 2001. 386p.

_____. _____.; **Físico-Química**. 9. Ed. [Reimp.] Rio de Janeiro: LTC, 2013. 386p.

BAIRD, C; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 844p. 2011.

BARBOSA, L. C. A.; **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; YOURDAKOÇ, M. K.; Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. **Journal of Hazardous Materials**. v. 33, p. 233-242, 2006.

BHATTACHARYYA, K.G.; SHARMA, A.; Kinetic and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachita Indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**. v. 65, p. 51-59, 2005.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitos sintetizados a partir de cinzas de carvão na remoção de corantes em Água**. Dissertação (Mestrado em ciência) – Faculdade de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade de São Paulo – IPEN, São Paulo, 2008.

CALCAGNO, C. I. W. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompostos de PET e PP/PET com montmorilonita**. 2007. 121p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – faculdade em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

CASTELLAN, G.W; Tradução SANTOS, C.M.P; FARIA, R.B. **Fundamentos de Físico-Química**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 460p.

CETESB. Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de defesa do Meio Ambiente. Dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente. Decreto n. 8468 de 8 de setembro de 1976. Disponível em: < [HTTP://www.cetesb.sp.gov.br/antitucional/documentos/dec8468.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/antitucional/documentos/dec8468.pdf). > Acesso em: 02.fev.2014.

CHEFIFI, H.; FATIMA,B; SALAH, H.; Kinetic studied on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**. p. 52-59, 2013.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; **Análise Instrumental**. I. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

I.CLARIANT. Ficha técnica (Azul indosol), 2008. Disponível em: < <http://www.latam.clariant.com/C12576710018B748/vwWebPagesByID/85435002EFD67E1AC12576AC0057F718> > Acesso em: 03. Jan. 2014

CLARIANT. Ficha técnica (Laranja indosol), 2008. Disponível em: < <http://www.latam.clariant.com/C12576710018B748/vwWebPagesByID/85435002EFD67E1AC12576AC0057F718> > Acesso em: 03. Jan. 2014

CLYDESDALE, F. M.; Crit. Rev. **Food Sci. Nutr.** V.33, n.83,1993.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolve estabelecer a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas no Território Nacional. Resolução n. 357, de 18 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: < <HTTP://www.mma.gov.br/port/conama/legisbr.cfm?codlegi=43> > Acesso em: 08. Fev. 2013.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

CORANTES E PIGMENTOS – A química das cores. Revista eletrônica do departamento de química UFSC. Florianópolis, 25 de fev. de 2001, disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>. Acesso em: 12. out. 2010.

COSTA, L.L. **Aplicação de monotubos de titânio na fotodegradação dos corantes**. 2009. 98p. Tese (Doutorado em química) – Faculdade de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

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

DANETO. Ficha técnica (Laranja indosol), 2006. Disponível em: < <http://www.daneto.com.br/index>. Acesso em: 12. nov.2010

DANETO. Ficha técnica (Azul indosol), 2006. Disponível em: < <http://www.daneto.com.br/index>. Acesso em: 12. nov.2010

DEER, W.A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J.; **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. 2 ed. London: Pearson-Prentice, 1992. 549p.

DURAN, A. C.; Efecto de La temperatura em la adsorción de Zn^{2+} sobre la motmorilonite sódica. **Facultad de Agronomía – Ciencias Del Suelo**. v. 30, p. 39-47, 2004.

FISP. Ficha de informação de segurança do produto (Rhodamina B), 2013. Disponível em: <https://www.extrapratica.com.br/BR_Docs/.../RODAMINA%20B.pdf> Acesso em: 12. Jan. 2011.

FURLAN, L.T. **Separação entre o p-xileno e o o-xileno por adsorção em fase líquida em leitos fixos de Peneira Molecular**. 1990. 192p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Portaria n. 1469, de 29 de dezembro de 2000. Diário Oficial, Brasília, DF, 2 de jan. 2001. Disponível em: <[HTTP:// www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/portaria.html](http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/portaria.html)> Acesso em: 15. Jan. 2014.

GHASEMI, J.; NIAZI, A.; KUBISTA, M.; Thermodynamycs study of the simerization equilibrium of rhodamine B and 6G in diferents íons strengths by photometric titration and chemometrics methods. **Spectrochimica acta (A)**, v.62, p. 649-656, 2005.

GILES, C. H.; SMITH, D.; A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical. **Journal of colloid and interface Science**. v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GUARANTINI, C. C. I; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, n.1, p.71-78, 2000.

HARRELKAS, F; PAULD, A; ALVES, M.M; ELKHADIR, L; ZHRAR, O; PONS, M.N; VAN DER ZEE, F.P. Photocalytic and combined anaerobic-photocatalytic triatment of textile dyes. **Chemosphere**, v. 72, n. 11, p. 1816-1822, 2008.

HOLLER, D. A.; SKOOG, S. R. CROUCH.; **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2009.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction. **Scientometrics**, Budapest, v.59, n.1, p. 171-177, 2004.

_____.MCKAY, G.; A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutante removal on various sorbentes.**Trans I Chem E.** v.73, part B, 1998.

_____._____. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry.** V.34, p.451-465, 1999.

_____._____. The kinetics of sorption of divalent metal ions ant sphagnem moss peat. **Water Research.** V.34, p.735-734, 2000.

_____._____. Sorption of dye From aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal.** V.70, p.115-124, 1998.

_____. WANG, C. C.; pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. **Process Biochemistry.** v.39, p. 759-763, 2004.

HUNGER, K. (org.). Industrial Dyes: Chemistry, properties, Applications, Livro online, 2003. Disponível em <
https://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/4300270/al./industrial%20dyes.pdf>. Acesso em: 13, jan. 2014.

JALANDONI – BUAN, A.C; DECENA – SOLIVEN, A.L.A; CAO, E.P; BARRAQUIO, V.L; BARRAQUIO, W.L. Congo red. decolorization extivity under microcosmo and decolorization of other dyes by congo red decolorizing bacteria. **Philippine journal of science.** V. 138, n. 2. P. 125-132. 2009.

JUNIOR, E. B.; MATSOU, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F.; SILVA, C. F.; Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em Carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology.** v. 31, n. 2, p. 185-193, 2009.

JUNIOR, L. G. L.; FREDERICO, C. W.; FERNANDES, M. V.S.; LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; MOURA, C. P.; MATTOS, I. C.; NETO, J. A. N.; SILVA, L. R. D.; Caracterização geoquímica, mineralógica, termogavimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Provincia Borderema. **Geoquímica Brasiliensis.** v. 25, n. 1, p. 7-16, 2011.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS E. D.; Biodegradação de efluente têxtil por pleurotus sajor-caju. **Química Nova**, v.28, n.4, p. 629-632, 2005.

KOUYOUMDJIEV, M.S. **Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon**. 1992, 259p. Tese (Doutorado em Tecnologia) Universidade de Eindhoven, Eindhoven, 1992.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S.G; DURÁN, N. Novas tendências do tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1. P. 72 – 78, 2002.

LOPES, C. W.; SCHWANKE, A.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. C.; Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. **Erechimstry Perspectiva**. v. 34, n. 127, p. 85-90, 2010.

LIRA,L.F.B; ANJOS, D. S. C.; SILVA, J. M. O.; NETO, B.B. Avaliação dos fatores que influenciam o aumento interlamelar da motmorilonita. In: 30ª REUNIÃO ANNUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 05, 2007, Recife. **Resumo Apresentado**. Recife: RASBQ, 2007.

MARMITT, S; PIROTTA, L.V; STULP. Aplicação de fotólise direta e UV/ H₂O₂ a efluentes sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**. V. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MC BRIDE, M. B.; **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford, 1994.

MC QUARRIE, D. A.; SIMON,J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Estados Unidos: University Science Books, 1957.

MISHRA, A.K.; ALLAUDDIN, S; NARAYAN, R; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K. V. S.; Characterization of surface-modified monrmorilonite nanocomposites. **Ceramics International**. v. 38, p. 929-934, 2012.

MOHANTY, K. S; DAS, D.; BISWAS. M.N.; Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation. **Chemical Engineering Journal**. v. 115, p. 121-131, 2005.

MOREIRA, R. F. P. M; JOSÉ, H. J.; SOARES, J. L. Isotermas de Adsorção de corantes Reativos sobre Carvão Ativado.In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE

ADSORÇÃO, 05, 1998, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Santa Catarina: EBA, 1998. 85-91p.

NEUMANN, M.G; GESSNER, F; CIONE, A.P.P; SARTORI, R.A; CAVALHEIRO, C.C.S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

NURCHI, V. M.; ALONSO, M. C.; BIESUZ, R.; ALBERTI, G.; PILO, M. I.; SPANO, N.; SANNA, G. Sorption of chrysoidine by raw cork and cork entrapped in calcium alginate beads. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 7, p. 133-138, 2014.

OLIVEIRA, A.L.N.F. **Pilarização das Argilas Montmorilonita e estevenista com oligômero de alumínio. Caracterização e estudo de propriedades catalíticas em reações de hidroisomerização de n-Octono**. 2004. 146p. Tese (Doutorado em Química inorgânica) – Faculdade de Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

OLIVEIRA, J.R; SOUZA, R.R. Biodegradação de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil. Sergipe: FAP-SE, 2003. SP. (Série texto técnico, TTLPCC/01)

OLIVEIRA, M. M.; Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{+2} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações. 2008. 109p. Dissertação (mestrado em Química) Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2008.

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

PERUMAL, K; MAUESWARI, R.B; CATHERIN, A; SAMBANDA, M.T.A. Decolorization of Congo red dye by bacterial consortium isolated from dye contaminated soil, paramakudi, tamilnadu. **Journal of Microbiology and Biotechnology Research**, v.2, n.3, p. 475 – 480. 2012.

PETRONI, S.L.G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Tecnologia Nuclear – Aplicações – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PINHO, R.B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol B de solução aquosa usando adsorvente a base de casca de Binhão**. 2012. 82p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PRADO, M.A; GODOY, H. T. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química nova**, V.27. N.1, p. 22-26, 2004.

QUI, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q.J.; ZHANG, W.M.; ZHANG, Q. X.; Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**. v. 5, p. 716-724, 2009.

RAUF, N.; TAHIR, S. S.; KANG, J. H. CHANG, Y. S.; Equilibrium, thermodynamics and kinetics studies for the removal of alpha and beta enosulfan by adsorption onto betonite clay. **Chemical Engineering Journal**. v.192, p.369-376, 2012.

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

SÁ, M.M.A.A. **Aplicação de B-ciclodextrinas no tingimento de materiais têxteis**. 2008. 145p. Dissertação (Mestrado em Química têxtil) Faculdade de engenharia – Universidade do Minho, Braga, 2008.

SAMPAIO, R. N. **Estudo espectroscópico em moléculas de tetrapiridil porfirinas tetrarutenadas**. 2008. 48p. Monografia (Curso em Bacharel em Física de materiais) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SANTOS, S.P. **Ciência e tecnologia de Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1989. 408p.

SELVAM, P. P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.; SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S.; Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 155, p. 39-44, 2008.

SIDERQUÍMICA. Informe técnico, divisão têxtil. Disponível em: <<http://www.siderquimica.com.br/produtos/por/166.pdf>> Acesso em: 03. Jan. 2014.

SILVA, C.P; MARMITT, S; HAETINGER, C; STULP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho Bordeaux através de processo fotoquímico. **Eng. Sanit. Ambiente**, v. 13, n. 1, p. 73-77, 2008.

SILVEIRA, D.M. **Adsorção de um ácido graxo utilizado em flotação por vermiculita hidrofóbica**. 2005. 181p. Dissertação (Mestrado em engenharia Mineral) – Faculdade Engenharia Mineral – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; tradução: ALENCASTRO, R. B.; FARIA, R. B.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara 2 S. A., 1979.

SNYDER, C. H.; **The extraordinary chemistry of Ordinary Things**. 4. ed. New York: Wiley, J., 2003.

SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral com alto teor de cinzas**. 1988. 100p. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SODRÉ, F.F; LENZI, E; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SOUZA, E.; **Fundamentos de termodinâmica e Cinética Química**. 1. Ed. Belo Horizonte: Editora da UFMG, 2005. 343p.

SPOSITO, G.; **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford, 2008.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L.; Equilibrium and kinetic studies on basic dye. **Chemical Engineering Journal**. v.127, p. 111-119, 2007.

WANDERLEY, B.L. **Síntese e caracterização de nanocompósito de fenol – formaldeído reforçados com argila montmorilonita**. 2010. 123p. Dissertação

(Mestrado em ciências) – Faculdade de engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

WANG, LI; WANG, AIQIN; Adsorption proprieties of cong red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 160, p. 173-180, 2008.

WHITE, N.; HARRIS, W.; Methods of soil Analysis. Chaper 4: X-ray diffraction Techniques for soil Mineral identification, 2007. Disponível em: <<http://wgharris.ifas.ufl.edu> > Acesso em: 28. Abr.2014.

YARIV, S.; NASSER, A.; BAR-ON, P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, n.86, p.1593,1990.

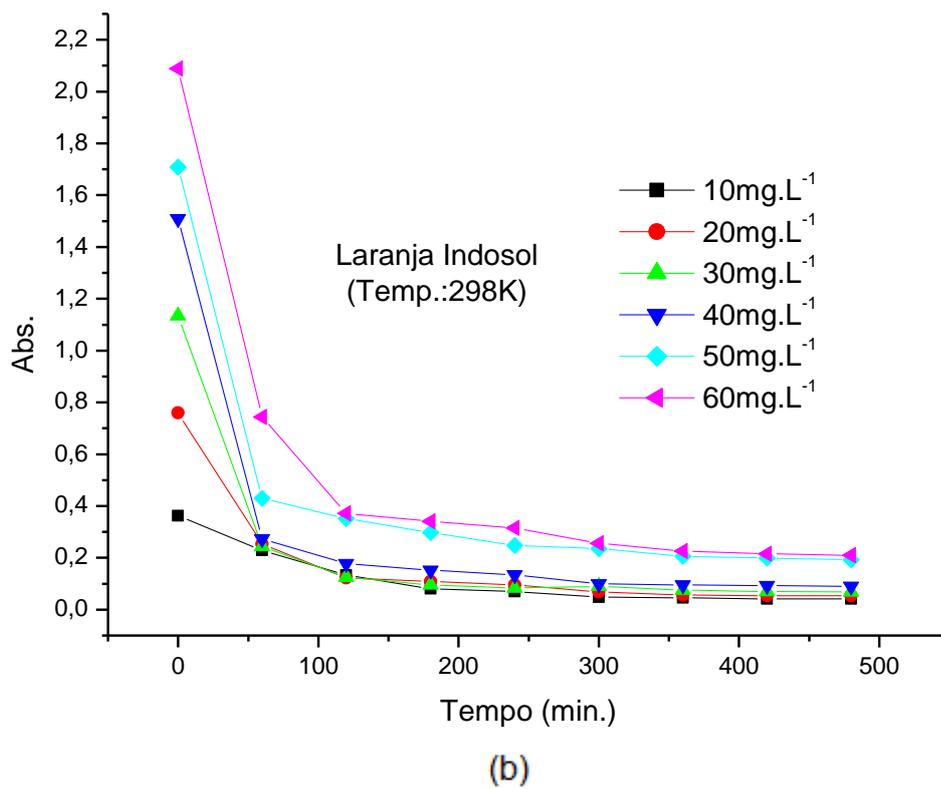
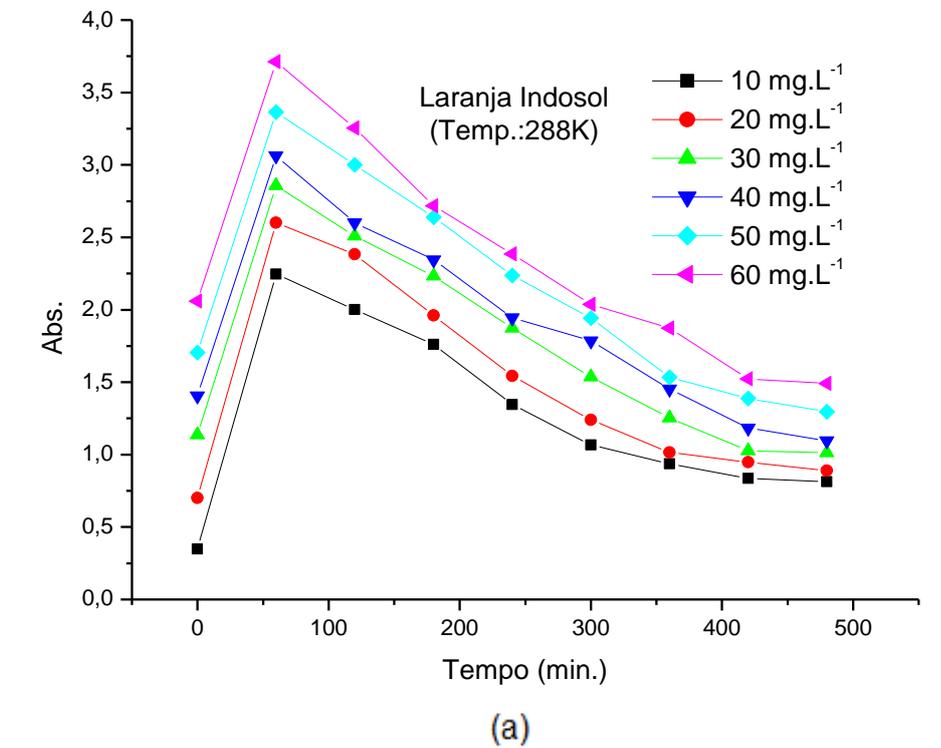
ZAMPORI, L. DOTELLI, G.; STAMPINO, P.G.; CRISTIAN, C; ZORZI, F.; FINOCCHIO, E.; thermal characterization of a montmorillonite, modified with polyethylene-glycols (peg 1500 and peg 4000), BY IN SITU ht-xrd AND ftir: Formation of a high-temperaturr phase; **Applied Clay Science**. v. 59, n.60, p. 140-147, 2012.

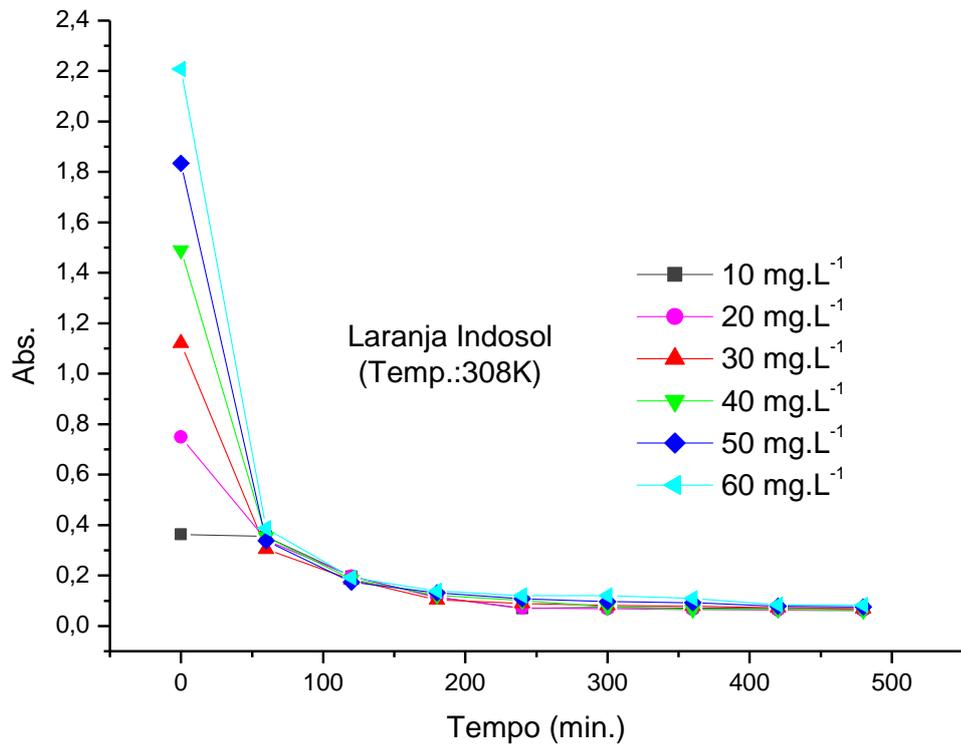
ZANELA, G; SCHARF, M; VIEIRA, G.A; ZAMORA, P.P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação de potencialidades de reuso. **Química nova**, v. 33, n. 5, p. 1039 – 1043, 2010.

ZANONI, M.V.B; CARNEIRO, P.A. O descarte do corante têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64, 2000.

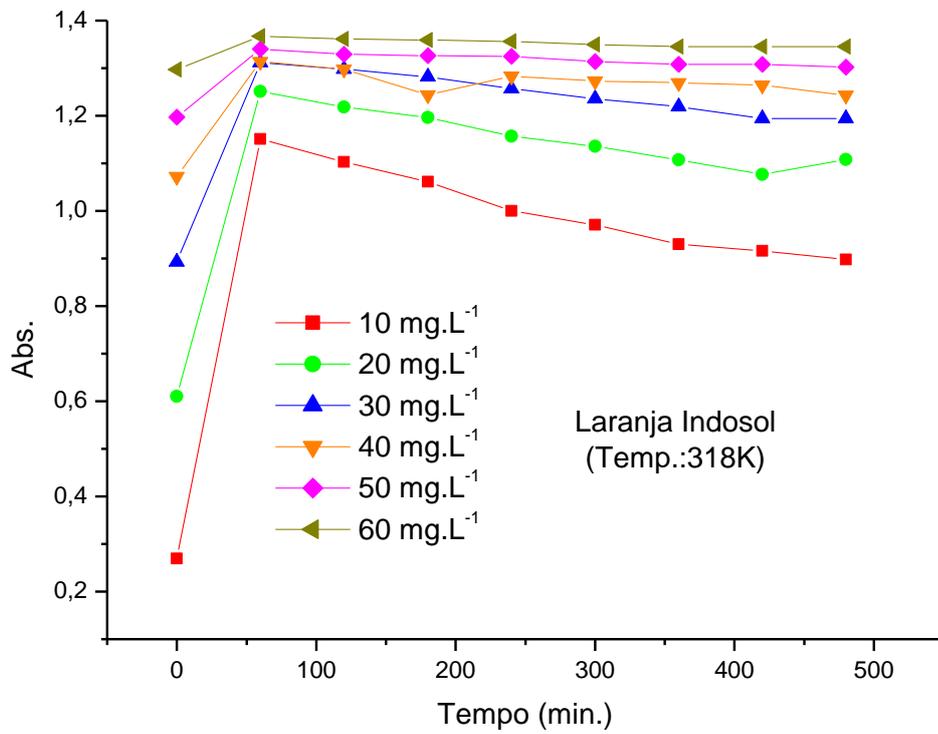
APÊNDICE A – Representação do processo de adsorção.

Figura 16 – Corante LI nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318K.



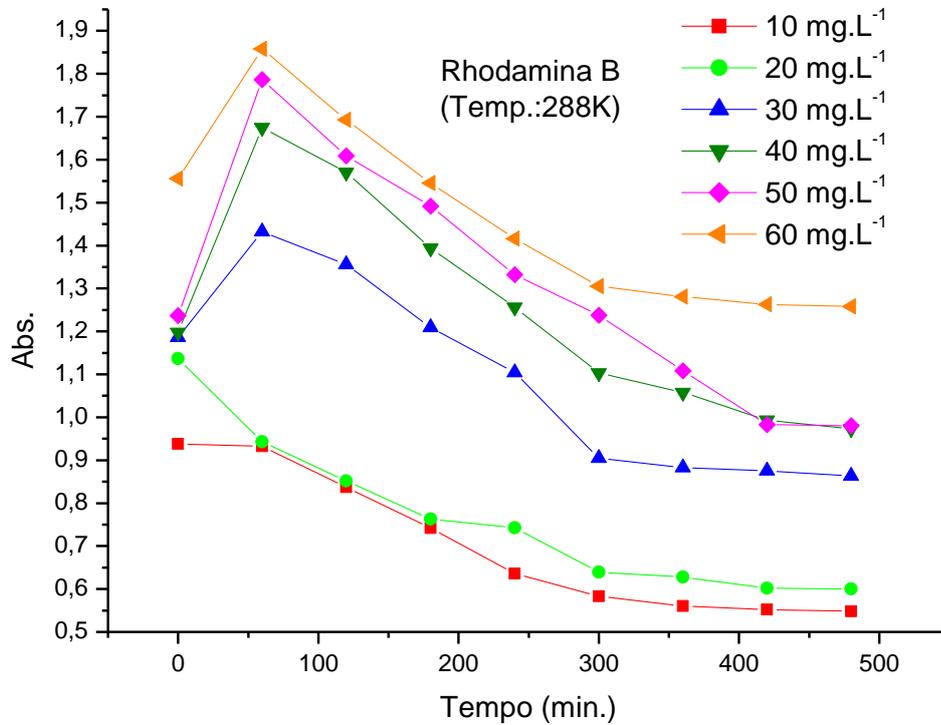


(c)

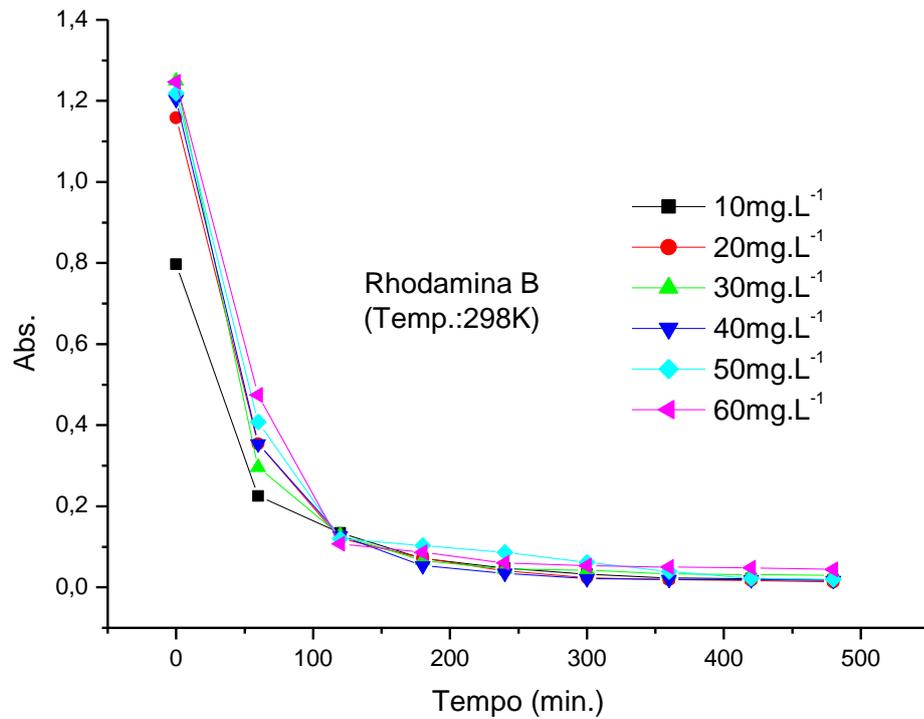


(d)

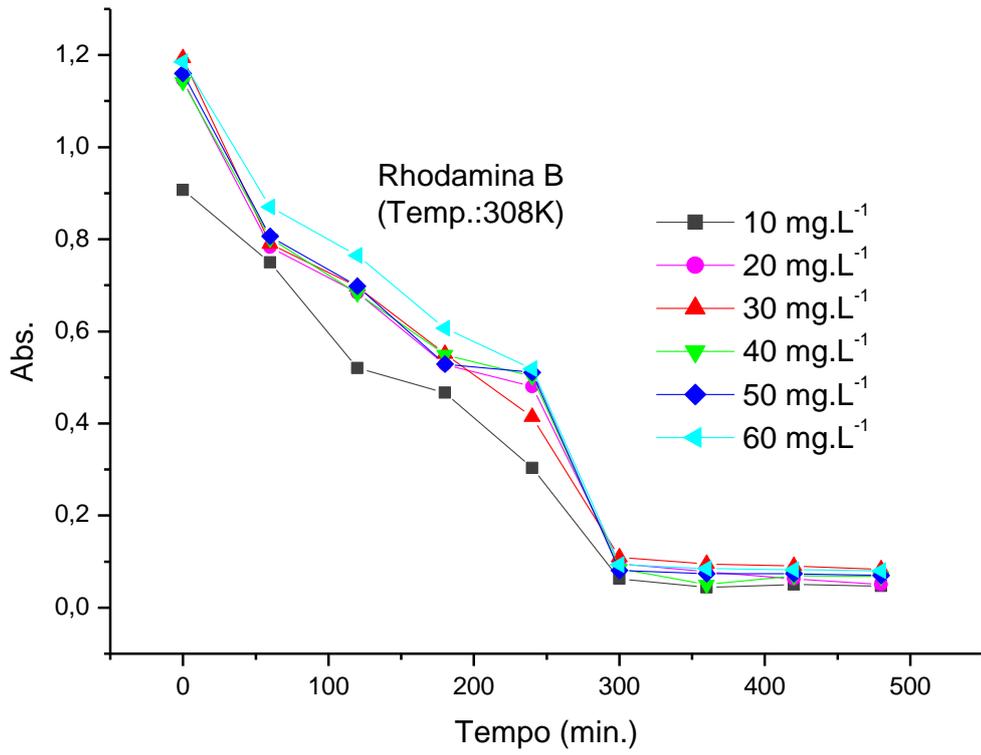
Figura 17 – Corante RB nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318K.



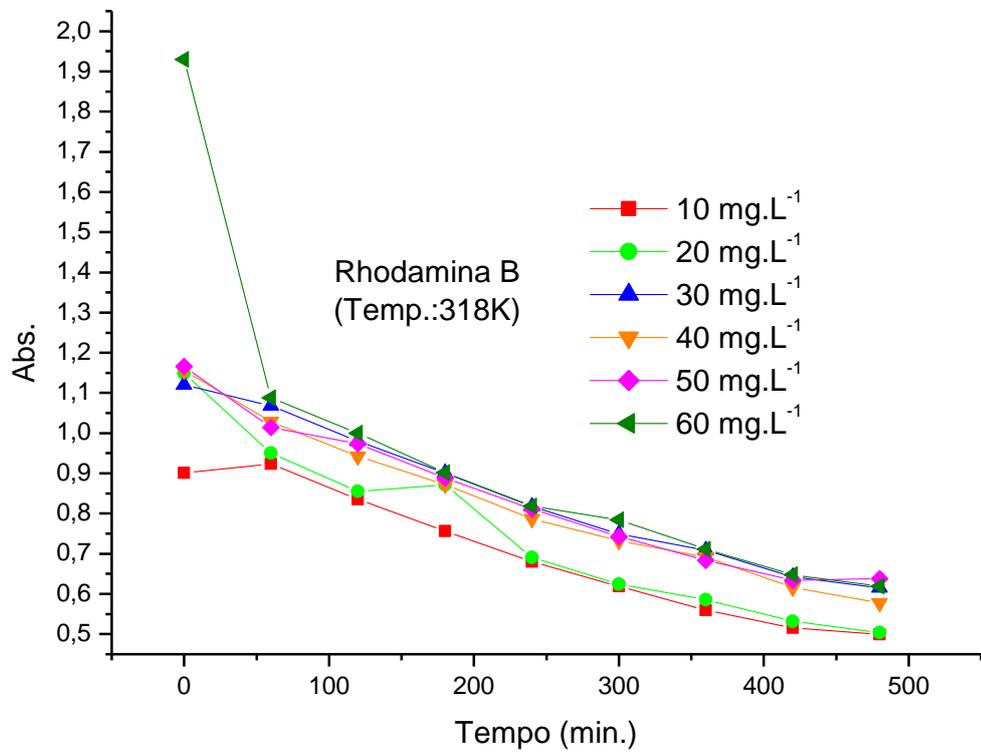
(a)



(b)

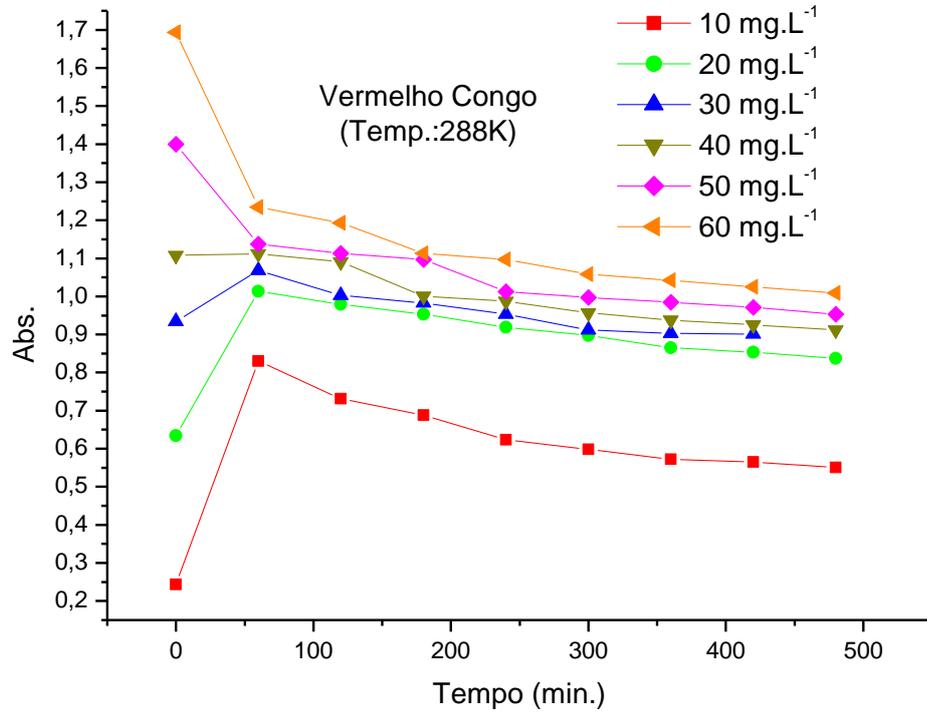


(c)

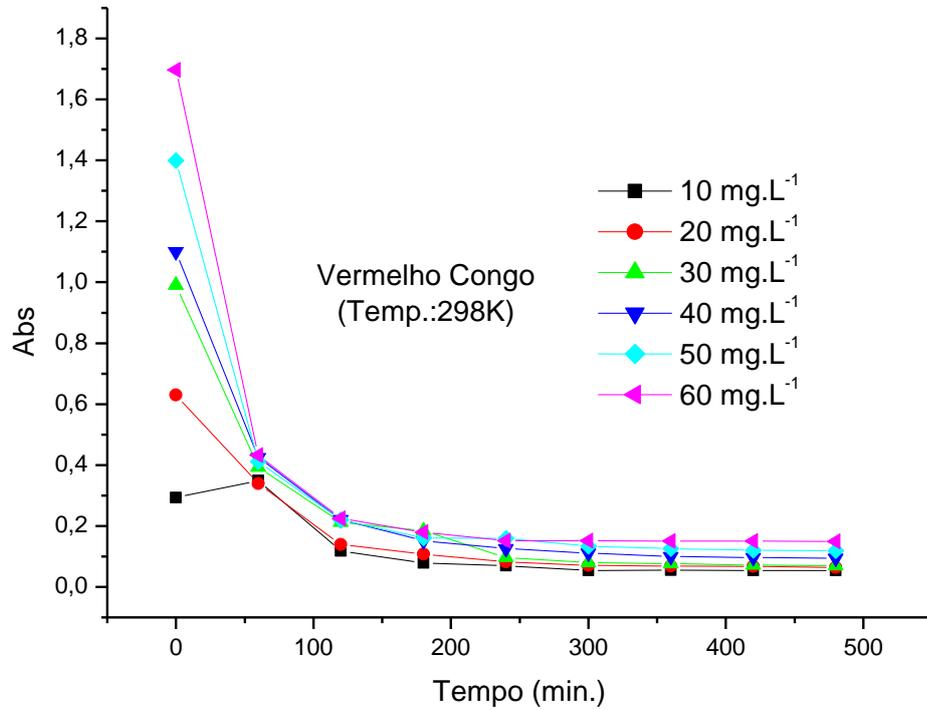


(d)

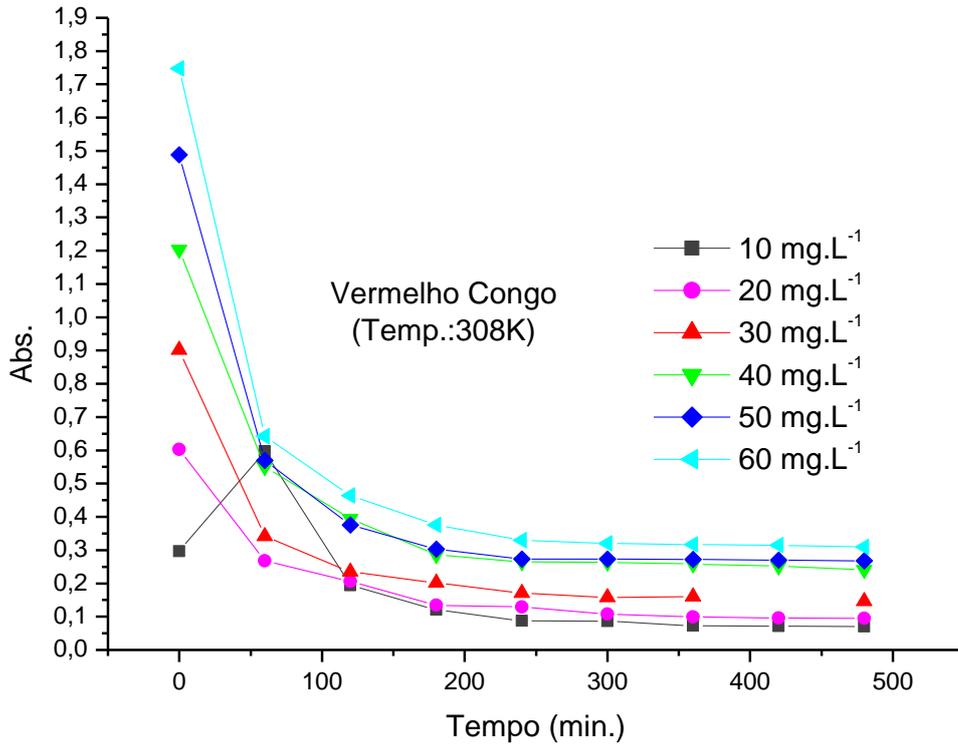
Figura 18 – Corante VC nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318 K.



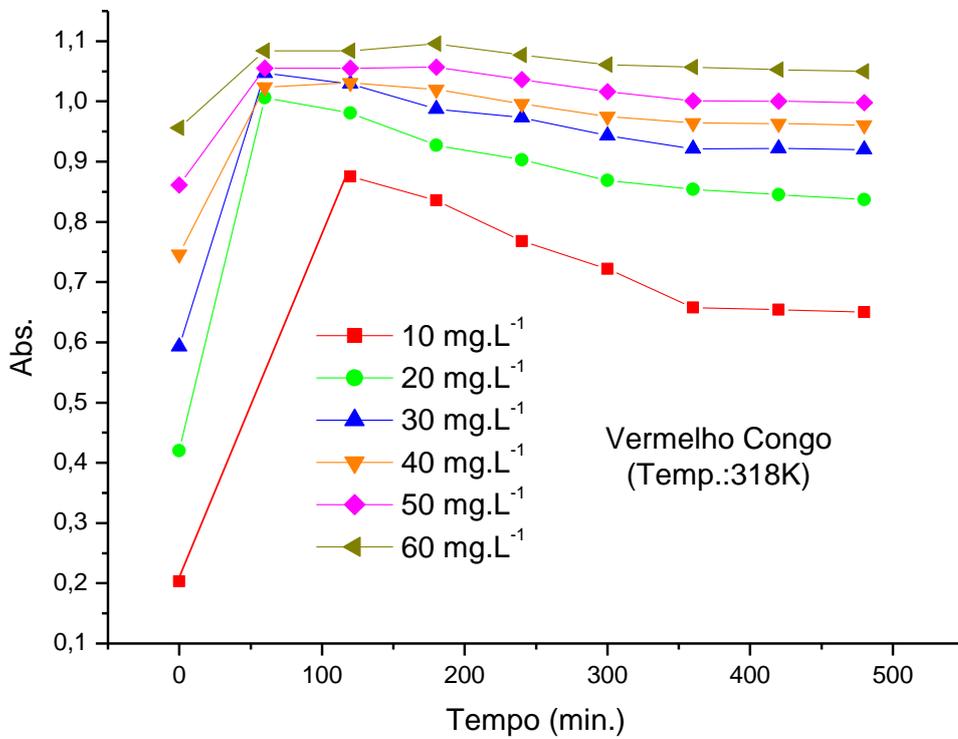
(a)



(b)

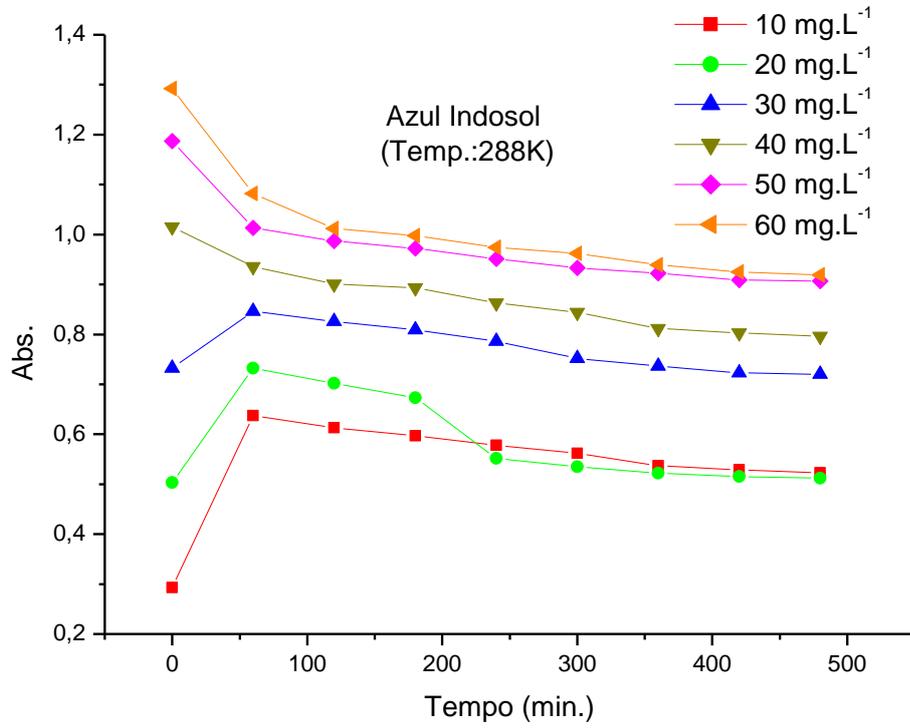


(c)

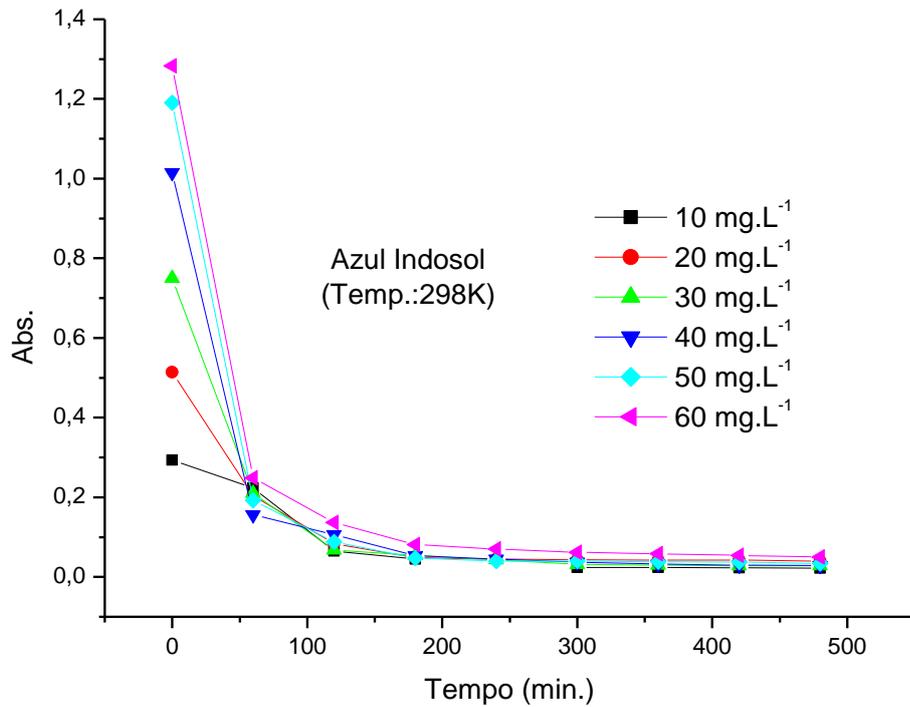


(d)

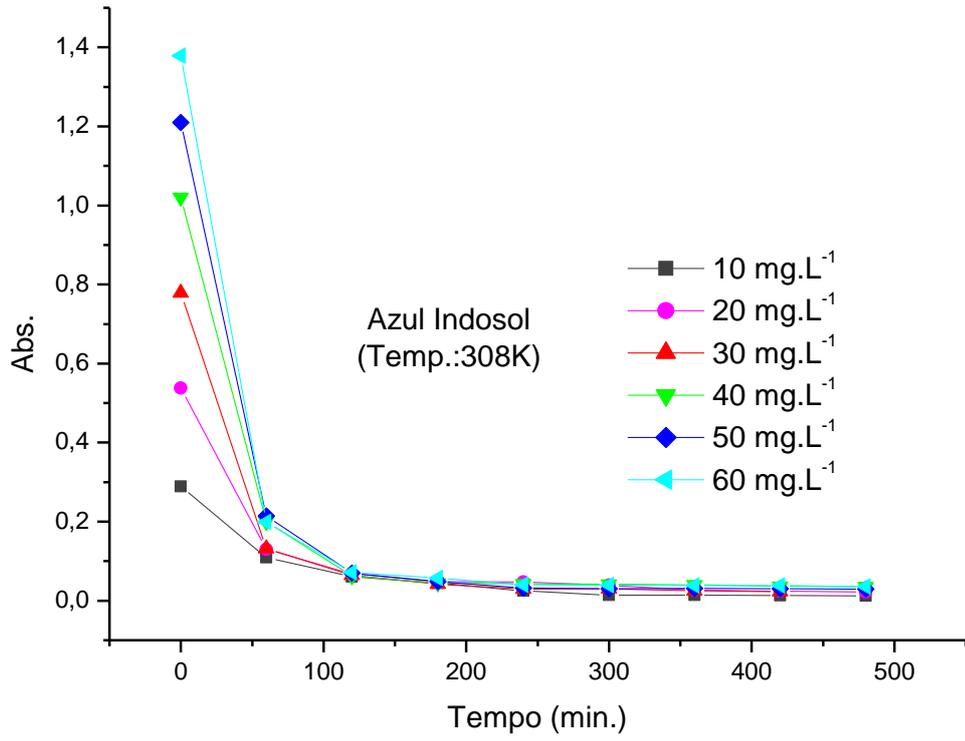
Figura 19 – Corante AI nas temperaturas (a) 288K; (b)298K; (c)308K; (d)318 K.



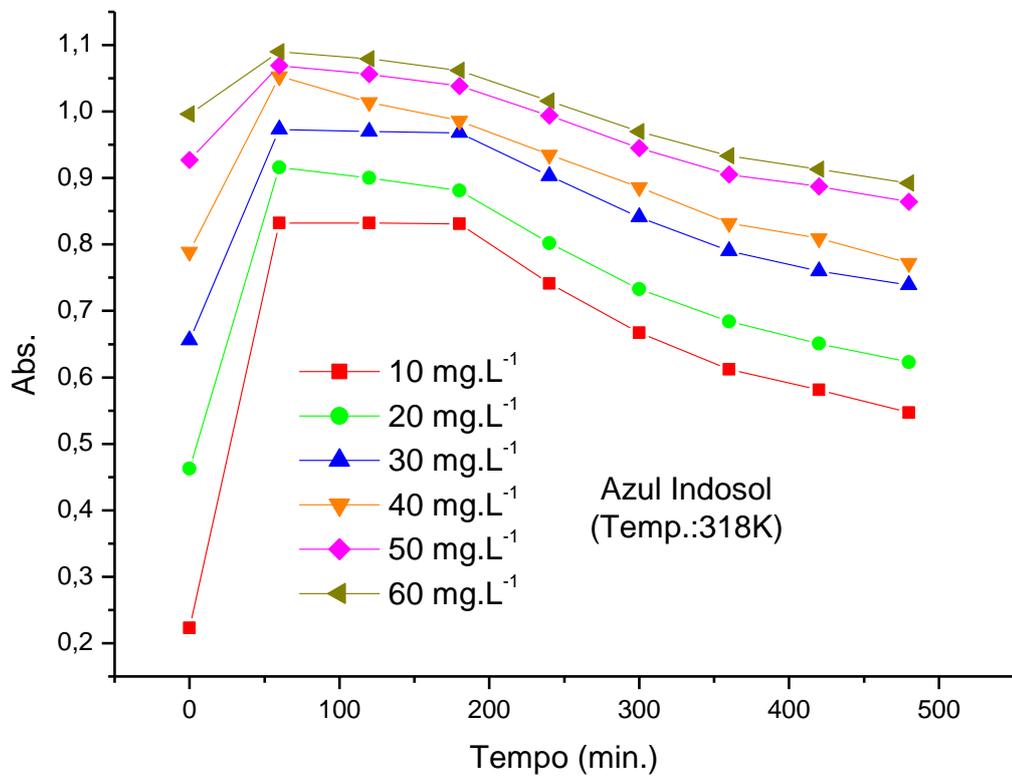
(a)



(b)



(c)



(d)

APÊNDICE B - Determinação da absorção, do Ph das soluções no processo de adsorção.

Tabela 6 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 288K.

Solução de LI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 410$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,348	0,813	5,81	5,93	-
20	0,701	0,889	6,20	5,99	-
30	1,137	1,013	6,52	6,30	10,91
40	1,405	1,095	6,57	6,50	22,06
50	1,704	1,296	6,59	5,21	23,94
60	2,060	1,491	6,66	6,38	27,62

Tabela 7 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 288K.

Solução de RB antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 540$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,938	0,548	4,67	5,02	41,38
20	1,137	0,600	4,32	6,70	47,23
30	1,186	0,863	4,53	6,72	27,23
40	1,198	0,973	4,38	6,54	18,78
50	1,237	0,980	4,56	6,59	20,77
60	1,556	1,258	4,96	6,39	19,15

Tabela 8 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 288K.

Solução de VC antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 510$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,243	0,551	5,76	5,37	-
20	0,634	0,837	5,85	5,85	-
30	0,934	0,893	5,86	5,23	3,39
40	1,108	0,912	5,73	5,85	17,69
50	1,400	0,953	5,90	5,82	31,93
60	1,693	1,009	5,81	5,82	40,40

Tabela 9 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 288K.

Solução de AI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 590$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,293	0,523	4,37	5,15	-
20	0,503	0,512	4,85	5,17	-
30	0,732	0,720	4,37	5,18	1,64
40	1,015	0,796	4,87	5,15	21,57
50	1,187	0,907	4,52	5,16	23,59
60	1,292	0,919	4,32	5,19	28,87

Tabela 10 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 298K.

Solução de LI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 410$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,362	0,041	2,20	1,99	88,67
20	0,760	0,053	2,23	1,87	93,03
30	1,134	0,069	2,29	1,85	93,92
40	1,509	0,090	2,30	1,80	94,04
50	1,708	0,193	2,15	1,69	88,70
60	2,089	0,210	2,32	1,76	89,95

Tabela 11 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 298K.

Solução de RB antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 540$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,797	0,019	2,29	1,74	97,62
20	1,158	0,013	2,27	1,83	98,82
30	1,249	0,030	2,30	1,90	97,60
40	1,204	0,017	2,34	1,94	98,59
50	1,219	0,020	2,31	1,94	98,36
60	1,247	0,044	2,40	1,86	96,47

Tabela 12 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 298K.

Solução de VC antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 510$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,293	0,054	2,50	2,08	81,57
20	0,630	0,064	2,52	2,06	89,84
30	0,990	0,070	2,48	2,00	92,93
40	1,209	0,094	2,44	2,00	91,52
50	1,399	0,119	2,36	2,10	91,49
60	1,697	0,149	2,34	2,10	91,22

Tabela 13 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 298K.

Solução de AI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 590$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,293	0,022	2,24	1,83	92,49
20	0,514	0,040	2,31	1,97	92,22
30	0,750	0,028	2,30	2,00	96,27
40	1,015	0,029	2,27	1,99	97,14
50	1,190	0,034	2,41	1,97	97,14
60	1,283	0,050	2,30	1,60	96,10

Tabela 14 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 308K.

Solução de LI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 410$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,363	0,068	3,27	2,07	81,27
20	0,749	0,061	3,35	2,10	91,86
30	1,121	0,069	3,23	2,07	93,84
40	1,490	0,062	4,30	2,16	95,84
50	1,835	0,075	4,11	2,26	95,91
60	2,208	0,082	4,43	2,31	96,29

Tabela 15 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 308K.

Solução de RB antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 540$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,907	0,047	6,87	4,30	94,82
20	1,146	0,050	5,20	4,29	95,64
30	1,193	0,083	4,54	4,23	93,04
40	1,142	0,068	4,22	4,44	94,05
50	1,160	0,070	4,02	4,30	93,97
60	1,185	0,080	3,91	4,33	93,25

Tabela 16 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 308K.

Solução de VC antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 510$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,297	0,070	3,13	4,31	76,43
20	0,603	0,095	3,20	4,43	84,25
30	0,901	0,146	3,27	4,30	83,80
40	1,203	0,241	3,33	2,47	79,97
50	1,488	0,268	3,40	2,37	81,99
60	1,747	0,309	3,41	2,36	82,31

Tabela 17 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 308K.

Solução de AI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 590$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,289	0,012	2,79	3,17	95,85
20	0,538	0,022	2,73	3,10	95,91
30	0,779	0,020	2,68	3,09	97,43
40	1,020	0,036	2,58	2,99	96,47
50	1,210	0,029	2,60	2,94	97,60
60	1,379	0,036	2,67	2,82	97,39

Tabela 18 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante LI à 318K.

Solução de LI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 410$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,269	0,898	6,67	3,86	-
20	0,610	1,108	6,90	3,92	-
30	0,893	1,194	6,95	3,85	-
40	1,072	1,243	6,89	3,95	-
50	1,197	1,302	7,05	3,89	-
60	1,2977	1,345	7,01	3,78	-

Tabela 19 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante RB à 318K.

Solução de RB antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 540$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,901	0,499	4,51	3,87	44,62
20	1,149	0,504	5,30	3,85	56,14
30	1,198	0,615	4,70	3,83	48,66
40	1,156	0,578	4,52	3,84	50,00
50	1,166	0,638	4,44	3,70	45,28
60	1,930	0,619	4,31	3,72	67,93

Tabela 20 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante VC à 318K.

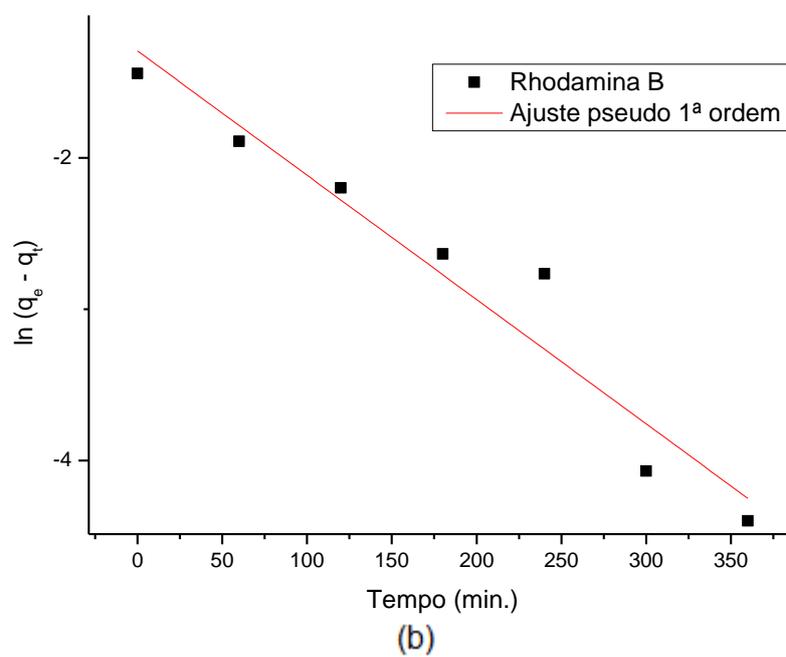
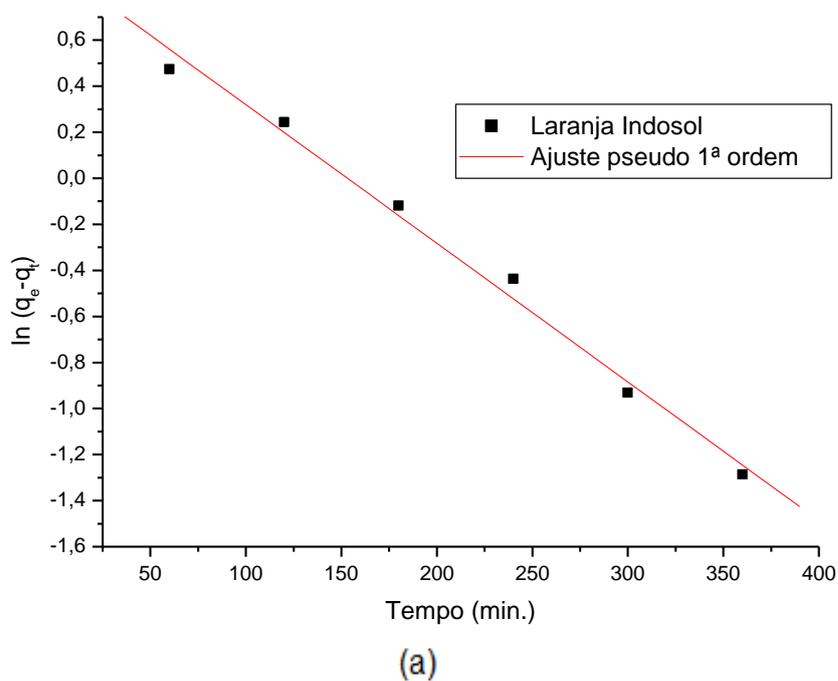
Solução de VC antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 510$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,203	0,650	5,50	3,93	-
20	0,421	0,837	5,54	3,87	-
30	0,593	0,920	5,56	3,85	-
40	0,746	0,961	5,40	3,88	-
50	0,861	0,998	5,31	3,85	-
60	0,956	1,050	5,21	3,84	-

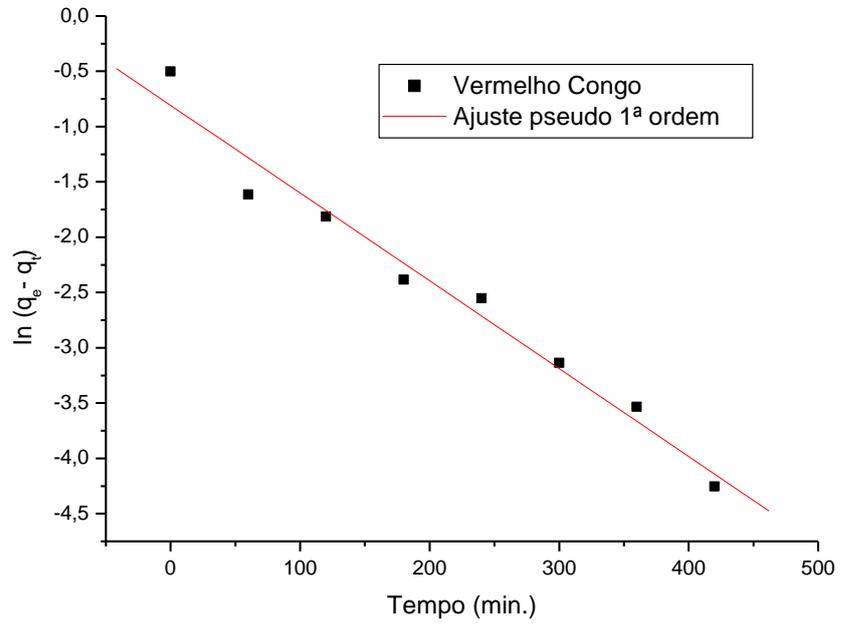
Tabela 21 – Leitura de absorvância e pH das concentrações das soluções de corante AI à 318K.

Solução de AI antes e após 8 horas de contato com a Montmorilonita $\lambda = 590$ nm					
Conc. (mg.L⁻¹)	Abs_(i)	Abs_(f)	pH_(i)	pH_(f)	Rendimento (%)
10	0,223	0,547	6,28	3,93	-
20	0,463	0,623	6,32	3,89	-
30	0,655	0,739	6,48	3,90	-
40	0,789	0,772	6,50	3,88	2,15
50	0,927	0,864	6,57	3,80	6,80
60	0,996	0,892	6,41	3,84	10,54

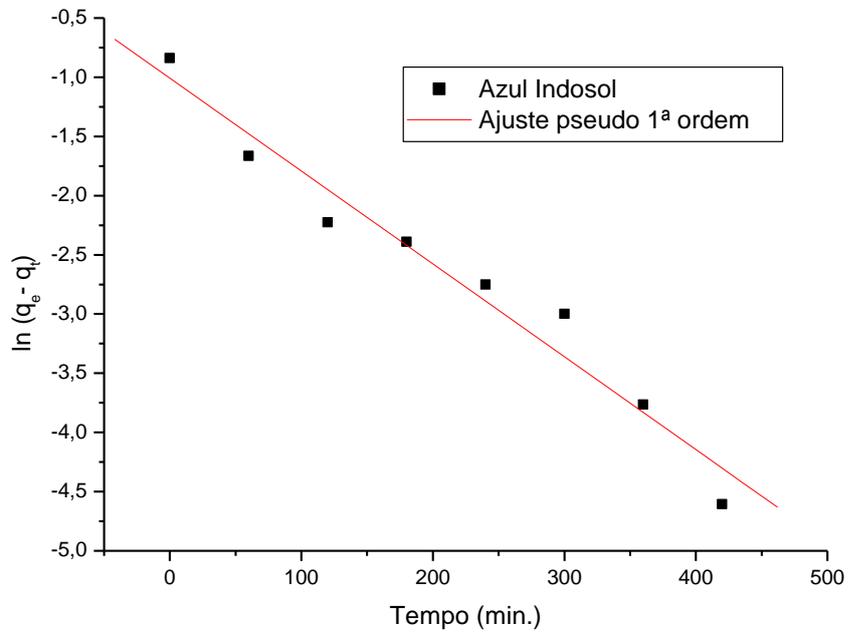
APÊNDICE C – Representação do modelo cinético de pseudo- primeira ordem.

Figura 21 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 288K (a) LI; (b)RB; (c)VC; (d)AI.



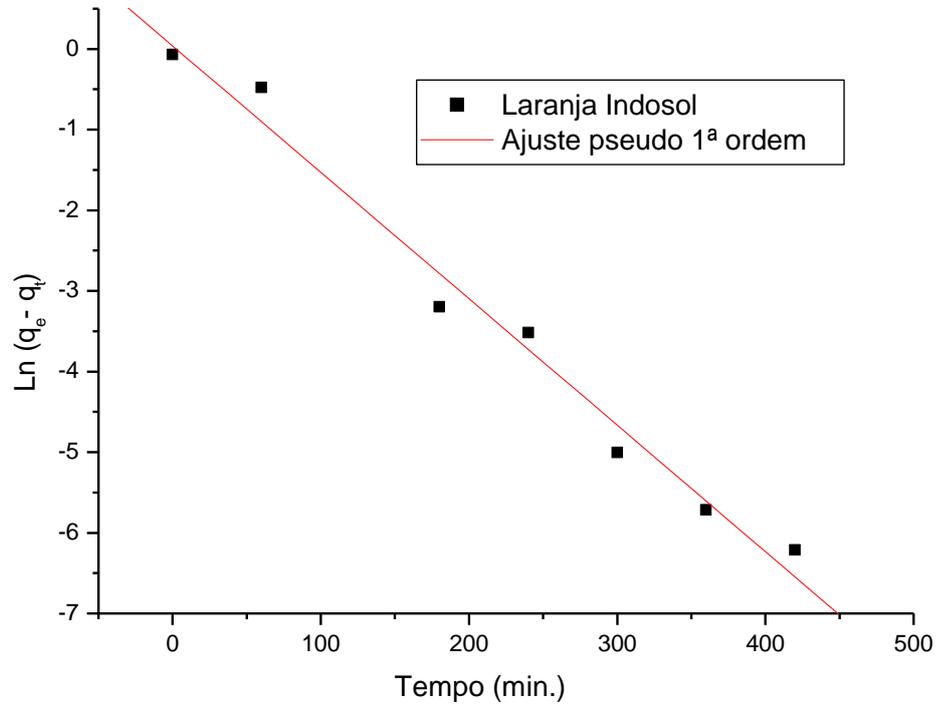


(c)

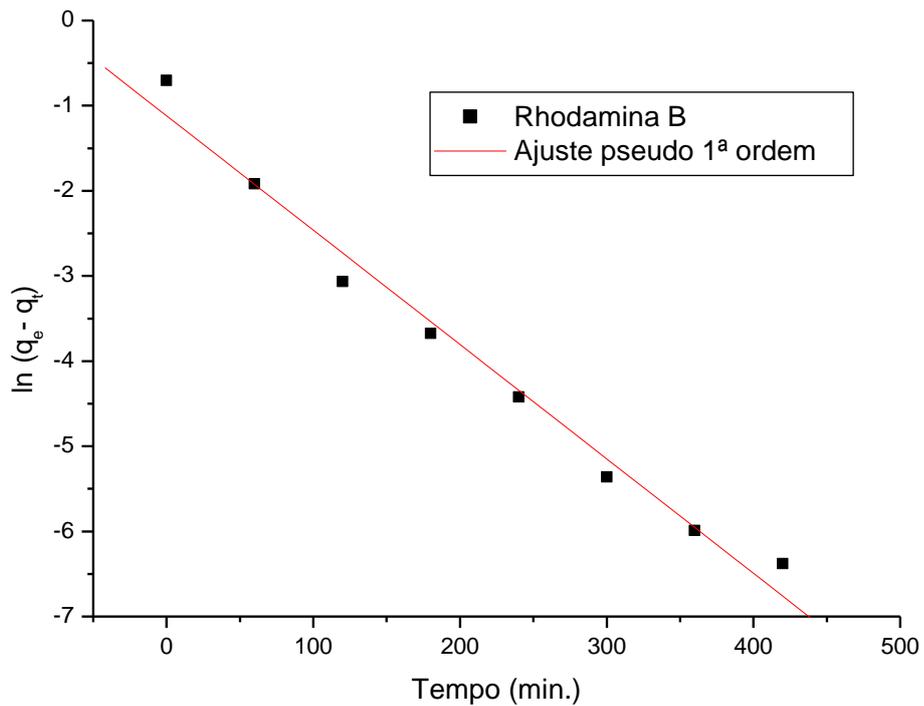


(d)

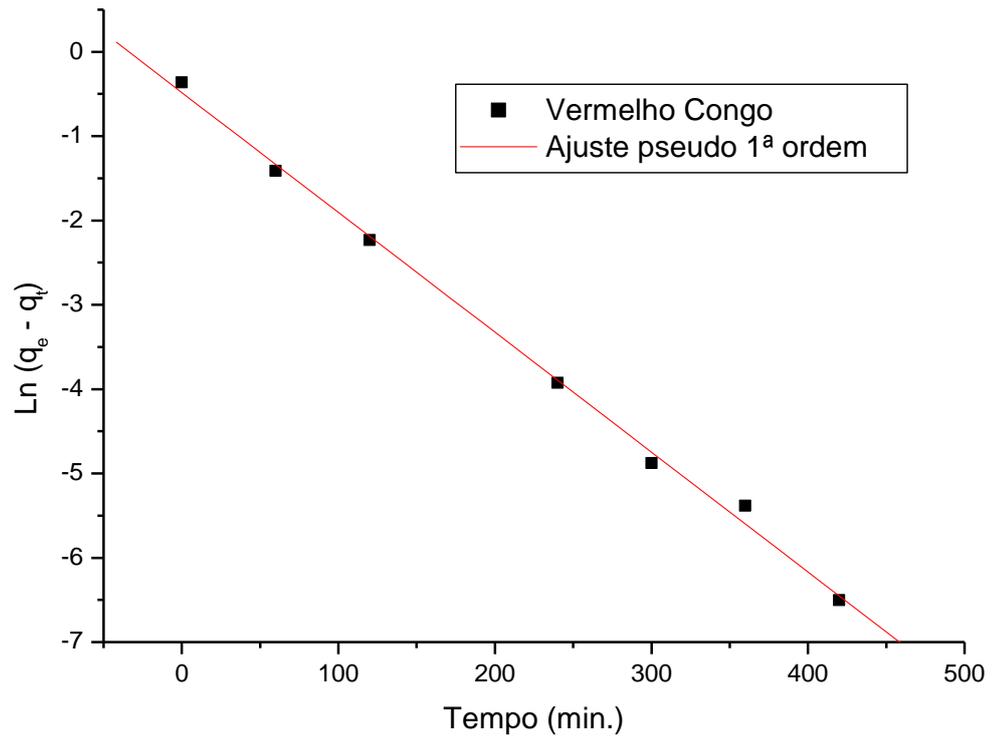
Figura 22 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 298K (a) LI; (b)RB; (c)VC; (d)AI.



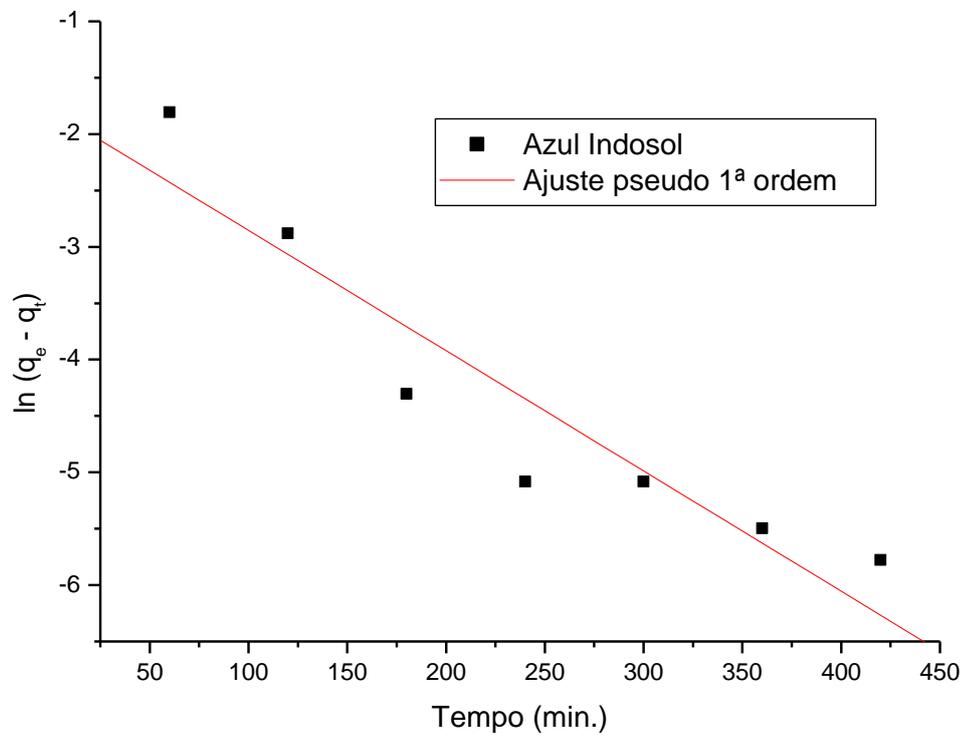
(a)



(b)

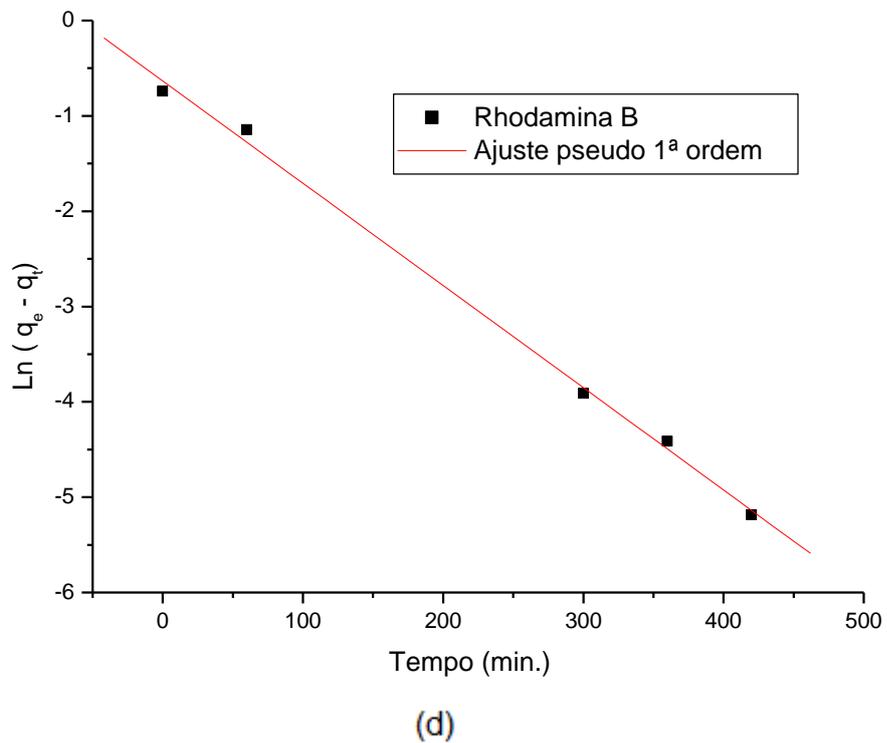
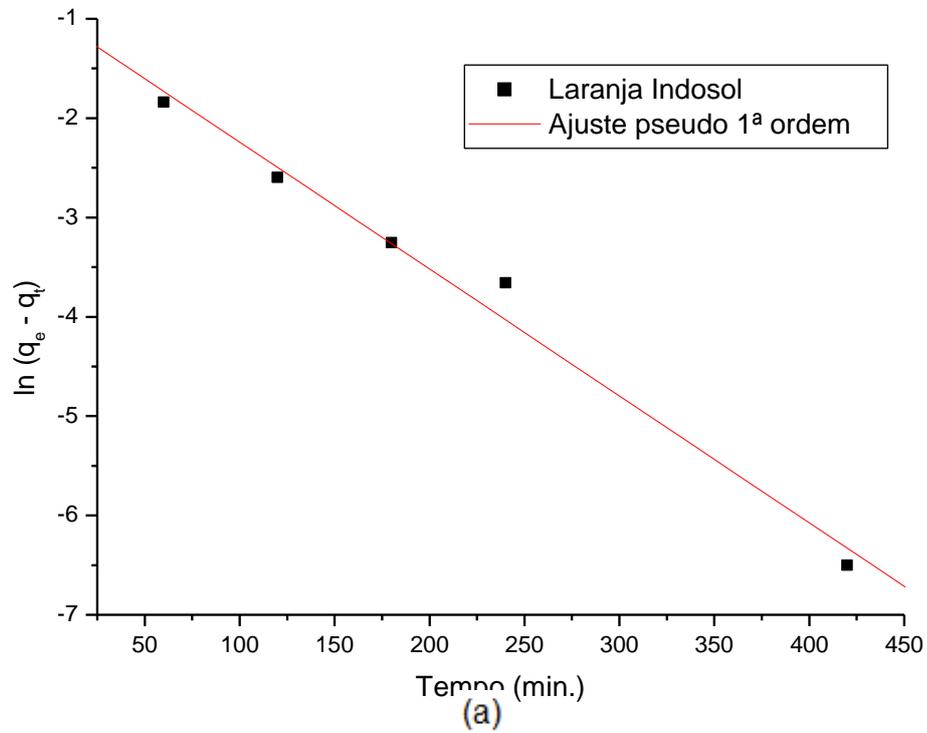


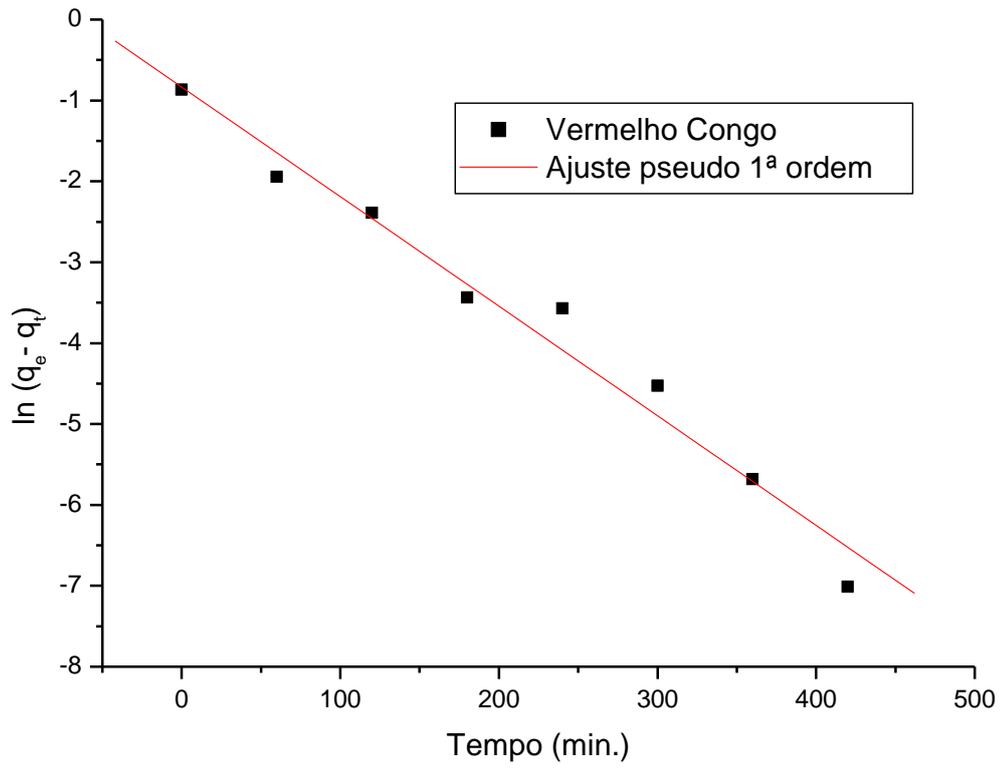
(c)



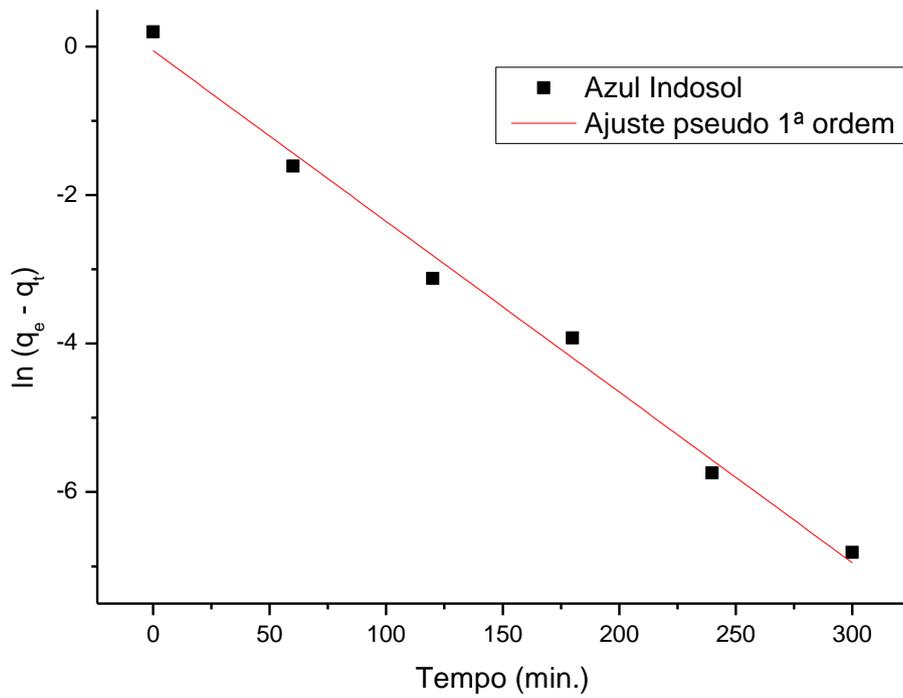
(d)

Figura 23 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 308K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.



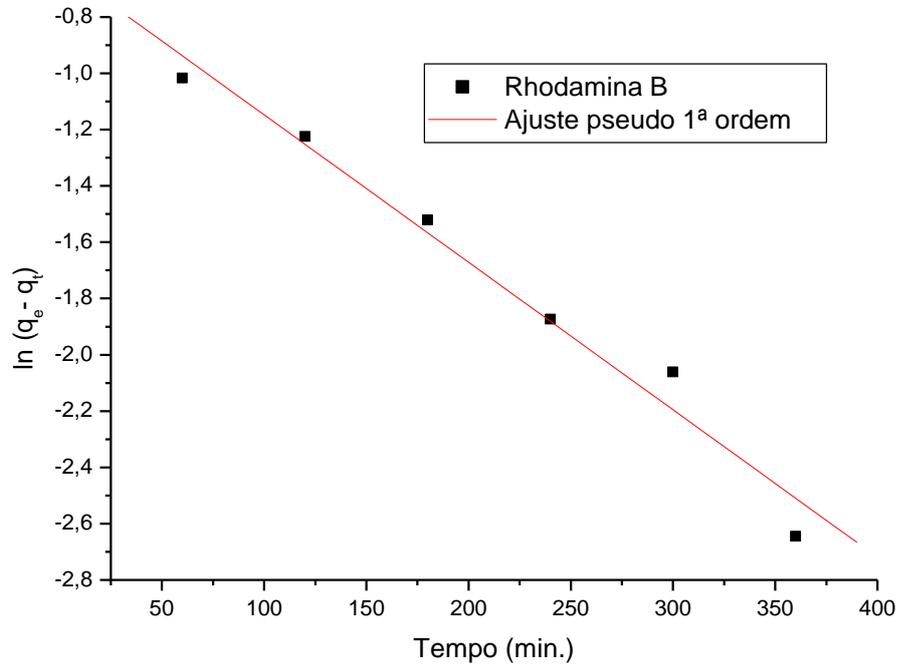


(c)

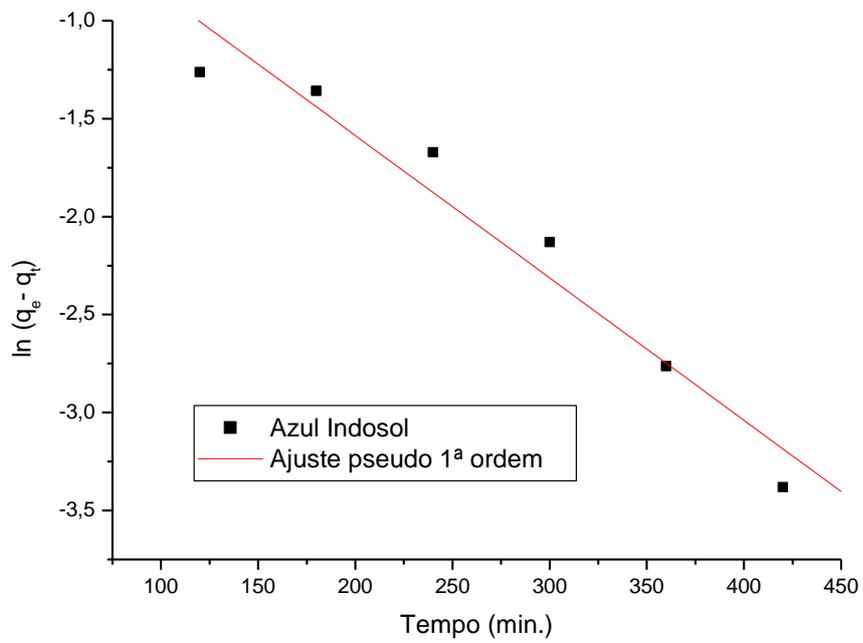


(d)

Figura 24 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cinética de adsorção a 318K (a) RB; (b) AI.



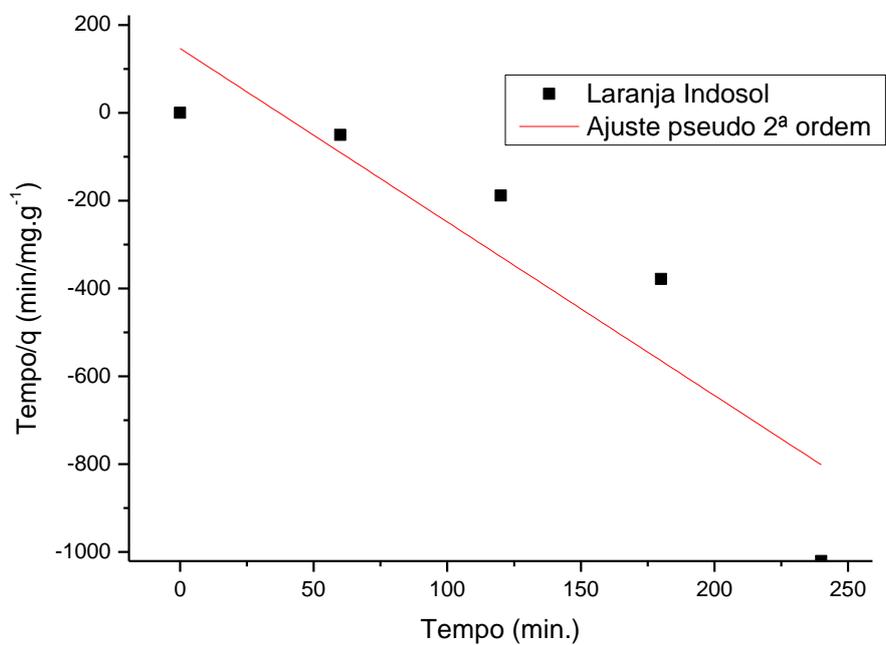
(a)



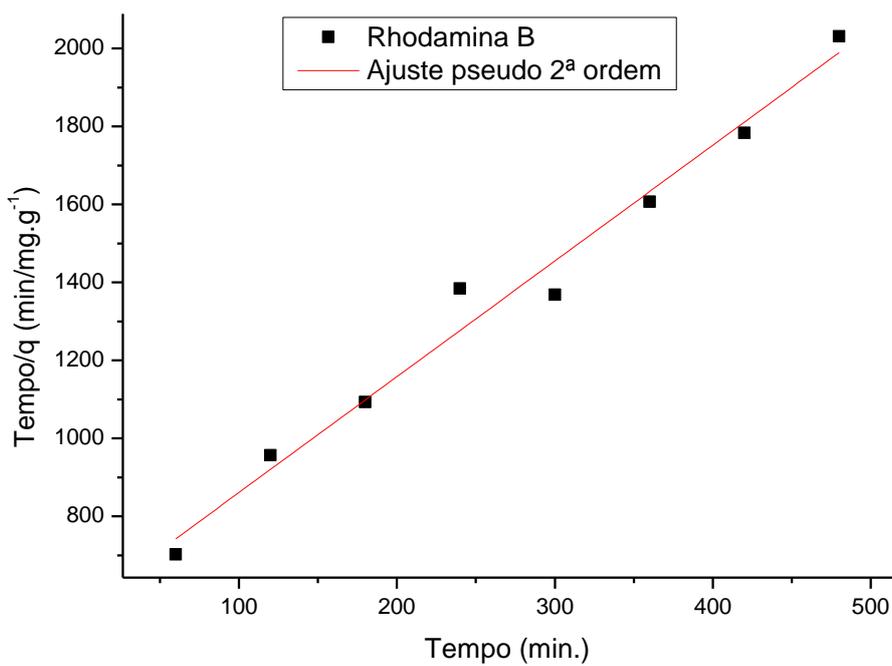
(b)

APÊNDICE D – Representação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

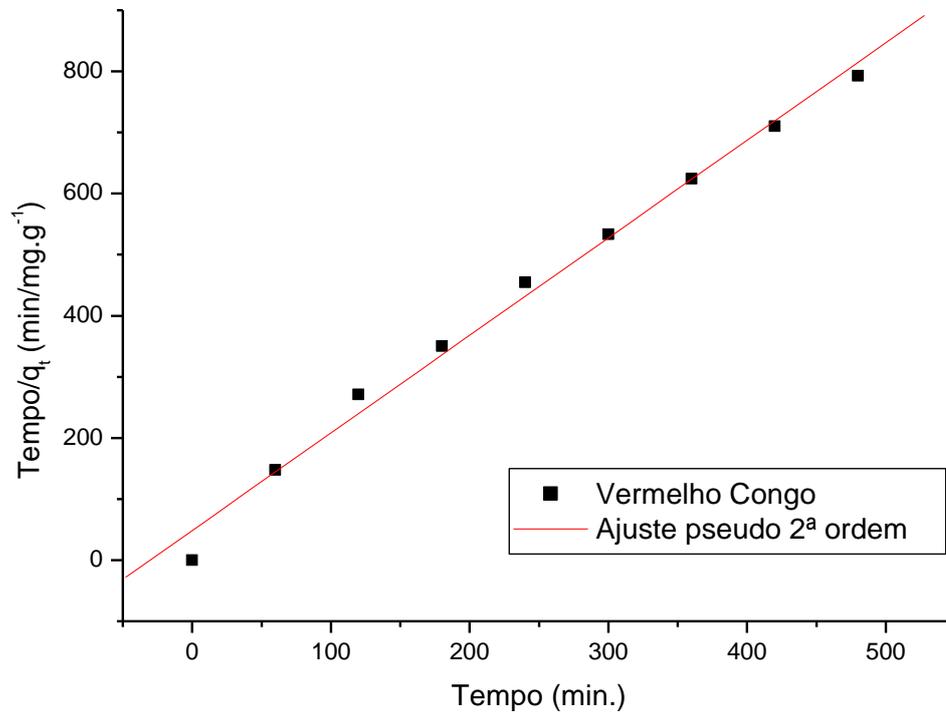
Figura 25 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 288K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.



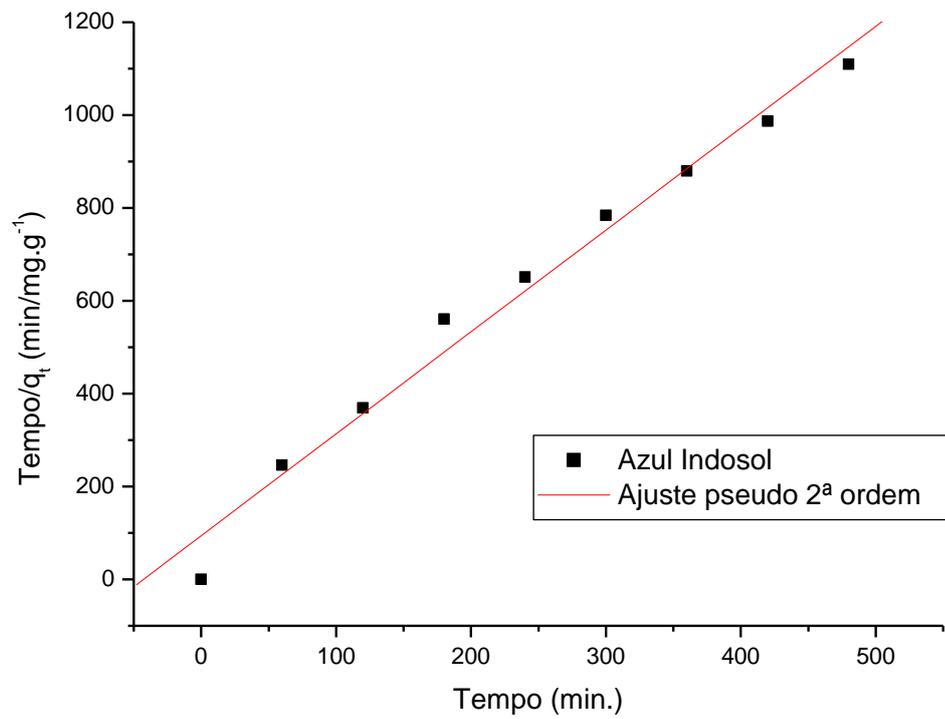
(a)



(b)

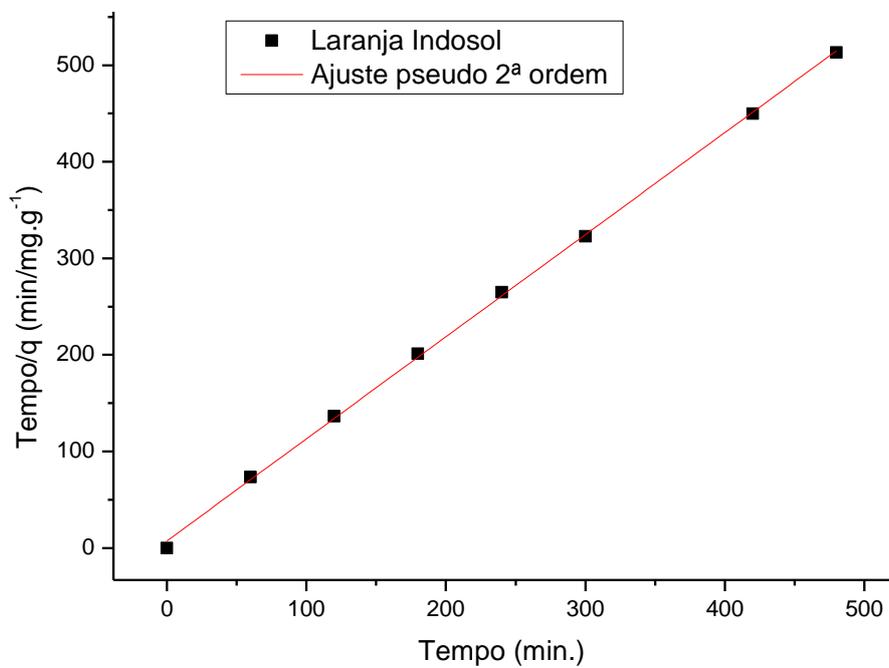


(c)

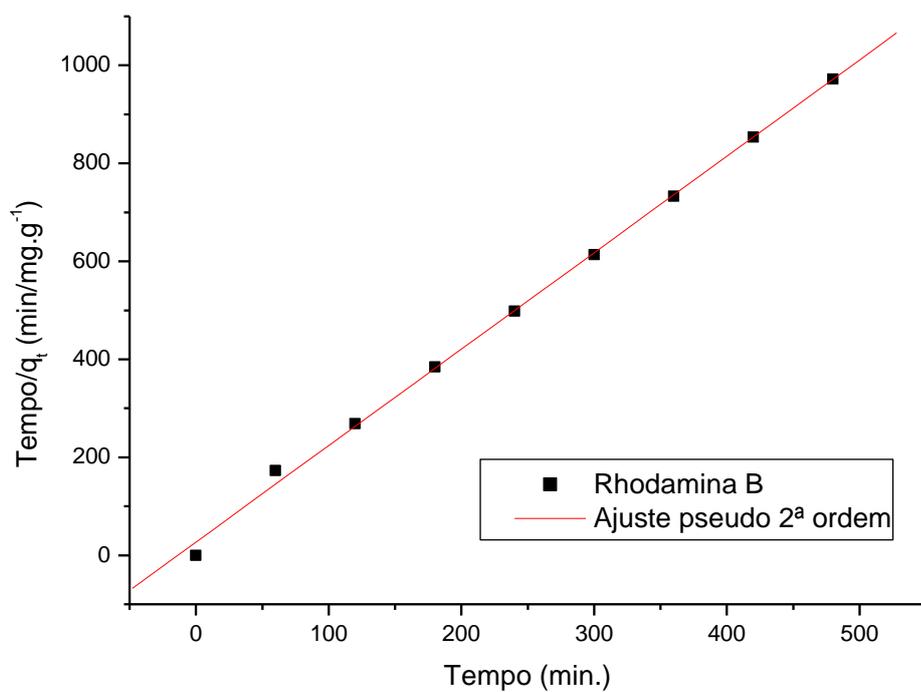


(d)

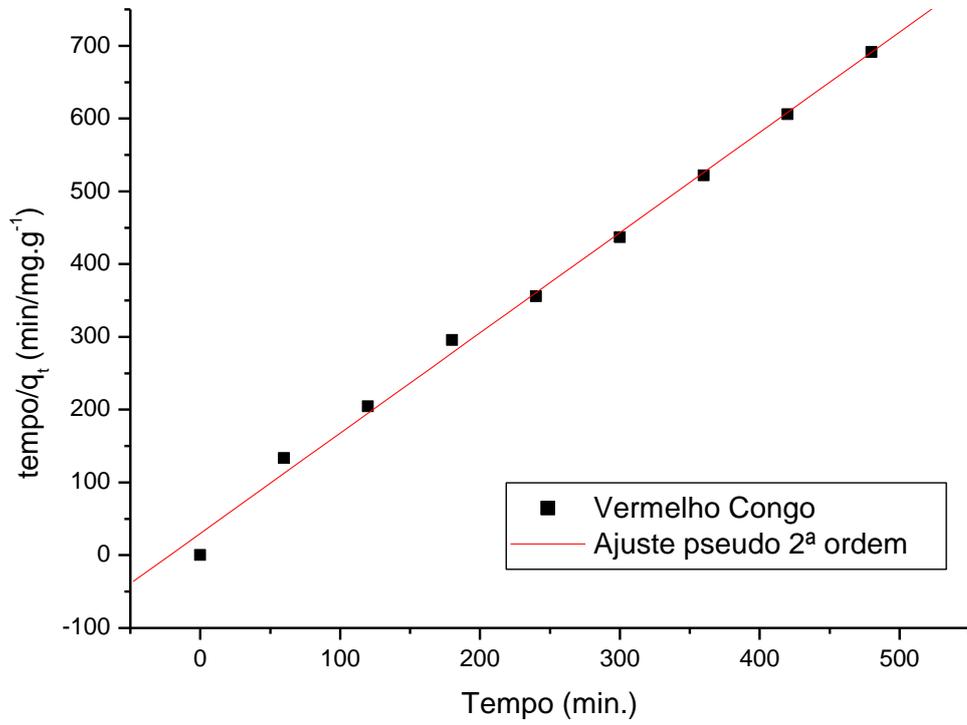
Figura 26 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 298K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.



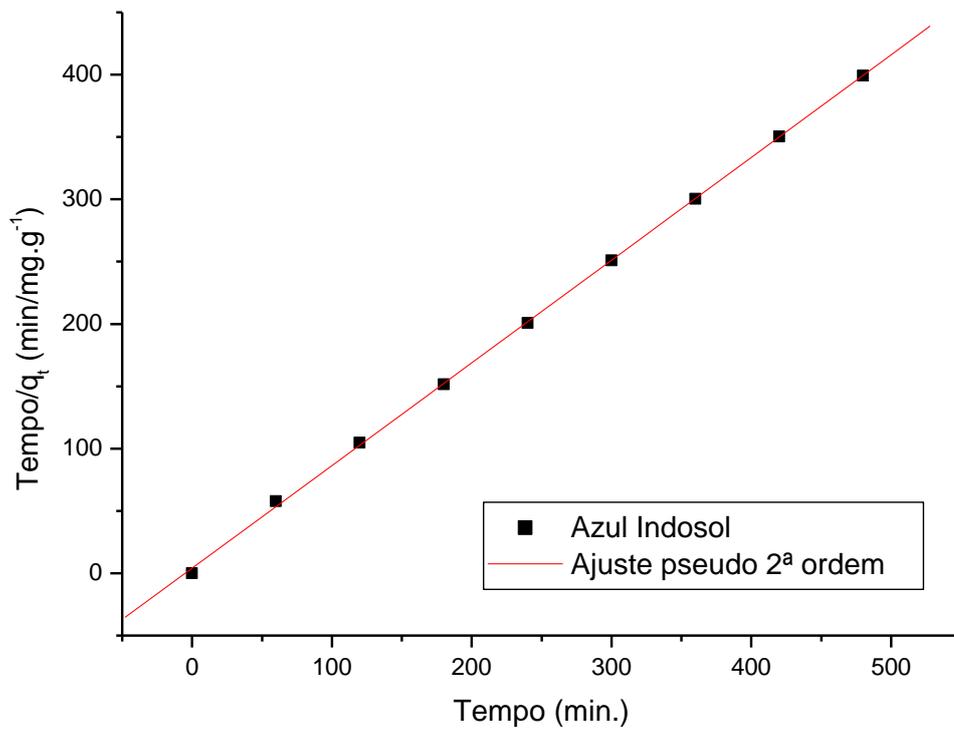
(a)



(b)

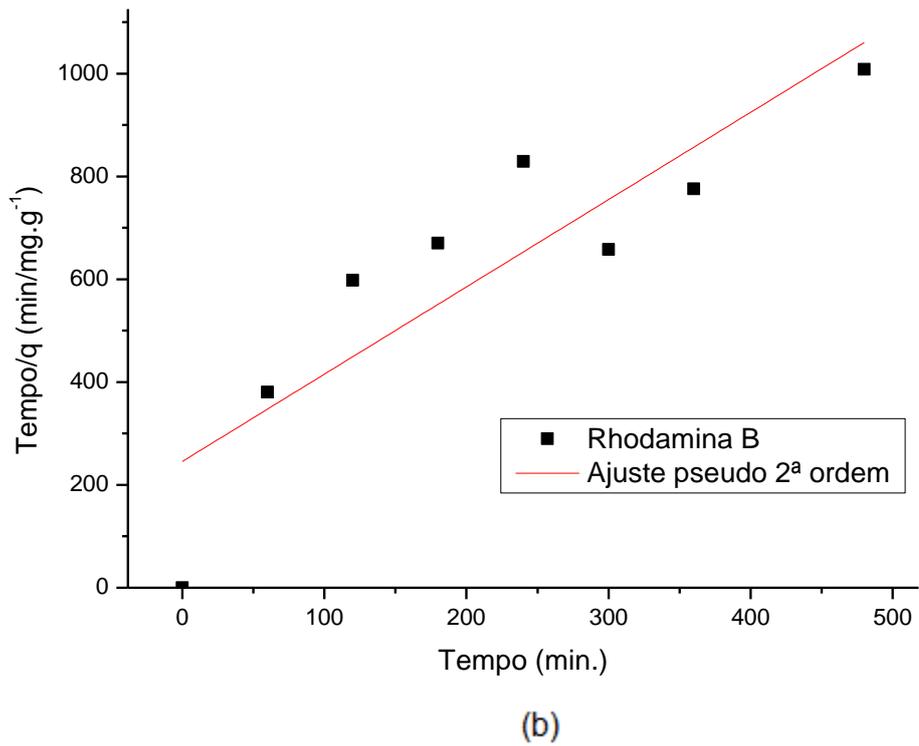
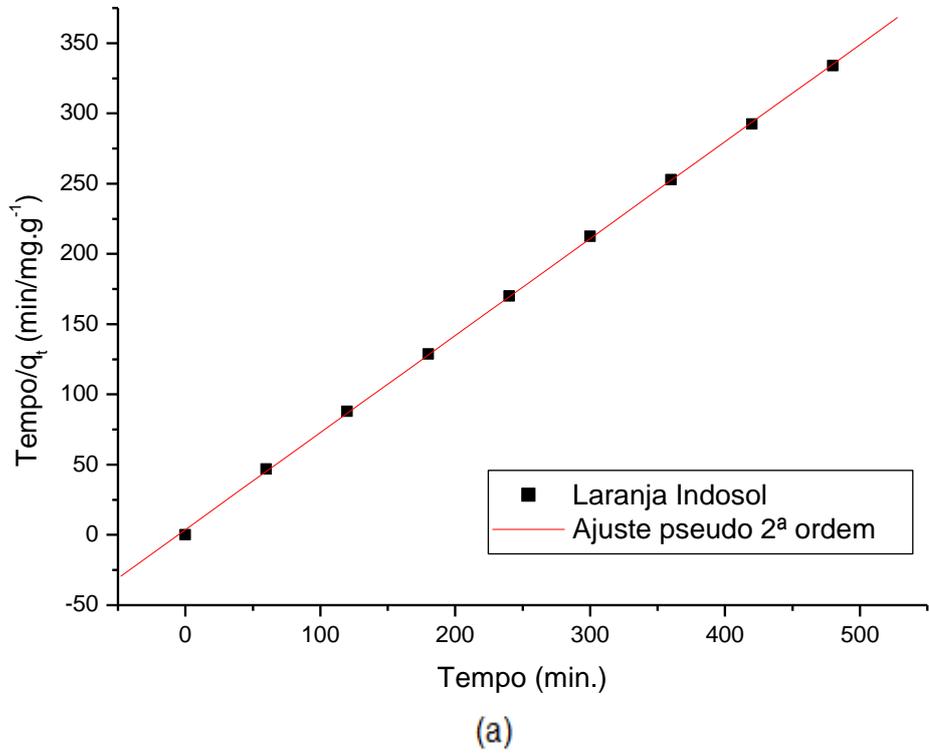


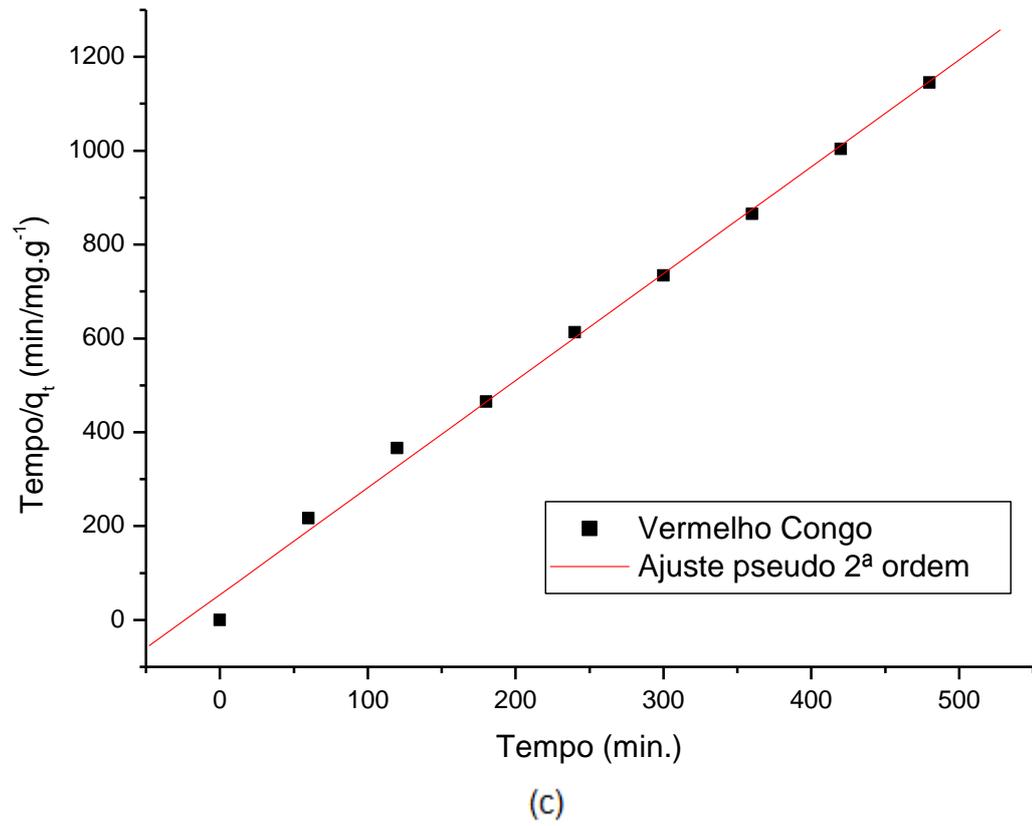
(c)

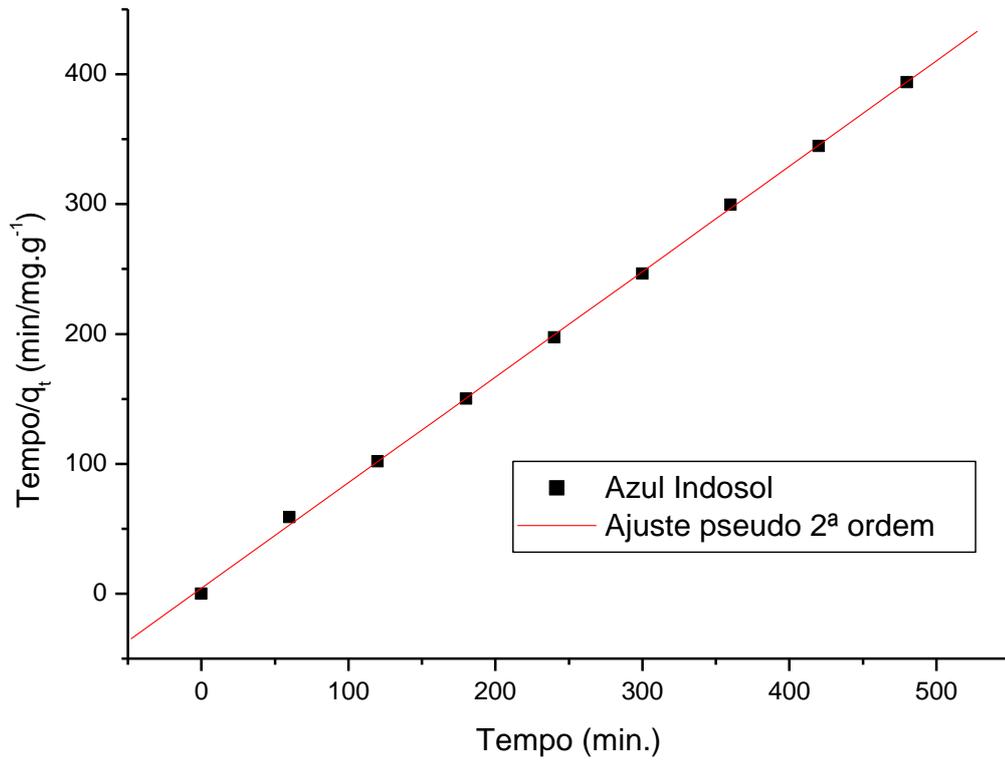


(d)

Figura 27 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 308K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.

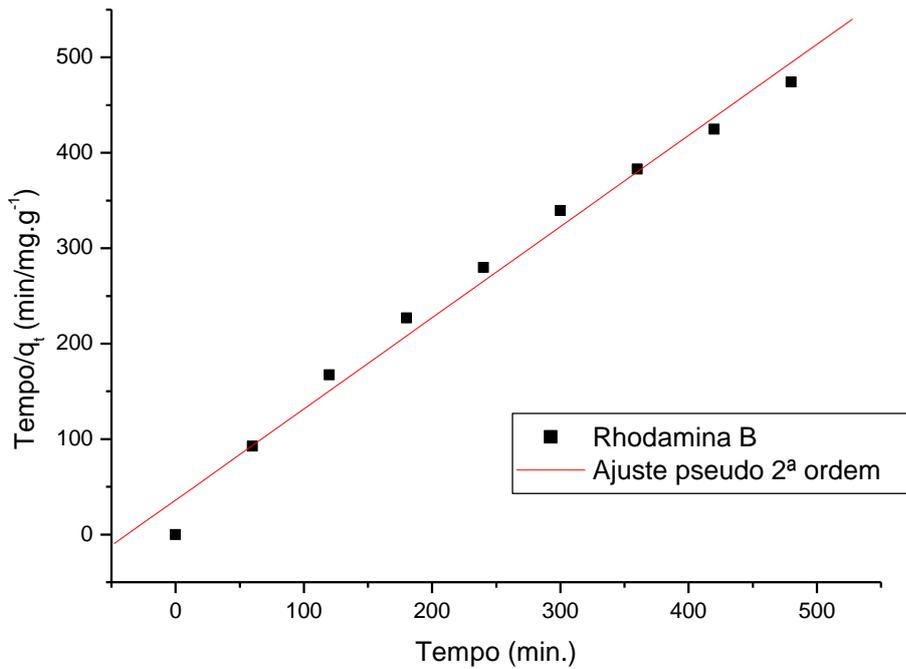




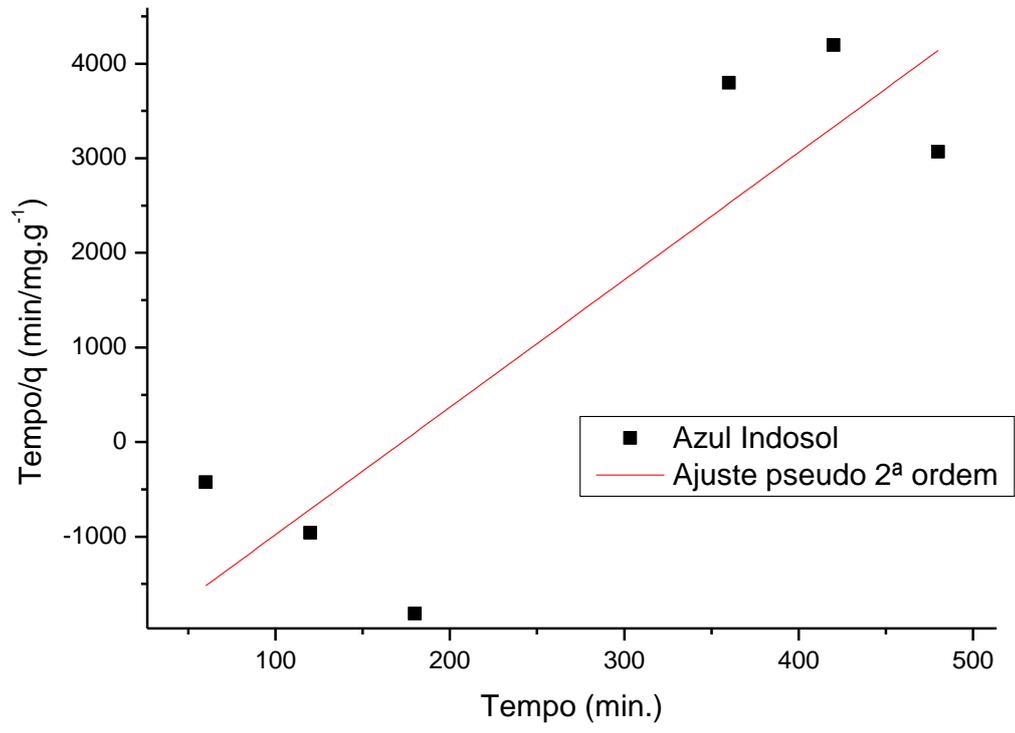


(d)

Figura 28 – Ajuste Linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cinética de adsorção a 318K (a) RB; (b) AI.



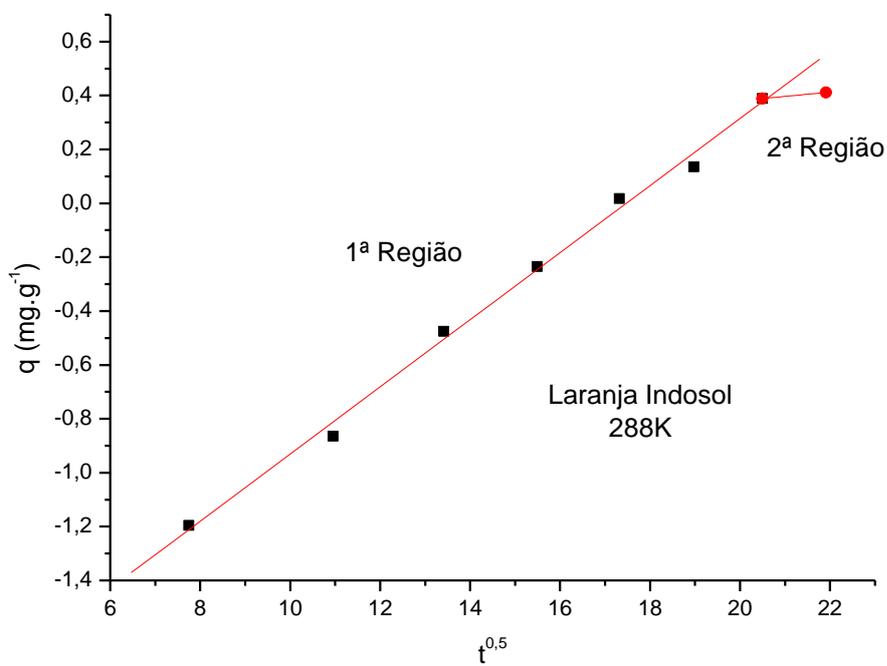
(a)



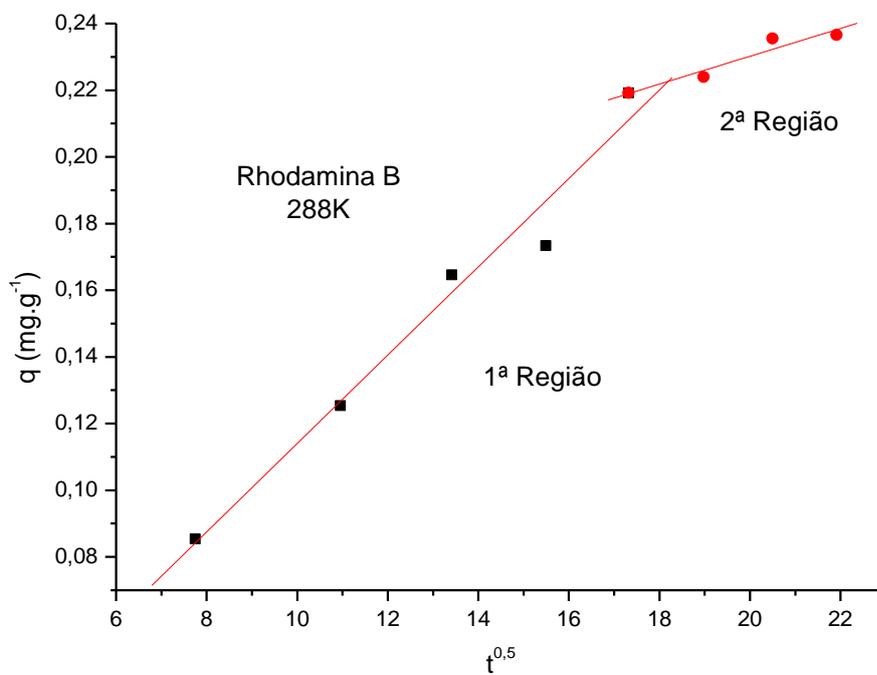
(b)

APÊNDICE E – Representação do modelo cinético de difusão intrapartícula.

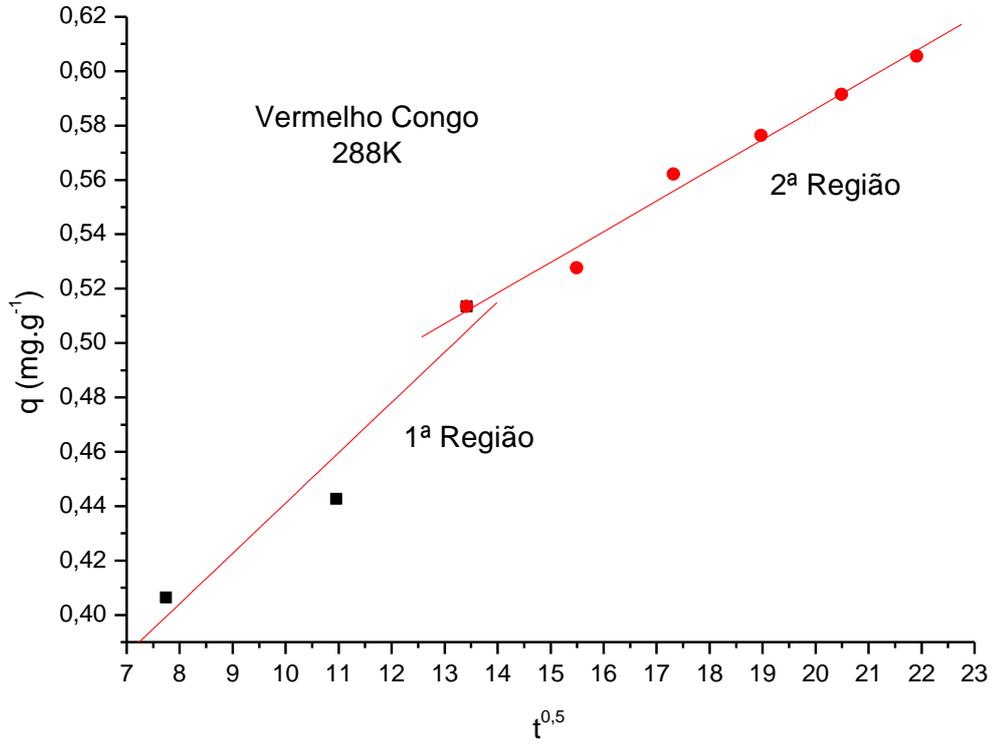
Figura 29 – Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 288K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.



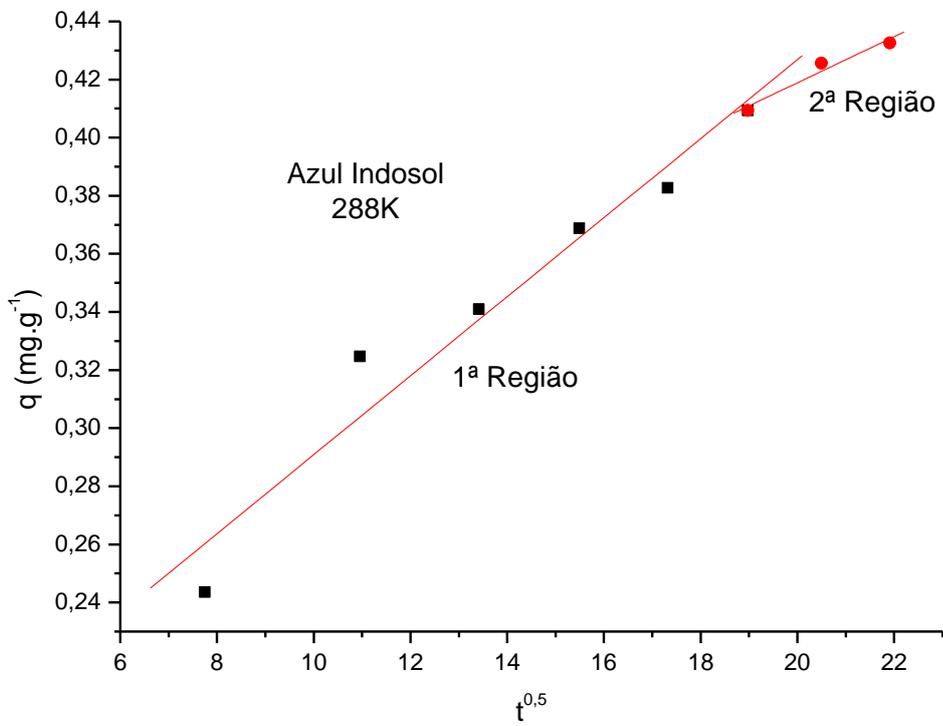
(a)



(b)

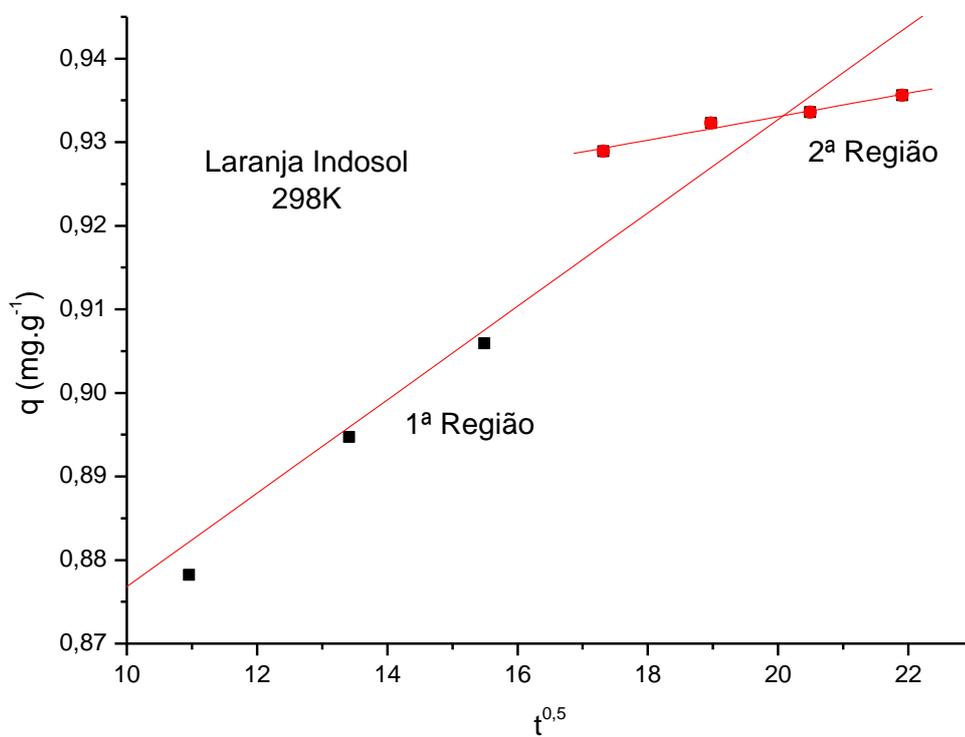


(c)

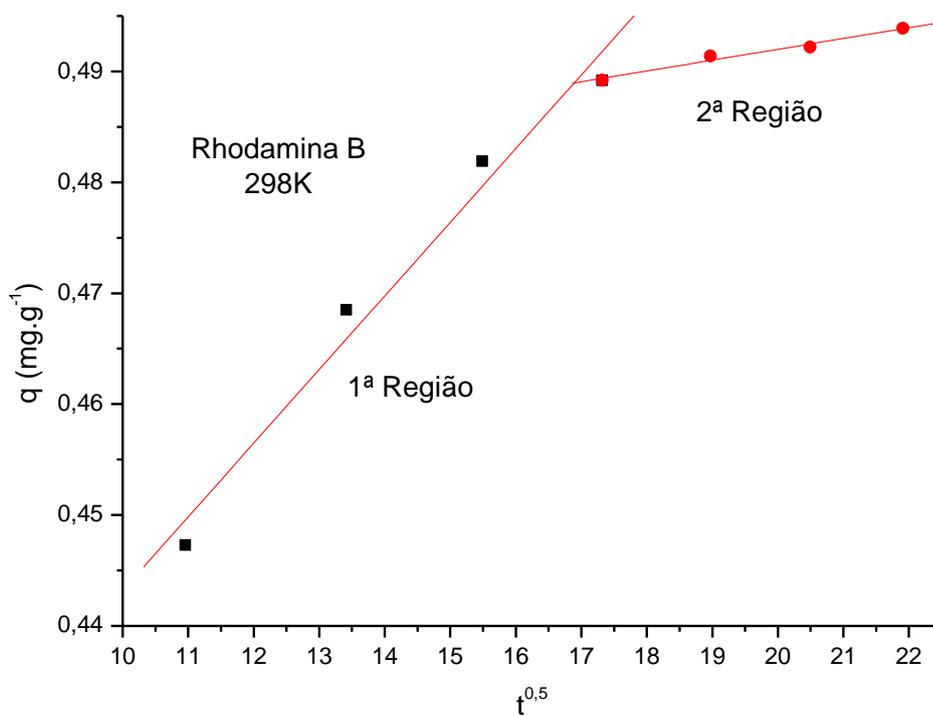


(d)

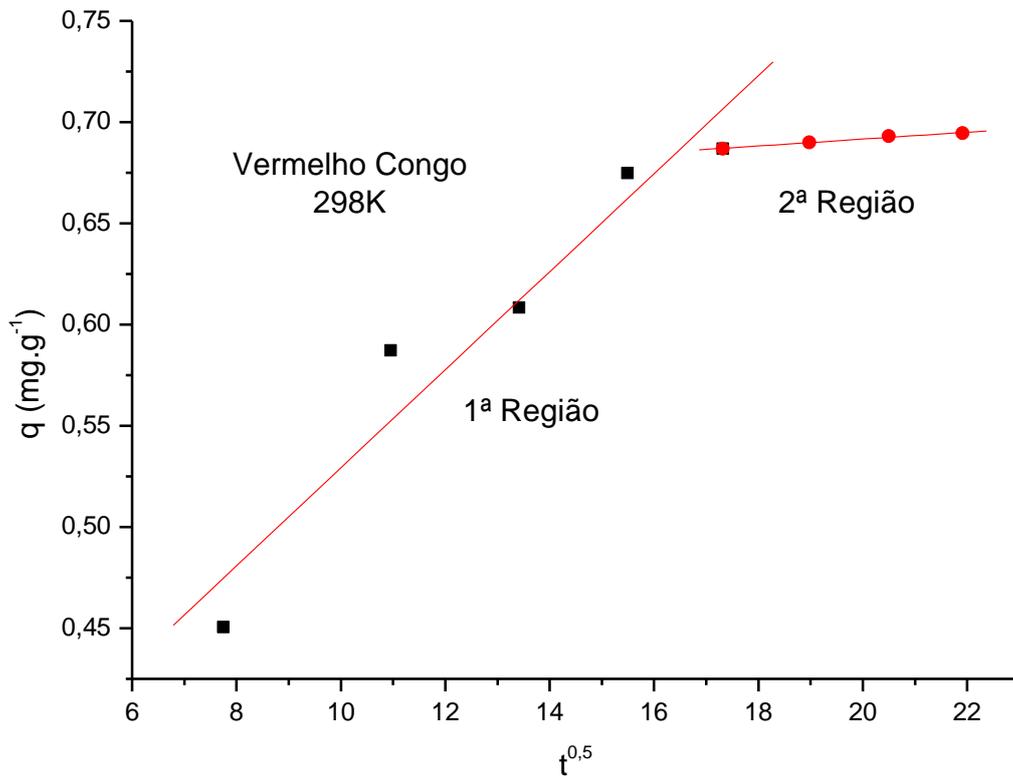
Figura 30 – Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 298K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.



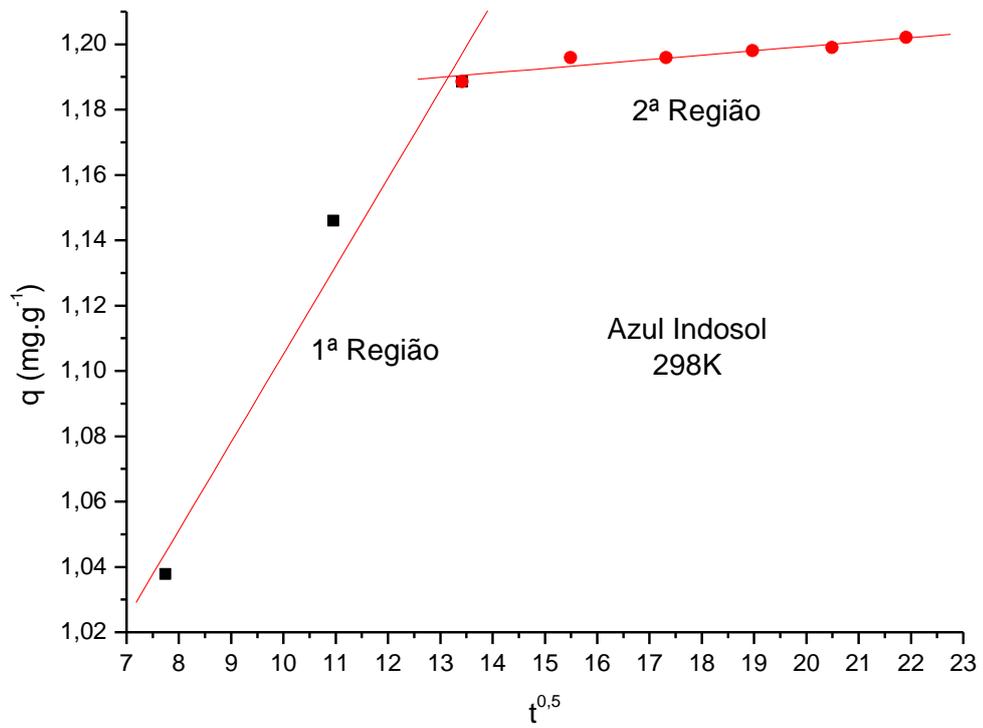
(a)



(b)

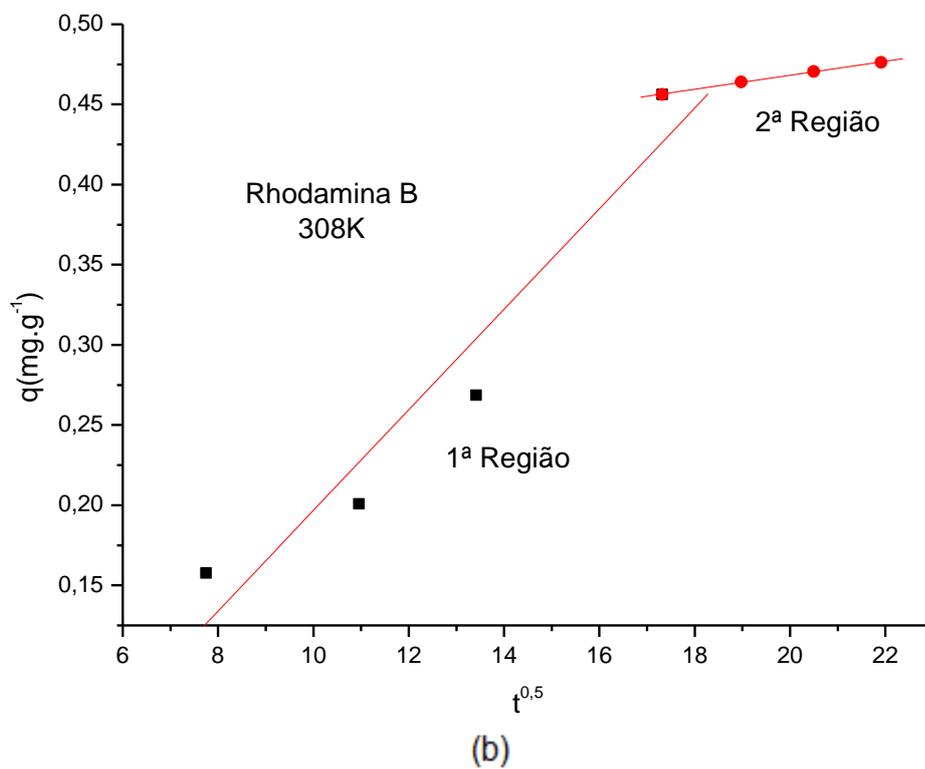
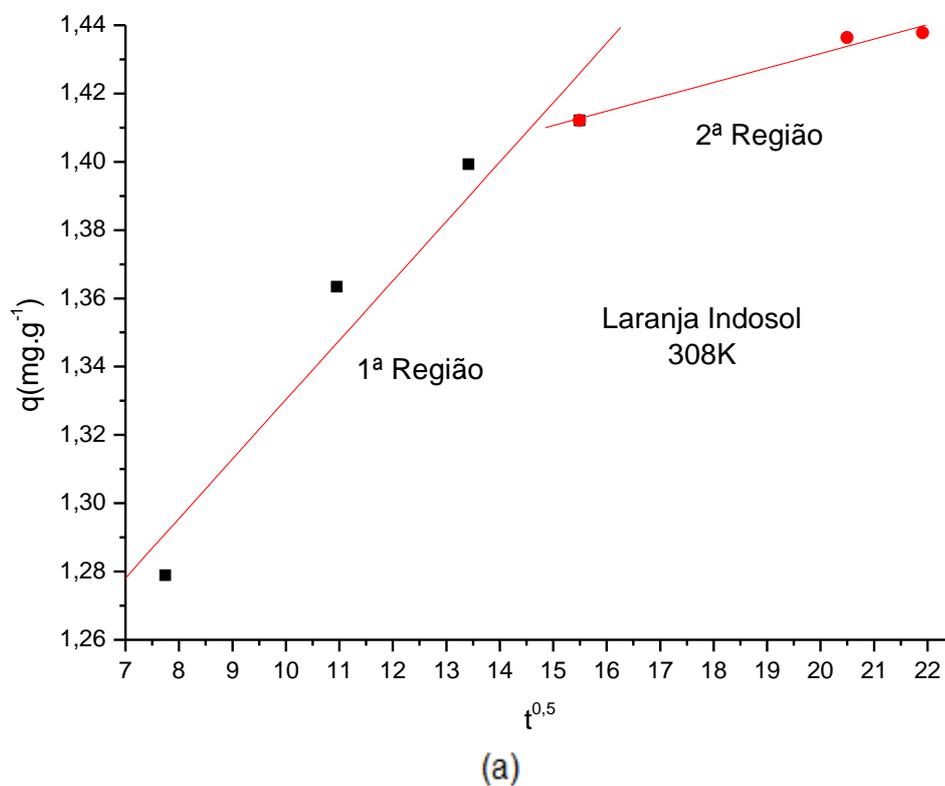


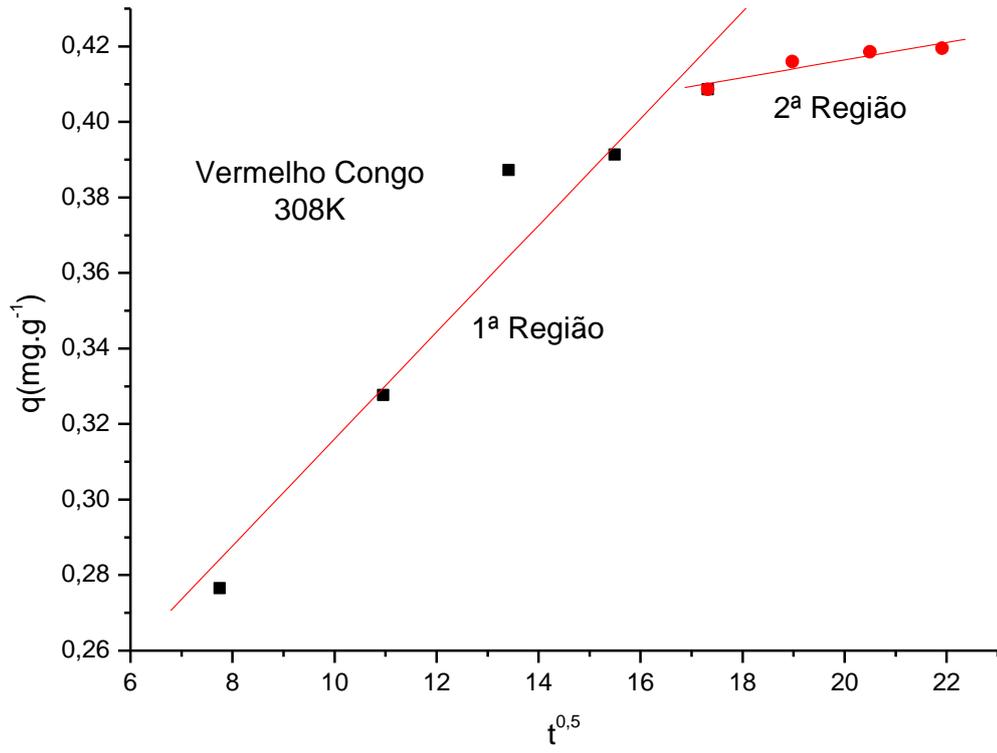
(c)



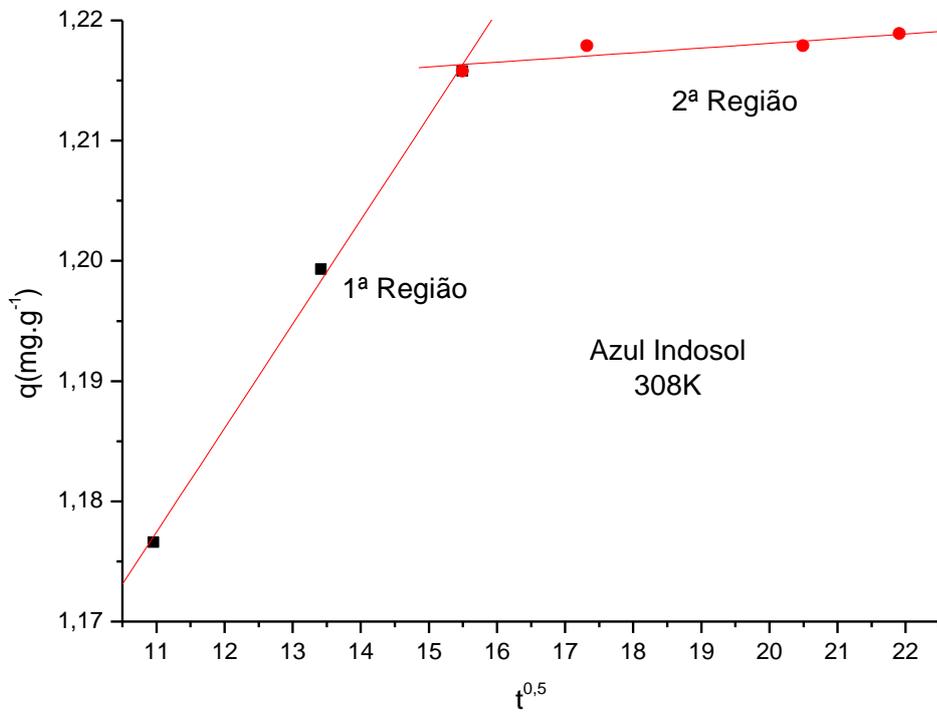
(d)

Figura 31 – Ajuste do modelo de difusão intrapartícula para cinética de adsorção a 308K (a) LI; (b) RB; (c) VC; (d) AI.



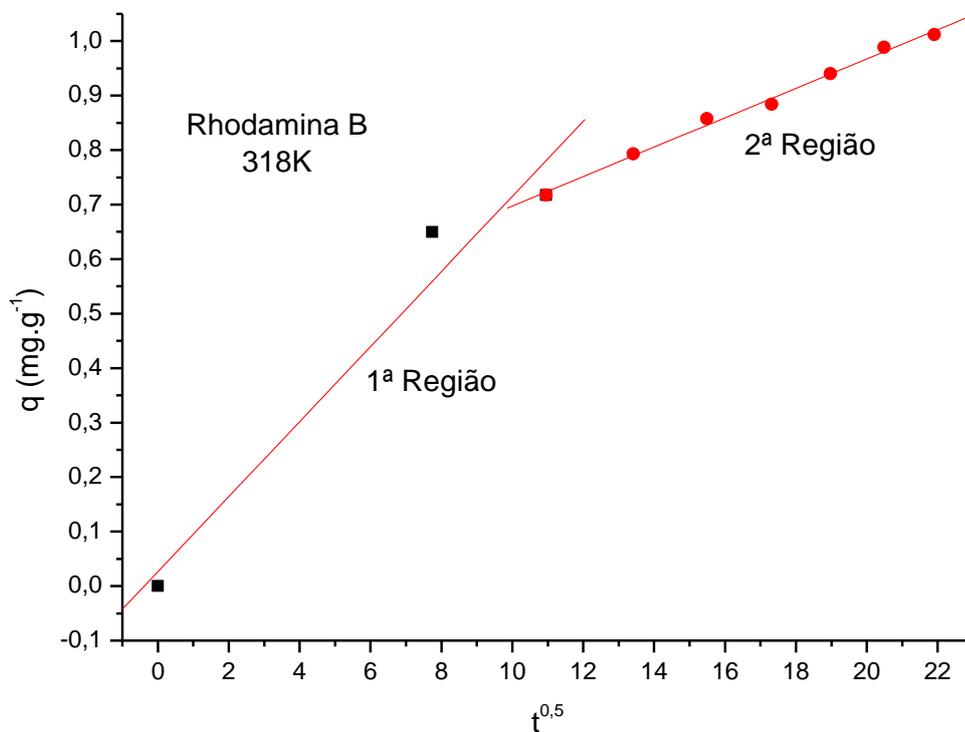


(c)

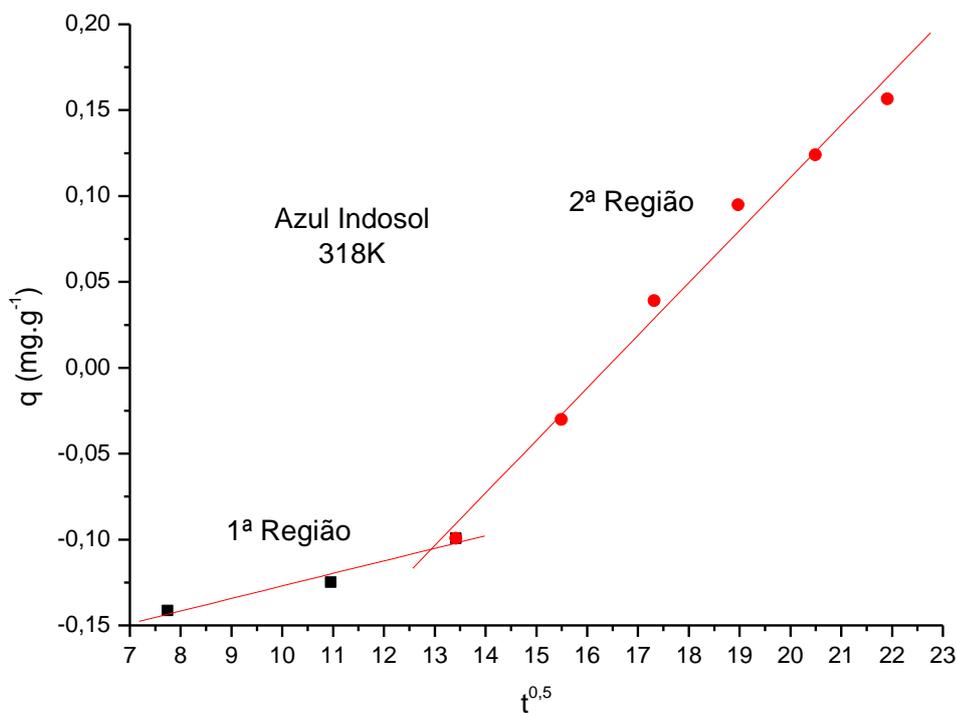


(d)

Figura 32 – Ajuste do modelo de difusão intra partícula para cinética de adsorção a 318K (a) RB; (b) AI.



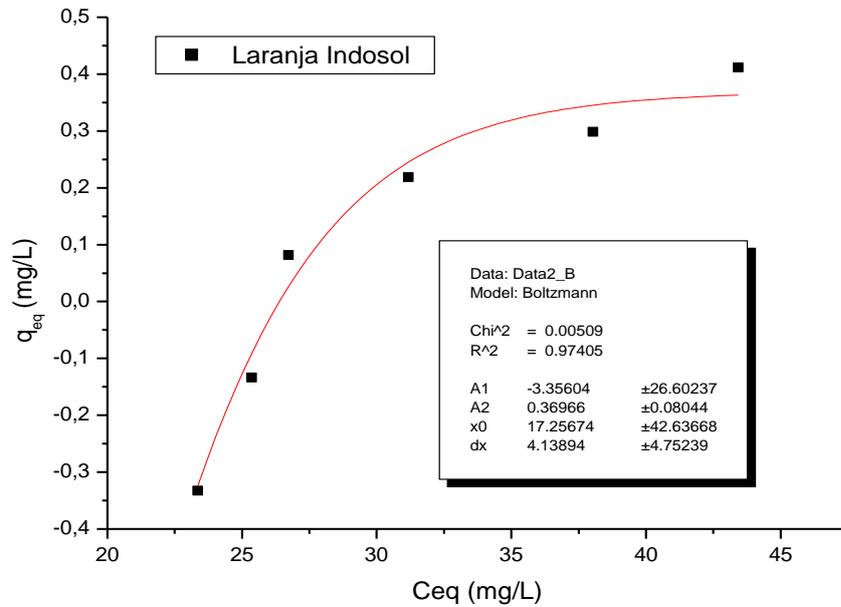
(a)



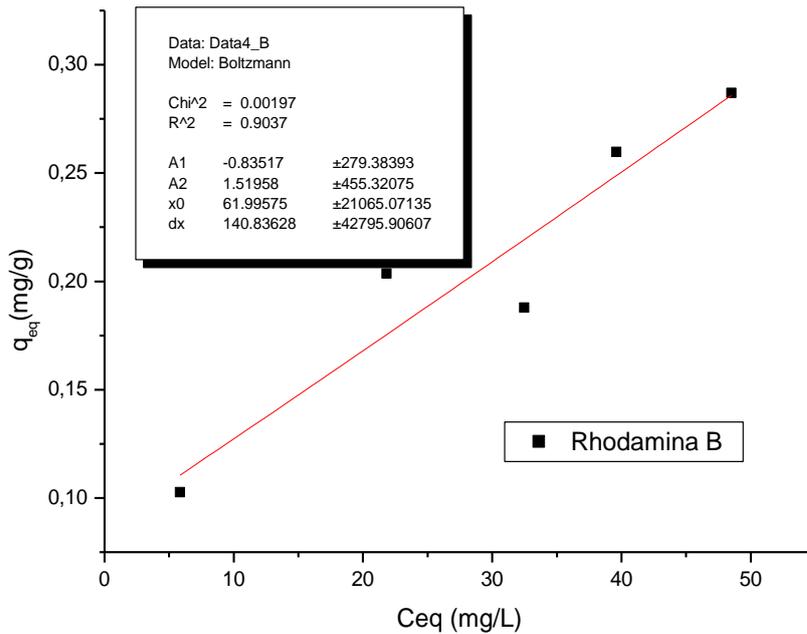
(b)

APÊNDICE F – Representação do modelo não linear as isoterma de Langmuir.

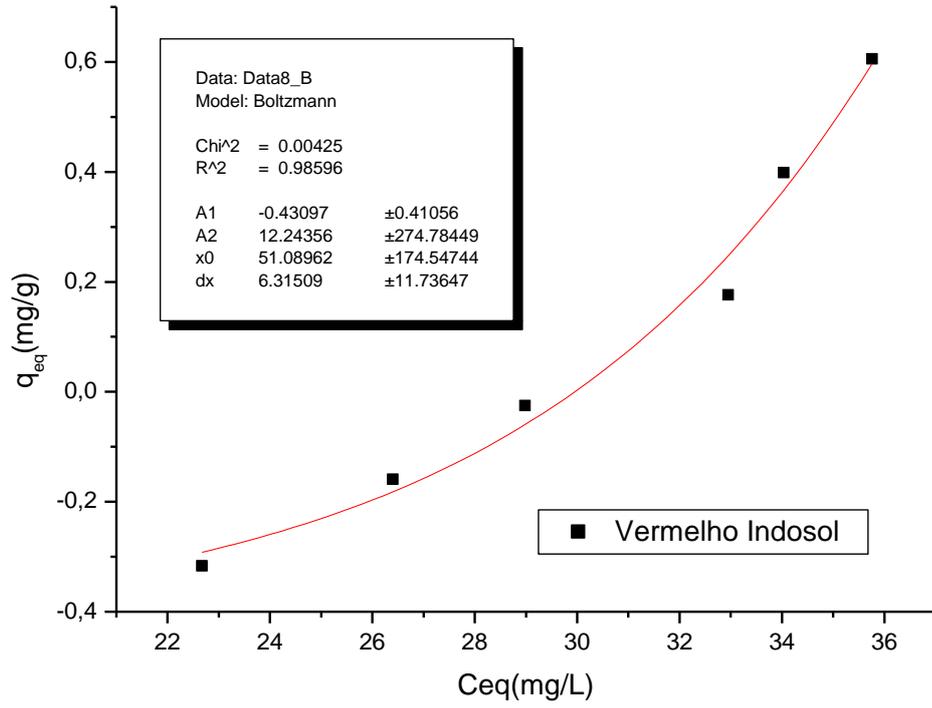
Figura 33 – Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 288K; (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.



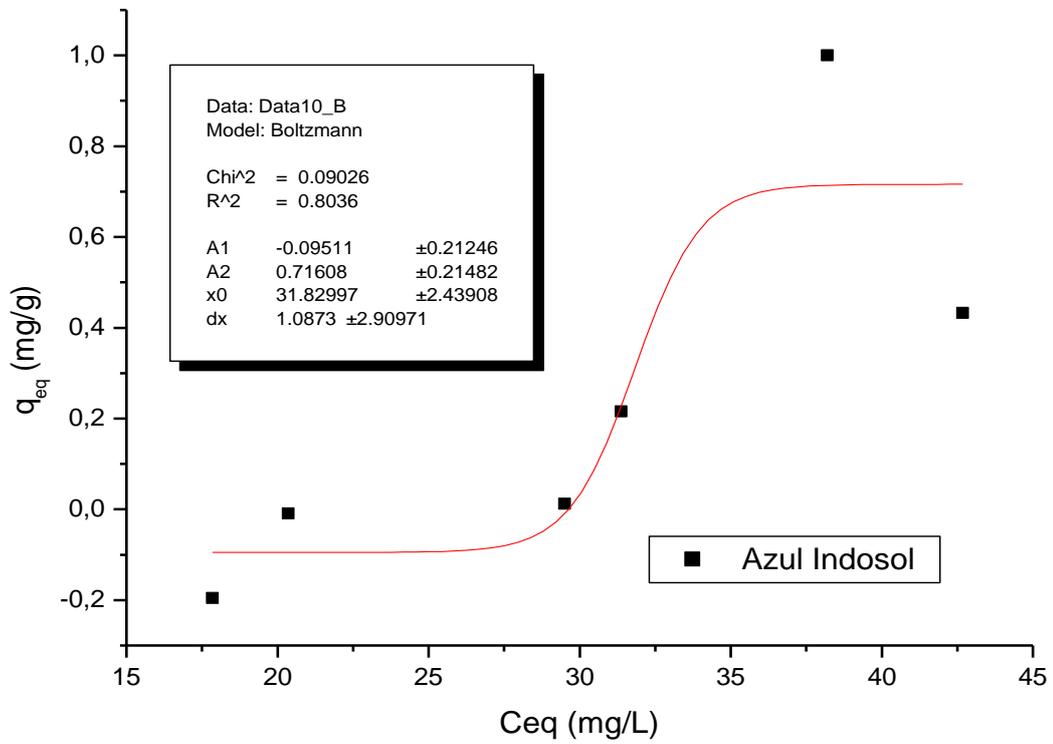
(a)



(b)

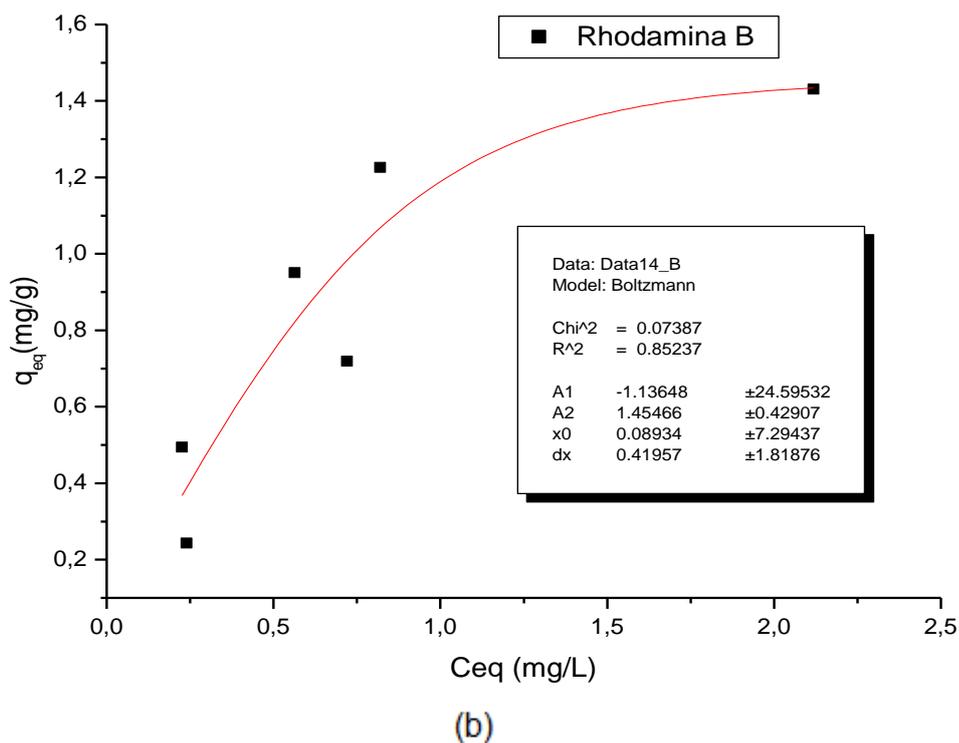
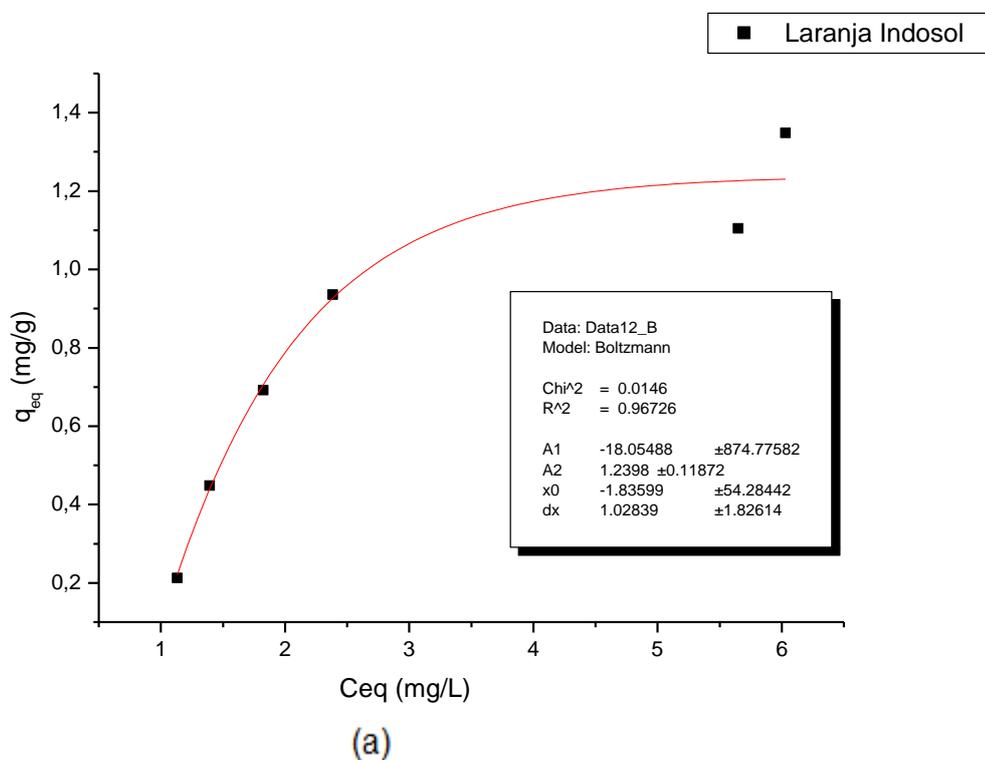


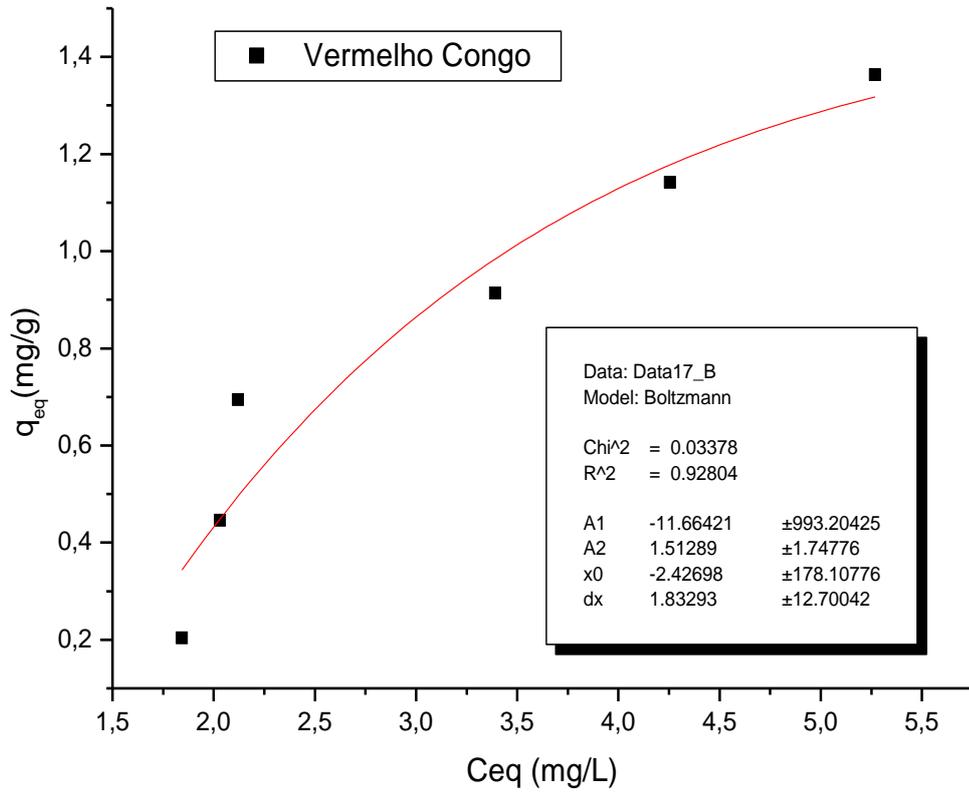
(c)



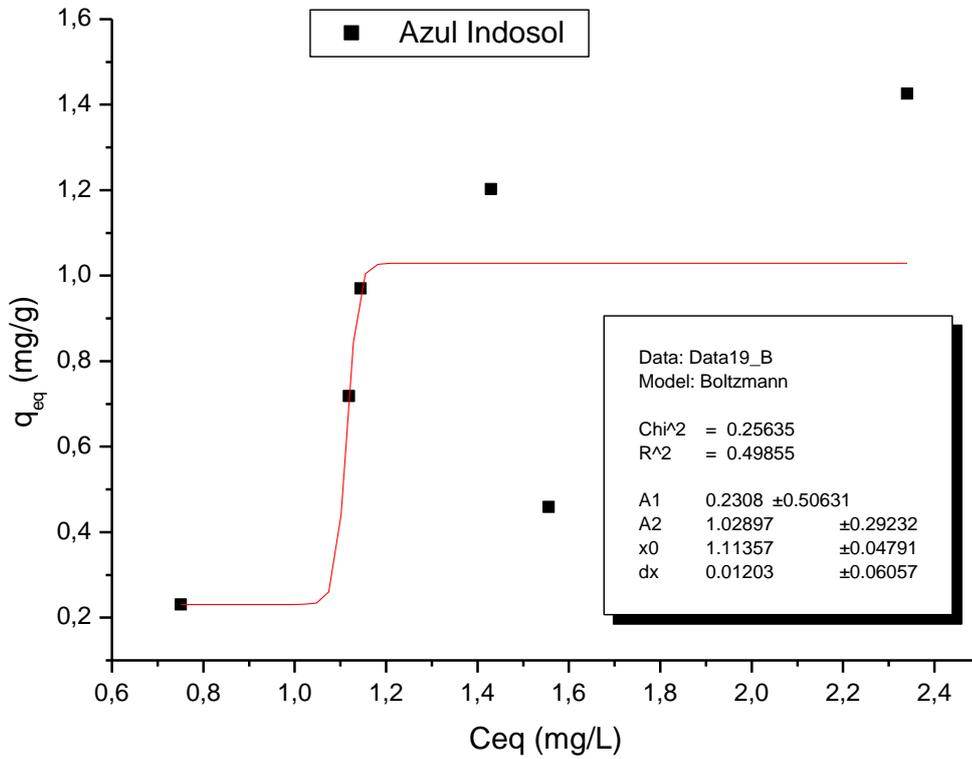
(d)

Figura 34 – Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 298K; (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.



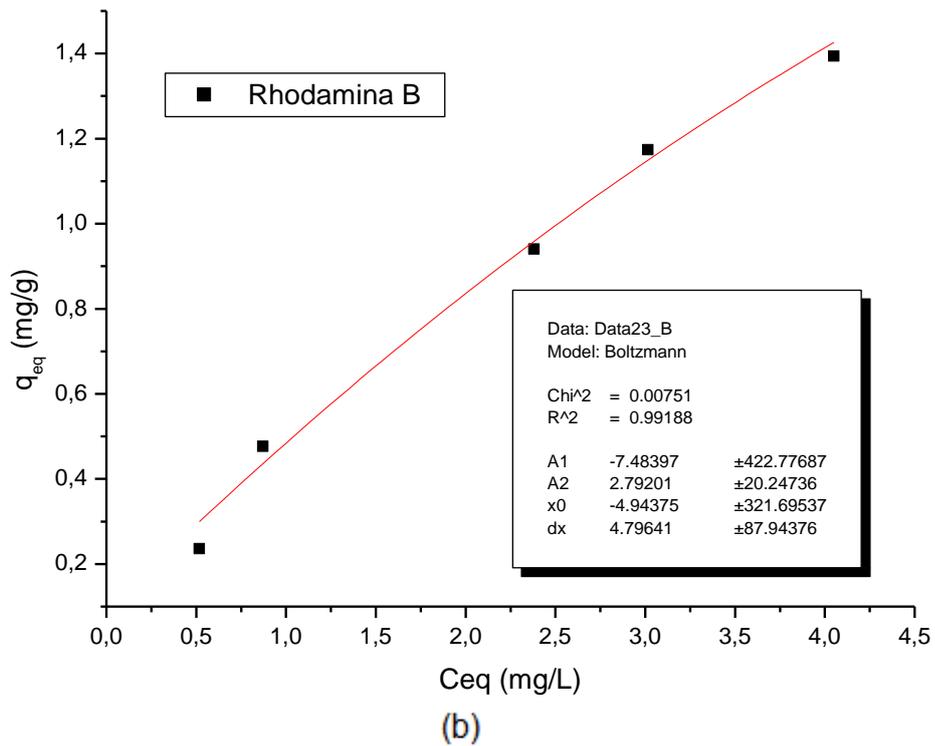
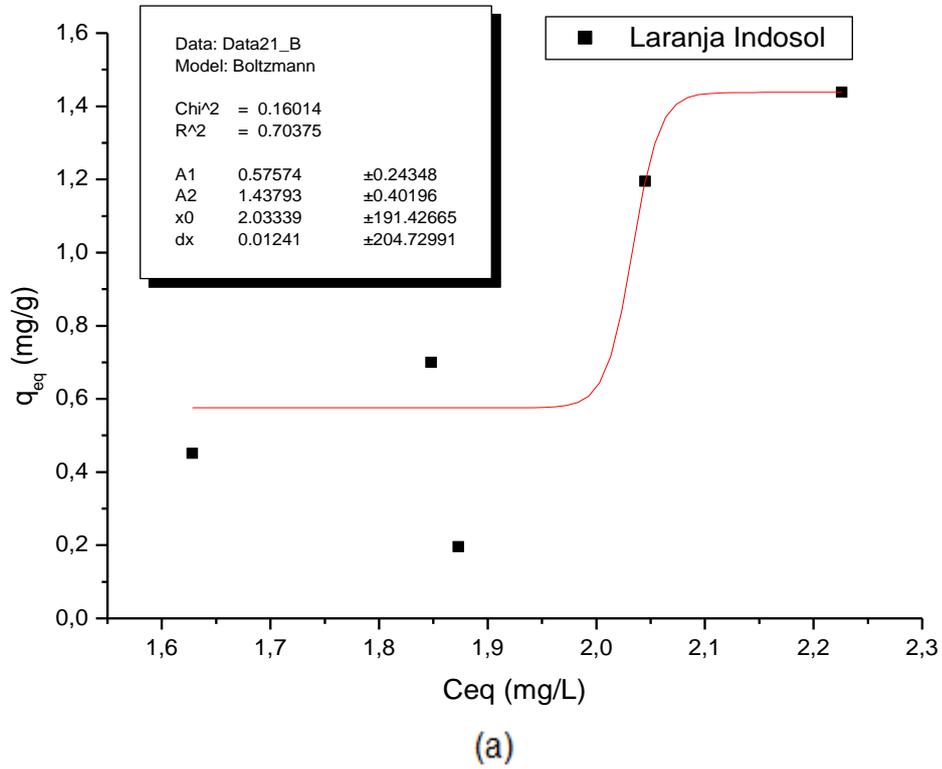


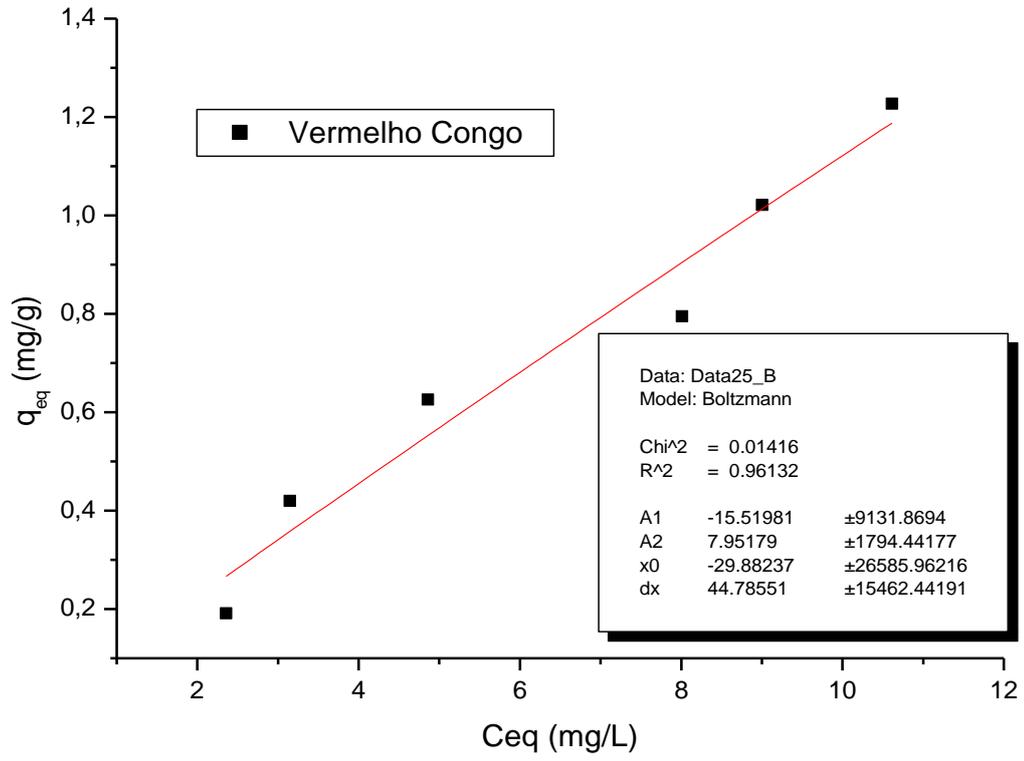
(c)



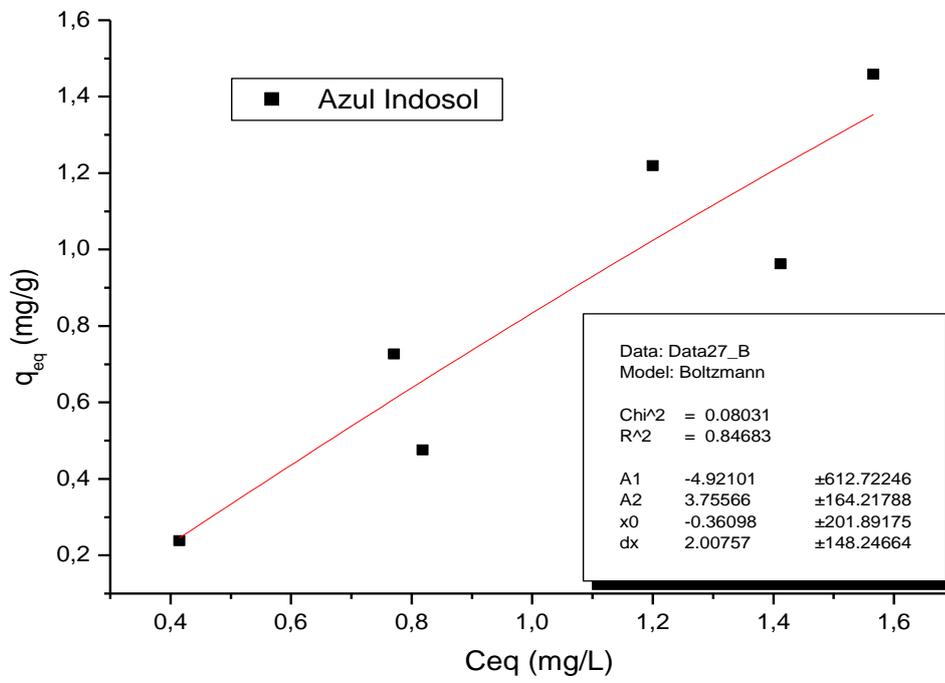
(d)

Figura 35 – Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 308K; (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.



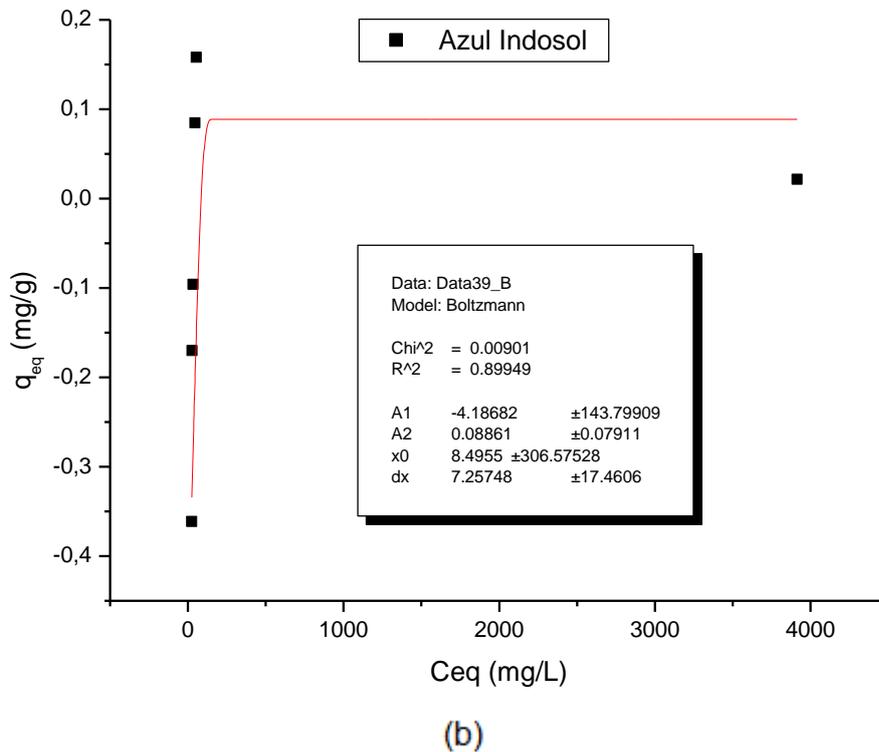
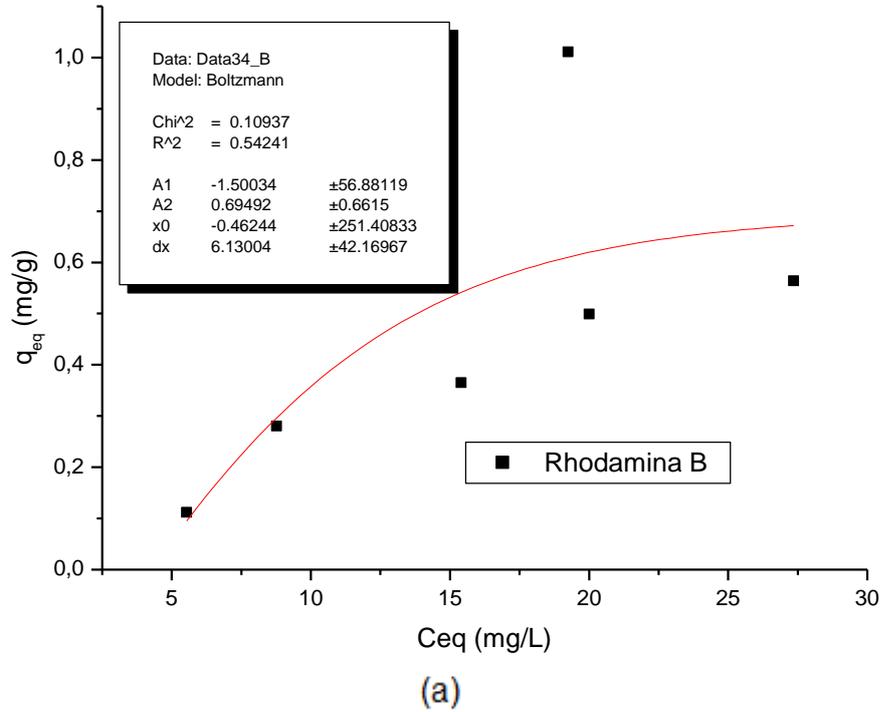


(c)



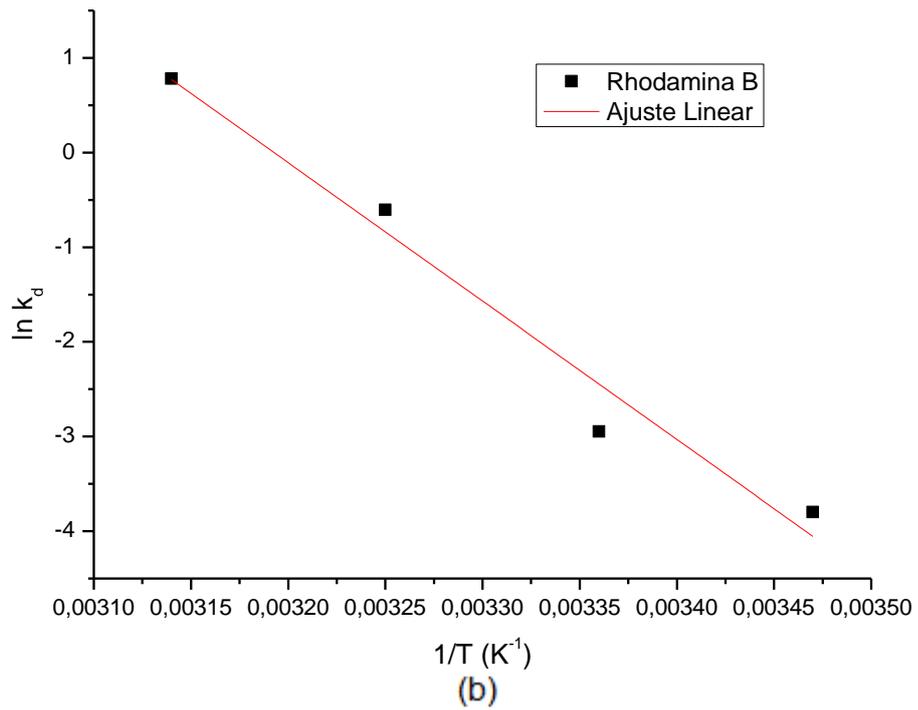
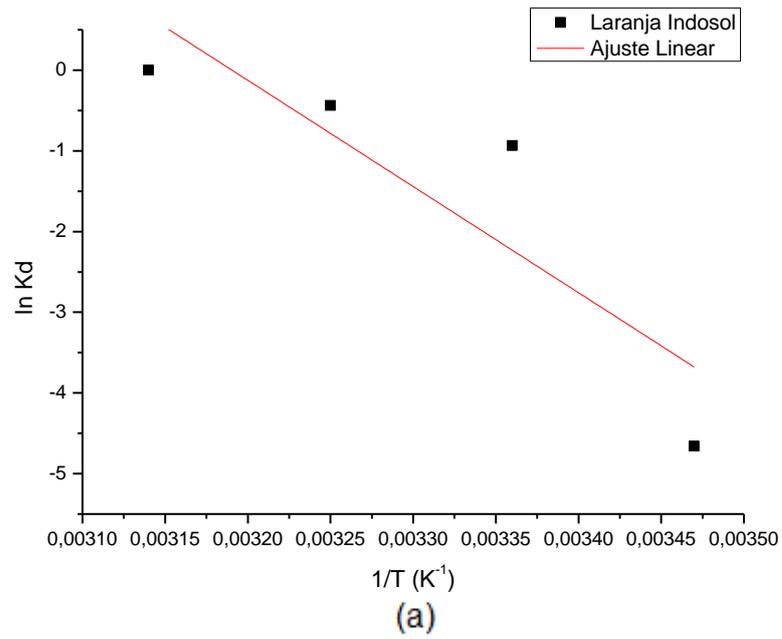
(d)

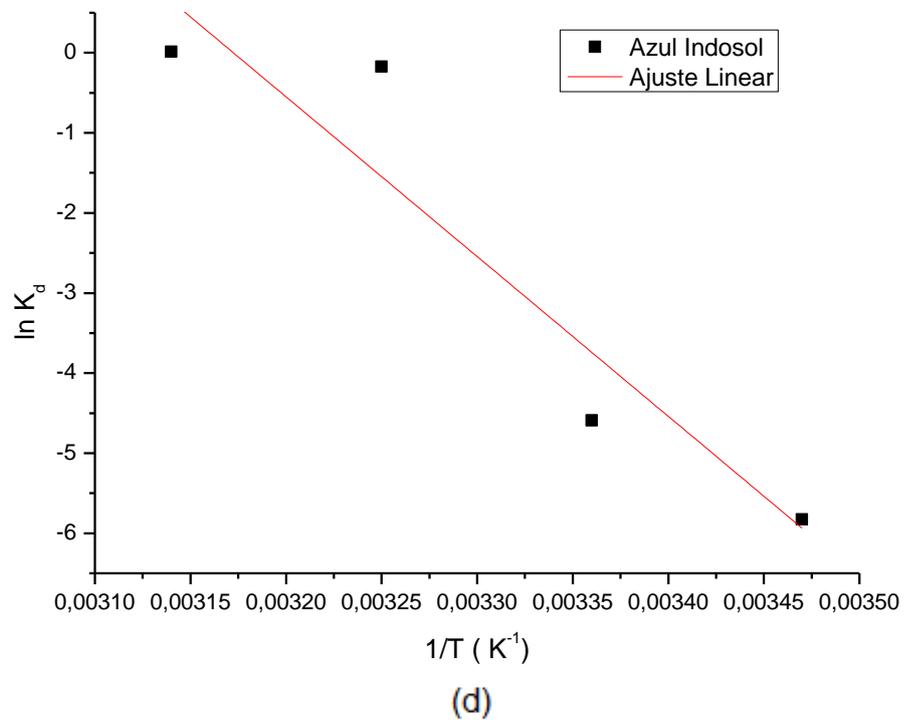
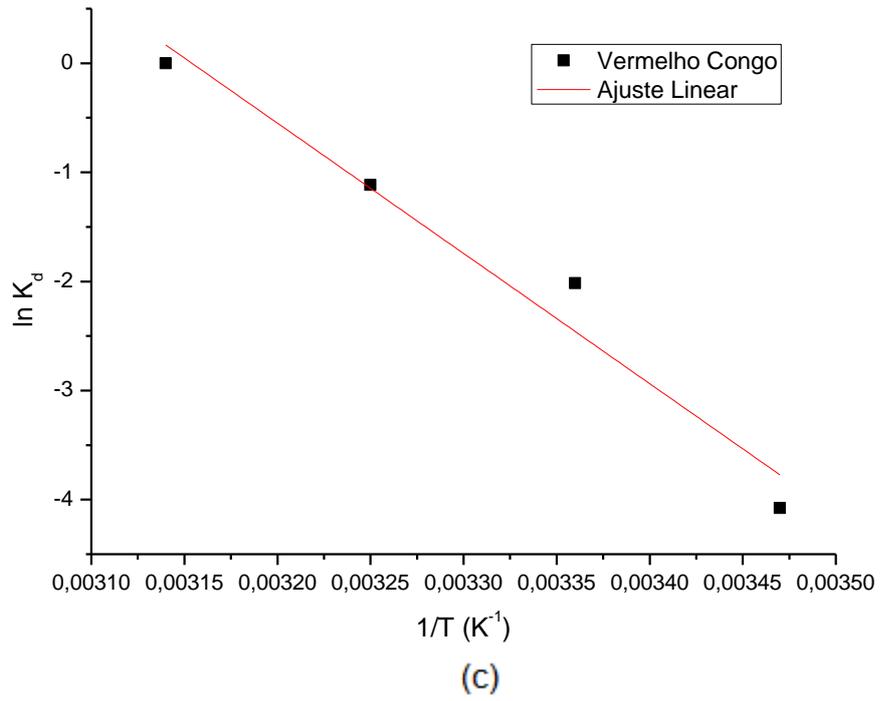
Figura 36 – Quantidade de corante retido pela unidade de massa da montmorilonita em função da concentração do adsorvato na solução, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio à 318K; (a) corante RB; (b) corante AI.



APÊNDICE G – Representação do estudo termodinâmico.

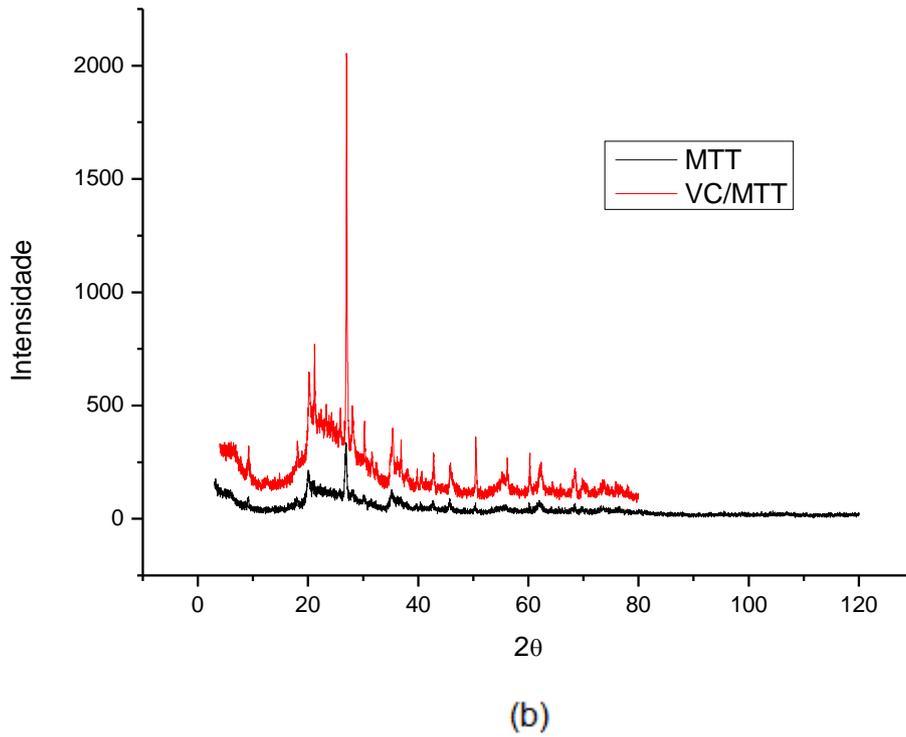
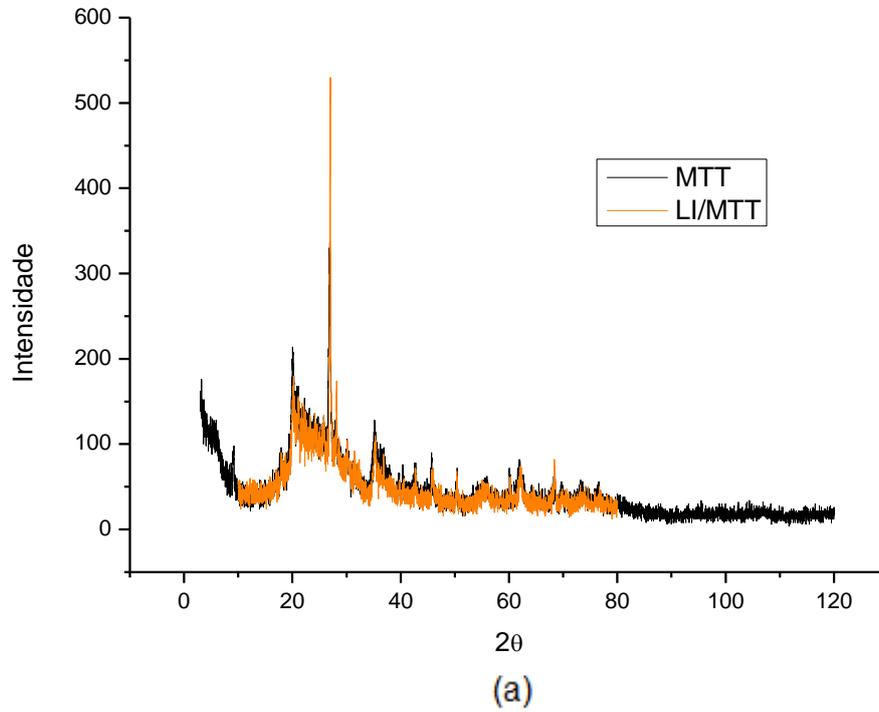
Figura 37 – Ajuste linear dos valores de $\ln K_d$ versus o inverso da temperatura: (a) corante LI; (b) corante RB; (c) corante VC; (d) corante AI.

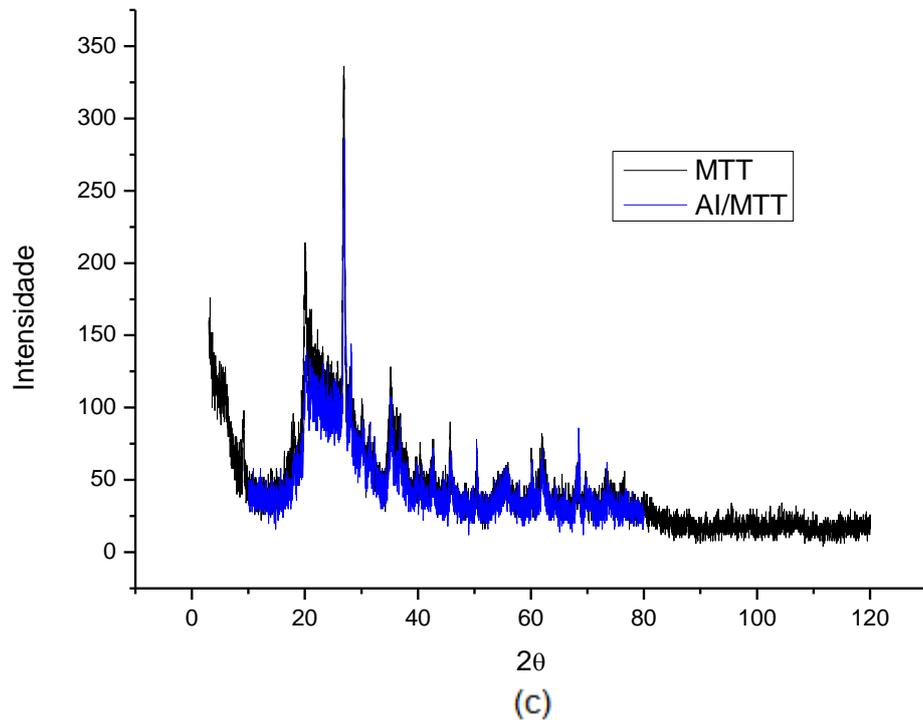




APÊNDICE H – Representação do estudo de DRX dos complexos corante/MTT.

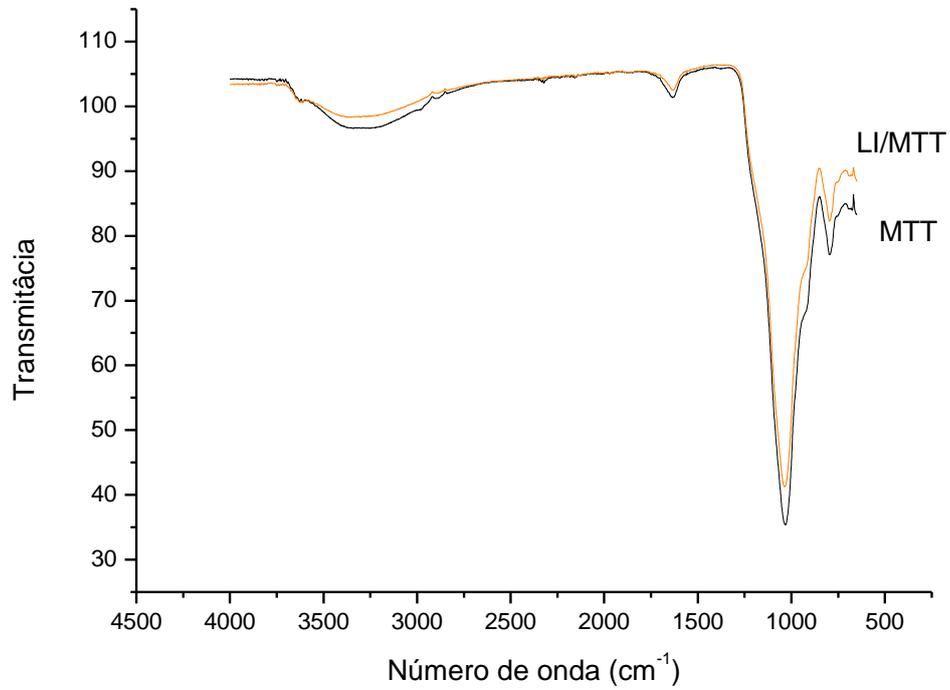
Figura 38 – Difratoograma das amostras: (a) LI/MTT; (b) VC/MTT; (c) Al/MTT.



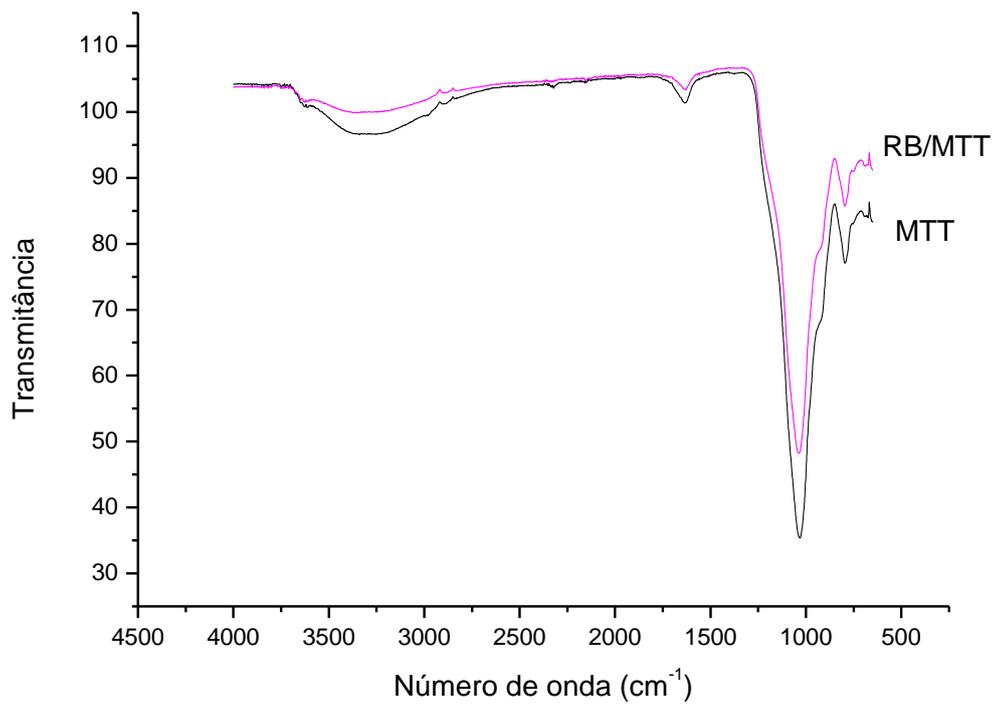


APÊNDICE I – Representação do estudo de FITR dos complexos corante/MTT.

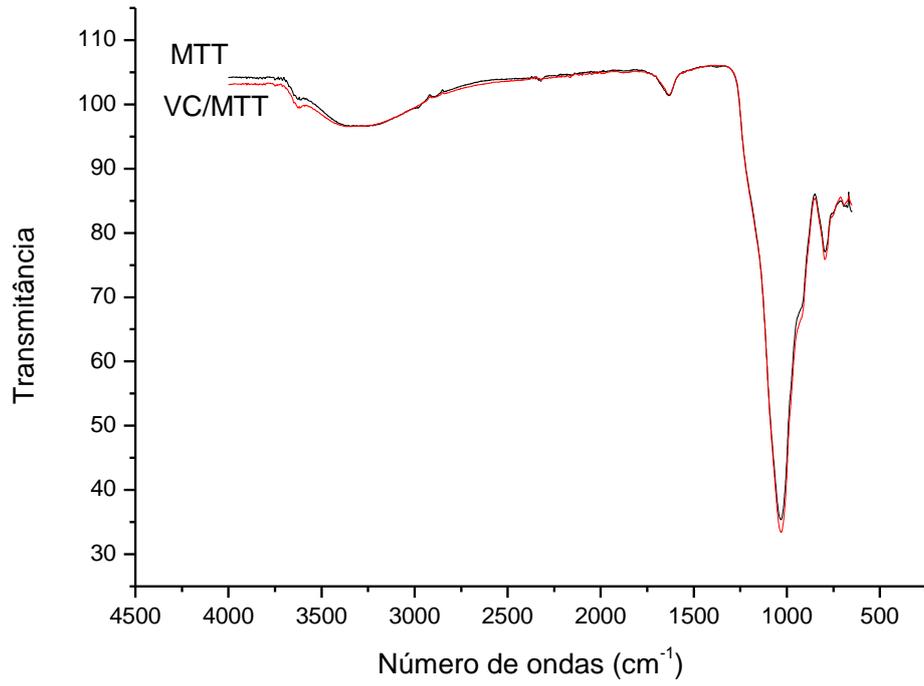
Figura 39 – Espectro de FITR: (a) LI/MTT; (b) RB; (c) VC/MTT; e (d) AI/MTT.



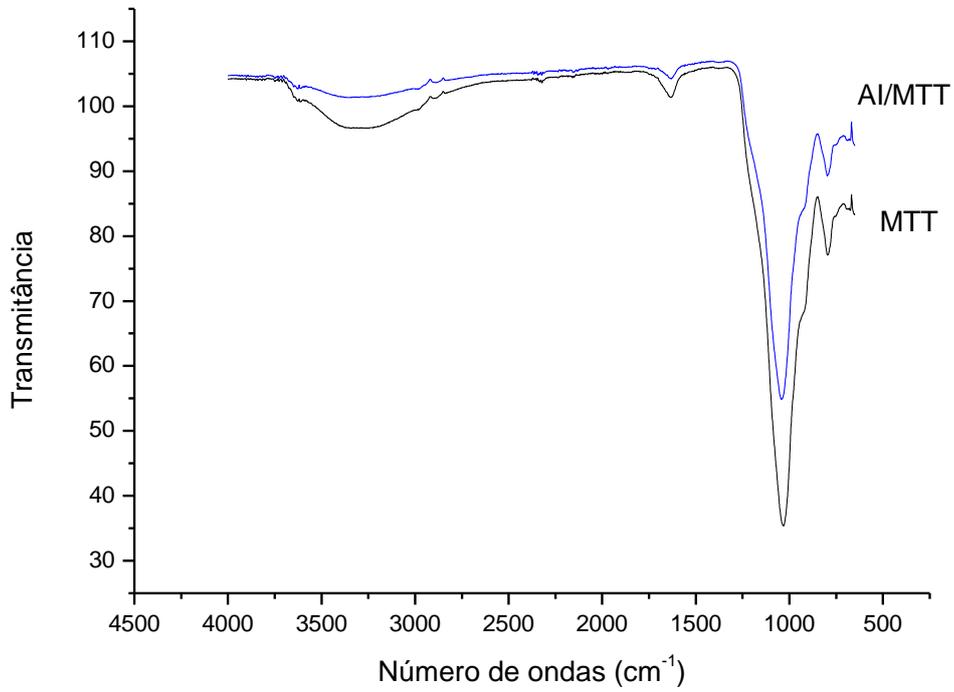
(a)



(b)



(c)



(d)