

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO SUPERIOR DE BACHARELADO EM QUÍMICA

RAQUEL DE FREITAS GRECO BUENO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO ASTRAGON  
UTILIZANDO BENTONITA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2015

RAQUEL DE FREITAS GRECO BUENO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO ASTRAZON  
UTILIZANDO BENTONITA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado ao Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Coorientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Lucila Adriani Coral

CURITIBA  
2015

**RAQUEL DE FREITAS GRECO BUENO**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO ASTRAZON UTILIZANDO BENTONITA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gisele Maria Maciel

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika Pereira Félix

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora - Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador(a) de Curso - Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 28 de setembro de 2015.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues e coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucila Adriani Coral, pelo suporte, apoio, correções e incentivos.

Ao meu esposo Raphael Bueno, pelo amor, paciência e apoio incondicional e à minha filha Sarah, por ter sido a minha força.

À minha família pelo constante incentivo.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, a minha profunda gratidão.

## RESUMO

BUENO, Raquel. **Estudo da adsorção do corante vermelho astrazon utilizando bentonita**. 2015. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso Superior de Bacharelado em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

A adsorção de diferentes contaminantes, dentre eles, os corantes, por adsorventes naturais tem sido cada vez mais estudada com a finalidade de aprimorar esse processo para sua aplicação no meio ambiente. O alvo deste trabalho foi o corante vermelho astrazon e o objetivo foi avaliar o potencial adsorptivo da argila bentonita visando a remoção do corante vermelho astrazon, quando aplicada *in natura* e após tratamento térmico. Para a avaliação da influência do tratamento térmico na atuação da bentonita como adsorvente, foram realizados calcinações a 500<sup>0</sup>C por tempos que variavam de 2 a 32 horas. Buscando verificar alterações morfológicas no material em decorrência do tratamento térmico, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva. A partir dos resultados obtidos foi possível determinar uma remoção de 90% do corante no meio pela bentonita *in natura*, se destacando quando comparada às argilas calcinadas, visto que estas resultaram em adsorção mais lenta e menos eficiente em relação à não tratada. A capacidade de adsorção do corante vermelho astrazon pela bentonita foi estimada, considerando a sua aplicação no meio ambiente, através de uma prévia avaliação cinética com determinação de um possível modelo cinético que melhor a represente, que para este caso foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A partir dessas análises, conclui-se que a bentonita *in natura* é um eficiente adsorvente para o processo de remoção do corante vermelho astrazon do meio aquoso.

**Palavras-chave:** Adsorção. Corantes catiônicos. Cinética de adsorção. Bentonita.

## ABSTRACT

BUENO, Raquel. **Study of the adsorption of the dye astrazon red using bentonite.** 2015. 60f. **Trabalho de Conclusão de Curso - Curso Superior de Bacharelado em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.**

The adsorption of different contaminants, including, dyes, natural adsorbents have been increasingly studied for the purpose of improving the process for its application in the environment. The aim of this study was Astrazon red dye and the objective was to evaluate the adsorptive potential of bentonite clay aimed at removing the red dye Astrazon when applied fresh and after heat treatment. For evaluating the influence of treatment completion in the performance of bentonite as adsorbent were performed calcinations to 500<sup>0</sup>C for times ranging 2-32 hours. Seeking to verify morphological changes in the material due to the heat treatment, electron microscopy analyzes were performed scan with Energy Dispersive Spectrometer. From the results obtained it was possible to determine an 90% removal of the dye in the middle of the bentonite in nature, especially when compared to calcined clay, since they resulted in slower and less efficient adsorption compared to untreated. The adsorption capacity of red dye Astrazon the bentonite was estimated, considering its application in the environment, through a prior assessment kinetics to determine a possible kinetic model that best represents it, which in this case was the kinetic model of pseudo second order. From these analyzes, it is concluded that the bentonite in nature is an effective adsorbent for the removal process Astrazon Red dye from the aqueous medium.

**Keywords:** Adsorption. Cationic dyes. Kinetics of adsorption. Bentonite.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Exemplo da interação do corante e grupos amina da lã .....	25
<b>Figura 2</b> – Estrutura química característica de um corante azo .....	27
<b>Figura 3</b> – Estrutura química do corante vermelho astrazon .....	28
<b>Figura 4</b> – Representação do processo de adsorção líquido-sólido .....	30
<b>Figura 5</b> – Estrutura tridimensional dos átomos de argilas esmectíticas .....	31
<b>Figura 6</b> – Representação do inchamento de bentonitas nas formas sódicas e cálcicas.....	33
<b>Figura 7</b> – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da bentonita sem tratamento e após calcinação por 2 horas, 8 horas, 16 horas, 24 horas e 32 horas (ampliação de 250 e 6000 vezes) .....	43
<b>Figura 8</b> – Teste de varredura para determinação da faixa de leitura do corante	
<b>Figura 9</b> - Curva padrão do corante vermelho astrazon .....	44
<b>Figura 10</b> – Concentração do corante vermelho astrazon pelo tempo de contato com o adsorvente .....	47
<b>Figura 11</b> – Gráfico representativo do modelo de pseudo-primeira ordem .....	49
<b>Figura 12</b> – Gráfico representativo do modelo de pseudo-segunda ordem .....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Resultado comparativo por EDS da composição das bentonitas <i>in natura</i> e tratadas .....	45
<b>Tabela 2</b> Concentração do corante no meio após contato com adsorvente .....	46
<b>Tabela 3</b> Resultado das variáveis do modelo de pseudo-primeira ordem .....	50
<b>Tabela 4</b> Resultado das variáveis do modelo de pseudo-segunda ordem .....	<b>50</b>



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**C** concentração de adsorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )

**C<sub>0</sub>** concentração inicial de adsorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )

**h<sub>0</sub>** velocidade de adsorção inicial do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

**k<sub>ads</sub>** constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ )

**k<sub>1</sub>** constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

**k<sub>2</sub>** constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

**m** massa de adsorvente (g)

**R1** coeficiente de correlação linear de pseudo-primeira ordem

**R2** coeficiente de correlação linear de pseudo-segunda ordem

**t** tempo (min ou h)

**T** temperatura (K ou °C)

**V** volume da solução (L)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>24</b>
3.1	CORANTES.....	24
3.1.1	Corante Vermelho Astrazon .....	27
3.2	IMPACTOS AMBIENTAIS ORIUNDOS DOS CORANTES RESIDUAIS .....	29
3.3	FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO.....	30
3.3.1	Adsorvente .....	32
3.3.2	Bentonita .....	34
3.4	ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO ADSORTIVO .....	36
3.4.1	Modelos de reação .....	37
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>40</b>
4.1	MATERIAIS .....	40
4.2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS ADSORVENTES .....	40
4.3	TESTES DE ADSORÇÃO .....	41
4.4	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	41
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA COM DIFERENTES TRATAMENTOS....	43
5.2	RESULTADO DE ADSORÇÃO DAS BENTONITAS .....	47
5.3	ESTUDO CINÉTICO.....	52
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes em rios e lagos, devido à ineficiência nas etapas de tingimento (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002). A presença de corantes em fontes de água é visivelmente perceptível, mesmo em concentrações baixas. Além de alterar o aspecto visual, a presença de corantes na água pode inibir a fotossíntese e afetar o equilíbrio do ecossistema aquático (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002; ALMEIDA, 2005).

Os corantes são desenvolvidos para apresentarem alta estabilidade, serem resistentes à luz, agentes químicos e biológicos, sendo moléculas complexas cujas estruturas e propriedades nem sempre são conhecidas (SANTOS, 2009). Tais características são o que tornam esses corantes, parcialmente fixados no tecido e despejados na natureza, um grande problema.

Um dos importantes parâmetros de qualidade de águas considerado pela legislação ambiental é a cor, fator este fortemente afetado pela descarga de efluentes provenientes de diversas indústrias que utilizam corantes como matérias-primas (ALMEIDA, 2005). Dentre os corantes amplamente utilizados para tingimento está o corante vermelho astrazon, um corante azo, propriedade que o caracteriza como um corante de difícil degradação. A liberação de efluentes contendo corantes azo no ambiente é motivo de preocupação devido à sua toxicidade, características mutagênicas e cancerígenas (LIN; LEU, 2008). Assim, a remoção de corantes azo de águas residuais é extremamente necessária do ponto de vista ambiental.

Uma das alternativas de processos de tratamento para a remoção de corantes de efluentes industriais é a adsorção. Segundo Vieira et al. (1998), o processo de adsorção é considerado uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais. Muitos estudos têm comprovado a eficiência destes adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados por óleo, “metais pesados” e outras substâncias tóxicas, como é o caso de corantes (LOPEZ; GUTARRA, 2000; NEUMANN et al., 2000; VASQUES, 2008).

Um dos materiais passíveis de ser utilizado como adsorvente de corantes são os compostos argilosos, aluminossilicatos encontrados nos solos e sedimentos (COELHO; SANTOS, 2009). As argilas naturais apresentam diversas vantagens como disponibilidade abundante, baixa toxicidade (VIMONSES et al., 2009), alto potencial de troca iônica (FERRAGE et al., 2005), além do baixo custo, permitindo que estas sejam utilizadas como adsorventes alternativos no tratamento de águas residuárias.

Dentre as argilas mais estudadas para emprego na área química, destaca-se a bentonita. Sua utilização em processos adsorptivos se deve à sua estrutura com propriedades físico-químicas favoráveis à adsorção (SILVA, 2010), tais como, um índice de inchamento e uma capacidade de troca de cátions elevados, o que lhes conferem uma grande aplicabilidade (COELHO et al., 2007). As argilas bentoníticas possuem capacidade de remoção por adsorção eficiente; diante disso, há o interesse de se aprimorar os estudos relacionados a essa área, um exemplo seria como a sua modificação superficial poderia interferir em sua capacidade adsorvente. Uma outra vertente seria estudar a alteração da argila bentonítica através de calcinação, uma vez que este tratamento permite eliminar moléculas de água, e gerar novos materiais adsorventes (KHENIFI et al., 2008; BRUM; CAPITANEO; OLIVEIRA, 2010). A bentonita é facilmente encontrada na natureza em formações rochosas argilosas, sendo esse um fator importante para a redução do custo, no que se refere a tratamento de efluentes, por exemplo; por isso uma ampliação dos estudos no que concerne esses materiais pode ser de grande vantagem futura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento da bentonita como adsorvente do corante catiônico vermelho astrazon, avaliando a influência do tempo de tratamento térmico da bentonita no desempenho do processo de adsorção e realizar uma avaliação prévia da cinética do processo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do tempo de calcinação no desempenho da bentonita como adsorvente;
- Verificar a influência da calcinação na morfologia através de caracterizações dos materiais por MEV e EDS;
- Determinar um possível modelo cinético que melhor represente o processo adsorptivo do corante vermelho astrazon pela bentonita.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para começar a análise acerca do processo adsortivo da bentonita em relação ao corante catiônico vermelho astrazon, em meio aquoso, é necessário compreender os fundamentos do processo adsortivo; as características do adsorvente bentonita e o estudo cinético do processo; bem como, as características do corante vermelho astrazon. Tais assuntos serão tratados no decorrer desta etapa do trabalho.

#### 3.1 CORANTES

Corantes são substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes, que podem ser naturais ou sintéticos, e têm a propriedade de alterar a cor de diversos materiais considerados substratos, por absorção seletiva da luz (GUARATINI; ZANONI, 2000). Geralmente apresentam um grupo cromóforo, que dá cor ao composto por absorção de uma parte da energia radiante, e grupos auxiliares, que são responsáveis pela fixação à fibra têxtil.

A fixação dos corantes às fibras de algodão está relacionada à natureza do corante e a composição química das fibras por meio de ligações químicas (AKSU; TEZER, 2005). A fixação da molécula do corante à fibra é feita em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interação: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações de van der Waals e ligações covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000). As ligações iônicas baseiam-se em interações entre o centro positivo dos grupos amina e carboxilato da fibra e a carga iônica da molécula do corante, ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de lã, seda e poliamida (Figura 1). A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade ou capacidade de

permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou solidez à luz (KUNZ et al., 2002).

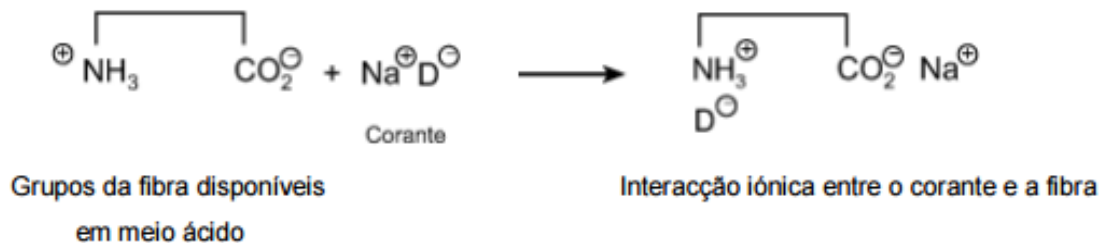


Figura 1 – Exemplo de interação de corante e grupos amina da lã

**Fonte:** Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000).

No Brasil foram criadas legislações específicas com o intuito de prevenir a poluição dos corpos de água, como a resolução CONAMA nº 23 de 12 de dezembro de 1996, a Lei 6938 e a instrução normativa nº 96 de 30 de março de 2006, do Ministério do Meio Ambiente (PNMA; CONAMA 357, 2006 e 430, 2011).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. O grupo mais representativo e largamente utilizado pertence à família dos corantes azo, que se caracterizam por apresentarem um ou mais radicais  $-N=N-$  ligados a sistemas aromáticos (ISENMANN, 2013), como representado na Figura 2. Os corantes azo são uma numerosa família de corantes sintéticos e são utilizados na indústria têxtil, alimentar, cosmética e de papel, sendo extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis (KUNZ et al., 2002). Dos corantes utilizados na indústria têxtil, é estimado que 60 a 70% sejam do tipo azo, devido à sua facilidade de produção, grande variedade e resistência à degradação. Esta resistência relaciona-se ao modo como são concebidos para não descolorirem facilmente sob a ação da luz, do calor ou por oxidação (MANU; CHAUDHARI, 2002).

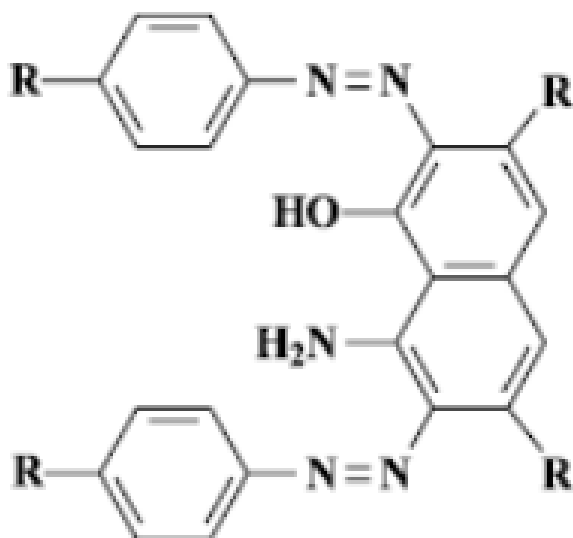


Figura 2 – Estrutura química característica de um corante azo

**Fonte:** Adaptado de Kunz et al. (2002).

A classe de corantes azo é caracterizada pela elevada recalcitrância e estabilidade, o que significa que são de difícil degradação (degradabilidade em tempo superior a seis meses) (BÖRNICK; SCHMIDT, 2006). Tal característica se dá pela sua estrutura ser capaz de aceitar prótons por causa do par de elétrons livre do nitrogênio, interagindo estavelmente com Cl e NO<sub>2</sub>, dentre outros. A descoloração dos corantes azo, também conhecida como redução do corante azo, ou seja, a sua degradação, pode se dar sob condições anaeróbicas de tratamento, que ocorre mais rapidamente quando comparada a exposição dos corantes à condições aeróbicas, uma vez que o corante é o único aceptor dos elétrons gerados nos processos oxidativos (SANTOS et al., 2007). Sob condições aeróbicas, os elétrons gerados são transferidos para o oxigênio devido ao elevado valor do potencial padrão de redução e, conseqüentemente, não há remoção biológica de cor (SANTOS, 2005). Segundo Kunz et al. (2002), os azo corantes e os corantes reativos são normalmente utilizados na indústria têxtil.

O maior uso dos corantes azo permitiu implantar a teoria da cor por Iseemann em 1876, sendo este o início de todas as teorias modernas de tingimento. A identificação dos arranjos de átomos, essenciais para as propriedades específicas de cor e tingimento tornou possível prever, tanto a cor como o grau de fixação do



corante sobre a fibra, e influenciou assim o curso da pesquisa industrial de uma maneira que não era possível antes (ISENMANN, 2013).

Segundo Börnick e Schmidt (2006), dependendo do valor de pH, os corantes azo podem ser aniônico (desprotonação no grupo ácido), catiônico (protonado no grupo amino) ou não-iônico. O conhecimento das constantes de acidez é indispensável para a caracterização do comportamento de corantes azo. Outra característica importante dessa classe de corantes é o fato de possuírem, na maioria dos casos, uma volatilidade muito baixa em solução aquosa, significando uma maior afinidade com a água. Estes corantes possuem alta solubilidade em soluções aquosas e em álcool metílico, etílico e amílico (PERUZZO, 2003).

Corantes básicos são usualmente hidrocloreto ou sais de bases orgânicas solúveis em água. O cromóforo encontra-se no cátion e, por isso, são muitas vezes chamados corantes catiônicos (PINTO, 1997). Estes corantes em água fornecem cátions coloridos, normalmente um sal de amina ou um grupo imino ionizado. Apenas o corante barbeína (C. I. natural yellow 18) é conhecido como corante básico natural, porém os primeiros corantes a serem sintetizados tais como a malveína, eram básicos (GUARATINI; ZANONI, 2000). O processo de tingimento ocorre devido à formação de ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra (GEADA, 2006). Apresentam variável resistência à luz e excelente resistência à lavagem, dependendo do corante e se distinguem principalmente devido aos tons brilhantes que conferem ao tecido (PERUZZO, 2003).

### 3.1.1 Corante Vermelho Astrazon

O corante têxtil vermelho astrazon, também conhecido como *basic violet 7* ou *basic red 46*, é um corante catiônico, ou básico (KUNZ et al., 2002), de estrutura química  $C_{24}H_{31}Cl_2$  e absorvância máxima de 530 nm. A estrutura química do corante básico vermelho astrazon é representada na Figura 3:

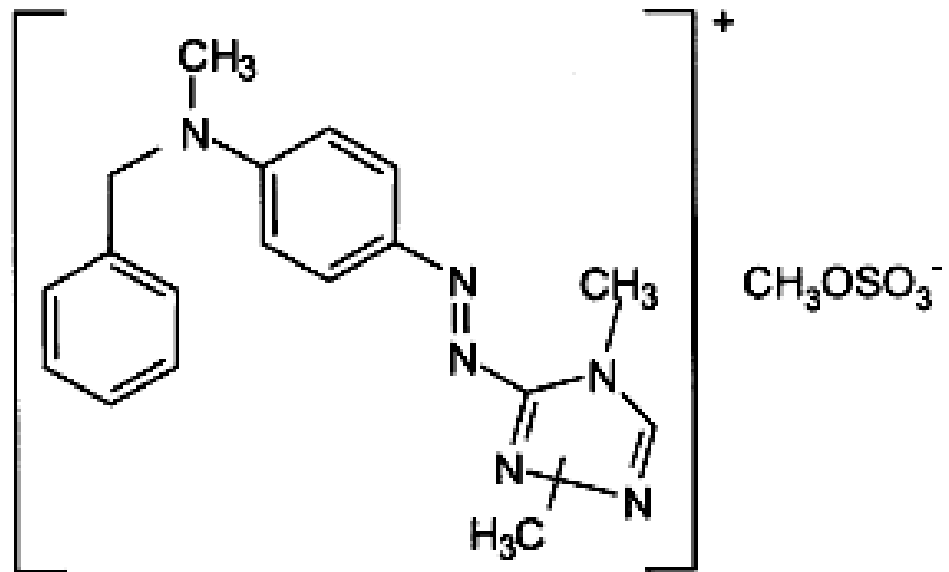


Figura 3 – Estrutura química do corante vermelho astrazon

**Fonte:** Adaptado de Martin et al. (2003).

O corante vermelho astrazon apresenta como características físico-químicas: coloração vermelha; estado físico sólido (pó) em temperatura ambiente; inodoro; pH entre 6,5 e 7,5; e solubilidade em água de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  (SANTOS, 2009). Quanto a sua degradabilidade, Robinson, Chandran e Nigam (2002), em estudo avaliando as propriedades microbiológicas do corante vermelho astrazon, indicaram biodegradabilidade inferior a 10% para este corante, sendo considerado recalcitrante. Os autores indicaram ainda toxicidade em peixes de 10 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em 96 horas de teste realizado com *Brachydanio rerio*, outra característica que se destaca é sua toxicidade oral aguda, de  $1400 \text{ mg kg}^{-1}$  em ratas (SANTOS, 2009). Ainda em relação às suas características, de acordo com Canning e Jarman (1983), o corante vermelho astrazon possui boa resistência à quebra pela luz.

### 3.2 IMPACTOS AMBIENTAIS ORIUNDOS DOS CORANTES RESIDUAIS

O processamento têxtil, principalmente nas etapas de tingimento e acabamento, requer um grande volume de água e é gerador de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao ambiente (HASSEMER; SENS, 2002), sendo um dos principais poluentes dessa atividade, os corantes. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis seja descartado em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (PERUZZO, 2003).

Os corantes são empregados amplamente em indústrias, principalmente têxteis, contando com um alto consumo anual (ANJANEYULU et al., 2005). A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes (BERTHOLOMEU et al., 2009).

Altas concentrações de corantes têxteis em corpos d'água provocam a redução da incidência de luz solar e da atividade biológica resultando na diminuição da capacidade de reoxigenação da água, o que compromete a vida aquática e causa inibição do processo de fotossíntese das plantas ou das algas aquáticas (ZAHARIA; SUTEU, 2012). Em geral, na indústria têxtil, o tratamento das águas residuais inclui processos físico-químicos de coagulação-floculação, seguidos de tratamentos biológicos. Esta combinação de tratamentos apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Infelizmente, uma vez que o teor de corantes restantes, aproximadamente 20%, é bastante elevado no efluente, inviabiliza o seu aproveitamento, ou seja, seu tratamento (KUNZ et al., 2002).

De acordo com Bornick e Schmidt (2006), o efeito poluente dos corantes no ambiente aquático se dá devido à sua presença por longo tempo no ambiente (ou seja, tempo de meia-vida superior a um ano), e ao seu acúmulo no organismo de peixes ou outras formas de vida aquática. Devido à sua natureza e estrutura sintética, principalmente dos aromáticos, os corantes apresentam ação carcinogênica, podendo causar alergias, dermatite e irritação da pele (KUNZ et al.,

2002), mesmo em baixa concentração. Um alto risco potencial à saúde é causada por adsorção de corantes azo e seus produtos de degradação tóxicos (aminas), através do trato gastrointestinal, pele, e pulmões (BÖRNICK; SCHMIDT, 2006). Vários corantes azo (corantes derivados de nitrogênio de difícil degradação) causam danos genéticos, conduzindo a geração de tumores malignos e aumentando o potencial carcinogênico (LOPEZ et al., 2000).

As características de poluição e de risco de poluição dos principais produtos utilizados no processamento de materiais têxteis estão sendo cada vez mais estudados e catalogados (EWA, 2005). Por exemplo, estudos toxicológicos indicaram que mais de 18% de 200 corantes em meio aquoso, testados na Inglaterra, segundo estudos no país, mostraram inibição significativa da taxa de respiração da biomassa (bactérias de águas residuais) do esgoto, e dentre esse percentual expressivo, todos eram corantes básicos (COOPER, 1995). Logo, o efluente precisa ser tratado eficientemente antes de ser despejado em corpos d'água, a fim de evitar poluição ou problemas estéticos (DUNMADE, 2013).

### 3.3 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

De acordo com Cavalcanti (2008), o fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grande quantidade de vapor de água, a qual poderia ser recuperada quando o carvão era submetido a aquecimento. Nos últimos anos, a adsorção passou a ser utilizada como operação unitária importante, sendo aplicada em processos de purificação e separação de substâncias, por isso é uma alternativa considerável e economicamente viável em muitos casos de descontaminação de efluentes e purificação de águas, por exemplo (ALMEIDA, 2005).

A adsorção é um processo no qual uma espécie em uma mistura fluida (líquida ou gasosa) adere à superfície de um sólido com o qual o fluido está em contato. Neste contexto, o sólido é o adsorvente, e a espécie que adere à superfície do sólido é denominado de adsorbato (HAJJAJI et al., 2006). O processo ocorre em uma interface formada por um dos sistemas: gás-sólido ou líquido-sólido (ALMEIDA,

2005). Na interface líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. O processo de adsorção é representado na Figura 4.

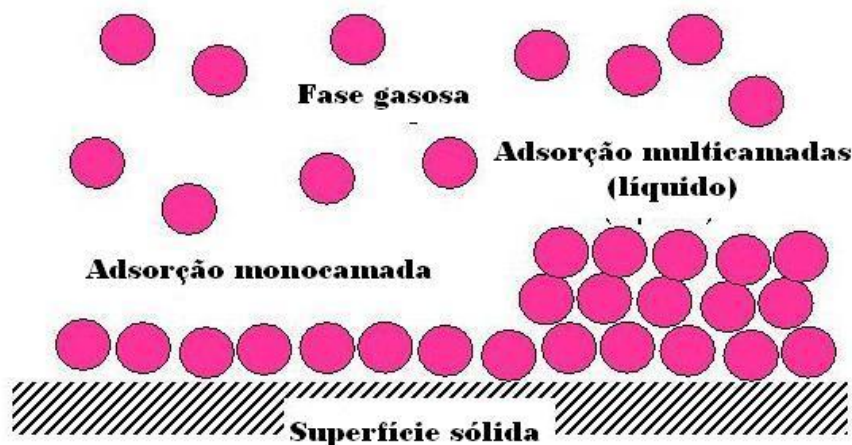


Figura 4 – Representação do processo de adsorção líquido-sólido

**Fonte:** Adaptado de Mimura et al. (2010).

As moléculas e átomos podem se ligar através de duas maneiras a superfície sólida: adsorção física e adsorção química (ATKINS, 2002). Em muitos casos, a adsorção química, adsorção monocamada (figura 4), é, em sua maioria, irreversível, devido às fortes ligações químicas entre as partes, sendo assim, é difícil separar o adsorbato do adsorvente. Já a adsorção física, segundo Foust et al. (1992), é reversível, por causa de suas interações químicas fracas, o que a torna possível e, principalmente, mais barata, as operações contínuas de adsorção, uma vez que é possível recuperar o adsorvente.

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares das moléculas na fase fluida, que no caso é a líquida, e da superfície sólida são maiores que entre as moléculas do próprio fluido, ficando estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST et al., 1992).

Já a adsorção química envolve o compartilhamento de elétrons (MILIOLI, 2011). Diferindo da física, este tipo de adsorção acontece gerando apenas uma camada de cobertura no sólido e depende da existência de afinidade entre os elementos para formar a ligação (BOTTANI; TASCÓN, 2008). A adsorção, tanto

física quanto química, apresenta-se como um método alternativo no tratamento de efluentes contendo corantes, pois faz uso de materiais com elevada capacidade adsortiva (LEDAKOWICS et al., 2001).

### 3.3.1 Adsorvente

Adsorvente é definido como o material sólido onde ocorre a adsorção (ATKINS, 2002). Os adsorventes mais utilizados em escala industrial são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares. Esses adsorventes são denominados amorfos por possuírem uma ampla faixa de distribuição de tamanho de poros (ALMEIDA, 2005). As propriedades físicas e químicas do adsorvente são relevantes no processo de adsorção, nomeadamente a área superficial específica, a porosidade, o tamanho e distribuição dos poros e o tipo de grupos existentes na superfície do material adsorvente (COELHO, 2004).

Para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, este deve apresentar uma elevada área superficial específica, permitindo que ocorra a adesão de maior quantidade de adsorbato (SMITH *et al.*, 2003). Tais propriedades adsortivas dependem da distribuição de tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida (LÓPEZ; GUTARRA, 2000). Pirita, sabugo de milho, turfa, serragem e argila são alguns dos muitos adsorventes alternativos pesquisados em substituição ao carvão (ALMEIDA, 2005), visto que existe uma necessidade de substituí-lo devido à sua escassez, à sua dificuldade de reutilização e, por consequência, ao seu alto valor agregado. Um dos grandes motivos do amplo uso desses adsorventes se deve ao seu baixo custo (YILMAZ; YAPAR, 2004). As argilas, em particular, são matérias-primas de elevado valor agregado para uma infinidade de aplicações industriais como, por exemplo, na fabricação de tintas, graxas e resinas de poliéster (TEIXEIRA-NETO, 2009) e apresentam significativa capacidade de adsorção, podendo ser utilizadas como adsorventes de compostos orgânicos, nanocompósitos poliméricos, fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, entre outras aplicações (COELHO; SANTOS, 2009).

O termo argila permite vários conceitos subjetivos e interpretativos, tornando-o, de certa forma, indefinível e com vários sentidos. De acordo com Santo (1989) e Gomes (1998), o conceito que reúne aceitação mais geral, considera a argila como sendo um produto natural terroso que apresenta geralmente comportamento plástico, constituído por componentes de grão muito fino ( $< 2 \mu\text{m}$ ) e facilmente dispersáveis em água, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os chamados minerais argilosos. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos, silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas (NEUMANN et al., 2000). As argilas apresentam características físico-químicas particulares, pois são formadas por pequenos cristais que se aglutinam para formar conglomerados (PAVAN et al., 2004; CAVALCANTI et al., 2008).

Dentre as diferentes classes de argila, as argilas esmectíticas são as que apresentam uma estrutura mais favorável ao processo de adsorção (ALMEIDA, 2005). Estas são argilominerais organizadas em folhas de tetraedros de silício e oxigênio ligados a folhas de octaedros de alumínio ou magnésio, e hidroxila e oxigênio. Os tetraedros de silício são constituídos de átomos de oxigênio localizados nos vértices e um átomo de silício no centro, como demonstrado na Figura 5.

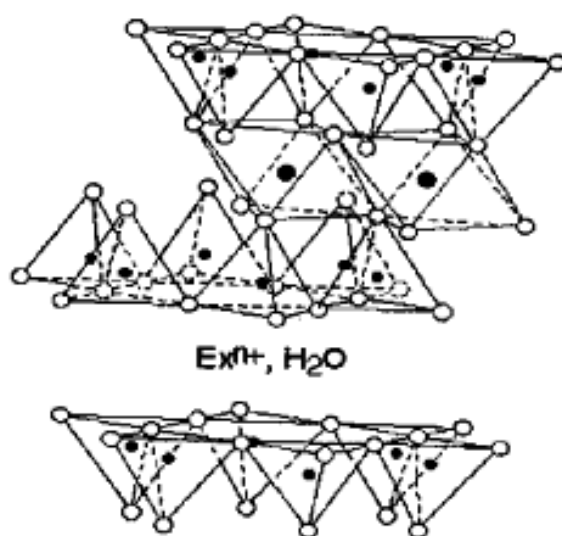


Figura 5 – Estrutura tridimensional dos átomos de argilas esmectíticas

Fonte: Santos (1999).

Dentre as argilas esmectíticas destacam-se as organofílicas, as quais contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Trata-se de um filosilicato 2:1 (duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica), em que o cátion trocável está localizado entre as camadas 2:1 e pode se apresentar anidro ou hidratado. A síntese das argilas organofílicas é realizada pela técnica de troca de íons, onde cátions (geralmente  $\text{Na}^+$ ) localizados entre as lâminas de argila são trocados por cátions orgânicos (surfactantes catiônicos) (PAIVA et al., 2008). Segundo Santos (1999), as argilas do grupo das esmectíticas mais facilmente encontradas na natureza, por sua grande concentração em reservas devido à estabilidade de sua estrutura, são as bentonitas.

### 3.3.2 Bentonita

Segundo Gomes (1988), bentonita é o nome genérico dado às argilas formadas por partículas muito finas, constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, que pertence ao grupo das esmectitas. O nome bentonita foi atribuído em função da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos (SILVA e FERREIRA, 2008). Coelho et al. (2007) consideram que as bentonitas são argilas raras de serem encontradas devido às condições peculiares de sua estrutura química, como possuírem alto poder de inchamento, de até 20 vezes seu volume inicial, elevada área superficial (até 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ), com capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170  $\text{meq}/100\text{g}$ , entre outras (DIAZ, 2008).

As bentonitas são formadas pela alteração *in situ* de cinzas vulcânicas, depositadas em lagos salinos ou ambientes marinhos. Geralmente ocorrem intercaladas entre sedimentos lacustres ou marinhos, que servem para preservar a estrutura montmorilonítica do argilomineral predominante. As argilas desta natureza são finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação (processo de separação física do metal) quando em contato com a água (SANTOS, 1999).



A bentonita pode ser encontrada nas formas sódica, cálcica ou policatiônica – dependendo de qual cátion ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , respectivamente) é mais predominante em sua constituição interplanar (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). As bentonitas sódicas apresentam, em especial, um índice de inchamento e uma capacidade de troca de cátions elevados, o que lhes conferem uma grande aplicabilidade, principalmente como aditivos em fluidos de perfuração (SANTOS, 1999).

A propriedade do inchamento que torna essa argila tão distinta é percebida quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, e as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras (SILVA e FERREIRA, 2008).

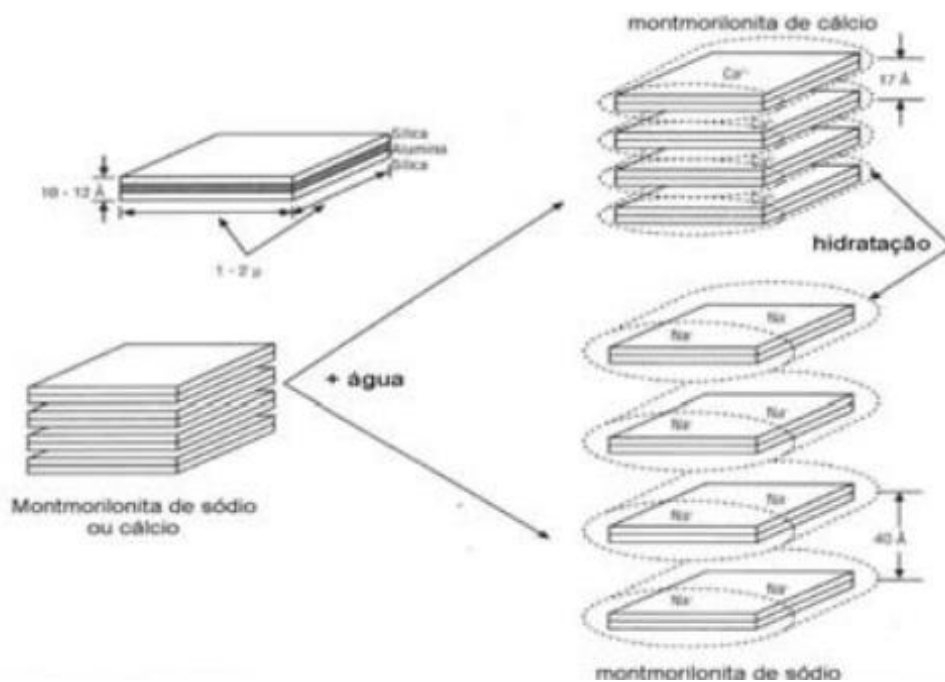


Figura 6 – Representação do inchamento de bentonitas nas formas sódicas e cálcicas

Fonte: Lummus et al., 2006

De acordo com estudos realizados anteriormente em Porto, esse material se apresentou eficiência na adsorção de corantes básicos devido a elevadas capacidades de permuta catiônica. Neste trabalho foi determinada uma capacidade

de adsorção considerável (232 mg/g, a 25 °C e pH inicial 7). Sua capacidade de adsorção foi, em geral, razoável quando comparada com outros materiais de baixo-custo ou até mesmo com carvões ativados comerciais (SANTOS, 2009).

### 3.4 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO ADSORTIVO

Pavan et al. (2004) e Holler et al. (2009) descrevem em seus estudos que a cinética de adsorção para um sistema líquido-sólido é um dos fatores mais importantes a ser considerado em processos de adsorção por ser capaz de determinar a viabilidade de utilização do material como adsorvente, e também determinar a condição de maior eficiência.

A análise do equilíbrio é fundamental para avaliar a afinidade e a capacidade de um adsorvente. No entanto, os dados termodinâmicos só preveem o estado final de um sistema que inicialmente não estava em equilíbrio (GURSES et al., 2006). O estudo da cinética de adsorção revela-se particularmente significativo, uma vez que fornece valiosas informações sobre as reações e os mecanismos de adsorção (HO et al., 2001). A cinética descreve a velocidade de remoção de adsorbato, ou seja, controla o tempo de residência para remoção do adsorbato na interface sólido-líquido. Para desenvolver sistemas de tratamento adequados é indispensável poder prever a velocidade com que um poluente é removido da solução aquosa. É também importante, segundo Lopez et al. (2000), conhecer a forma como a velocidade de adsorção depende da concentração de adsorbato na solução e como é afetada pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente.

A cinética de adsorção é o estudo da velocidade do processo da adsorção com o tempo, em superfícies sólidas. O processo de adsorção de um fluido num sólido resulta de uma sequência de quatro etapas: (1) transporte do soluto do seio da solução até ao limite do filme que rodeia a partícula de adsorvente; (2) transporte do soluto, através do filme, até à superfície do adsorvente; (3) difusão intraparticular do soluto no sólido, sendo resultante de dois mecanismos, a difusão nos poros e a difusão superficial ao longo das paredes do sólido; (4) adsorção propriamente dita, através da ligação física ou química do adsorbato à superfície do adsorvente

(DABROWSKI, 2001; ALMEIDA, 2005; GURSES et al., 2006). A dessorção, que pode ser considerada uma quinta fase, só é possível quando o adsorbato pode ser liberado na natureza em sua forma primária (SMITH et al., 2003).

Segundo Calvalcanti (2008), é possível, através de um estudo cinético de adsorção, analisar diferentes variáveis como tempo, temperatura ideal, concentração inicial de adsorvente e sua proporção com o adsorbato, pH, entre outros fatores, e avaliar qual o papel de cada um no processo adsorptivo. Por exemplo, uma das etapas que mais influencia a cinética do processo é a concentração inicial do adsorbato e a agitação. Sendo assim, um aumento na concentração do adsorbato na solução pode acelerar a difusão do mesmo para a superfície do sólido (DABROWSKI, 2001). A quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio é frequentemente representada por isotermas de adsorção (MCBRIDE, 1994), por isso a necessidade de um estudo cinético para determinação do papel dos diferentes fatores no decorrer do processo. A cinética é baseada nas forças eletrostáticas de atração entre o adsorvente e o adsorbato. Durante o processo de adsorção dos corantes básicos, ocorrem interações iônicas entre os grupos catiônicos do corante e os sítios de polaridade oposta do adsorvente. Quanto maior for o número de sítios polarizados disponíveis no adsorvente e mais aptos a uma interação forte com as moléculas do corante, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente (HO et al., 2001).

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção (MANTSCH et al., 1995). Os vários modelos cinéticos que têm sido propostos para descrever a extensão da adsorção em função do tempo diferem, essencialmente, nas etapas consideradas como limitantes do processo (GÜRSES et al., 2006).

### **3.4.1 Modelos de Cinética de Adsorção**

Para fazer um estudo da cinética de adsorção de um dado sistema é necessário conhecer a lei de velocidade que descreve esse sistema. Essa lei é

determinada experimentalmente (MANTSCH et al., 1995), não podendo ser deduzida a partir da equação da reação química global pois depende da reação a nível molecular, incluindo os energéticos e os estereoquímicos, dos ângulos e das distâncias interatômicas no decorrer da reação (HO et al., 2001), e dos passos moleculares individuais envolvidos no mecanismo (MILIOLI, 2011).

Existem modelos cinéticos baseados em diferentes mecanismos de adsorção. Os mais citados na literatura envolvem reações reversíveis de primeira e segunda ordem, reações irreversíveis de primeira e segunda ordem, e reações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem baseadas na concentração da solução (HO et al., 2001). Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa (AKSU; TEZER, 2001), dentre outros. Contudo, os modelos empregados com maior frequência, de acordo com Vieira (2009), são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Os modelos cinéticos de reação supõem a adsorção do adsorbato à superfície do adsorvente como a etapa que controla a velocidade de adsorção (AKSU; TEZER, 2001). Os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN; SVENSKA, 1998) e de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) são exemplos deste tipo de modelo, sendo vastamente utilizados devido à sua simplicidade. A utilização destas relações torna-se assim meramente empírica, embora sejam de fato relações que representam particularmente bem a cinética de inúmeros sistemas de adsorção (ANNADURAI et al., 2002; AL-GHOUTI et al., 2005; TAN et al, 2008; EL-KHAIARY, 2008).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado, na sua forma integrada, pela Equação 1, em que  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante cinética e  $q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (LAGERGREN; SVENSKA, 1998). O tempo de contato e a quantidade adsorvida ao longo do tempo são respectivamente representados por  $t$ (min) e  $q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). A velocidade inicial de adsorção, representada por  $h_0$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), calculada com base nos parâmetros deste modelo, é dada pela Equação 2.

$$q = q_{eq} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{Equação 1})$$

$$h_0 = q_{eq} \cdot k_1 \quad (\text{Equação 2})$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 3, sendo  $k_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante cinética e  $q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; McKAY, 1999). Esta expressão cinética de pseudo-segunda ordem é mais adequada para a adsorção de íons metálicos, uma vez que o seu tamanho é inferior ao das moléculas de corante e apresentam um tempo de contato menor para atingir o equilíbrio (HO et al., 2006). A velocidade inicial de adsorção, representação  $h_0$  ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), baseada neste modelo, é dada pela Equação 4.

$$q = q_{eq} \cdot (k_2 \cdot q_{eq} \cdot t) / (1 + k_2 \cdot q_{eq} \cdot t) \quad (\text{Equação 3})$$

$$h_0 = k_2 \cdot q_{eq}^2 \quad (\text{Equação 4})$$

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizados como materiais para o desenvolvimento deste estudo o corante vermelho astrazon, cedido pelo professor José Domingos Fontana (Laboratório de Químio/Biotecnologia de Biomassas) e a bentonita (marca Vulgel) cedida pela professora Juliana Regina Kloss Weber (Laboratório de Síntese de Materiais). Nenhuma especificação do corante vermelho astrazon é apresentada neste estudo, devido ao material ser proveniente de doação.

### 4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS ADSORVENTES

O estudo foi realizado a partir do tratamento térmico do adsorvente bentonita. O tratamento consistiu na calcinação do material a 500 °C em forno mufla, pelos períodos de 2, 8, 16, 24 e 32 horas. Ensaio com a bentonita sem qualquer tratamento foram igualmente realizados em triplicata, para diminuição de erros.

Os materiais tratados com calcinação em diferentes tempos e a bentonita *in natura* foram caracterizados com relação a sua morfologia através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS). As imagens foram geradas com ampliações de 250 a 6000 vezes com energias de 10 e 15 kV, através de um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo EVO MA15, associado a uma microsonda EDAX-EDS acoplada ao equipamento para uma análise química pontual de regiões de interesse, localizado no Departamento de Mecânica da UTFPR. Para analisar a superfície das bentonitas, fez-se o recobrimento das amostras com uma película micrométrica de ouro, uma vez que as argilas não são materiais condutores.

### 4.3 TESTES DE ADSORÇÃO

Inicialmente foi necessária a preparação de uma curva analítica do corante vermelho astrazon, para a quantificação do corante antes e após o processo de adsorção. Para isso, foram preparadas soluções do corante na faixa de 0 a 50 mg L<sup>-1</sup>, de maneira a obter-se uma curva de calibração (Figura 5). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV/Vis (Varian Cary 50), em comprimento de onda de 488 nm (valor obtido a partir de ensaio de varredura da solução de corante vermelho astrazon, que corresponde ao máximo de absorção numa dada faixa).

Para cada ensaio, foi preparada uma solução do corante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 250 mL da solução de corante e em seguida foi adicionada massa de bentonita igual a 50 mg. O frasco foi envolto em papel alumínio com o objetivo de evitar possível fotodegradação do corante e então imerso em água para conservação da temperatura em torno de 20 °C. Foi mantida agitação constante da solução com o auxílio de um agitador magnético. Nestes ensaios não houve alteração do pH inicial da amostra que se encontrava igual a 6,6. Os ensaios tiveram duração máxima de quatro horas, tendo sido recolhidas amostras em volume de 10 mL em diferentes tempos de contato. As alíquotas recolhidas foram centrifugadas a 130 rpm por cinco minutos. O sobrenadante foi recolhido e o comprimento de onda obtido a partir da leitura da amostra no espectrofotômetro convertido na concentração remanescente do corante na amostra. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada um dos adsorventes.

### 4.4 AVALIAÇÃO PRÉVIA DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Dos modelos referidos, o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem foram escolhidos para verificação do estudo cinético no presente trabalho. Os ajustes foram efetuados por regressão linear em formatação gráfica do Excel. A

comparação entre a qualidade dos ajustes obtidos pelos dois modelos foi baseada no teste-F, a um nível de confiança de 95 %.

A partir dos valores de concentração obtidos, foi realizada uma análise quanto à adequação dos dados a curvas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, de forma a determinar qual modelo de curva melhor representa a cinética de adsorção do corante vermelho astrazon à bentonita, nas condições avaliadas.

As curvas foram determinadas através de cálculos baseados em equações previamente apresentadas (Equações 1 a 4 - Seção 3.4.1), por regressão linear dos resultados obtidos. A comparação dos coeficientes de correlação (R) de cada modelo foi usada na avaliação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção do corante vermelho astrazon pelo adsorvente bentonita, nas condições sugeridas no início do trabalho.

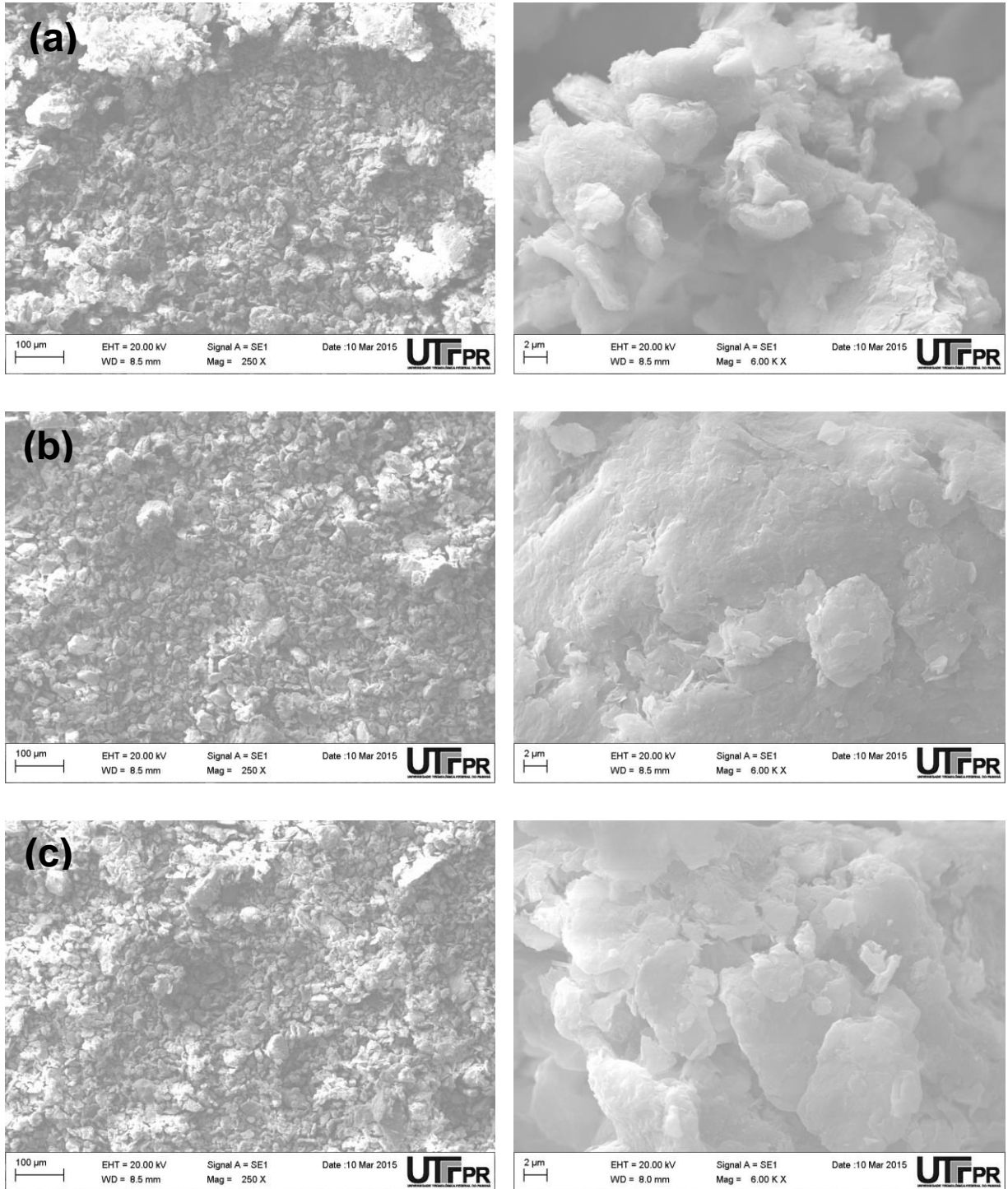


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a realização deste estudo, foi possível estimar a capacidade da bentonita como adsorvente do corante catiônico vermelho astrazon, considerando-se principalmente, a influência do tempo de calcinação na eficiência do processo. O projeto tem o intuito de abrir um precedente para pesquisas futuras mais aprofundadas nessa área, visando à remoção deste tipo de corante do meio ambiente ou ainda, de outros tipos de adsorbatos ainda mais prejudiciais.

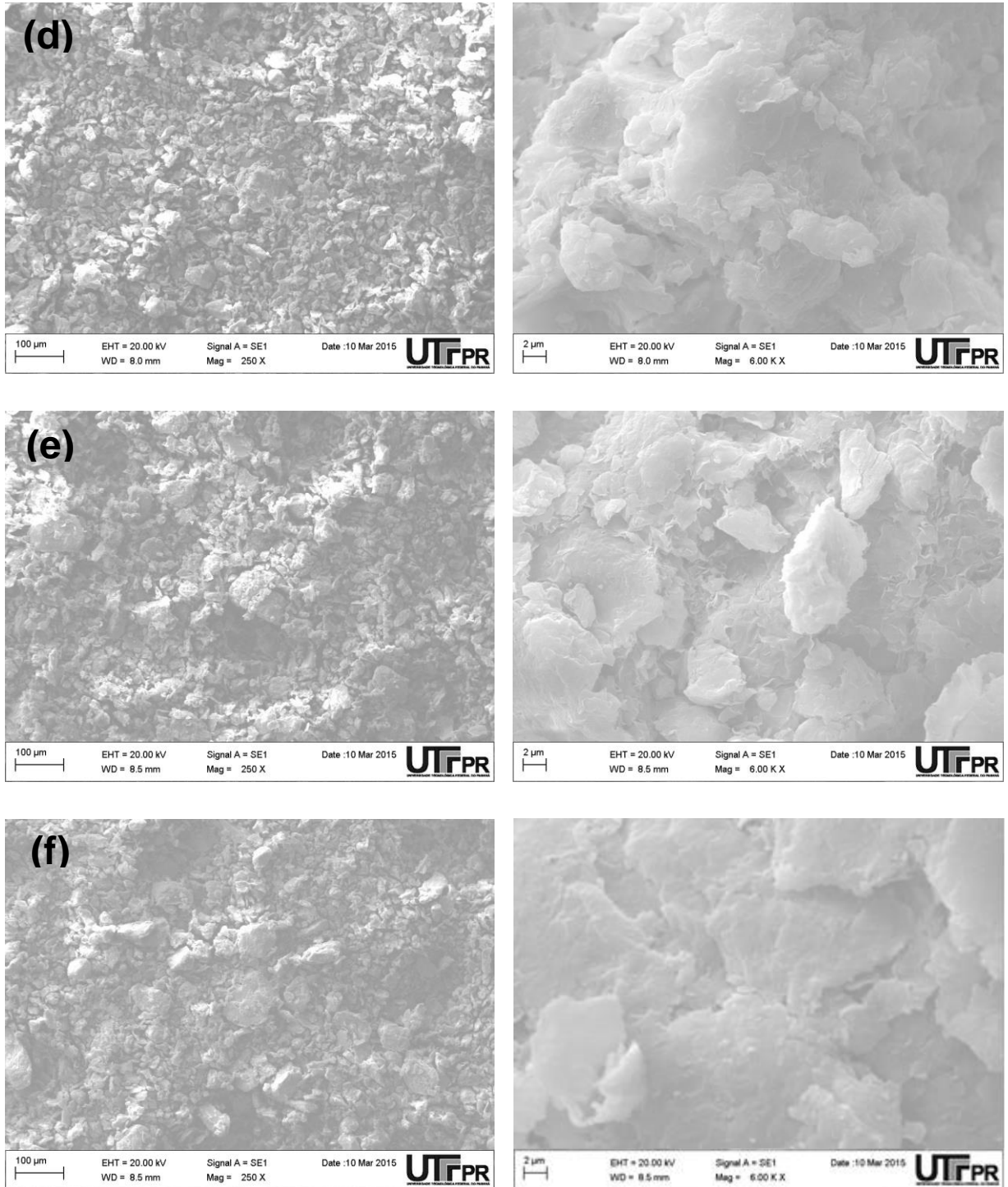
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA COM DIFERENTES TRATAMENTOS

Na Figura 7 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a bentonita *in natura* e a mesma com diferentes tempo de calcinação, onde é possível observar a disposição das lamelas da estrutura da argila bentonítica, sendo essa informação importante para justificar o diferente comportamento adsorptivo destas. As bentonitas calcinadas apresentaram praticamente a mesma caracterização, justificando, assim, os resultados muito parecidos, porém conforme o tempo de calcinação é aumentado observa-se um aumento na desestruturação do material. Entretanto, ao comparar com a bentonita sem tratamento é possível observar que suas lamelas encontram-se mais estendidas, bem estruturadas, representando uma maior e ideal superfície de contato, e assim, uma melhor adsorção. Conforme destaca Órfão et al. (2006), o desempenho destes materiais é interpretado somente em termos de suas propriedades físicas (área de superfície, porosidade, etc.) sem levar em consideração a influência química de sua superfície, a qual pode ser a chave da otimização.



**Figura 7** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da bentonita sem tratamento (a) e após calcinação por 2 horas (b), 8 horas (c), 16 horas (d), 24 horas (e) e 32 horas (f) (ampliação 250 e 6000 vezes)

**Fonte:** Autoria própria



**Figura 7** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da bentonita sem tratamento (a) e após calcinação por 2 horas (b), 8 horas (c), 16 horas (d), 24 horas (e) e 32 horas (f) (ampliação 250 e 6000 vezes)cont.

**Fonte:** Autoria própria.

Na Figura 7, observa-se uma distribuição heterogênea dos tamanhos das partículas, com grãos de diferentes tamanhos e formatos irregulares. O tratamento térmico não altera significativamente a sua composição, no entanto a sua morfologia encontra-se mais compacta do que na bentonita *in natura*. O adsorvente apresenta uma superfície irregular com presença de sítios ativos e de uma grande quantidade de fendas e cavidades, favorecendo assim a adsorção (VASQUES, 2008).

A aparelhagem de microscopia eletrônica também permitiu uma análise pontual da composição química de uma determinada região das partículas apresentadas pelo MEV através da técnica de EDS. O EDS foi aplicado às bentonitas tratadas termicamente para uma comparação das suas composições quali e semi-quantitativas relativas em comparação à bentonita sem tratamento, cujo resultado é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultado comparativo por EDS da composição dos elementos contidos nas bentonitas *in natura* e tratadas termicamente

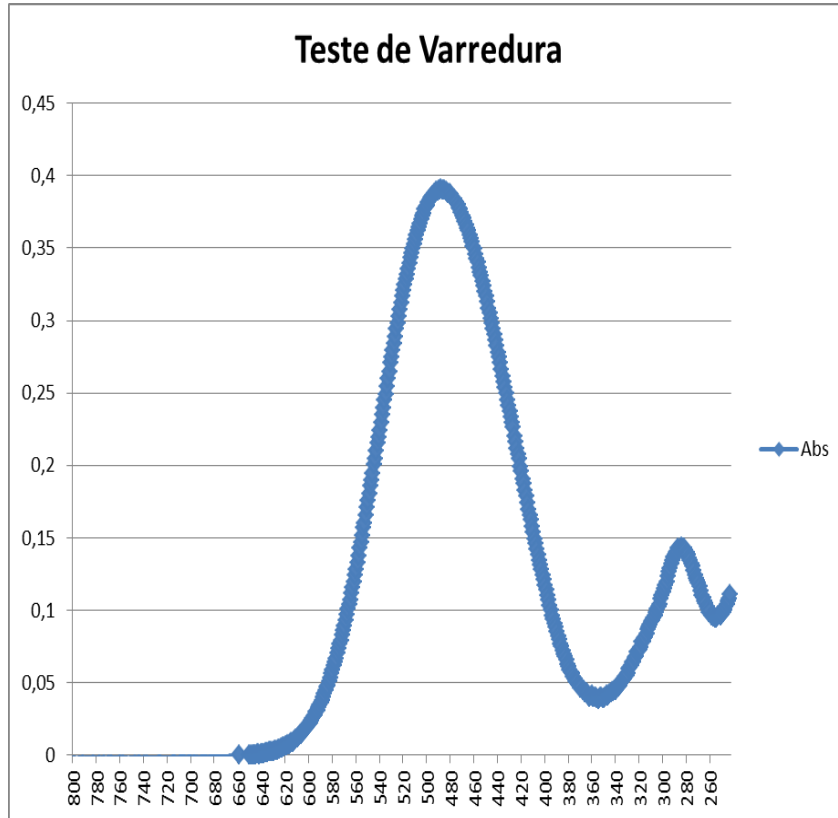
Bentonita	% da composição por EDS									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Fe	K	Ca	Total
0h	2,61	14,85	0,45	0,51	2,82	8,31	1,47	-	-	31,02
2h	5,06	14,03	0,50	0,65	3,46	10,47	1,41	-	-	35,57
8h	1,98	14,78	0,60	0,48	2,86	8,56	1,33	0,10	0,17	31,31
16h	-	10,44	0,36	0,36	2,25	8,37	1,37	0,28	0,11	23,55
24h	4,12	15,45	0,58	0,63	3,44	10,16	1,45	-	0,20	36,03
32h	6,44	18,69	0,67	0,71	4,22	12,05	1,44	-	-	44,22

Fonte: Do autor

Ao comparar os elementos obtidos por análise de EDS, na Tabela 1, não foi possível observar uma diferença significativa desses elementos na composição das bentonitas, parte pela análise ser pontual e por ter sido analisado um material não homogêneo. Entretanto, foi possível identificar em todas as amostras analisadas a presença de elementos como oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício e fósforo, elementos estes presentes em produtos utilizados como auxiliares nos processos de beneficiamento têxtil e no tratamento de efluentes de indústrias do mesmo segmento (VASQUES, 2008). A bentonita tratada termicamente apresentou, além destes elementos, cálcio e potássio.

## **5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DAS BENTONITAS**

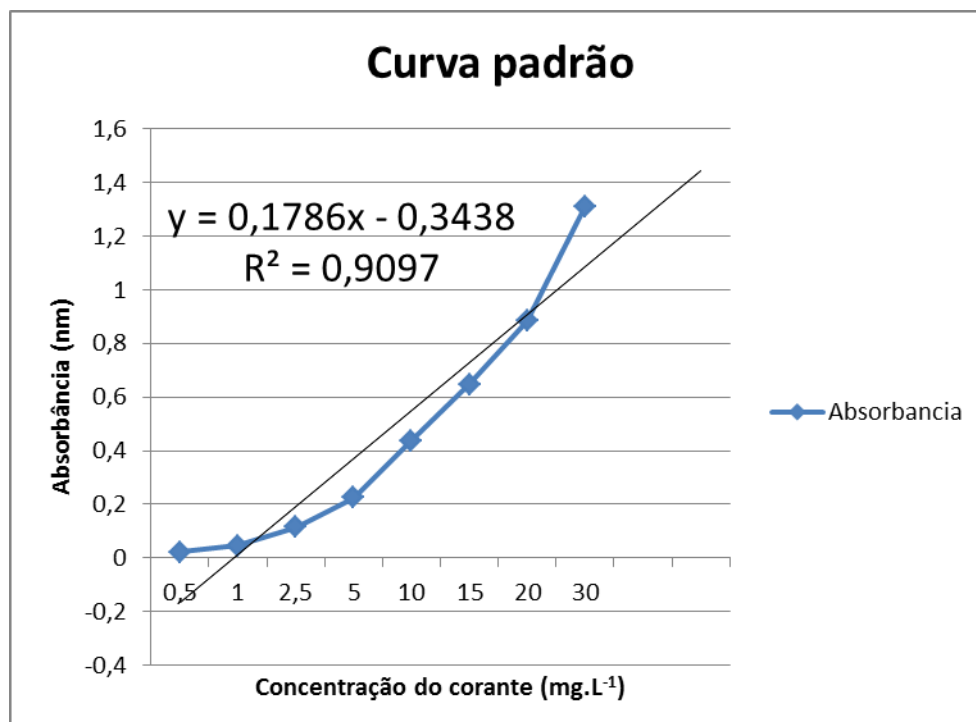
Para determinação da melhor faixa de leitura no espectro do corante fora realizado um teste de varredura constatando que a absorção máxima do corante ocorre na faixa de 488 nm, como demonstrado na figura abaixo:



**Figura 8** - Teste de varredura para determinação da faixa de leitura do corante vermelho astrazon

**Fonte:** Autoria própria

A curva analítica obtida experimentalmente está representada na figura abaixo:



**Figura 9** – Curva analítica obtida pela diferença de concentração do corante vermelho astrazon

**Fonte:** Autoria própria

Após a obtenção da curva, partiu-se para os testes de adsorção. Os materiais adsorventes tratados em diferentes tempos de calcinação e *in natura*, foram mantidos em contato com o corante para determinação de sua capacidade adsortiva.

Os ensaios de adsorção foram realizados em um intervalo máximo de 4 horas, com análises em 15 tempos de contato diferentes. O tempo de duração do ensaio foi baseado em ensaios prévios que mostraram que o ponto de equilíbrio era alcançado nas primeiras horas de contato do corante com a bentonita. Os resultados em termos de concentração de corante obtidos pela média dos valores encontrados nos ensaios de adsorção na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração do corante no meio após contato com adsorvente

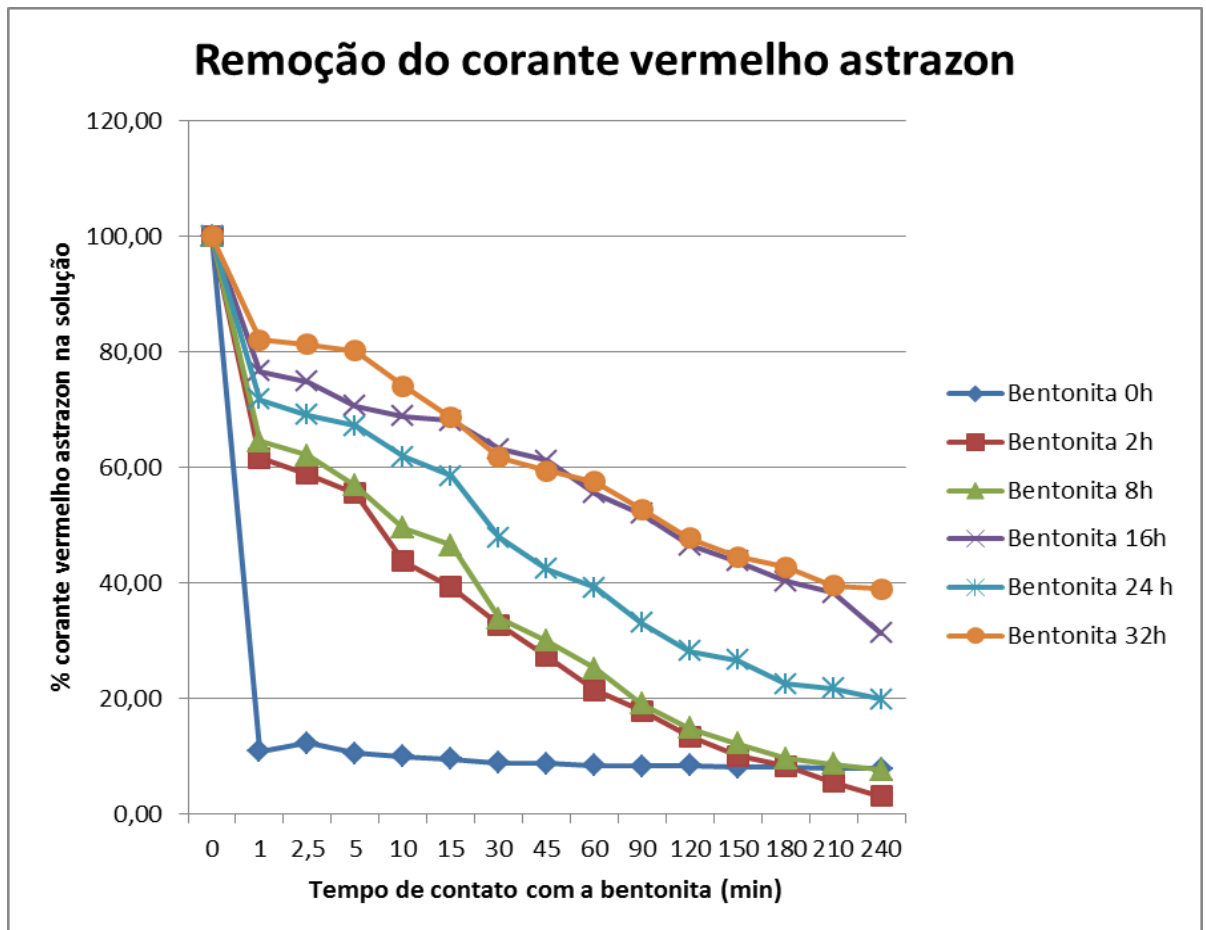
Tempo de coleta (min)	Tempos de calcinação (concentração do corante nos tempos de coleta em mg L <sup>-1</sup> )					
	0h	2h	8h	16h	24h	32h
0	42,87	46,14	46,82	46,41	46,27	44,94
1	4,69	28,43	30,23	35,57	33,19	36,91
2,5	5,30	27,15	29,09	34,75	32,00	36,53
5	4,52	25,64	26,62	32,82	31,08	36,05
10	4,31	20,20	23,19	31,96	28,64	33,30
15	4,09	18,16	21,80	31,63	27,09	30,88
30	3,83	15,13	15,89	29,36	22,18	27,75
45	3,78	12,62	14,06	28,41	19,62	26,70
60	3,62	9,90	11,79	25,80	18,16	25,88
90	3,56	8,26	8,95	24,14	15,33	23,74
120	3,60	6,19	6,97	21,58	13,04	21,47
150	3,49	4,66	5,75	20,32	12,33	20,01
180	3,52	3,85	4,54	18,72	10,43	19,20
210	3,45	2,55	4,04	17,80	10,06	17,77
240	3,41	1,42	3,61	14,56	9,19	17,54

Fonte: Autoria própria.

Todos os resultados foram transferidos para o gráfico (Figura 9) representando o decréscimo das concentrações de corante no meio em função do



tempo de contato com o adsorvente. Através do gráfico é possível comparar a eficiência das bentonitas de diferentes tratamentos em relação à adsorção do corante do meio, em que se observou que a bentonita *in natura* apresentou uma melhor adsorção quando comparada às demais. Pode-se perceber ainda, que houve uma diminuição significativa da concentração do corante vermelho astrazon no meio logo no primeiro minuto de contato com a bentonita *in natura*, representando uma redução de aproximadamente 90% na concentração quando comparada com as bentonitas calcinadas, a qualquer tempo, que representaram uma redução média aproximada de apenas 30% da concentração inicial do corante no mesmo tempo de contato.



**Figura 10** – Concentração do corante vermelho astrazon pelo tempo de contato com as bentonitas *in natura* e calcinadas

**Fonte:** Autoria própria.

Segundo ensaio realizado por Nones et al. (2014), o tratamento térmico da bentonita encontrada em Santa Catarina (realizado a 500 °C durante 4 horas) foi capaz de gerar pequenas modificações no que concerne a sua estrutura química, no entanto, não foi eficaz para o incremento da sua capacidade de adsorção. Esses resultados confirmam que a calcinação não tem efeito potencializador no processo de adsorção do corante, sendo compatível com os resultados apresentados nesse trabalho.

Em contrapartida, outros estudos mostram que a calcinação, aliada a outros fatores, como a quantidade de solvente e o pH, pode apresentar resultados de adsorção satisfatórios (VASQUES, 2008; CLERICUZI et al., 2014). Estas avaliações não foram realizadas no presente estudo, mas são consideradas importantes para trabalhos futuros.

Para este estudo, considerando o observado na Figura 9 pode-se concluir que a bentonita *in natura* apresentou uma maior eficiência de remoção do corante vermelho astrazon do meio. Por esta razão, optou-se por utilizar a bentonita sem tratamento por calcinação para uma pré-avaliação cinética da adsorção desse sistema, com a finalidade de identificar qual modelo melhor a representa.

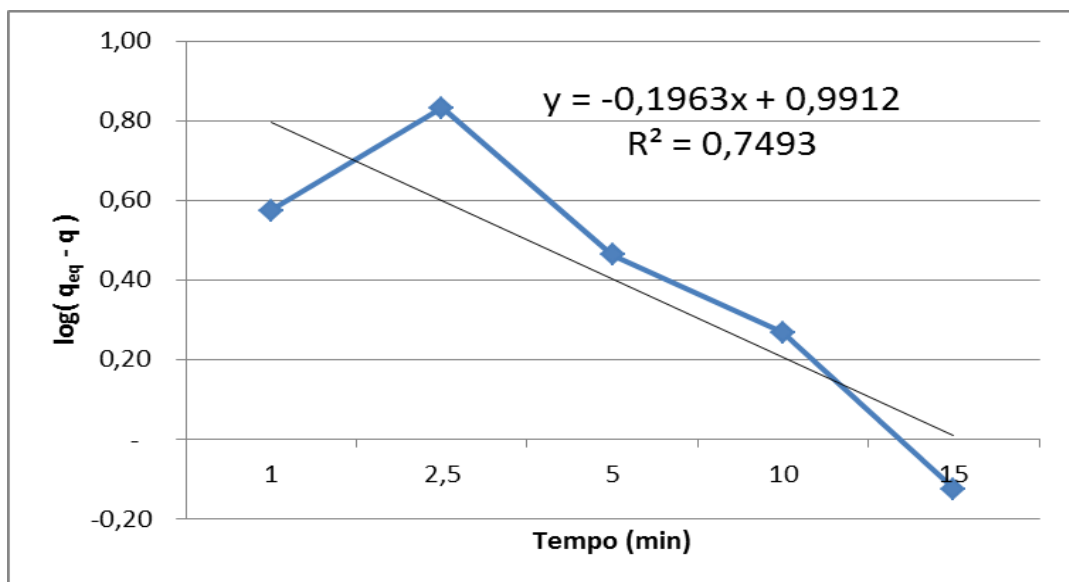
### 5.3 ESTUDO CINÉTICO

Através da curva de adsorção (Figura 9) notou-se que o equilíbrio para a bentonita *in natura* fora atingido justamente no primeiro minuto de contato, sendo considerada esta informação para futuros cálculos. O tempo de contato necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção foi determinado nos ensaios realizados neste trabalho, onde constatou-se que os primeiros minutos de contato já seriam suficientes para o equilíbrio do processo, por exemplo, sendo responsável por remoção maior que 90 % do corante do meio logo no primeiro minuto, enquanto que no restante do tempo observou-se que a concentração não sofreu alteração, podendo afirmar que houve um equilíbrio.

Foram considerados dois diferentes modelos cinéticos para ajustar os resultados experimentais, de modo a extrair conclusões iniciais sobre o mecanismo de adsorção, sendo: modelo de pseudo-primeira ordem, modelo de pseudo-segunda ordem. A partir dos resultados, foi possível a realização de análise cinética preliminar, onde o ajuste dos modelos foi efetuado por regressão linear usando o software Excel, obtendo-se os parâmetros e os respectivos erros padrão. Avaliações mais aprofundadas sobre a cinética de adsorção do corante pela bentonita em diferentes condições operacionais serão realizadas em trabalhos futuros e essas avaliações prévias podem contribuir nesse sentido.

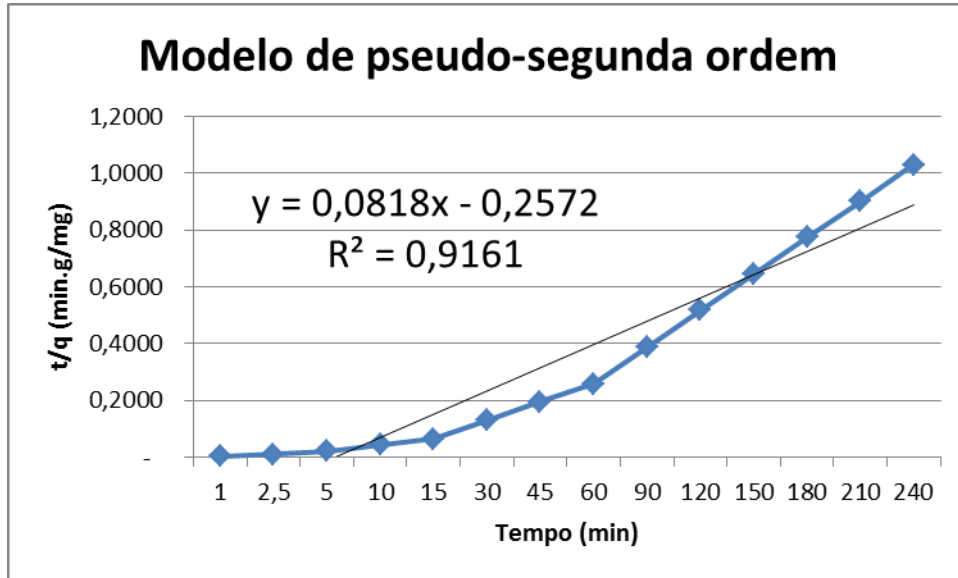
Os gráficos dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem em temperatura ambiente e pH próximo ao neutro são apresentados nas Figuras 8 e 9. Os resultados do estudo cinético empregado na adsorção do corante vermelho astrazon pela bentonita são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

### Modelo de pseudo-primeira ordem



**Figura 11** - Gráfico representativo do modelo de pseudo-primeira ordem

**Fonte:** Autoria própria.



**Figura 12** - Gráfico representativo do modelo de pseudo-segunda ordem

**Fonte:** Autoria própria.

Tabela 3 – Resultados das variáveis do modelo de pseudo-primeira ordem

C (mg L <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem			
	q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	h <sub>0</sub> . 10 <sup>3</sup> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R1
50	230,30 ± 2,74	4,05 ± 0,05	0,93	0,7493

**Fonte:** Autoria própria.

Tabela 4 – Resultados das variáveis do modelo de pseudo-segunda ordem

C (mg L <sup>-1</sup> )	Pseudo-segunda ordem			
	q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	h <sub>0</sub> . 10 <sup>3</sup> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R2
50	230,30 ± 2,74	0,26 ± 0,01	13,92	0,7818

**Fonte:** Autoria própria.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R). O valor de coeficiente de correlação linear R2 foram maiores que aqueles de R1 para a bentonita *in natura*, sendo possível considerar que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem quando comparado ao de pseudo-primeira ordem.

Em outros estudos com corantes de modo geral também foi indicado que o mecanismo de pseudo-segunda ordem seria predominante na adsorção, e que este processo depende das quantidades de corante vermelho astrazon adsorvidas pela superfície da bentonita num tempo qualquer e no equilíbrio (GÜRSES et al., 2006; SANTOS et al., 2009; CLERICUZI et al. 2014).

Cheung et al. (2001) consideraram que a explicação geral para este modelo cinético envolve a variação da energia de adsorção química com a extensão da cobertura superficial, o que se relaciona com o fato da heterogeneidade da natureza dos sítios ativos os levar a exibir diferentes energias de ativação para a adsorção química.

## 6 CONCLUSÃO

É possível observar que a bentonita apresentou maior eficiência em sua forma original, sem qualquer tratamento térmico, atingindo uma eficiência de remoção superior a 90%.

Pode-se concluir que somente a calcinação da bentonita não favorece o processo de adsorção, porém foi observado pela análise MEV que ocorre mudanças na estrutura do material ao ser calcinado, sendo observada a diferença entre a disposição das lamelas entre as amostras de bentonita.

Para analisar o mecanismo de controle do processo de adsorção, como transferência de massa na solução e possível interação química, foram empregados dois modelos para interpretar os dados expostos. Uma boa correlação dos dados cinéticos revelou o possível mecanismo de adsorção que obedece o modelo de pseudo-segunda ordem, com bases nos cálculos sugeridos pelos modelos.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, pode-se considerar que o adsorvente bentonita é um promissor material para ser utilizado em remoção do corante vermelho astrazon, podendo ser utilizado no tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis.

## REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1347-1361, 2005.

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, Florianópolis, 2005.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M.; AHMAD, M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p.6-13, 2005.

ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA C., N.; SUMAN, D. S. Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, p. 245-273, 2005.

ANNADURAI, G. A.; JUANG, B. R.; LEE, D. J. **Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**. Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan 2002.

ATKINS, P. W. **Físico-Química: fundamentos**. 3 ed. LTC, 2002.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynth. Res.**, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

BIZUKOJC, M., LEDAKOWICS, S. **Physiological, morphological and kinetic aspects of lovastatin biosynthesis by *Aspergillus terreus***. *Biotechnol. J.* 4, 647–664.2009

BODY, S. A.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T. Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-smectite. **Soil Science Society. American Journal**, v. 52, n. 3, p. 652-657, 1988.

BÖRNICK, H.; SCHMIDT, T. C. A. REEMTSMA, T.; JEKEL, M.. Organic pollutants in the water cycle. Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of

polar compounds. Weinheim, Germany: **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, pp. 181-208, 2006.

BRUM, M. C.; CAPITANEO, J. L.; OLIVEIRA, J. F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 3, p.270-272, 2010.

CANNING, A.J., JARMAN, C.G. A handbook for craft instructors: Supplement: properties of selected dyes on sisal. Report of the tropical development and research institute. 177p. 1983.

CAVALCANTI, J. V. F. L. **Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de fenol**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Tecnologia e Geociências. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Recife, 2008.

CHEUNG, C. W., PORTER J. F., MCKAY, G., Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. **Water Research**, v. 35, p. 605-621, 2001.

CLERICUZI, G. Z.; BRASILEIRO, I. L. O.; RAMALHO, M. L. R. A.; NESELLO, C. M.; SILVA, L. B.; SILVA, M. L. P. **Utilização da concha de molusco como adsorvente do corante amarelo reativo bifuncional**. Cobeq. v.1 , p.4-8, Santa Catarina, 2014.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CONAMA. **Legislação Federal sobre Classificação das Águas (potabilidade / balneabilidade) e Poluição das Águas**. Resoluções N° 430/2011.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. A review on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007.

DUNMADE, I. The Role of Sustainable Remediation in the Preservation of Biodiversity: Areas of Opportunities. **Journal of Biodiversity Management & Forestry**, v. 2, n. 1, p.1-2, 2013.



EWA. European Water Association. **Efficient use of water in the textile finishing industry**. Official Publication of the European Water Association (EWA), 2005.

FOUST, C. M., Rhubarb: The wondrous drug. Princeton University Press, Princeton. **Archives of Natural History**. Volume 21, Issue 3, Page 429-430, 1992.

FERRAGE, E.; TOURNASSAT, C.; RINEERT, E.; LANSON, B. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modeling and XRD profile modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 11, p.2797-2812, 2005.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. 2006. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2006.

GOMES A. C. **Biting activity of Aedes scapularis and Haemagogus mosquitoes in Southern Brazil** (Diptera: Culicidae). Rev. Saúde Públ., S. Paulo, 22: 84-93.1998

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GÜRSES, A.; DOĞAR, Ç.; YALÇIN, M.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1-3, p. 217-228, 2006.

HAJJAJI, M.; ALAMI, A.; EL BOUADILI, A. Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. **Journal of Hazardous Materials**, v.135, p. 188-192, 2006.

HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 137-142, 2006.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. São Paulo: Bookman, 6ª edição, 2009.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico, ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n.1, p 244-310, 2002.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 1ª Edição Minas Gerais, 2013.

JOSÉ, C. L. V.; DÍAZ, C. A.; BUCHLER, P. M. **Sinterização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol**. 2002. 125p. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.

KHENIFI, A.; ZOHRA, B.; KAHINA, B.; HOUARI, H.; ZOUBIR, D. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v.146, p.345-354, 2008.

KOH, S-M.; DIXON, J. B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 111-122, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LIN, Y. H.; LEU, J. Y. Kinetics of reactive azo-dye decolorization by *Pseudomonas luteola* in a biological activated carbon process. **Biochem. Eng. J.**, v. 39, p. 457-467, 2008.

LÓPEZ, R.; GUTARRA, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. Revista. **Química Têxtil**, v. 59, p. 66-69, 2000.

MANTSCH, H. H.; CHAPMAN, D. **Infrared Spectroscopy of Biomolecules**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

MANU, B., CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. **Bioresource Technology**, v. 82, p. 225-231, 2002.

MARTIN, M. J., ARTOLA, A., BALAGUER, M. D., RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, p. 231-239, 2003.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 406 p., 1994.

MILIOLI, C. C. **Avaliação da atividade antimicrobiana da quitosana em pó dopada com prata**. 2011. 404 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

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.

NONES, J.; BOCA SANTA, R. A. A.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. **Tratamento térmico da bentonita não interfere na capacidade de adsorção da aflatoxina B1**. 2014. 388 f. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e Departamento de Biologia Celular Embriologia e Genética, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014

ÓRFÃO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 2, p. 480- 489, 2006.

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

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; JACQUES, R. A.; CÓRDOVA, M. C. Extração de Al (III) e Fe (III) de meio etanólico usando xerogel anilina-propilsilica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 730-733, 2004.

PERUZZO, F.M.; CANTO, E.L., **Química na abordagem do cotidiano**, volume 1, 4ª edição, ed moderna, São Paulo, 2006

PINTO, L. H. P. A. C; PEREIRA, M. H.; LIMA, A. L. S. **Corantes Sintéticos – A Química das Cores**. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1998.

PNMA. Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm)> Acesso em: 19 set 2015

REED, S.J.B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. New York, Cambridge University Press, 201 p., 1996.

ROBINSON, T; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**, v. 28, n. 1-2, p. 29-33, 2002.

SANTOS, S. C. R. **Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica**. 2009. 194 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) - Universidade do Porto, Engenharia Química e Biológica, Porto, 2009.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol.1. 2ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

SILVA, L. A. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: síntese e caracterização**. 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2010.

SILVA, A.R.V., FERREIRA, H.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2 . Campina Grande-PB, 2008.

SMITH, J. A.; BARTELT-HUNT, S. L.; BURNS, S. E. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 96, p. 91-97, 2003.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**. 1998. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-2, p. 337-346, 2008.

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

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 434p. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Programa de pós-graduação em engenharia Química. Florianópolis, 2008.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **J. Hazard. Mater.**, v. 166, n, 2-3, p. 1272-1278, 2009.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D.; RESENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1998.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcinations of clay materials and calcium hydroxide. **Journal of Hazardous Materials, Australia**, v. 171, p. 941-947, 2009.

WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy**. New York: Cambridge University Press, 2<sup>a</sup>ed., 1997.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonitas. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 223-228, 2004.

ZAHARIA, C.; SUTEU, C.; MURESAN, A. Options and solutions of textile effluent decolourization using some specific physico-chemical treatment steps. **Engineering and Management Journal**, v.8, n. 6, p. 1359-1369, 2011.

**Figura 1** - MIMURA, A.M.S., SALES, J.R.C., PINHEIRO, P.C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção Sobre Carvão. **Química Nova**, v.32, n.1, 2010.

**Figura 2** - SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol.1. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

**Figura 3** - LUMMUS, J.L., AZAR, J.J., **Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach**, **PennWell Publishing Company**, Tulsa, Oklahoma, 1986.

**Figura 4** - GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

**Figura 5** - KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

**Figura 6** - MARTIN, M. J., ARTOLA, A., BALAGUER, M. D., RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, p. 231-239, 2003.