



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ARGILOMINERAIS PURO E QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COMO ADSORVENTES
PARA CORANTES CATIÔNICOS**

MARIA JACKELINE DUARTE FERREIRA

João Pessoa - PB – Brasil

Novembro/2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ARGILOMINERAIS PURO E QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTES CATIONICOS

MARIA JACKELINE DUARTE FERREIRA *

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Química pela Universidade Federal da
Paraíba.

Orientadora: Professora. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

*Bolsista CNPq

João Pessoa – PB -Brasil

Novembro/2009

“O correr da vida embrulha tudo. Ávida é assim, esquenta e esfria, aperta e depois afrouxa, aquieta e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. O que Deus quer é ver a gente aprendendo a ser capaz de ficar alegre e amar, no meio da alegria. E ainda mais no meio da tristeza. Todo o caminho da gente é resvaloso, mas cair não prejudica demais, a gente levanta, a gente sobe, a gente volta”.

(João Guimarães Rosa em “Grande Sertão Veredas”, 1956).

DEDICATÓRIAS

A minha amada família: meus pais
Gilvan do Nascimento e Arlete Maria.
E ao meu irmão James Dean por
todo o amor que sempre recebi de
forma incondicional.

Aos meus amigos sinceros, por todo apoio e
confiança depositados para a realização
deste trabalho.

Ao meu amigo e amor Erivaldo Júnior
por compreender a importância dessa
conquista e aceitar a minha ausência
quando necessário.

A todos aqueles que acreditam que a
ousadia e o erro são caminhos para
as grandes realizações.

“Que Deus seja louvado nas nossas atitudes”

(José da Silva-Zé Grosso)

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus, Inteligência suprema, causa primária de todas as coisas, pois sem ele nada seria possível.
- ❖ Ao meu guia espiritual, por sua constante intercessão e presença nessa minha existência.
- ❖ Aos meus pais, Gilvan do Nascimento e Arlete Maria, em especial pelo amor incondicional e pela paciência. Por terem feito o possível e o impossível para me oferecerem a oportunidade de estudar, acreditando e respeitando minhas decisões e nunca deixando que as dificuldades acabassem com os meus sonhos, serei imensamente grata.
- ❖ Ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba pela oportunidade de realização deste trabalho no curso de pós-graduação.
- ❖ À Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação de forma dedicada durante o mestrado e grande ajuda que me concedeu em minha iniciação científica, bem como a paciência, incentivo, amizade, ensinamentos transmitidos e especialmente por ter me acolhido para fazer parte deste grupo de pesquisas (LCCQS).
- ❖ Ao Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias, pela co-orientação, e pelos conhecimentos transmitidos durante este período.
- ❖ À Prof^a Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki pela gentileza, tranquilidade, amizade. Mas principalmente pelas lições de vida, que me fizeram crescer espiritualmente, ao ver o grandioso amor que habita nesta alma querida.
- ❖ Ao Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola pelas colaborações e esclarecimentos de dúvidas, mas principalmente por ter sido o responsável pelo meu ingresso ao LCCQS e com isso ter me concedido a oportunidade de conhecer pessoas tão grandiosas.
- ❖ Ao Prof. Dr. Severino Francisco de Oliveira pela orientação na iniciação científica, por sua sinceridade e amizade.
- ❖ A todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos transmitidos, em especial a professora Dr^a. Regiane de Cássia M. U. de Araújo e ao Prof. Dr. José Regis Botelho (in memoriam) pela compreensão, amizade e conhecimentos transmitidos. Professor que Deus possa auxiliá-lo em sua partida, meu amigo, e que os anjos o

iluminem e o tranquilizem amparando-o neste momento. Sou-lhe grata pelas palavras de incentivo e pelos conselhos transmitidos os quais me auxiliaram bastante.

- ❖ A família LCCQS, Albaneide, Aline, Ana Paula, André (morceguinho), Ane Josana, Camila, Dariston (Lagartixa), Edson, Evandro (primo), Evelyne, Franklin, Francisco, Handerson (primo), Hariane, Hugo (botinha), Hunderberg (mágico), Israel (galego), Josiane (Josi), Márcia (marcita), Michelle, Mirella (galega), Oberto, Saloana (Sol), Ulysses e Vera (verinha).
- ❖ Ao CNPq pelo incentivo financeiro concedido.

RESUMO

Título: ARGILOMINERAIS PURO E QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTES CATIÔNICOS.

Autora: Maria Jackeline Duarte Ferreira

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Palavras chave: adsorção, vermiculita, corantes.

As interações entre silicatos lamelares com corantes têm sido extensamente estudadas devido aplicações analíticas a que se destinam como eletroquímica e adsorção. Neste trabalho, a vermiculita sódica (Vs) e modificadas por troca iônica com cobre (V/Cu) e cobalto (V/Co) e através de lixiviação controlada (Vac1 e Vac3) foram sintetizadas. A vermiculita foi submetida a tratamento ácido com o ácido nítrico nas concentrações 1,0 e 3,0 mol/L originando os materiais denominados Vac1 e Vac3. Os diversos sólidos foram caracterizados por análise química, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, DRX, termogravimetria e área superficial. Os sólidos foram aplicados como adsorventes para os corantes azul de metileno (AM) e azul de meldola (AD). A lixiviação da vermiculita sódica originou sólidos porosos reestruturados com elevadas áreas superficiais cujos valores foram 133 e 673 m² g⁻¹ para Vac1 e Vac3, respectivamente. Os valores máximos de corante AM retido Nf foram de 0,042, 0,029, 0,00085, 0,020 e 0,021 mmol g⁻¹ para os sistemas Vs, Vac1, Vac3, V/Co e V/Cu respectivamente. Enquanto para o corante AD, os valores de Nf máximos foram de 0,038, 0,015 e 0,011 mmol g⁻¹ para os sistemas Vs, V/Cu e V/Co. Verificou-se que a capacidade de adsorção foi independente da natureza dos corantes, mas foi influenciada pela natureza do cátion interlamelar. Os processos interativos corante/argila envolveram reações de intercalação e/ou troca iônica. Independentemente do sólido, observou-se que a medida que a lixiviação se tornou mais acentuada, não houve um aumento na reatividade frente aos corantes das matrizes ativadas em relação a vermiculita original. Os sólidos derivados da vermiculita se mostraram adsorventes potenciais para espécies poluentes como corantes orgânicos em solução.

ABSTRACT

Title: NATURAL AND CHEMICALLY ACTIVATED CLAYS AS ADSORBENT FOR CATIONIC DYES.

Author: Maria Jackeline Duarte Ferreira

Advisor: Prof. Dr. Maria da Fonseca Gardênnia

Keywords: adsorption, vermiculite, dyes.

The interactions between lamellar silicate with dyes have been widely studied for analytical applications that are intended as and electrochemical adsorption. In this work, sodium vermiculite (Vs) and vermiculites exchanged with copper (V/Cu) and cobalt (V/Co) and through controlled leaching (Vac1 and Vac3) were synthesized. The vermiculite reacted with nitric acid at concentrations 1.0 and 3.0 mol/dm³ originating materials named as Vac1 and Vac3. The different solids were characterized by chemical analysis, absorption spectroscopy FTIR, XRD, thermogravimetry and surface area. The solids were used as adsorbents for methylene blue dye (AM) and blue meldola (AD). Leaching of sodium vermiculite originated restructured porous solids with high surface areas whose values were 133 and 673 m² g⁻¹ for Vac1 and Vac3, respectively. The AM maximum dye quantities retained (Nf) were 0,042, 0,029, 0,00085, 0,020 and 0,021 mmol g⁻¹ para os sistemas for systems Vs, Vac1, Vac3, V/Co and V/Cu respectively. For dye AD, the values of Nf were 0,038, 11.2 and 11.9 mmol g⁻¹ for Vs, V/Cu and V/Co. It was that the adsorption capacity was independent of the nature of the dyes, but was influenced by the interlayer cation. The interactive processes dye/clay reactions involving the insertion and/or ion exchange. Regardless of the solid, it was observed that as the leaching became more pronounced, was decreased comparing with the original vermiculite the reactivity of the activated matrices for the original vermiculite. Solids derived from vermiculite have shown potential adsorbents for species pollutants such as organic dyes in solution.

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	2
1.1	Objetivos.....	5
2.0	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1	Silicatos.....	7
2.2	Argilominerais.....	10
2.2.1	Propriedades.....	12
2.2.1.1	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	12
2.2.1.2	Inchamento.....	13
2.3	Vermiculita.....	14
2.4	Argilas ativadas.....	15
2.5	Corantes.....	16
2.6	Adsorção de corantes.....	17
2.6.1	Adsorção química.....	18
2.6.2	Adsorção física.....	18
2.6.3	Isotermas de adsorção.....	19
2.7	Interação entre corante e argila.....	23
3.0	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1	Reagentes.....	27
3.2	Obtenção das matrizes a partir da vermiculita.....	27
3.2.1	Eliminação da matéria orgânica.....	27
3.2.2	Argila monoiônica (vermiculita sódica).....	28
3.2.3	Reação de lixiviação controlada da vermiculita.....	29

3.3	Obtenção das vermiculitas cúprica e cobáltica.....	30
3.4	Ensaio das isotermas de adsorção dos corantes nos sólidos...	31
3.4.1	Efeito de tempo.....	31
3.4.2	Efeito de concentração.....	32
3.5	Imobilização dos corantes orgânicos em vermiculita.....	32
3.6	Caracterizações.....	33
3.6.1	Análise química da vermiculita.....	33
3.6.2	Análise elementar CHN.....	33
3.6.3	Difratometria de Raios-X.....	33
3.6.4	Espectroscopia de Adsorção na Região do infravermelho.	34
3.6.5	Termogravimetria.....	34
3.6.6	Medidas de área superficial.....	34
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	Caracterização dos precursores.....	36
4.2	Análise química da vermiculita precursora e lixiviadas.....	36
4.3	Caracterizações da vermiculita cúprica e cobáltica.....	40
4.4	Adsorção de corantes na vermiculita sódica e nas formas lixiviadas.....	43
4.5	Adsorção de corantes na vermiculita sódica e nas formas trocadas com cobre e cobalto.....	47
4.6	Análise dos sólidos finais contendo corante imobilizado.....	51
5.0	CONCLUSÕES.....	57
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação de um tetraedro constituído de um átomo de silício central e quatro átomos de oxigênio nos vértices.....	8
FIGURA 2: Constituintes dos filossilicatos: a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.....	11
FIGURA 3: Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1.....	12
FIGURA 4: Estrutura da vermiculita.....	14
FIGURA 5: Classificação das isotermas segundo Gilles.....	20
FIGURA 6: Fórmulas estruturais dos corantes utilizados.....	27
FIGURA 7 : Esquema da purificação da argila.....	28
FIGURA 8: Esquema da obtenção da argila monoiônica.....	29
FIGURA 9: Esquema da reação de lixiviação controlada da vermiculita utilizando o ácido nítrico.....	30
FIGURA 10 – Dados da absorbância e concentração do azul de metileno (AM) em água em $\lambda = 520$ nm.....	32
FIGURA 11- Espectros na região do IV da vermiculita sódica e vermiculitas lixiviadas Vac1 e Vac3	39
FIGURA 12 – Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica (a) e nas formas cúprica (b) e cobáltica (c).....	40
FIGURA 13 – Difractogramas de Raios-X da vermiculita sódica (a) e nas formas cúprica (b) e cobáltica (c).....	41

FIGURA 14 – Dados de termogravimetria da vermiculita nas formas sódica (a) e cobáltica (b).....	42
FIGURA 15 – Curva de TG da vermiculita cobáltica (a) e sua forma derivada (b).....	43
FIGURA 16 - Isotermas de interação do corante AM em Vs (a), Vac1 (b) e Vac3 (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.....	44
FIGURA 17 – Influencia do pH na molécula do azul de meldola(A) e na molécula do azul de metileno(B). Figura adaptada da referencia <i>J. Braz. Chem. Soc., Cationic Dyes Immobilized on Cellulose Acetate Surface Modified with Titanium Dioxide: Factorial Design and an Application as Sensor for NADH</i> , Vol. 18, No. 8, 1462-1472, 2007.....	45
FIGURA 18 – Proposta da interação do corante com a vermiculita sódica.....	46
FIGURA 19 - Proposta da interação do corante com a vermiculita ácida.....	46
FIGURA 20 - Isotermas de interação do corante AM em Vs (a), V/Cu (b) e V/Co (c) em solução aquosa a 298 K e atm.....	47
FIGURA 21 - Isotermas de interação do corante AM em Vs (a) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.....	48
FIGURA 22 - Isotermas de interação do corante AM em V/Cu (b) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.....	48
FIGURA 23 - Isotermas de interação do corante AM em V/Co (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.....	49

FIGURA 24 - Isotermas de interação do corante azul de meldola em vermiculita sódica (a), cúprica (b) e cobáltica (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.....	50
FIGURA 25 -Ilustração de diferentes processos interativos entre argilominerais em solução e corantes orgânicos (NEUMANN, 2000).....	51
FIGURA 26 – Dados de DRX da vermiculita sódica (a) e após sua interação com os corantes azul de metileno (b) e (c) azul de meldola....	53
FIGURA 27 - Espectros de absorção no infravermelho para Vs (a) e suas formas lixiviadas Vac1(b) e Vac3 (c) modificada com o AM.....	54
FIGURA 28 - Espectros de absorção no infravermelho para Vs (a) e suas formas lixiviadas Vac1(b) e Vac3 (c) modificada com o AD.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos silicatos.....	9
Tabela 2: Resultados da análise química da vermiculita sódica (Vs).....	34
Tabela 3: Dados da análise química das vermiculitas lixiviadas.....	35
Tabela 4 – Valores máximos de adsorção obtidos para as interações dos corantes com os sólidos.....	43
Tabela 5 – Valores máximos de adsorção obtidos para as interações dos corantes (azul de metileno e azul de meldola) com as superfícies.....	45
Tabela 6 – Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), de vermiculita com azul de meldola (V/AD) e azul de metileno (V/AM) em concentração inicial de 100 ppm em solução aquosa.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNH - Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio

DRX - Difração de Raios-X

IV - Infravermelho

TG - Análise termogravimétrica

Vs - Vermiculita sódica

Vac - Vermiculita lixiviada

Vac1 - Vermiculita ativada com ácido nítrico a 1M

Vac3 - Vermiculita ativada com ácido nítrico a 3M

V/Cu - Vermiculita sódica modificada com cobre

V/Co - Vermiculita sódica modificada com cobalto

V/AM - Vermiculita sódica modificada com corante azul de metileno

V/AD - Vermiculita sódica modificada com corante azul de meldola

AM - Corante azul de metileno

AD - Corante azul de meldola

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

As argilas representam materiais de grande interesse tecnológico, com aplicações em diversas áreas tais como, indústria petrolífera, metalurgia, tintas, papel, cosmético, cerâmica. Em suas aplicações industriais podemos citar como exemplo o uso de catalisadores, trocadores iônicos e adsorventes no tratamento de águas residuais. Esse grande interesse tecnológico se deve a suas propriedades peculiares, aliadas a sua composição química. Entre as superfícies inorgânicas, os silicatos lamelares continuam sendo muito utilizados para efetivação dos vários processos envolvidos na modificação química, com o intuito de se vislumbrar aplicações, tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico (SANCHEZ, 2002). Semelhantemente à sílica, esses materiais, que podem ser sintéticos ou naturais, neste grupo destacando-se os minerais argilosos, também dispõe de grupos hidroxilados sobre a superfície, os quais desempenham papel fundamental na habilidade em reagir. No caso particular dos silicatos lamelares ou filossilicatos, as suas propriedades lamelares permitem modificações químicas que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares. Essa rota é eficaz para que se processe, por exemplo, a imobilização de catalisadores complexos na estrutura de minerais, tornando possível a efetivação de reações no estado sólido, com grande semelhança àquelas que ocorrem em solução (PINNAVAIA, 1983). Este fato minimiza muitas barreiras técnicas e tecnológicas associadas ao uso desses complexos como catalisadores homogêneos.

Outra possibilidade consiste na reação de lixiviação controlada com ácidos minerais fortes ou fracos no sentido de buscar a formação de novos sólidos com alta área superficial, mais reativos para espécies que interagem com sítios ácidos e, ao mesmo tempo, com seletividade e especificidade direcionadas (GAJO, 2007).

Por outro lado, a temática deste trabalho aborda o uso de corantes como espécies adsorvidas na superfície dos argilominerais. O uso de corantes surge principalmente devido à arte de tingir. A tintura de tecidos é uma atividade iniciada há milhares de anos e atualmente a disponibilidade comercial dos corantes é enorme. Estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para indústria. Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios. Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos (ZOLLINGER,1991).

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais (MOTSCHI,1994).

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (COOPER, 1993).

Um resumo dessas principais técnicas é descrito a seguir. As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem um método lento, não-econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala.

O uso de membranas especiais também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e

satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (WEBER, 2003). Isso é alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton/dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis.

Nesta direção, o presente trabalho está focalizado no uso de argilominerais puro e modificados por troca iônica e por reação de lixiviação controlada como adsorventes para corantes em solução aquosa.

1.1 OBJETIVOS

- O presente trabalho de pesquisa teve como objetivo geral a utilização de argilomineral vermiculita e seus derivados por lixiviação ácida controlada e troca iônica como adsorventes para corantes catiônicos em solução aquosa.

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar vermiculitas lixiviadas a partir da reação do sólido precursor com ácido nítrico em que duas concentrações distintas foram avaliadas;
- Sintetizar vermiculitas nas formas cúpricas e cobálticas por reação de troca iônica com os respectivos sais metálicos de transição;
- Caracterizar a vermiculita precursora, vermiculita trocada como cobre e cobalto e os sólidos lixiviados por técnicas espectroscópicas como RMN de Si^{29} e Al^{27} , espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de Raios-X, termogravimetria e área superficial;
- Determinar as isotermas de interação corante/sólido variando tempo de contato e concentração do corante;
- Estabelecer a seletividade dos sólidos avaliados frente aos corantes selecionados;
- Caracterizar pelas técnicas citadas os sólidos finais contendo corante adsorvido visando complementar os mecanismos propostos para descrever as interações corante-argila.

Capítulo II

REVISÃO DA LITERATURA

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SILICATOS

Silicato é o nome científico atribuído à classe de minerais compostos por silício e oxigênio, aos quais se ligam o alumínio, o sódio, o potássio, o cálcio, o magnésio e o ferro, nas mais variadas proporções. (BOULET, 2007)

A classe mineral dos silicatos é a mais importante das classes de minerais, pois aproximadamente 30% de todos os minerais conhecidos são silicatos (BOULET, 2007). Os grupos dos silicatos, aluminossilicatos (argilas) ou sílica, constituem cerca de 95% da crosta terrestre. São os principais constituintes das rochas, areias e seus produtos de decomposição: as argilas e os solos (NEWMAN, 1987).

A unidade química básica dos silicatos, sobre a qual se baseia toda a sua estrutura, é a molécula SiO_4 (figura 1), em que cada íon Si^{4+} se liga a quatro oxigênios (O^{2-}), situados no vértice de um tetraedro. Os tetraedros de SiO_4 podem existir como unidades independentes, dentro da estrutura dos minerais silicatados, ou podem ligar-se. A associação de tetraedros resulta do fato de cada oxigênio, ter a potencialidade de se ligar ao silício de outro tetraedro. Nos silicatos os tetraedros se unem pelos vértices. À capacidade que os tetraedros têm de se ligar entre si, por compartilha de átomos de oxigênio, dá-se o nome de polimerização. A capacidade de polimerização dos silicatos é a origem da sua variedade (VAN OLPHEN, 1997).

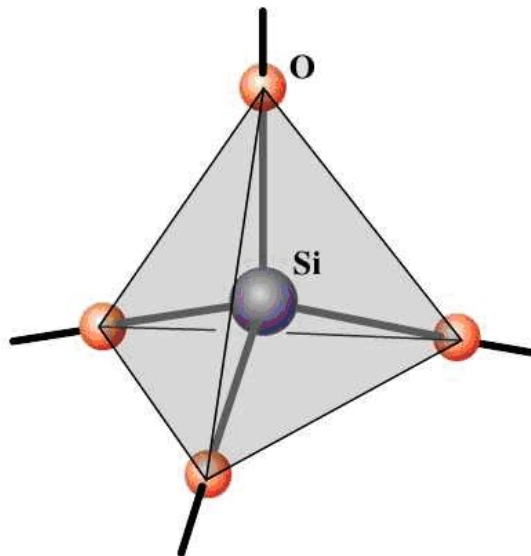



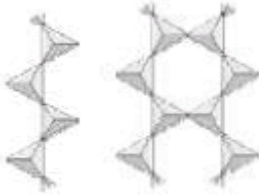
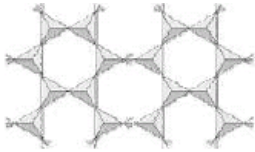



FIGURA 1: Representação de um tetraedro constituído de um átomo de silício central e quatro átomos de oxigênio nos vértices.

Constata-se que há relação entre as condições de origem dos silicatos e o grau de polimerização. Dependendo desta propriedade de polimerização e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 1 (PAIVA, 2008).

Tabela 1: Classificação dos silicatos.

CLASSES	ESTRUTURAS	CLASSIFICAÇÃO
Nesosilicatos		Com grupos de tetraedros SiO ₄ isolados e unidos entre si somente por ligações iônicas, através de cátions intersticiais.
Sorossilicatos		Com grupos tetraédricos duplos isolados, formados por 2 tetraedros SiO ₄ compartilhando entre si um único oxigênio, situado em um vértice.
Ciclossilicatos		Formados por tetraedros de (SiO ₄) ligados na forma de anéis. Podem existir 3 configurações fechadas, cíclicas, de ciclossilicatos. O anel Si ₃ O ₉ é o mais simples.
Inossilicatos		Tetraedros de (SiO ₄) unidos em cadeias pelo compartilhamento de oxigênios com os tetraedros adjacentes, formando cadeias simples. Estas cadeias simples podem unir-se lado a lado, pela participação de oxigênios em alguns dos tetraedros, formando faixas ou cadeias duplas.
Filossilicatos		Nos minerais desta classe, três dos quatro oxigênios em cada tetraedro (SiO ₄) são compartilhados com os tetraedros vizinhos, formando uma estrutura caracterizada por folhas de silício-oxigênio estendidas indefinidamente.
Tectossilicatos		Quase $\frac{3}{4}$ da crosta rochosa da Terra é constituída de minerais formados em torno de uma estrutura tridimensional de tetraedros (SiO ₄) ligados entre si. Nesta classe, todos os íons oxigênio em cada tetraedro (SiO ₄) são compartilhados com os tetraedros vizinhos. Resulta disso uma estrutura fortemente unida e estável.

Dentre as várias classes dos silicatos, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Porém, inseridos nesta classe encontram-se os minerais argilosos, que são mais extensamente investigados. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos, como Fe, Ca, Na, K e outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa (PAIVA, 2008).

2.2 ARGILOMINERAIS

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais; tanto as diferentes argilas como também cada um das quatro dezenas de argilominerais têm nomes específicos (SOUSA, 2003).

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (CERRADO, 2004); A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$. Os argilominerais são muitas vezes chamados "silicatos em camadas" ("layer silicates") e "filossilicatos". Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza. Existem cerca de 40 argilominerais; somente poucos são constituintes das Argilas Industriais e das Argilas Especiais (SANTOS, 1989).

Compõe essa estrutura grupos de composição TO_4 , sendo que T representa um cátion em coordenação tetraédrica normalmente Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} , que estão unidos entre si formando uma camada tetraédrica. A camada tetraédrica está constituída por hexágonos formados de 6 tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres, apontando no mesmo sentido, conforme mostra a Figura 2 (FONSECA, 2003).

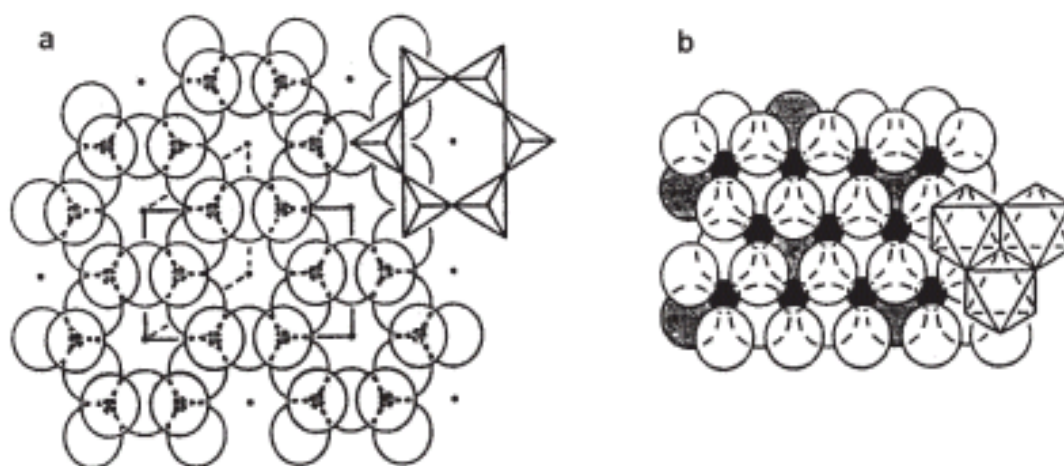


FIGURA 2: Constituintes dos filossilicatos: a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.

Cada uma dessas camadas poderá unir-se a outra, como por exemplo, unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando em sentido oposto, em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1. Um outro arranjo poderá ser obtido pela união de duas camadas tetraédricas em sanduíche com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1. Uma ilustração desses arranjos pode ser visualizado na Figura 3 (FONSECA, 2003).

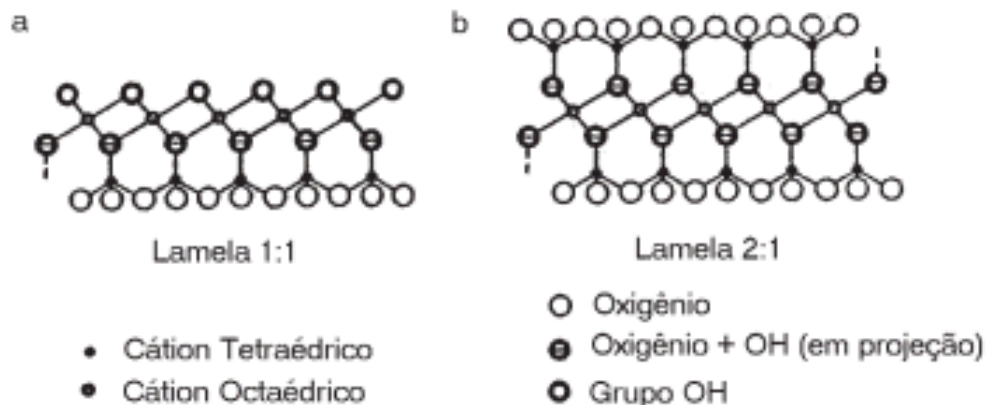


FIGURA 3: Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1.

Os argilominerais também são caracterizados através de seus espaços interlamelares, eles podem ser classificados em não expansíveis e expansíveis. A distância entre as lamelas em algumas argilas não é fixa, e quando em contato com a água elas tendem a expandir ou inchar. Essa expansão se dá pela absorção parcial ou total de moléculas de água, as quais penetram entre as camadas da partícula de argila e causa o afastamento dessas camadas aumentando assim a distância entre as lamelas (CERRADO, 2004).

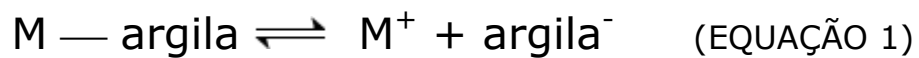
2.2.1 PROPRIEDADES

2.2.1.1 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

Os minerais argilosos possuem a propriedade de trocar íons fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços existentes entre suas camadas estruturais ou localizadas em outros espaços interiores, mas acessíveis por outros íons existentes em soluções aquosas envolventes (BRUCE, 1990).

2.2.1.2 INCHAMENTO

O inchamento (swelling) é um efeito causado durante a adsorção de por exemplo, corante por argilas. O inchamento da argila é devido ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas que ocorre quando a argila é dispersa em água (VAN OLPHEN e NEUMMAN, 2000). Este equilíbrio é mostrado através da equação 1.



Quanto maior for a ionização da argila, maior será a carga negativa livre das partículas em suspensão e conseqüentemente maior será a repulsão entre elas. Essa repulsão evita a aproximação e aglomeração das partículas (floculação ou coagulação). Além das forças repulsivas, as partículas também estão sujeitas as forças atrativas (de Van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas). Elas são mais intensas quando as partículas estão muito próximas umas das outras, como é o caso de suspensões de elevada concentração, e diminuem com o aumento da distancia. Quando os sistemas apresentam forças repulsivas fracas, menores que as forças atrativas, a argila flocula. Por outro lado, quando as forças de repulsão entre as partículas são elevadas a argila permanece em suspensão (NEUMANN et al., 2000).

O grau de inchamento depende de várias condições, tais como, a carga da argila, a natureza do contra-íon, das energias de hidratação envolvidas, a força iônica do meio e a água total contida (VAN OLPEHEN, 1997).

2.3 VERMICULITA

A vermiculita é uma argilomineral existente na natureza na forma de macro e micro cristais (MARTINS, 1992). Esse argilomineral apresenta estrutura constituída por folhas finas de cristais, normalmente ligados face a face, originando a célula unitária, que é constituída de duas folhas tetraédricas separadas por uma octaédrica, como pode ser observado na figura 4, que dessa maneira, são unidos entre si por átomos de oxigênio através de ligação covalente, tornando-a estável e apresentando cátions trocáveis em posições interlamelares.

Uma representação geral da sua célula unitária:
 $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, onde Mg^{2+} ou Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis (BRINDLEY, 1980).

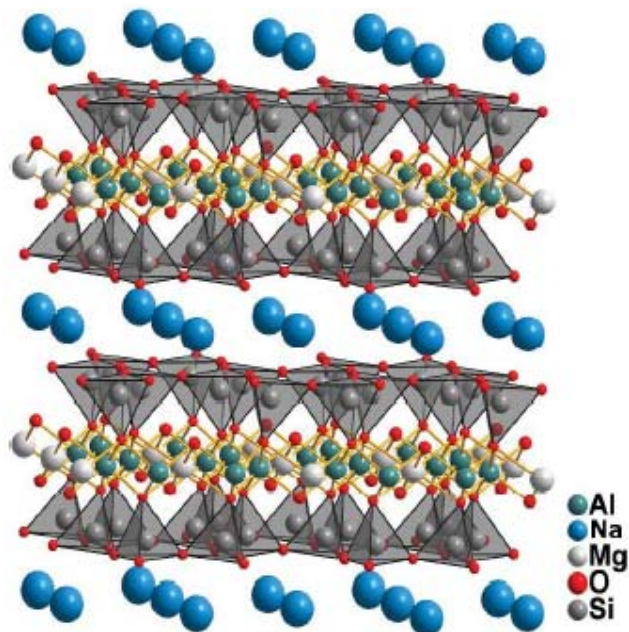


FIGURA 4: Estrutura da vermiculita.

A vermiculita tem possibilitado a criação de diversos produtos que são utilizados em vários setores, tais como:

- Na indústria funcionando como elemento filtrante, na produção de embalagens a prova de choques e fogo e também como catalisador de reações orgânicas;
- Na construção civil é usada como agregado leve para concreto estrutural, funcionando como isolante térmico e acústico;
- Na agricultura ajuda no condicionamento do solo, funciona como veículo para nutrientes, inseticidas e herbicidas;
- No meio ambiente ela ajuda também na remediação de solos contaminados por petróleo;

2.4 ARGILAS ATIVADAS

Um dos tratamentos químicos mais comumente utilizados na área das argilas, utilizado tanto para fins industriais como científicos é o tratamento ácido. Este tratamento consiste na exposição de uma argila a soluções de ácidos inorgânicos, normalmente HCl ou H₂SO₄ (BERGAYA). O tratamento ácido é utilizado principalmente na ativação de montmorilonitas devido à sua ocorrência mais freqüente e baixo custo (SOUZA e SANTOS). Os tratamentos ácidos de outros argilominerais, por exemplo, hectorita (KOMADEL), saponita, sepiolita (LOPEZ e GONZÁLES), e vermiculita (SUQUET) também têm sido estudados. Entre eles, a vermiculita se mostra como uma boa opção para ser usada como matéria-prima devido à sua abundância e baixo custo. E esse tratamento serve para dissolver alguma impureza da bentonita (por ex., calcita ou gipsita); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio

H_3O^+ ; e dissolver, nas folhas tetraédricas das camadas 2:1 (próximo a superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

Os mecanismos para geração da acidez no sólido, proposta para zeolitas (BARRER), dependem da substituição do silício por alumínio nas estruturas. Nesta base, o grau de substituições de Si nas folhas tetraédricas de SiO_4 por Al no material de partida dos argilominerais é importante para a geração da acidez nas argilas ativadas.

2.5 CORANTES

Um corante é toda substância que, se adicionada a outra substância, altera a cor desta. Pode ser uma tintura, pigmento, tinta ou um composto químico.

Na bioquímica, na citologia, na histologia, nas análises clínicas, na citopatologia, os corantes são substâncias químicas que, ao entrarem em contato com as estruturas celulares, realçam determinados compostos das células como os vacúolos ou os nucléolos. Com a sua utilização é possível evidenciar alguns compostos das células que teriam passado despercebidas sem o corante, como por exemplo os núcleos, as membranas celulares e algumas organelas citoplasmáticas. Uma das categorias dos corantes são os corantes vitais, que em baixa concentração não matam nem danificam as células, mas podem levar à intoxicação se utilizados em altas concentrações. Podem ser catiônicos (basofílicos), aniônicos (acidofílicos), ou covalentes (ROSALEN, 2004).

Atualmente os corantes tem sido muito utilizados nas confecções de produtos, principalmente da área têxtil, assim como no tingimento de fibras, como os naturais linho, o algodão e a seda, assim como fibras sintéticas (KUNZ, 2002).

Os corantes são retidos por adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica ou por constituição de

pontes químicas covalentes. Possuem dois grupos principais: O grupo cromóforo responsável pela cor que absorve a luz solar e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. E são classificados de acordo com sua estrutura química ou com o método no qual é fixado à fibra têxtil sua estrutura química (ALCÂNTARA E DALRIN, 1996).

2.6 ADSORÇÃO DE CORANTES

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície.

A adsorção sobre sólidos é um fenômeno de grande importância em química, mais especificamente em físico-química. Quando se expõe um sólido finamente dividido a uma pressão moderada de um gás, geralmente a pressão do gás decresce, indicando que parte das moléculas do gás foram adsorvidas na superfície do sólido. Pelo mesmo motivo observa-se que expondo uma solução de um corante (ou de uma tinta) ao sólido, a intensidade da coloração da solução decresce acentuadamente. Deve ser salientado também que a ação catalítica de muitas substâncias, no caso da catálise heterogênea, está ligada a estes fenômenos da adsorção.

Os meios adsorventes, inclusive a argila, caracterizam-se por serem empregados na forma de pequenos cilindros, grânulos, ou pequenas partículas. As partículas de adsorventes tem uma estrutura muito porosa com muitos poros finos, constituindo os volumes de vazio até 50% do volume total da partícula (GEANKOPLIS, 1993).

A intensidade desses efeitos depende da temperatura, da natureza das substâncias presentes no meio, da pressão do gás, ou da concentração do corante. Um fato bastante importante está relacionado com a superfície do sólido. Quanto mais finamente dividido estiver este sólido, maior será a sua eficiência em adsorver as moléculas presentes no meio.

Experimentalmente, as medidas nesses sistemas são feitas em termos de quantidade de substância adsorvida por grama do sólido, com a finalidade de se obter as chamadas isotermas de adsorção.

2.6.1 ADSORÇÃO QUÍMICA

A adsorção química, também chamada quimissorção, é específica e é empregada na separação de misturas. Esse processo ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente. Quando o processo de adsorção na superfície do sólido ocorre pode haver a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvente e, usualmente, se constitui um processo irreversível com calor de adsorção bem maior que a fisissorção. A natureza das espécies envolvidas é quem vai permitir ou não a ocorrência da ligação química. Assim, a adsorção química torna-se específica, não ocorrendo para todas as espécies de adsorvato, mas para substâncias específicas (MOORE, 1964).

2.6.2 ADSORÇÃO FÍSICA

A adsorção física, também chamada fisissorção, é empregada em máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos.

Os sólidos moleculares apresentam forças covalentes entre os átomos e moléculas para se manterem unidos e, por sua vez, para que esses sólidos formem retículos devem existir forças que unam essas moléculas. São as chamadas forças de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (MOORE, 1964).

2.6.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Ensaio de adsorção, em particular os que estão relacionados à construção das isotermas de adsorção, ter fornecido muitas informações em relação aos mecanismos associados às interações entre diferentes materiais adsorventes e as espécies adsorvidas tais como, corantes, íons metálicos e etc o que tem facilitado consideravelmente o conhecimento das interações entre essas superfícies, possibilitando assim um melhor entendimento desses processos e à elaboração de estratégias possíveis de desorção para liberação da superfície do material sólido pela espécie química poluente.

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante adsorção e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode agregar à sua superfície.

Existem diferentes modelos de adsorção, modelados às diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico adsorptivo aos dados experimentais obtidos possibilita um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo.

Genericamente as isotermas de adsorção sólido – solução podem ser classificadas baseado na forma inicial da isoterma, segundo sistema desenvolvido por GILLES (GILLES e SMITH, 1974), em quatro classes: **S**, **L**, **H**, e **C**, que são classificadas em subgrupos dependendo do comportamento em concentração mais alta, conforme ilustrado na Figura 1.4.

Vejamos a caracterização de cada uma dessas classes:

L (Langmuir): Concavidade para baixo, é a mais comum e representa adsorção em monocamadas.

S: Côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

H: Representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.

C: Comum em adsorvente microporoso, possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

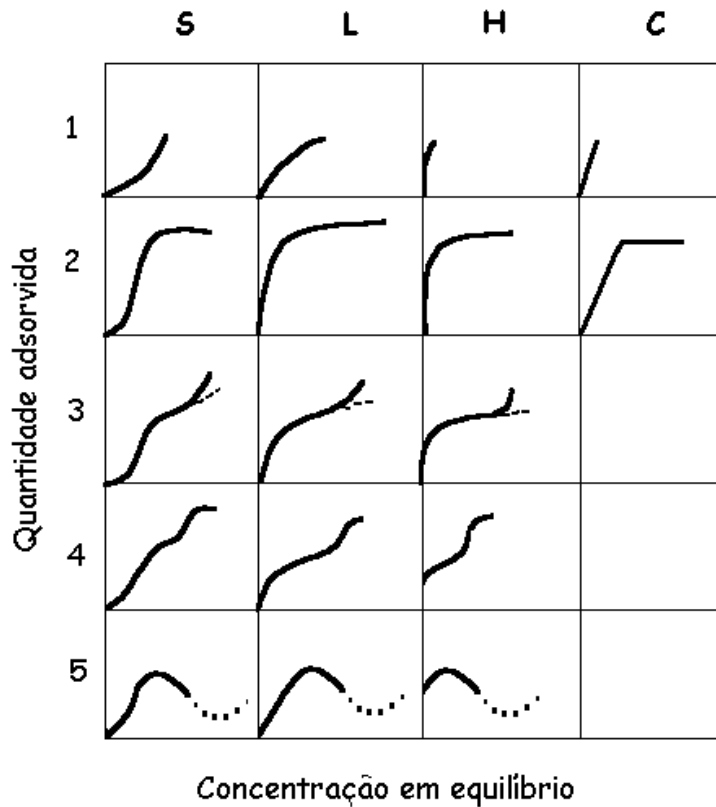


FIGURA 5 - Classificação das isothermas segundo Gilles (GILLES e SMITH, 1974).

O modelo Langmuir admite que a superfície do sólido consiste de um certo número de sítios ativos, onde toda espécie adsorvida interage apenas com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície (AIROLD e ALCÂNTARA, 1995).

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente forma um sistema que pode ser definido pelas grandezas que aparecem na equação 2.

$$Nf = \frac{(Ni - Ns)}{m} = \frac{V\Delta C}{m} \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

Onde, N_f é a quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente em gramas; ΔC é a variação na concentração do soluto antes (C_i) e após a adsorção (C_f), ou seja, $\Delta C = (C_i - C_f)$, e V é o volume total da solução.

Para um sistema em equilíbrio, N_f é função da fração molar X_s e da temperatura. Na prática, os experimentos são realizados a temperatura constante, assim, o valor de N_f é função somente da fração molar da solução, $N_f = f_T(X_s)$.

Considerando o sistema no equilíbrio, à temperatura de 298 K e a volume constante, o processo de adsorção de um soluto, em solução, por um sólido adsorvente é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície.

A equação 3 refere-se a constante de equilíbrio, K .

$$K = X_1^\sigma X_2' / X_1' X_2^\sigma \quad (\text{EQUAÇÃO 3})$$

Sendo X_1^σ e X_2^σ as concentrações em termos de frações molares em mol do soluto e do solvente na superfície adsorvente; X_1' e X_2' as frações em mol do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas pelas atividades do soluto a_1 e do solvente a_2 , para soluções diluídas.

$$K = X_1^\sigma a_2 / X_2^\sigma a_1 \quad (\text{EQUAÇÃO 4})$$

Sendo este tratamento restrito a soluções diluídas, a_2 é praticamente constante. Assim pode-se escrever:

$$K_e = K/a_2 \quad (\text{EQUAÇÃO 5})$$

Observando que $X_1^\sigma + X_2^\sigma = 1$, a equação 5, pode ser descrita como:

$$X_1^\sigma = K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (\text{EQUAÇÃO 6})$$

Substituindo X_1^σ por N_f/N_s , onde N_f é quantidade de soluto por grama de adsorvente, a cada concentração de equilíbrio, e N_s é o número de sítios propícios a adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido por grama do adsorvente, podemos escrever a equação 7 como:

$$N_f = N_s K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (\text{EQUAÇÃO 7})$$

Em soluções diluídas a atividade (a_1) pode ser substituída por X_s (fração em mol do soluto no sobrenadante). Desta forma, espera-se uma proporcionalidade entre N_f e X_s , porém à medida que X_s aumenta, N_f tenderá para o valor limite da capacidade de adsorção N_s e a partir daí N_s torna-se constante.

O valor de K_e é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e estar relacionada diretamente com a constante de equilíbrio K .

Considerando uma aproximação com a condição ideal e trabalhando algebricamente a equação 7 obtém-se a Equação 8, conhecida como equação de Langmuir.

$$\frac{X_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad (\text{EQUAÇÃO 8})$$

O número de sítios ativos (N_s) e a constante de equilíbrio da reação (K_e) são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Uma outra forma da equação 8 é utilizá-la substituindo a grandeza X_s por C_s (concentração molar do soluto na solução sobrenadante), ficando com a forma:

$$\frac{C_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{C_s}{N_s} \quad (\text{EQUAÇÃO 9})$$

2.7 INTERAÇÃO ENTRE CORANTE E ARGILA

A adsorção de azul de metileno em argilas é feita pela troca iônica e por adsorção física. Adicionando o corante na argila em suspensão ocorre inicialmente uma troca irreversível do corante pelos cátions já existentes na argila até atingir a CTC (Capacidade de Troca Catiônica) da argila. O corante em excesso seria adsorvido fisicamente na argila já saturada em relação a sua CTC e o resultado seria a adsorção irreversível do corante na superfície da argila por um processo de troca iônica. (PLESH e ROBERTSON)

CENENS e SCHOUUNHEYDT, realizaram um estudo sobre o comportamento espectral do azul de metileno adsorvido em argila e as bandas foram atribuídas a diferentes espécies formadas pelas moléculas de corante através do comparação com o espectro de azul de metileno em solução aquosa em diferentes concentração e as bandas em menores comprimentos de onda eram correspondentes a dímeros e trímeros. Pelos cálculos demonstraram que a banda J do dímero deveria ser em 720nm, já a banda de 760nm atribuiu-se a forma protonada da molécula de corante. Em outro estudo realizaram um tratamento quantitativo para os processos de dimerização e trimerização da proflavina e o azul de metileno sobre hectorita saturada com Na^+ e Ca^{2+} em suspensão aquosa. As superfícies internas e externas foram consideradas disponíveis para a difusão e agregação das moléculas de corante. As interações a superfície das partículas da argila e o corante não seriam suficientemente fortes para provocar desvios do comportamento observado para os equilíbrios em solução homogênea. Esses desvios ocorreriam, se o inchamento fosse incompleto, pois a distância interlamelar não seria suficiente para acomodar o dímero.

NEUMANN, realizou o estudo sobre corantes catiônicos e de argilas (montmorilonita natural e sintética, heterita natural e sintética) fazendo uso da metodologia experimental de monitoração das variações espectrais em função do tempo, observou que quando o corante é adicionado a suspensão de argila, as moléculas inicialmente se adsorvem e se agregam na superfície externa das partículas. A partir desse momento começam a ocorrer rearranjos com as moléculas de corante indo estas ocupar os espaços interlamelares, onde são protonadas devido a presença de sítios ácidos. Estes processos dependem tanto da natureza do corante como da argila. Da argila dependem propriedades como estado de agregação na suspensão, se é expansível ou não, disponibilidade dos espaços interlamelares, existência de sítios ácidos e tendência das partículas a se agregarem. Os corantes influenciam os processos através de sua geometria molecular e tamanho, bem como por sua tendência a auto-agregação.

GERMAN e FLURY realizaram um estudo sobre sorção do corante Azul Brilhante FCF em três solos de origens diferentes (Ritzville, WA; Vantage, WA; Elke River, ID), para avaliar e testar o efeito químico da força iônica, através do espectro da absorção do corante em solução aquosa. A absorção característica do Azul Brilhante FCF não sofre variação para soluções de diferentes força iônica. Mas quando o corante entra em contato com os solos ocorrem variações na isoterma de sorção e afinidade da sorção do corante parece ser correlacionada positivamente com o conteúdo de argilas no solo. KETELSEN e MEYER-WINDEL relataram uma correlação positiva forte entre a capacidade máxima de sorção na isoterma de Langmuir e os conteúdos de argila nos solos. A influência da força iônica do meio, demonstrou não ser afetada pelo tipo de cátion (Ca^{2+}) presente, assim a sorção aumenta quando a força iônica da solução aumenta.

As moléculas de corantes carregadas negativamente interagem com as partículas de argila que estão sendo protonadas. Este processo de

protonação é muito importante por dar estabilidade as moléculas de corante (ARBELOA, 2002).

Um estudo sobre a agregação do azul de metileno em montmorilonitas com densidades de cargas diferentes foi realizado por BUJDÁK e COL os quais consideraram que o corante se agrega na dupla camada das partículas carregadas e que as moléculas do corante são adsorvidas de acordo com as cargas na superfície das partículas de argila.

Um estudo sobre as propriedades coloidais das argilas em suspensão aquosa mostrou que a adição de eletrólitos como NaCl provoca uma diminuição da repulsão eletrostática entre as cargas residuais existentes nas folhas por causa do efeito da força iônica.

GESSNER estudou as interações entre partículas de argila e compostos orgânicos aromáticos utilizando amostras na fase sólida, fazendo medidas de fluorescência e medidas de fotólise de pulso por laser para caracterizar os transientes formados a partir das moléculas orgânicas nas superfícies das partículas.

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

A amostra de vermiculita foi proveniente da cidade de Santa Luzia, Paraíba.

Como solventes foram utilizados álcool etílico (MERCK) e água deionizada.

Utilizou-se também o ácido nítrico P. A (MERCK), peróxido de hidrogênio P. A (MERCK), cloreto de sódio P. A (CARLOS ERBA), ácido acético (MERCK) e acetato de sódio (MERCK) sem purificação prévia.

Nitratos hidratados de cobre e cobalto.

E os corantes utilizados foram o azul de metileno (AM) e o azul de meldola (AD).

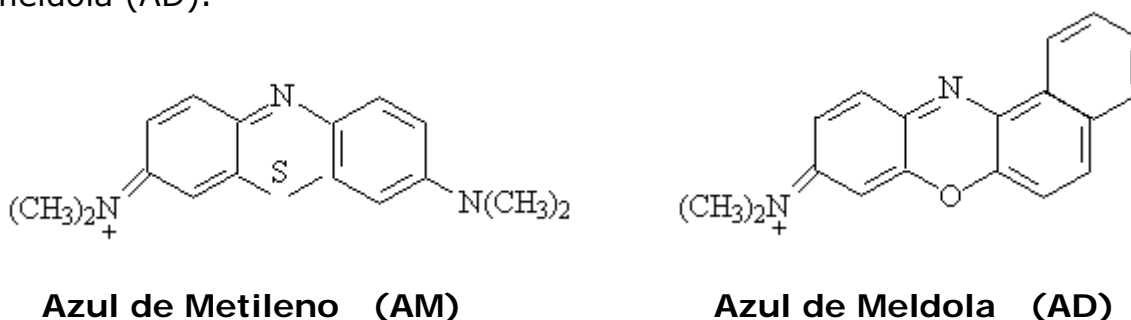


FIGURA 6: Fórmulas estruturais dos corantes utilizados

3.2 OBTENÇÃO DAS MATRIZES A PARTIR DA VERMICULITA

3.2.1 ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A vermiculita em seu estado natural pode conter material orgânico como restos de madeira, materiais em decomposição e essas impurezas em grandes quantidades podem vir a interferir em reações futuras as quais a argila será submetida. Sendo assim, é interessante fazer o

tratamento dessa argila com um agente oxidante para a eliminação da matéria orgânica (TUNNEY, 1993).

A purificação foi feita tomando-se uma alíquota inicialmente 200g da argila e lavando-a exaustivamente com água deionizada e em seguida deixando-a secar por 2 dias a temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se 120 cm³ de peróxido de hidrogênio 100 volumes, e sob agitação a uma temperatura de 323K por 3 dias. Após as 72 horas a mistura foi filtrada e lavada por 3 vezes com bastante água deionizada.

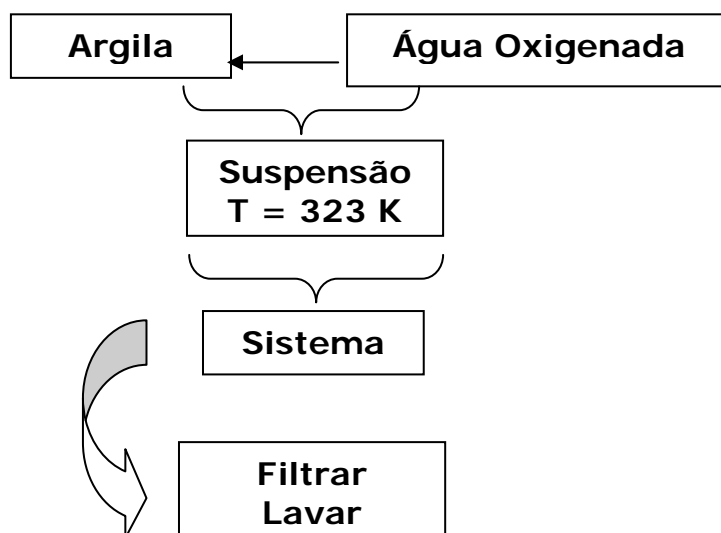


FIGURA 7 : Esquema da purificação da argila.

3.2.2 ARGILA MONOIÔNICA (VERMICULITA SÓDICA-Vs)

A argila obtida anteriormente foi suspensa em uma solução de cloreto de sódio a 1 mol/L , por 12 horas sob agitação a uma temperatura de 323 K. Em seguida o material foi lavado com água deionizada por duas vezes e seco a vácuo a temperatura ambiente.

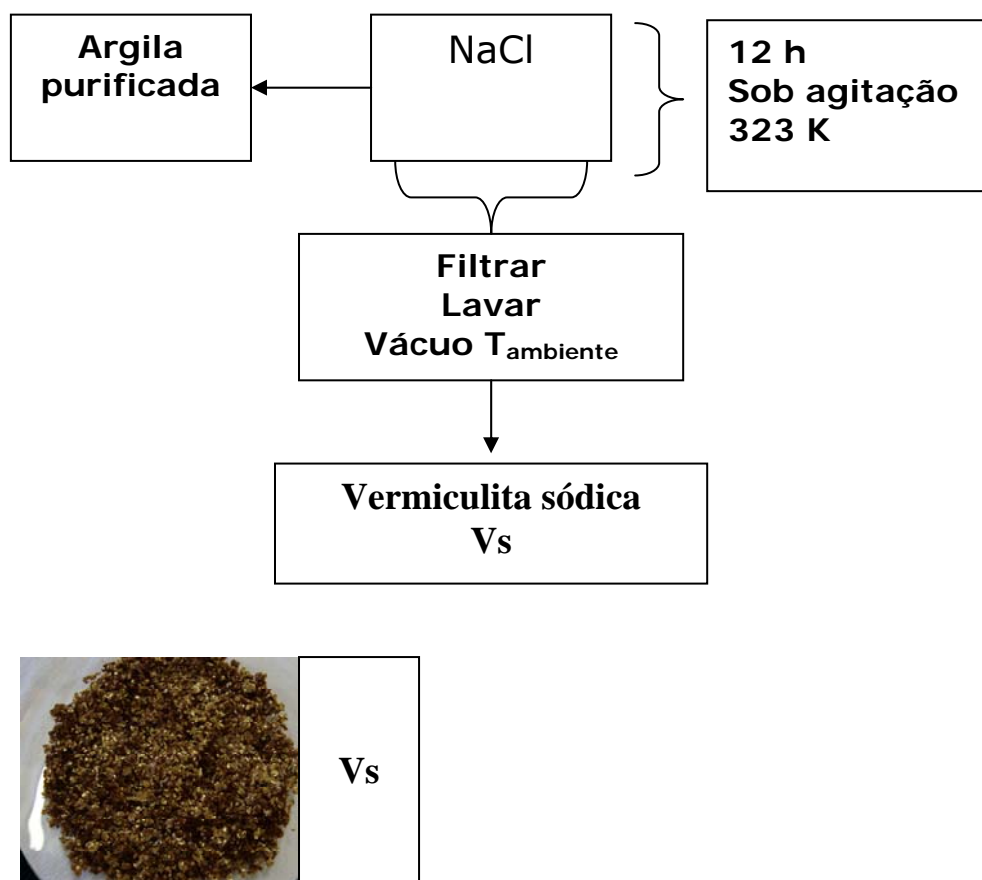


FIGURA 8: Esquema da obtenção da argila monoiônica.

3.2.3 REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO CONTROLADA DA VERMICULITA

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra de argila obtida anteriormente (**Vs**) e adicionando-se 10 cm^{-3} de solução ácido nítrico nas concentrações de $1,0$ e $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ por grama da argila limpa, mantida sob agitação constante a 368 K durante 4 horas. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi lavado exaustivamente com água deionizada.

Os sólidos obtidos foram denominados por **Vac1** e **Vac3** para vermiculita tratada com ácido nítrico cujo número indica a concentração do ácido utilizado no tratamento.

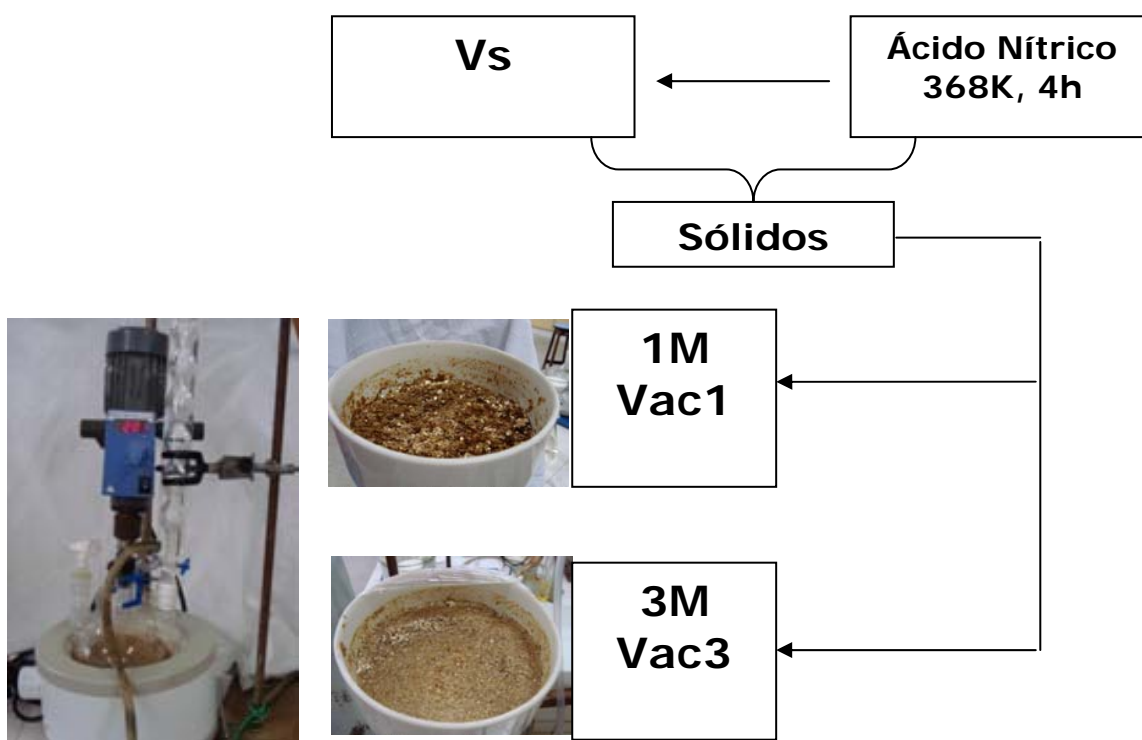


FIGURA 9: Esquema da reação de lixiviação controlada da vermiculita utilizando o ácido nítrico.

3.3 OBTENÇÃO DAS VERMICULITAS CÚPRICA E COBÁLTICA

Nesses ensaios, as amostras de aproximadamente 3,0 g da **Vs** foram suspensas em 15,0 cm³ de soluções aquosas de concentrações 0,1 mol dm⁻³ dos sais. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, por 48 e 72 horas para cobre (II) e cobalto (II), respectivamente. Esse valor corresponde ao tempo necessário para que se atinja o equilíbrio cinético da reação de troca. Em seguida, a vermiculita foi separada por filtração lavada em água deionizada. Sendo o

processo repetido por mais duas vezes. O sólido final foi seco em estufa a 383 K por 24 horas. Esses materiais foram denominados de **V/Cu** e **V/Co**, respectivamente, para os sólidos saturados com cobre e cobalto respectivamente.

3.4 ENSAIOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS CORANTES NOS SÓLIDOS

3.4.1 EFEITO DE TEMPO

Nestes experimentos, 50,0 mg dos sólidos **Vs**, **V/Cu**, **V/Co**, **Vac1** e **Vac3** foram suspensos em 15,0 cm³ de soluções de concentrações crescentes, variando de 20 a 200 ppm, dos corantes **AM** e **AD**. A suspensão foi mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 2 a 72 h.

Alíquotas do sobrenadante foram removidas e as quantidades de corante analisadas por espectrometria na região do UV-VIS. Na quantificação do azul de metileno as medidas de absorbância foram realizadas em 520 nm e o azul de meldola em 570 nm, cujos dados para o azul de metileno estão na Figura 9. Assim pode-se quantificar a quantidade de corante adsorvido (N_f) por grama de sólido pela diferença entre a quantidade inicial (N_i) e presente após o equilíbrio (N_s) conforme a equação: $N_f = (N_i - N_s)/m$.

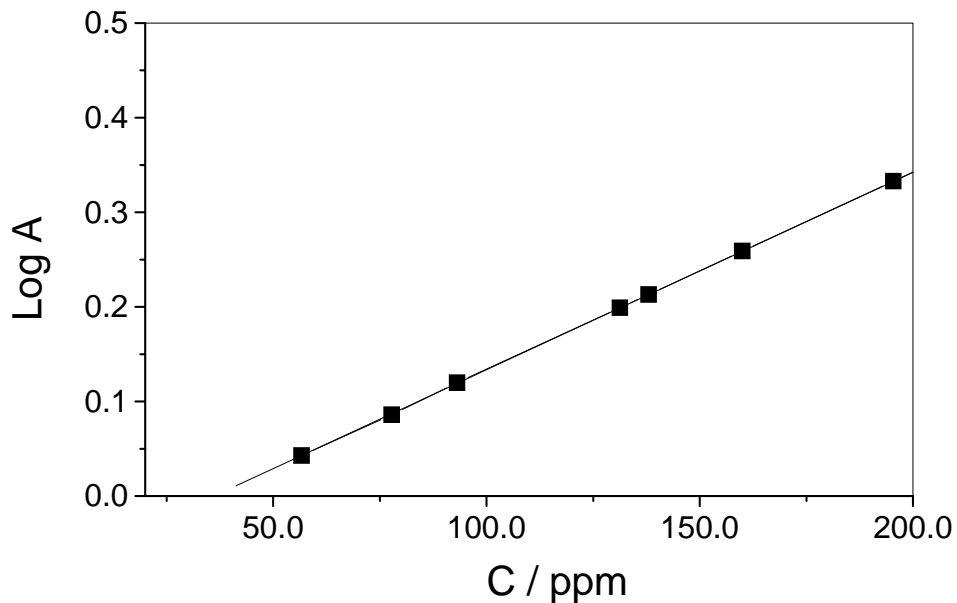


FIGURA 10 – Dados da absorbância e concentração do AM em água em $\lambda = 520$ nm.

3.4.2 EFEITO DE CONCENTRAÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se o método de batelada. Para a adsorção, 50,0 mg de cada sólido foram suspensos em 15,0 cm³ de solução aquosa dos corantes, cujas concentrações variaram de 20 a 200 ppm. As suspensões foram mecanicamente agitadas por duas horas (2h), em uma mesa agitadora a temperatura de 298 K. Os sólidos resultantes foram separados por filtração e o conteúdo de corante em cada amostra foi determinado conforme descrito anteriormente.

Todos os sólidos foram separados por filtração ou centrifugação (aqueles resultantes da interação com azul de meldola), sendo exaustivamente lavados com água deionizada.

3.5 IMOBILIZAÇÃO DOS CORANTES ORGÂNICOS EM VERMICULITA

Os corantes **AM** e **AD** foram imobilizados na **Vs** e nas **Vac1** e **Vac3** por imersão de 2,0 g do sólido em 100,0 cm³ de uma solução do corante

1% (m/v). A mistura foi agitada por 24 h e o sólido resultante foi filtrado, lavado com água deionizada e seco ao ar.

3.6 CARACTERIZAÇÕES

3.6.1 ANÁLISE QUÍMICA DA VERMICULITA

A análise química da vermiculita precursora foi realizada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, utilizando-se um instrumento da Perkin-Elmer, modelo 5100. Para abertura da amostra 5,0 g de vermiculita foi submetida a uma digestão com uma mistura de ácidos minerais (HF-HCl). Deste modo, os metais presentes foram determinados. Por outro lado, o teor de silício foi quantificado através de gravimetria pelo método da fusão com sódio.

3.6.2 ANÁLISE ELEMENTAR CHN

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos sólidos contendo corante foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400, sendo as quantidades de corantes imobilizados determinadas pelas quantidades de nitrogênio encontradas.

3.6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30KV e uma corrente elétrica de 20mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 1,7 a 50 graus. A radiação utilizada foi a $K\alpha Cu$. Todas as medidas foram realizadas através do método do pó. Estas medidas foram importantes para identificar a cristalinidade, e se houve possíveis intercalações no material.

3.6.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Bomem, Serie MB, com transformada de Fourier, TF, com resolução de 4 cm^{-1} pelo método da pastilha de brometo de potássio com 1% em massa da amostra.

3.6.5 TERMOGRAVIMETRIA

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, a uma razão de aquecimento programada em $0,16\text{ Ks}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 298 - 1180K.

3.6.6 MEDIDAS DA ÁREA SUPERFICIAL

As argilas ativadas foram obtidos de isotermas de adsorcao de nitrogenio a 77 K, usando um porosimetro Micrometris ASAP 2010, conectando a um microcomputador. Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 333 K e estocadas em desecadores.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

Os argilominerais como a vermiculita têm tido ampla aplicação em processos industriais como carga em polímeros, isolante acústico, na confecção de materiais cerâmicos e como trocador iônico. O presente trabalho teve como objetivo principal a utilização de **V/Cu**, **V/Co**, **Vac1** e **Vac3** como adsorventes de corantes orgânicos. Nessa direção, em uma primeira etapa foram realizadas a síntese e caracterização das matrizes de vermiculita trocada com os íons citados ou lixiviadas com ácido nítrico para posterior uso na adsorção dos corantes cujos resultados foram comparados ao obtido para **Vs**. A caracterização, portanto, do sólido inicial é de fundamental importância para esse tipo de aplicação e assim os resultados serão apresentados enfatizando a caracterização estrutural dos sólidos seguindo para os processos adsorptivos.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA DA VERMICULITA PRECURSORA E LIXIVIADAS

A vermiculita, proveniente da região de Santa Luzia, foi caracterizada por análise elementar cujos resultados estão na tabela 2. A análise química, geralmente, é realizada segundo o método clássico que, apesar de demorado, permite a obtenção de resultados bastante precisos. Foram determinadas a perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O .

Tabela 2: Resultados da análise química da vermiculita sódica (Vs).

Constituintes	Vs (%)
SiO ₂	44,62
Al ₂ O ₃	9,18
Fe ₂ O ₃	5,46
CaO	0,78
Na ₂ O	0,11
MgO	20,44
K ₂ O	0,48
<i>Perda ao fogo</i>	18,93

Como podemos observar acima o aluminossilicato é composto em grande parte por sílica (SiO₂ – 44,62%), magnésio (MgO – 20,44%) e alumina (Al₂O₃ – 9,18%). A perda ao fogo, realizada a uma temperatura superior a 1200 K, foi de 18,93% e deve-se, principalmente, a água intercalada de coordenação e a perda dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como Al(OH)₃, Fe(OH)₃. Além destes, substâncias como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação. Para as amostras **Vac1** e **Vac3** variações na composição comparada à vermiculita foram observadas, conforme dados na Tab. 3.

Tabela 3: Dados da análise química das vermiculitas lixiviadas.

Constituintes	Vac1 (%)	Vac3 (%)
SiO ₂	53,0	55,9
Al ₂ O ₃	8,15	5,65
Fe ₂ O ₃	5,67	4,23
MgO	11,14	8,44

A quantidade de alumínio, ferro e magnésio presentes nas amostras tratadas com ácido nítrico diminuem. Isto demonstrou que à medida que se eleva concentração do ácido, a lixiviação dos metais se torna mais acentuada, havendo apenas a preservação do silício no esqueleto inorgânico.

Na figura 11, tem-se os espectros dos suportes **Vs**, **Vac1** e **Vac3**.

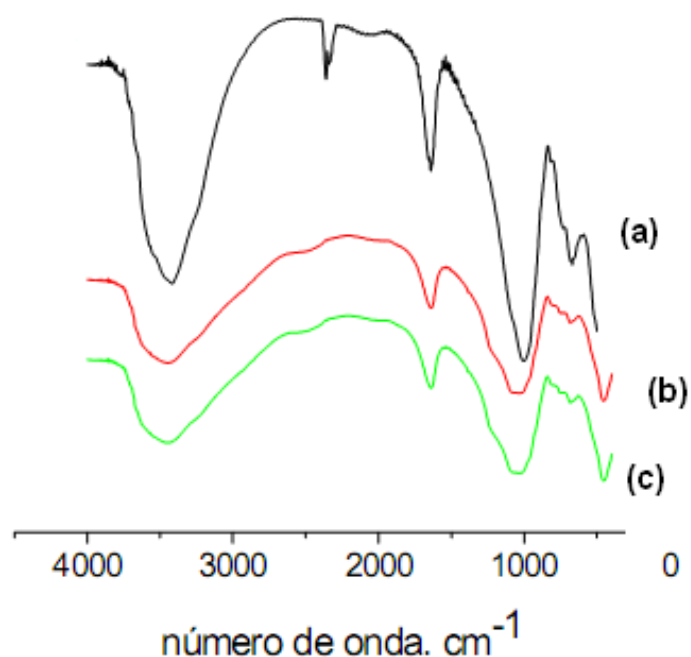


FIGURA 11- Espectros na região do IV da **Vs** (a), **Vac1** (b) e **Vac3** (c).

Todos os suportes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Estes espectros foram importantes para a investigação das alterações no esqueleto inorgânico após o tratamento ácido.

Observa-se, na figura 11, uma similiaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. A banda larga na região de 3500 cm^{-1} atribui-se ao estiramento OH presente na superfície dos suportes, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações hidrogênio e encontradas na região interlamelar. Outra banda em 1640 cm^{-1} , comum nos espectros, com menor ou maior intensidade, é característica da deformação angular da ligação OH da água. Invariavelmente observa-se uma acentuada diminuição na intensidade das vibrações de deformação Al-OH em 814 cm^{-1} confirmando a lixiviação do Al pelo tratamento ácido. A banda intensa, atribuída à frequência da ligação Si-O e ao estiramento assimétrico Si-O-Si é observado em aproximadamente 1000 cm^{-1} . A

vibração do grupo $\nu(\text{Si}_2\text{O}_5)$ foi atribuída em 550 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1990).

4.3 CARACTERIZAÇÕES DA VERMICULITA CÚPRICA E COBÁLTICA

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 12) mostrou para a vermiculita nas formas trocada com sódio, cobre e cobalto absorções em 3450 cm^{-1} atribuída a deformação da água, 997 cm^{-1} devido a deformação simétrica de grupos Si-O-Si e Si-O-Al, em 814 cm^{-1} devido a vibrações de deformação Al-OH e em 680 cm^{-1} associado a deformação do grupo Al-O. A banda em 1640 cm^{-1} é típica da deformação angular da água presente na região interlamelar e fisicamente adsorvida (FARMER, 1964).

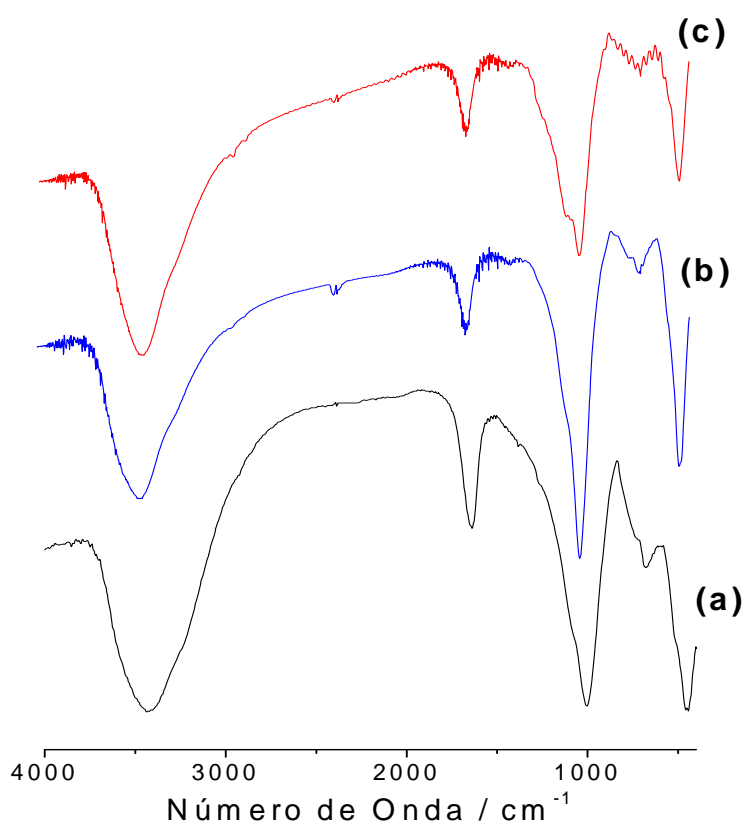


FIGURA 12 – Espectro na região do infravermelho da Vs (a) V/Cu (b) e V/Co (c).

Os dados de DRX estão na Figura 12 onde se observa que a vermiculita sódica é de alta pureza e cristalinidade. O primeiro pico representa a reflexão no plano (002) e corresponde a $2\theta = 6,027^\circ$ equivalente um espaçamento basal de 14,65 Å. Este valor corrobora com o fornecido na literatura (BRINDELY, 1980). Os demais picos também são característicos da vermiculita. Por outro lado as formas trocadas com cobre (II) e cobalto (II) apresentam uma pequena alteração na intensidade de alguns planos de reflexão e um leve afastamento de 2θ para maior ângulo ao qual se associa um espaçamento basal de 12,25 Å.

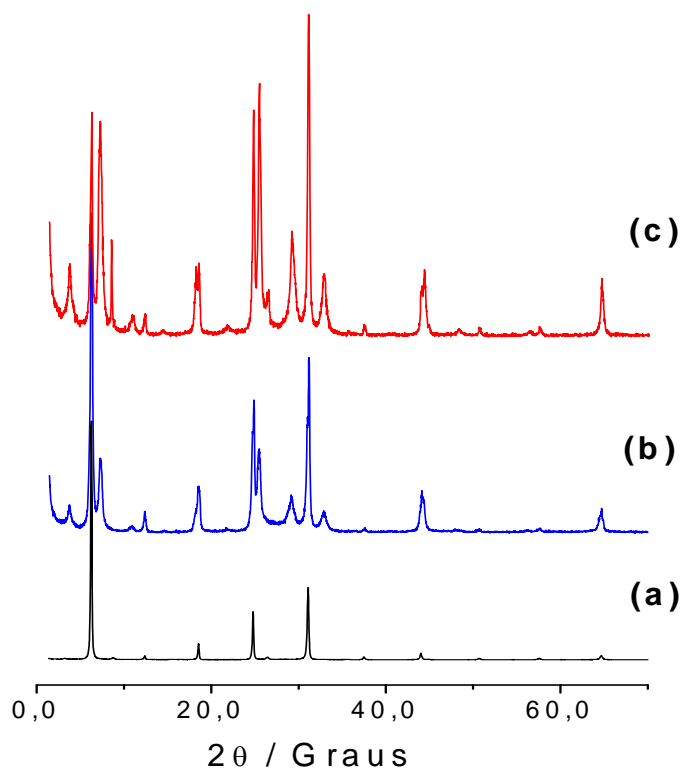


FIGURA 13 – Difratoogramas de Raios-X **Vs** (a), **V/Cu** (b) e **V/Co** (c).

Os dados de termogravimetria da **Vs** e **V/Co** são apresentados nas Figuras 14 e 15. A curva termogravimétrica da vermiculita sódica apresenta duas etapas de decomposição térmica correspondente a 10%, ocorrendo no intervalo de 25-220°C, e está relacionada com a eliminação da água de adsorção e da água de coordenação presente no espaço

interlamelar. A eliminação de água por condensação das hidroxilas (0,61%) é gradativa e ocorre entre 550–850°C. Para a amostra contendo cobalto, a perda total foi de 14,7% entre 25–950°C em duas etapas de degradação. A primeira etapa ocorreu entre 25–387°C correspondendo a 10% e uma segunda entre 664–941°C relativo a mais 4,7%. As duas perdas de massa foram relativas a perda de água superficial, água interlamelar e dehidroxilação, respectivamente. Os dados de decomposição térmica serviu para mostrar o efeito do cátion interlamelar nas características do sólido obtido. Como o cátion de cobalto possui um menor volume de hidratação ($V_{\text{hid}} = 109,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) com relação ao sódio ($V_{\text{hid}} = 169,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), espera-se que uma maior quantidade de água de coordenação esteja presente na região interlamelar para a vermiculita contendo cobalto. Isso ficou demonstrado para os dois cátions em análise.

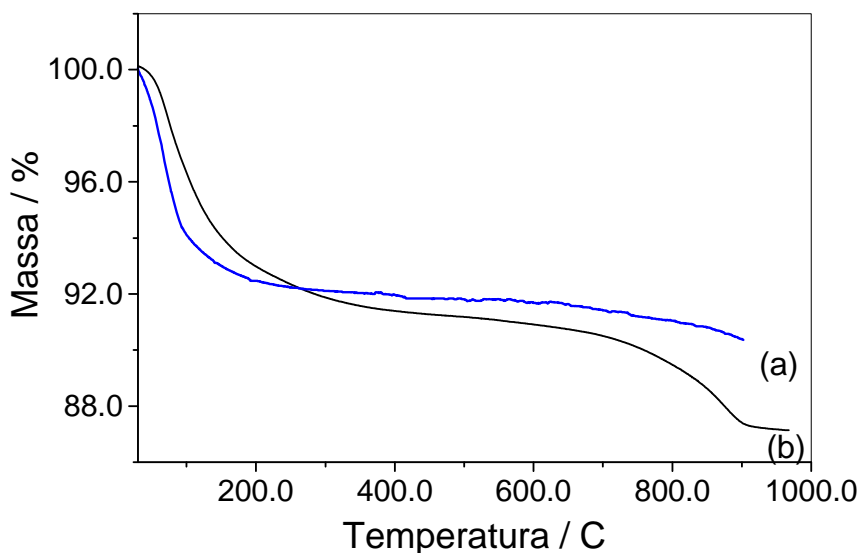


FIGURA 14 – Dados de termogravimetria da Vs (a) V/Co (b)

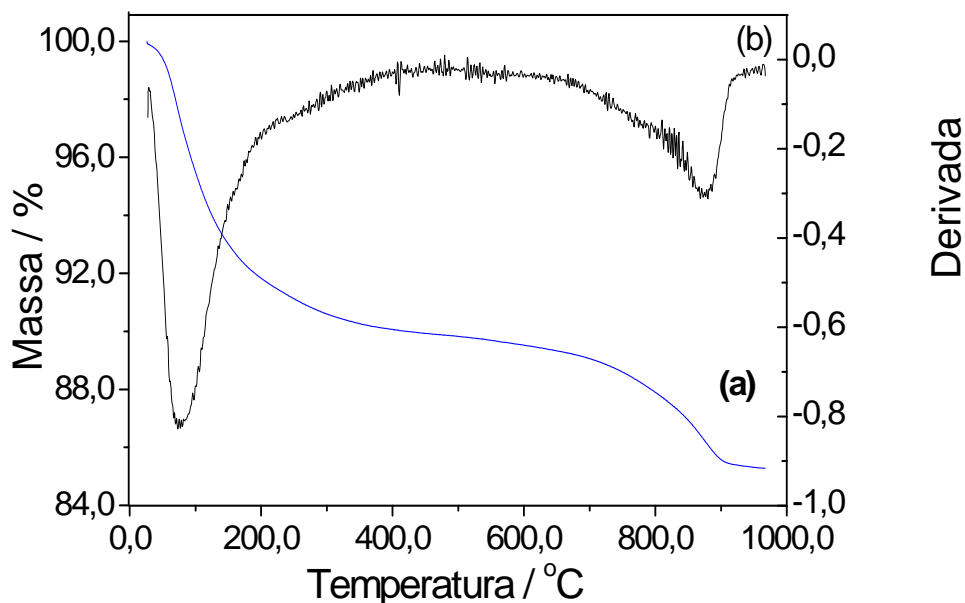


FIGURA 15 – Curva de TG **V/Co** (a) e sua forma derivada (b)

4.4 ADSORÇÃO DE CORANTE NA VERMICULITA SÓDICA E NAS FORMAS LIXIVIADAS

As isotermas de adsorção do **AM** na **Vs** e nas **Vac1** e **Vac3** estão apresentadas na Figura 16. Como podemos observar a lixiviação da vermiculita desfavoreceu a interação com os corantes. De acordo com os resultados podemos propor que a adsorção de corante na matriz lamelar deve ocorrer, em sua grande maioria, por meio de troca iônica o que corrobora com os dados apresentados na Tab 4. Estes dados de análise química apresentam que a ordem decrescente de cátions trocáveis é **Vs > Vac1 > Vac3** que está de acordo com a ordem crescente de adsorção do corante azul de metileno. É importante salientar que o pH do meio influencia na forma que a molécula se apresenta e com isso também influenciará na adsorção. As diferentes estruturas que os corantes podem se apresentar estão presentes na Figura 17. Os dados de adsorção

máximos são apresentados na tabela 4 que também demonstram o mesmo perfil. O esquema proposto da interação da vermiculita sódica com o corante esta apresentado na Figura 18 e das vermiculitas lixiviadas na Figura 19.

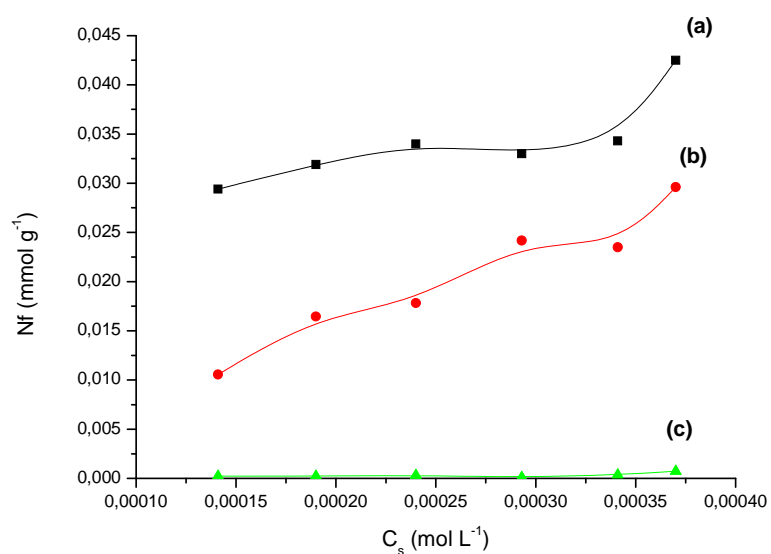
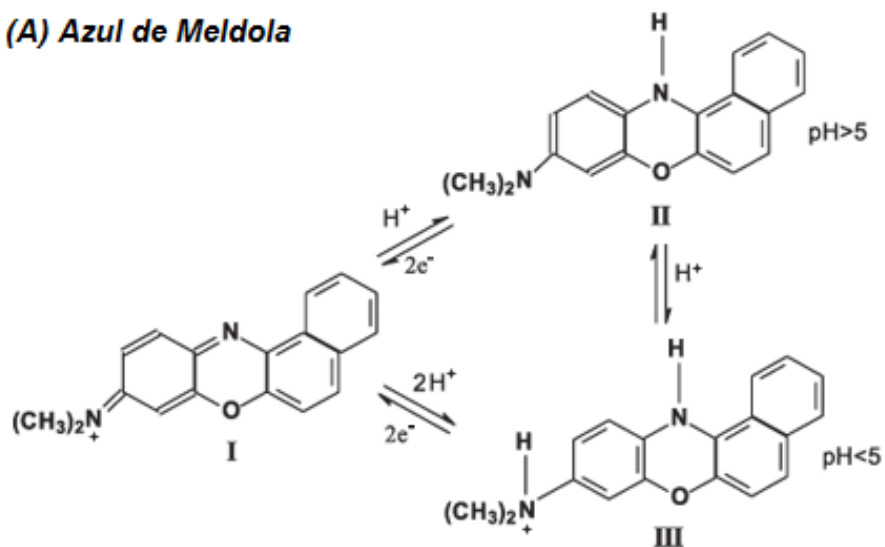


FIGURA 16 - Isotermas de interação do **AM** em **Vs** (a), **Vac1** (b) e **Vac3** (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.

(A) Azul de Meldola



(B) Azul de Metileno

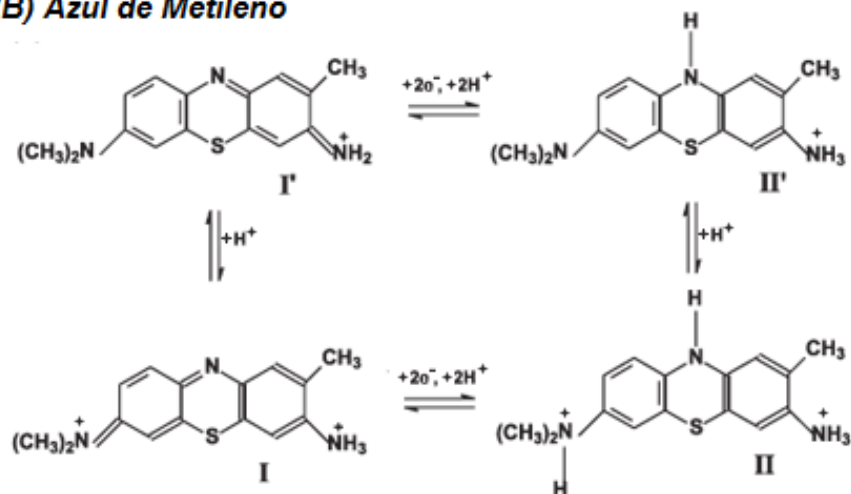


FIGURA 17 – Influencia do pH na molécula do azul de meldola(A) e na molécula do azul de metileno(B). Figura adaptada da referencia *J. Braz. Chem. Soc.*, Cationic Dyes Immobilized on Cellulose Acetate Surface Modified with Titanium Dioxide: Factorial Design and an Application as Sensor for NADH, Vol. 18, No. 8, 1462-1472, 2007.

Tabela 4 – Valores máximos de adsorção obtidos para as interações do corante azul de metileno com os sólidos.

Sólidos precursores	Corante (mmol/g)
<i>Superfícies</i>	<i>Azul de metileno (AM)</i>
Vs	0,042
Vac1	0,029
Vac3	0,00085

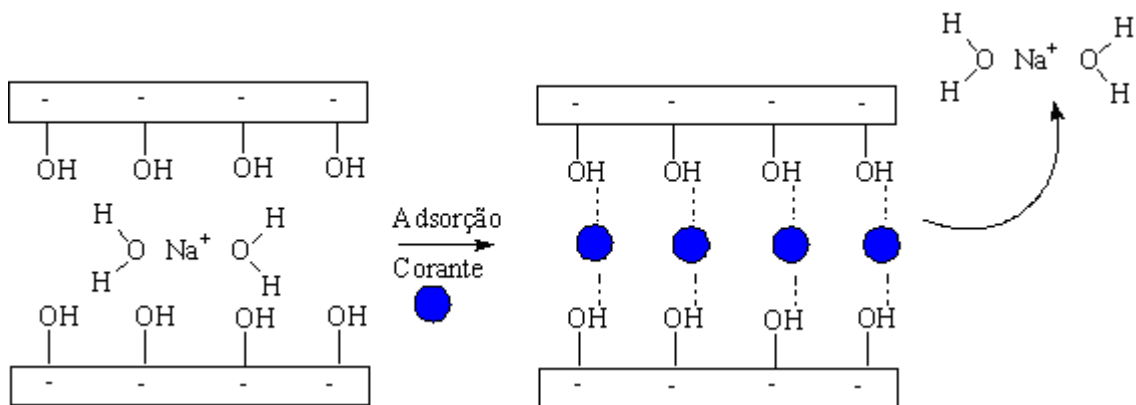


FIGURA 18 – Proposta da interação do corante com a vermiculita sódica.

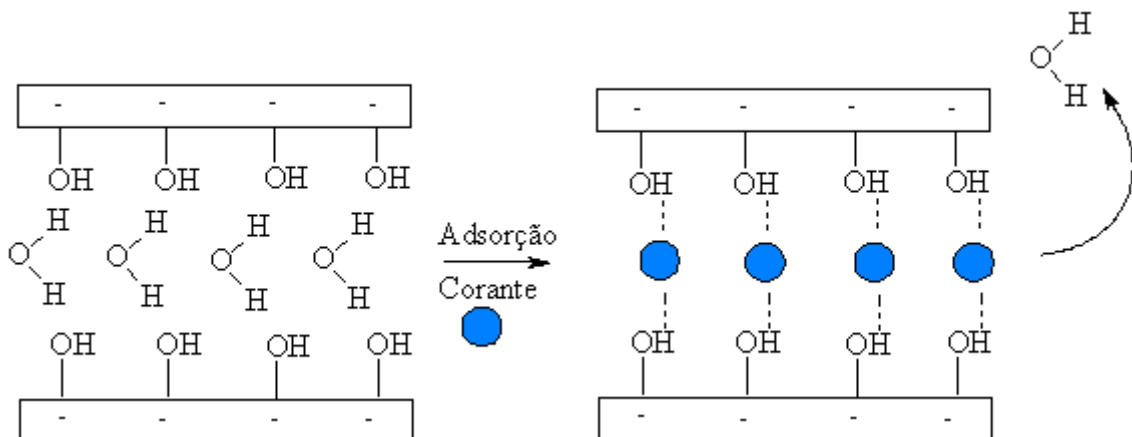


FIGURA 19 – Proposta da interação do corante com as vermiculitas ácidas.

4.5 ADSORÇÃO DE CORANTES NA VERMICULITA SÓDICA E NAS FORMAS TROCADAS COM COBRE E COBALTO

As isotermas de interação dos corantes na vermiculita sódica e trocada com cobre e cobalto estão ilustradas nas Figuras 20 e 21. Conforme se observa, a presença de cátion interlamelar interfere consideravelmente na quantidade imobilizada de corante. As vermiculitas na forma cúprica e cobáltica apresentaram comportamento semelhante em ambos os corantes. Por outro lado, a interação foi mais efetiva para forma sódica com os dois corantes. Comparando a intensidade da imobilização, o azul de metileno adsorveu em maior quantidade do que o azul de meldola, podendo este estar relacionado ao maior número de centro coordenantes neste corante.

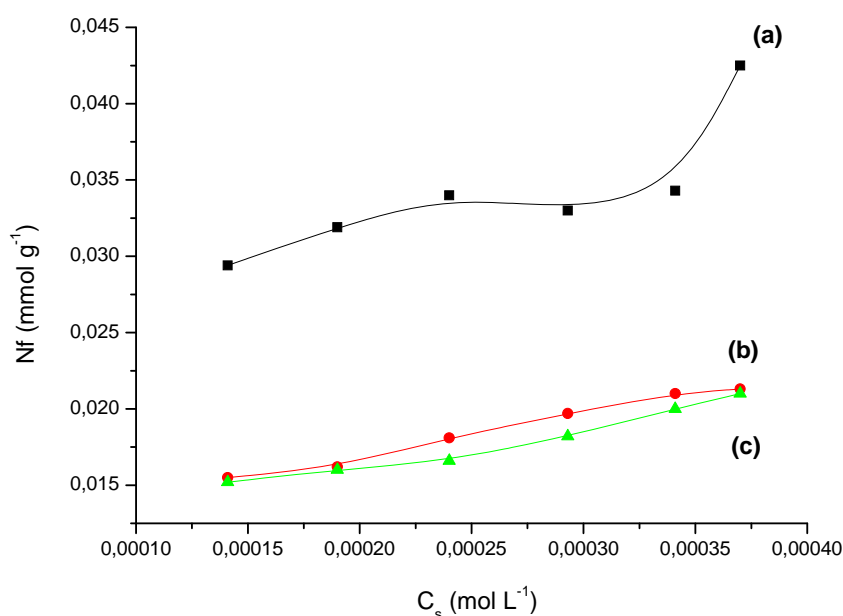


FIGURA 20 - Isotermas de interação do corante AM em **Vs** (a), **V/Cu** (b) e **V/Co** (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.

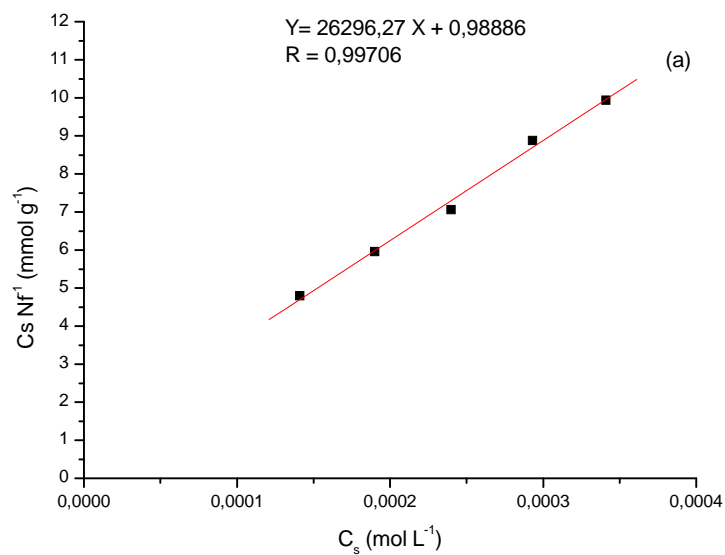


FIGURA 21 - Isothermas de interação do corante **AM** em **Vs** (a) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.

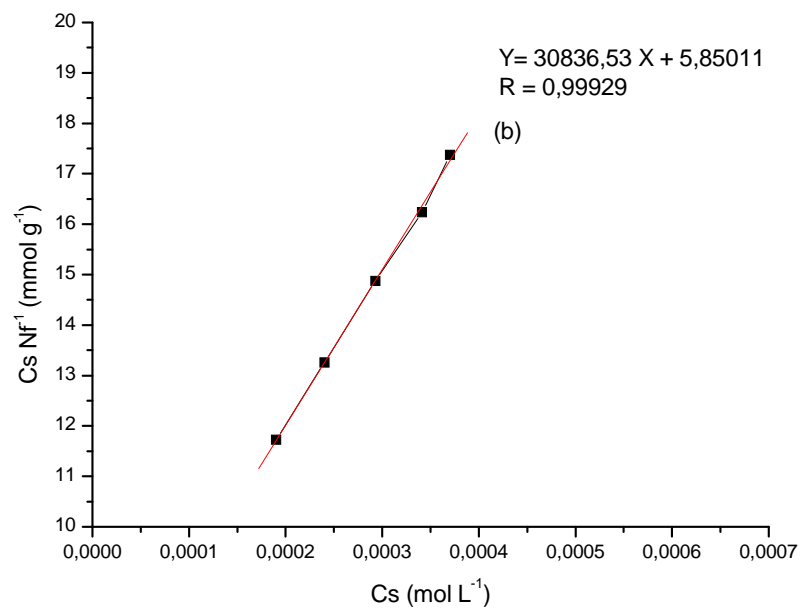


FIGURA 22 - Isothermas de interação do corante **AM** em **V/Cu** (b) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.

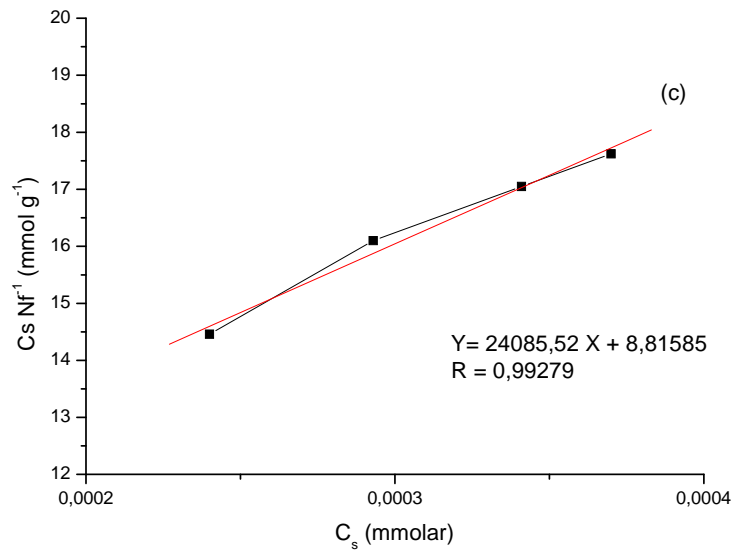


FIGURA 23 – Isotermas de interação do corante **AM** em **V/Co** (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.

Ao se aplicar o tratamento dos dados experimentais à equação 9, foram obtidos bons coeficientes de correlação, por conseguinte, é possível sugerir que as isotermas obtidas se ajustaram ao modelo de adsorção Langmuir. Dessa forma, a adsorção dos corantes nos sólidos estudados pode estar ocorrendo pela formação de monocamada, conforme sugere o modelo de Langmuir.

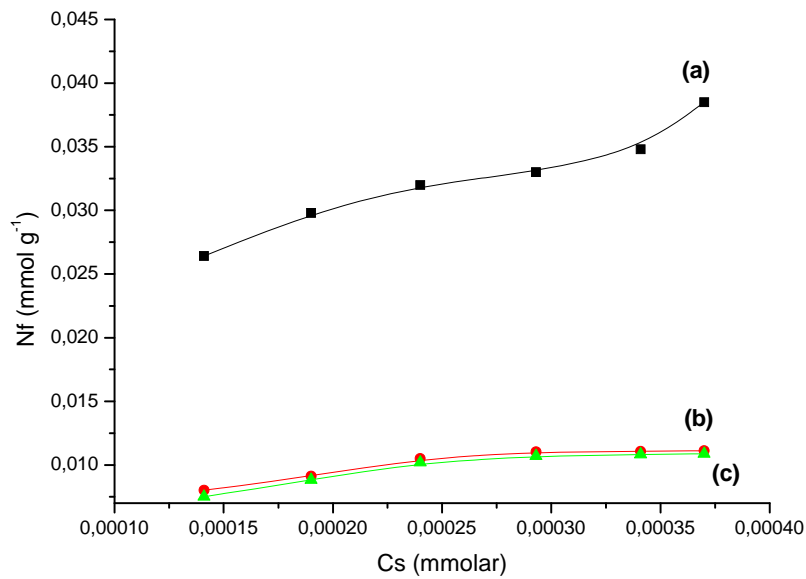


FIGURA 24 - Isotermas de interação do AD em Vs (a), V/Cu (b) e V/Co (c) em solução aquosa a 298 K e 1 atm.

Tabela 5 – Valores máximos de adsorção obtidos para as interações dos corantes AM e AD com Vs, V/Cu e V/Co.

Sólidos precursores	Corantes (mmol/g)	
	<i>Azul de metileno (AM)</i>	<i>Azul de meldola (AD)</i>
Vs	0,042	0,038
V/Cu	0,021	0,015
V/Co	0,020	0,01

4.6 ANÁLISE DOS SÓLIDOS FINAIS CONTENDO CORANTE IMOBILIZADO

Conforme ficou demonstrado, os sólidos derivados de vermiculita constituem bons adsorventes para corantes orgânicos em solução. Por outro lado a natureza dos processos interativos necessita de maiores investigações tanto do ponto de vista espectroscópico como de determinações de difração de Raios-X. Isto se deve ao fato que diferentes mecanismos envolvem a reação de filossilicatos com corantes orgânicos entre elas: adsorção na superfície externa na forma de monômeros ou dímeros, intercalação dos corantes na forma de monômeros, troca iônica com o íon interlamelar e formação de complexo (NEUMANN, 2000), conforme ilustra na Figura 25.

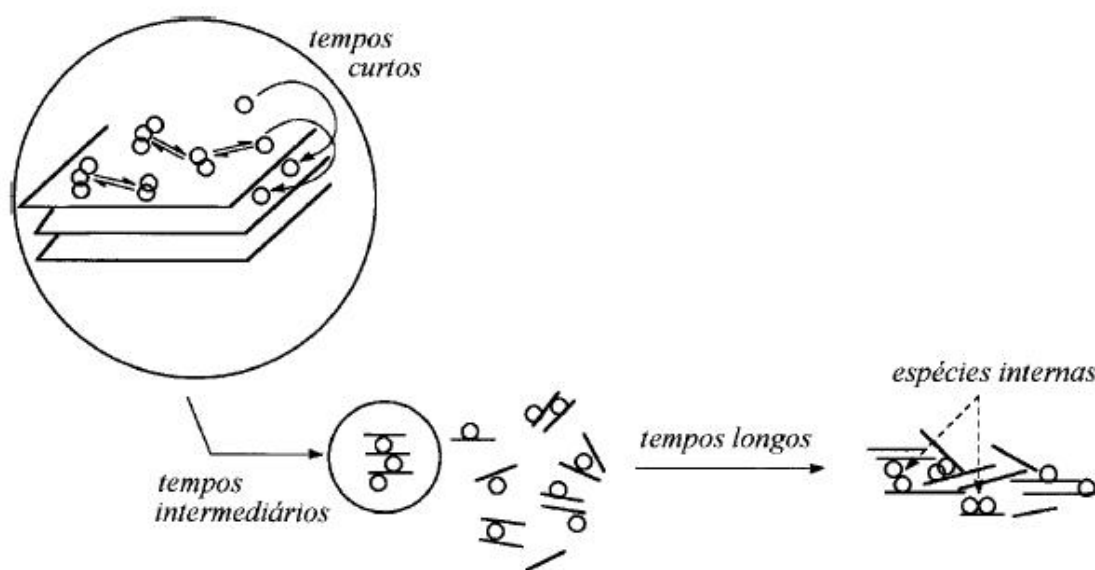


FIGURA 25 - Ilustração de diferentes processos interativos entre argilominerais em solução e corantes orgânicos (NEUMANN, 2000).

Quando moléculas de corante são adicionadas em uma suspensão de argila, ocorre inicialmente uma rápida adsorção dessas moléculas nas superfícies externas dos tactóides de argila. A concentração local aumenta

induzindo a formação de dímeros, trímeros e agregados maiores. É estabelecido um equilíbrio entre agregados e monômeros. Ocorrem dois processos posteriormente, um deles ocorre uma reorganização que consiste na migração das moléculas de corante para a região interlamelar, onde acontece a protonação do corante devido a existência de sítios ácidos nesta região (Figura 25). Esse processo tem como consequência a contínua degradação das moléculas de corante, ocasionando assim um aumento nas bandas de absorção. O outro processo envolve a interação partícula-partícula com as moléculas de corante adsorvidas, causando assim, o aprisionamento de moléculas de corante, resultando em alterações significativas no espectro de absorção da suspensão.

A forma de imobilização quer seja na superfície externa como também na interna, podem ser acompanhados por difração de Raios-X. Para entendimento das espécies de corante em solução é preciso, um minucioso estudo espectroscópico na região do UV-VIS, que não foi realizado no âmbito deste trabalho. No entanto algumas caracterizações com os sólidos saturados com corante foram realizados na tentativa de elucidar alguns dos mecanismos de interação matriz/corante.

É importante ressaltar que todos os sólidos contendo corantes apresentaram coloração azul intensa e persistente mesmo após 72 horas de lavagens, sugerindo que o processo interativo refere à uma adsorção química e não apenas de adsorção física.

Os dados de CHN referentes à interação dos corantes com a vermiculita sódica estão apresentados na Tab 6. Observa-se que praticamente não houve alteração na quantidade de corante imobilizada sendo de $0,32 \text{ mmol g}^{-1}$ quando se partiu de solução de cada corante a 100,0 ppm.

Tabela 6 – Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), de Vs com azul de meldola (V/AD) e azul de metileno (V/AM) em concentração inicial de 100 ppm em solução aquosa.

Material	C / %	H / %	N / %
V/AD	0,92	1,82	0,42
V/AM	1,00	1,15	0,44

As amostras contendo os corantes imobilizados foram submetidas ainda a difratometria de Raios-X cujos dados estão apresentados na Figura 26. Conforme se observa não houve alteração significativa no espaçamento basal dos sólidos obtidos com relação à vermiculita precursora, sugerindo que a imobilização ocorreu apenas na superfície do sólido.

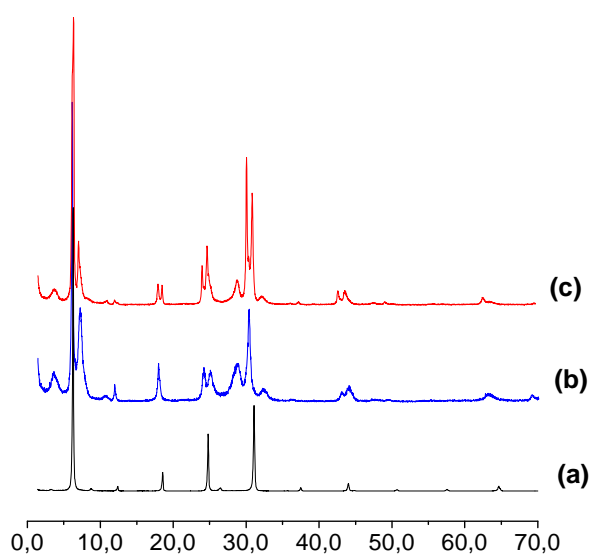


FIGURA 26 – Dados de DRX da Vs (a) e após sua interação com os corantes AM (b) e AD (c).

Os espectros de absorção no infravermelho para as vermiculitas nas suas formas modificadas com o corante AM estão representados pela Fig. 27. Como pode ser observado, a ocorrência de uma banda fraca de

absorção na região de 2834 cm^{-1} nos sólidos **Vac1** e **Vs** pode ser atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H, o que sugere a presença do corante **AM**.

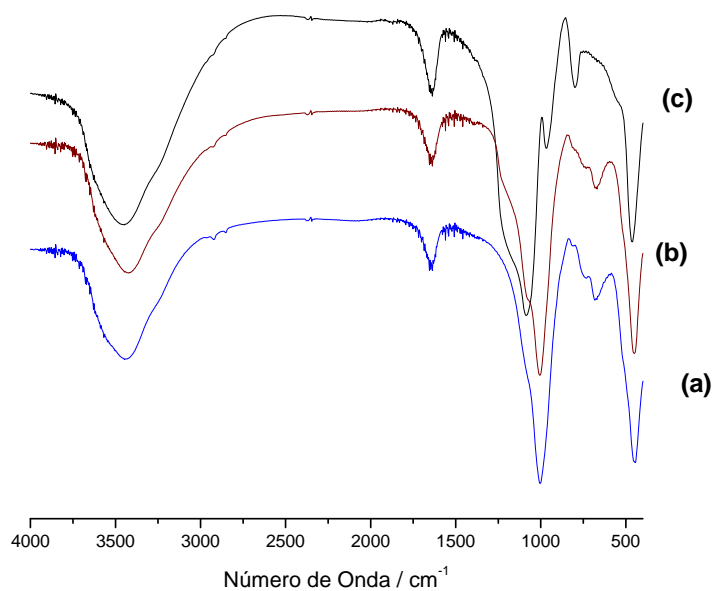


FIGURA 27 - Espectros de absorção no infravermelho para **Vs** (a) e suas formas lixiviadas **Vac1**(b) e **Vac3** (c) modificada com **AM**.

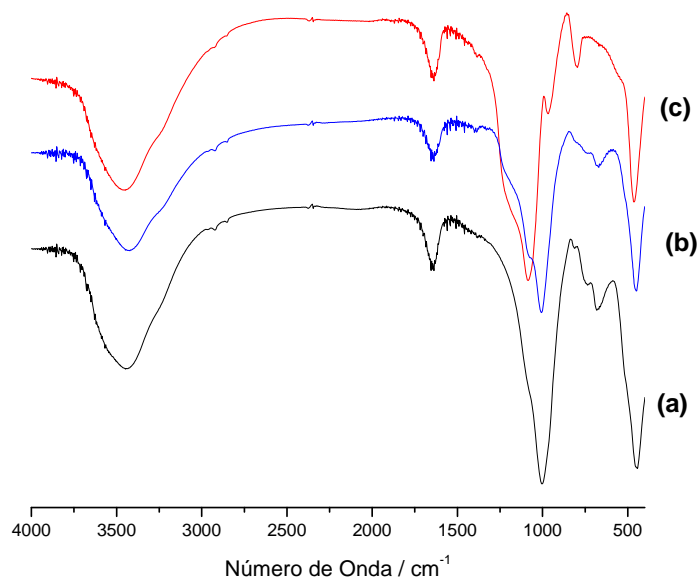


FIGURA 28 - Espectros de absorção no infravermelho para **Vs** (a) e suas formas lixiviadas **Vac1**(b) e **Vac3** (c) modificada com o **AD**.

Os espectros de absorção no infravermelho para as vermiculitas nas suas formas modificadas com o corante azul de metileno estão representados pela Fig. 28. A presença do corante AD pode ser indicada pelo surgimento de uma banda de absorção que foi observada na mesma região obtida para os sólidos referentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H.

Capítulo V

CONCLUSÕES

5.0 CONCLUSÕES

O presente trabalho de pesquisa tinha como objetivo principal a utilização de argilomineral vermiculita e seus derivados por lixiviação ácida controlada e troca iônica como adsorventes para corantes catiônicos em solução aquosa. Também a obtenção de vermiculitas trocadas com diferentes íons metálicos visando acompanhar o desempenho desses sólidos na interação com os corantes orgânicos azul de meldola e azul de metileno. Vermiculitas nas formas sódica, lixiviada, cobáltica e cúprica foram obtidas e caracterizadas.

Em relação às vermiculitas sódica, cobáltica e cúprica verificou-se que o tempo de interação de 48 horas foi suficiente para o equilíbrio entre os sólidos e os corantes. A imobilização de ambos corantes em vermiculita sódica foi mais efetiva do que nos outros dois sólidos investigados. Por outro lado, todos os sólidos apresentaram maior afinidade pelo azul de metileno. Para as vermiculitas lixiviadas o tratamento ácido desfavoreceu a interação com o corante azul de metileno. Os valores máximos de corante AM retido N_f foram de 0,042, 0,029, 0,00085, 0,020 e 0,021 mmol g^{-1} para os sistemas Vs, Vac1, Vac3, V/Co e V/Cu respectivamente. Enquanto para o corante AD, os valores de N_f máximos foram de 0,038 0,015 e 0,011 mmol g^{-1} para os sistemas Vs, V/Cu e V/Co, respectivamente.

As isotermas de adsorção obtidas para os corantes AM e AD em solução aquosa, indicam que os novos sólidos podem ser aplicados como um bom adsorvente. As isotermas se ajustam ao modelo de Langmuir.

Os processos interativos envolvendo silicatos lamelares e corantes orgânicos envolvem reações de natureza complexa tanto do ponto de vista da forma do corante como da superfície necessitando de determinações mais específicas para serem compreendidas.

Capítulo VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, **Química Nova**, v. 25, p 1145, 2002.

AIROLDI, C. AND ALCÂNTARA, E. F. C., Chemisorption of divalent cations on N-(2-pyridyl)acetamide immobilized silica gel - a thermodynamic study, **Journal Chemistry Thermodynamics**, v.27, p.623, 1995.

AIROLDI, Claudio, A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica, **Quim. Nova**, 31: 144, 2008.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O., Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-x, **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 30 de maio a 2 de junho de 2001 - Florianópolis – SC.

ALCÂNTARA, M. R.; DALVIN, D.; Textile chemistry. **Química nova**. V.19. p 320. 1996.

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering Report**, 28: 1, 2000.

ARBELOA, F.L.;CHAUDHURI.R., ARBELOA, I. L.; ARBELOA, T. L., Agregation of Rhodamine 3B dye Saponite Colloidal Particules in Aqueus suspensions. **Langmuir**, v. 18, n 7,p 2658-2664, 2002.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G., Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F. et al, **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. P. 16-84.

BRINDELY, G. W.; Brown, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, 1th ed., **Mineralogical Society**: London, 1980.

BUDJÁK, J.; Methylene blue interaction with reduced-charge smectites. **Clays Clay Miner.**, v. 49, p. 244-252, 2001.

BUDJÁK, J.; KOMADEL, P. Interaction of methylene blue with reduced-charge montmorillonite. **J. Phys. Chem. B.** v. 101, p. 9066-9068, 1997.

CERRADO, K. A. Clay structure, surface acidity and catalysis. In: AUERBACH, S. M. e al. **Handbook layered materials**. New Cork: Marcel dekker, 2004.P. 1-38.

CIONE, A. P. P. Estudo das interações entre corantes catiônicos com partículas de argila em suspensão aquosa: formação de agregados mistos. Dissertação de Mestrado em Físico-Química) **Instituto de Química de São Carlos**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

CIONE, A. P. P. **Fotoquímica e Fotofísica de Moléculas Orgânicas em Argilas**. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S., Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, 30, 146, 2007.

COSTA, B. J. Caracterização e Constituição do Solo. 7^a. Lisboa : **Fundação Calouste Gulbenkian**, 2004.

FALONE, SANDRA ZAGO e VIEIRA, ENY MARIA. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**. v. 27, p. 849-854, 2004.

FARMER, V. C., RUSSELL, J. D.. The infrared spectra of layer silicates. ***Spectrochim. Acta***, 20, 1149, 1964.

FONSECA, M. G. et al, Tg and dsc as tools for Irbid vermiculites derived from intercalations, ***J. Therm. Anal. Cal.***, 87: 783, 2007.

FONSECA, M. G.; AIROLD, C. J., Híbridos Inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilicatos, *Química Nova*, 5, **26: 700, 2003.**

FONSECA, MARIA G. DA, et al. Tg and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. ***J. Therm. Anal. Cal***, v. 87, p. 783, 2007.

FRAMER, V. V., ***Spectrochim. Acta***, v. 20, p.1149, 1964.

GESSNER, F.; SCHIMITT, C.C; NEUMANN, M. G. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Intercalation of Basic Dyes with Clays O: Methylene Blue and Neutral Red on Montmorillonites and Hectorites. ***Langmuir***, v.10, p. 3747-3750, 1994.

GILLES, C.H.; SMITH, D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm / I theoretical, ***Journal Colloid Interface Science***, 47: 755, 1974.

GOMES, C. F. **Argilas**: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação. Kaloust Gulbenkain, 1988, p. 1-18.

HARO, M.C.J.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; RAMÍREZ-VALLE, V.; JUSTO, A.; LERF, A.; WAGNER, F. E., Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite, ***Applied Clay Science***.v.30 p.11, 2005.

HERNÁNDEZ-CALDERON, ISAAC, GONZALÉS-HERNÁNDEZ, JESÚS e LUENGO, CARLOS A. Espectroscopia no Infravermelho de Carvões

Minerais Naturais e Tratados Termicamente. **Revista Brasileira de Física**.V. 12, p. 161, 1982.

International Atomic Energy Agency (IAEA); Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, **Technical Report Series** N^o. 408, IAEA, Vienna, Áustria, 4, 2002.

JOSÉ, N. M. e PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**. v.28, p. 281, 2005.

KICKELBICK, GUIDO. **Hybrid Materials**. Hong Kong : WILEY-VCH, 2007.

KOKOSZKA, L.C.; FLOOD, J.W., **Environmental management handbook: toxic chemical materials and wastes**. New York, Marcel Dekker, 1989.

KUNZ, A.; PERALTA-CAMORA, P.; MORAES, S. G. DURÁN, N.; Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química nova**. V. 25: 78, 2002.

KUYKENDALL, V. G., THOMAS, J. K. Photophysical investigation of the degree of dispersion of aqueous colloidal clay. **Langmuir**, v.6, p.1350, 1990.

LEE, J. D., Química inorgânica não tão consisa. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. p. 123-126.

MADEJOVA, J. Reviews FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1, 2003.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C., **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2a edition**. Oxford-New York: Oxford University Press, 1997.

MORRITA, A., **Manual de Preparação de Soluções e Solventes**, Edgard Blucher, São Paulo, 1995.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SORTORI, A.; SVHIMTT, C. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. V.23, p 818-824. 2000.

NEUMANN, M.G.; SCHIMITT, C.C; GESSNER, F. Time Dependent Spectrophotometric Study of the Intercalation of Basic Dyes with Clays II: Thiomine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 177, p. 165-167, 1996.

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

PARBHAKAR, A. et al. Adsorption of l-lysine on montmorillonite. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.** v. 142. p.307, 2007.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T., Ion-Exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, **Journal of Hazardous Materials**, v.140,p 299, 2007.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V., Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades, **Química Nova**, v. 22. p.693, 1999.

PLESH, P. H.; ROBERTSON, R. H. S. Adsorption on to Ionogenic Surfaces. **Nature**, v.161. p. 1020, 1994.

ROSALEN, L. A; MONTEIRO, R. T. R; DELLAMATRICE, P. M; KAMIDA, H. M.; Biodegradação de efluente têxtil e novos corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química Têxtil**. V. 76. p. 44, 2004.

RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P. e SERRATOSA, J. M. Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. [A. do livro] S. M. AUERBACH, KATHLEENA .

CARRADO e PRABIRK . DUTTA. **Handbook layered materials**. New York : Marcel dekker, 2004.

SANTOS, A. C. V. e MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**. v.1, 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blüncher, 1992. v 5.

SCHEIDEGGER, A.M., SPARKS, D.L., A critical assessment of sorption–desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. **Soil Science**,v.161. p. 813,1996.

SILVA, U. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, A. F.; FARIAS, R. F., Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite, **Journal Colloid Interface Science**, p. 302, 2003.

STOCKMEYER, M., KRUSE, K., Adsorption of zinc and nickel ions and phenol and diethylketone by bentonites of different organophilicities. **Clay Minerals**, v.26. p.431, 1991.

TEMUJIN, J; OKADA, K.; OKADA, K. J.D., Preparation of porous sílica from vermiculite by selective leaching, **Applied Clay Science**, v.22 187–195, 2003.

UGARTE, J. F. O., SAMPAIO, J. A. e FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. **CETEM**, 2005.

VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K. e GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. **Chem. Mater.** v. 6, p. 1017, 1994.

VAN OLPEHEN, H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**. 2.ed New York. Wiley. Interscience, 20.1997.

VELDE, BRUCE and MEUNIER, ALAIN. The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks. Berlin : **Springer-Verlag**, 2008.

VENGRIS, T.; BINKIENE, R.; SVEIKAUSKAITE, A.. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, **Applied Clay Science**, v.18. p. 183, 2001.

WEN, Xiu-fang, et al, Study of the physicochemical properties of sílica powder and the stability of organic–inorganic hybrid emulsion in the presence of ethanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.327. p103, 2008.

WYPYCH, F. et al, Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283.p.107, 2005.