



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUIZ EDUARDO CHAVES DE AZEVEDO

**ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS EMPREGADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL
POR ARGILA: CINÉTICA E PERFIL DE EQUÍLIBRIO**

Belém -Pará

2015

LUIZ EDUARDO CHAVES DE AZEVEDO

**ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS EMPREGADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL
POR ARGILA: CINÉTICA E PERFIL DE EQUÍLIBRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dra. Samira Maria Leão de Carvalho

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Belém – PA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Azevedo, Luiz Eduardo Chaves de 1989-

Adsorção de corantes básicos empregados na indústria têxtil por argila: cinética e perfil de equilíbrio /Luiz Eduardo Chaves de Azevedo.- 2015.

Orientadora: Samira Maria Leão de Carvalho;

Coorientadora: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Belém, 2015

1. Adsorção. 2. Argila- Icoaraci (PA). 3. Corantes.
4. Indústria têxtil. I. Título

CDD 22.ed. 660.284235

LUIZ EDUARDO CHAVES DE AZEVEDO

**ADSORÇÃO DE CORANTE BÁSICO POR ARGILA TRATADA FISICAMENTE:
CINÉTICA E PERFIL DE EQUÍLIBRIO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: 14 / 10 / 2015

CONCEITO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Samira Maria Leão de Carvalho

Prof.^a Dra. Samira Maria Leão de Carvalho
(PPGEQ/UFPA – Orientador)

Andrea Fagundes

Prof.^a Dra. Andrea Fagundes Ferreira Chaves
(CCNT/UEPA – Membro)

Marlice Cruz Martelli

Prof.^a Dra. Marlice Cruz Martelli
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Membro)

Davi do Socorro Barros Brasil

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Membro)

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria,

de experiência e de competência.”
(Henry Ford)

Em memória à Izabely Vitória, um
anjinho que apareceu em minha vida
e me ensinou que mesmo com
dificuldades durante nossa caminhada
neste mundo ainda temos a escolha de
sermos muito felizes com o pouco
que temos.

AGRADECIMENTOS

Dirijo o meu mais sincero agradecimento...

Em especial, a Deus por abençoar minha caminhada durante essa jornada.

Aos meus pais, José Luiz de Azevedo e Maria Vandira Chaves de Azevedo, por todo amor e apoio que sempre me acompanharam, onde nunca mediram esforços para proporcionar-me um bom desenvolvimento intelectual, agradeço também minha irmã Amanda Chaves de Azevedo pela amizade e compreensão em todos os momentos que precisei.

À minha família em geral e a minha namorada pelo companheirismo e entendimento, que nos momentos difíceis sempre contribuíram com palavras e atitudes importantes.

À Prof^a. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho, pela orientação, pela paciência, assistência, dedicação e valiosa orientação ao longo deste trajeto, que foram imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho e fundamental para meu aprendizado, demonstrando ser mais que uma professora, uma grande amiga e companheira. Meus sinceros agradecimentos.

À Prof^a Dra. Melissa Gurgel Vieira pelo apoio, contribuição e suporte para realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil, pela confiança em nos auxiliar em um momento muito delicado do caminho até a defesa deste trabalho, e por suas valiosas contribuições no Exame de Qualificação.

À Prof.^a Dra. Marlice Cruz Martelli e ao Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho, que participaram da banca do Exame de Qualificação pela contribuição crítica para a melhoria do trabalho.

Aos, então, colegas do Laboratório de Processos Ambientais da UFPA, e hoje amigos, onde tive os primeiros aprendizados em termos de procedimentos de práticas de pesquisa, bem como do funcionamento e da estrutura da universidade.

Aos meus amigos do Mestrado, que estiveram ao meu lado apoiando e auxiliando nos estudos das disciplinas ao longo desses anos.

Aos amigos formados durante a passagem pela UNICAMP que favoreceram a troca de experiências no decorrer do curso.

Sem estas pessoas este trabalho não teria sido concluído. Sou grato a todas elas, que, muitas vezes, se excederam às suas obrigações normais.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a adsorção de corantes básicos têxteis por argila a partir de soluções aquosas, em sistema de batelada. A argila foi proveniente de Icoaraci, região metropolitana de Belém, Estado do Pará (Brasil) e foi utilizada sem tratamento (A-BRU) e tratada por decantação e sedimentação (A-TRA). Os corantes básicos estudados foram: Amarelo Básico 28, Azul Básico 26 (Azul Vitória), Amarelo Básico 02 (Auramina), Vermelho Básico 01 (Rodamina 6G) e Laranja Básico 02. As argilas foram caracterizadas por análises química (CTC e densidade de carga Q), físicas (análise granulométrica, superficial - S_{BET} e picnometria a gás), térmicas (ATG e ATD), mineralógica e morfológica (DRX, MEV/EDS e FTIR). Estudos de adsorção foram realizados para investigar a afinidade entre corantes e argilas (testes qualitativos), os efeitos da concentração inicial e pH das soluções de corantes. Os dados de cinética de adsorção foram analisados por modelos teóricos. Os dados de equilíbrio de adsorção foram correlacionados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir dos dados de equilíbrio, em diferentes temperaturas. Na composição da argila foram identificados os minerais quartzo, caulinita e illita/muscovita. A concentração de partículas de argila aumentou 100% na A-TRA após a sedimentação. A S_{BET} aumentou de $22,38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (A-BRU) para $33,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (A-TRA). Diferenças significativas entre os valores de densidade e volume total de poros das amostras de argila não foram observadas. Comparativamente, o valor da CTC da amostra A-TRA aumentou cerca de 300%. As superfícies das argilas são predominantemente negativas, conforme os resultados de densidade de carga (Q). Não houve diferenças significativas entre os resultados das análises térmicas das amostras. A partir dos testes de afinidade de adsorção os corantes mais reativos foram o Amarelo Básico 2 (AMB2) e o Azul Básico 26 (AZB26) e o adsorvente com melhor desempenho foi a argila A-TRA. Os dados de cinética de adsorção foram bem ajustados pelos modelos de pseudos segunda ordem (AMB2/A-TRA) e difusão intrapartícula (A-TRA/AZB26). Os dados de equilíbrio de adsorção foram bem descritos pelos modelos de Langmuir (AMB2/A-TRA) e Freundlich (A-TRA/AZB26). Os parâmetros dos referidos modelos matemáticos mostraram que a adsorção é favorável. As grandezas termodinâmicas indicaram que os processos de adsorção investigados são espontâneos e endotérmicos.

Palavras-chaves: Adsorção, Argila, Corantes Sintéticos, Corante Básico.

ABSTRACT

In this work, the adsorption of textile basic dyes by clay was studied in aqueous solutions and batch system. Clay was obtained from Icoaraci, metropolitan region of Belém, Pará (Brazil) and was used without treatment (A-BRU) and treated by sedimentation (A-TRA). The basic dyes studies were: Basic Yellow 28, Basic Blue 26 (Blue Victory), Basic Yellow 02 (Auramine), Basic Red 01 (Rhodamine 6G) and Basic Orange 02. The clays were characterized by chemical (CTC and charge density), physical (particle size analysis, S_{BET} and He picnometry), thermal (ATG and DTA), mineralogical and morphological analyses (XRD, SEM/EDS and FTIR). Adsorption experiments were carried out to investigate affinity between dyes and clays (qualitative test), initial concentration and pH effects of the dye solutions. The adsorption kinetics data were analyzed by theoretical models. The adsorption equilibrium data were fitted by Langmuir and Freundlich models. The thermodynamic parameters were calculated from adsorption equilibrium data at different temperatures. The concentration of clay particles in the A-TRA increased 100% after sedimentation. In the clay composition minerals as quartzo, kaolinite and illite /muscovite were identified. The S_{BET} increased from the $22.38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (A-BRU) to $33.02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (A-TRA). Significant differences between the values of density and total pore volume of the clays were not observed. Comparatively, the CTC value of the A-TRA increased 300%. The clay surfaces are predominantly negatives, according to the charge density results (Q). There were no significant differences between the thermal analysis results of the samples. From the adsorption affinity tests the more reactive dyes were the Basic Yellow 2 (BY2) and Basic Blue 26 (BB26) and the adsorbent with improved performance was A-TRA. The adsorption kinetics data were well fitted by pseudo-second order (BY2/A-TRA) and intraparticle diffusion models (A-TRA/BB26). The adsorption equilibrium data were well fitted by Langmuir (BY2/A-TRA) and Freundlich (A-TRA/BB26) models. The parameters of the mathematic models indicated that the adsorption is favorable. The thermodynamic parameters showed that the adsorption processes investigated are spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption, Clay, Synthetic Dyes, Basic Dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção fluido-sólido pela IUPAC.....	22
Figura 3.2 – Os quatro principais tipos de isotermas segundo Giles et al.,1974 apud LIMOUSIN et al., 2007.....	23
Figura 3.3 – Representação esquemática das lâminas tetraédricas e octaédricas nas argilas 1:1.....	30
Figura 3.4 – Esquema da estrutura das argilas 2:1.....	31
Figura 4.1 – Fluxograma de tratamento da argila.....	48
Gráfico 5.1 – Análise de granulometria da amostra A-BRU.....	55
Gráfico 5.2 – Análise de granulometria da amostra A-TRA.....	55
Gráfico 5.3 – Carga superficial da amostra A-BRU.....	57
Gráfico 5.4 – Carga superficial da amostra A-TRA.....	57
Gráfico 5.5 – Difratoograma da amostra A-BRU.....	59
Gráfico 5.6 – Difratoograma da amostra A-TRA.....	60
Gráfico 5.7 – Difratoogramas das amostras A-BRU e A-TRA.....	60
Gráfico 5.8 – Espectro FTIR da amostra A-BRU.....	61
Gráfico 5.9 – Espectro FTIR da amostra A-TRA.....	62
Imagem 5.1 – Micrografia da amostra A-BRU (2000x).....	63
Imagem 5.2 – Micrografia da amostra A-BRU (5000x).....	63
Imagem 5.3 - Micrografia da amostra A-TRA (2000x).....	64
Imagem 5.4 – Micrografia da amostra A-TRA (5000x).....	64
Gráfico 5.10 - Isotermas análise BET para as amostras A-BRU (5.5a) e A-TRA (5.5b).....	66
Gráfico 5.11 – Curvas de ATG e ATD para amostra A-BRU.....	67
Gráfico 5.12 – Curvas de ATG e ATD para a amostra A-TRA.....	68
Imagem 5.5 – Corantes em solução antes e depois da adsorção por A-BRU.....	69
Imagem 5.6 – Corantes em solução antes e depois da adsorção por A-TRA.....	70
Gráfico 5.13 – Efeito da concentração inicial da solução de corante AMB2.....	71
Gráfico 5.14 – Efeito da concentração inicial da solução de corante AZB26.....	72
Gráfico 5.15 – Influência do pH na adsorção do corante AMB02.....	73
Gráfico 5.16 – Dados de cinética de adsorção do corante AMB2 ajustado ao modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	75

Gráfico 5.17 - Dados de cinética de adsorção do corante AZB26 ajustado para o modelo difusão intra partícula.....	75
Gráfico 5.18 – Isotermas de adsorção do corante AMB2.....	78
Gráfico 5.19 – Isotermas de adsorção do corante AZB26.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais grupos de minerais de argila.....	31
Tabela 3.2 – Exemplo de tipos de argilas usadas na adsorção de corantes.....	32
Tabela 3.3 - Capacidade de Troca de Cátions de alguns argilominerais.....	34
Tabela 3.4 – Classificação do tamanho dos poros segundo a IUPAC.....	35
Tabela 3.5 – Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET.....	36
Tabela 3.6 – Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química.....	41
Tabela 3.7 – Classificação de acordo com a aplicação dos corantes e sua natureza química...43	
Tabela 4.1 – Corantes utilizados como adsorbatos e suas estruturas químicas.....	46
Tabela 5.1 – Capacidade de Troca Catiônica das amostras material argiloso.....	58
Tabela 5.2 - Resultado do EDS para a amostra A-BRU.....	65
Tabela 5.3 – Resultado do EDS para a amostra A-TRA.....	65
Tabela 5.4 – Resultados de massa específica e volume total dos poros.....	69
Tabela 5.5 – Parâmetros de cinética de adsorção dos corantes AMB2 e AZB26 (adsorbatos) e A-TRA (adsorvente).....	74
Tabela 5.6 – Valores dos parâmetros das isotermas para os corantes AMB2 e AZB26.....	77
Tabela 5.7 – Valores de dados termodinâmicos.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	<i>International Union Pure and Applied Chemistry</i>
BDDT	Braunauer, Deming, Deming e Teller
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
PCZ	Ponto de Carga Zero
PIE	Ponto Isoelétrico
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de Raio-X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ATG	Análise Termogravimétrica
ATD	Análise Termodiferencial
LPA	Laboratório de Processos Ambientais
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
LPA	Laboratório de Processos Ambientais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A-TRA	Argila Tratada
A-BRU	Argila Bruta
AZB26	Azul Básico 26
AMB2	Amarelo Básico 2

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 ADSORÇÃO.....	21
3.1.1 Equilíbrio de adsorção	22
3.1.1.1 Isoterma de Langmuir.....	24
3.1.1.2 Isoterma de Freundlich.....	25
3.1.2 Cinética de adsorção	26
3.1.2.1 Modelos Cinéticos de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem.....	27
3.1.2.2 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula.....	28
3.1.3 Grandezas Termodinâmicas – Calor de Adsorção	28
3.2 ARGILAS.....	29
3.2.1 Propriedades Gerais	32
3.2.1.1 Granulometria.....	33
3.2.1.2 Capacidade de Troca Catiônica.....	33
3.2.1.3 Cargas de Superfície.....	34
3.2.1.4 Porosidade e Área Superficial.....	35
3.2.2 Técnicas de Caracterização de argilas	36
3.2.2.1 Difração de Raio-X (DRX).....	37
3.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared).....	37
3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	38
3.2.2.4 Análise Textural (BET).....	38
3.2.2.5 Análises Térmicas: Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (ATD).....	38
3.2.2.6 Picnometria a gás Helio.....	39
3.3 CORANTES INDUSTRIAIS.....	39
3.3.1 Aspectos e Impactos Ambientais	39
3.3.2 Classificação dos corantes	40

4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	45
4.1.1 Argila.....	45
4.1.2 Corantes sintéticos.....	46
4.2 TRATAMENTO DA ARGILA (BRUTA).....	46
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA	49
4.2.1 Análise e Classificação Granulométrica.....	49
4.2.2 Ponto de Carga Zero (PCZ) ou pH do Ponto de Carga Zero (pH _{ZPC}).....	49
4.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	50
4.2.4 Difração de Raio-X (DRX).....	50
4.2.5 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	51
4.2.7 Área Superficial Específica (BET).....	51
4.2.8 Análises Térmicas: ATG/ATD.....	52
4.2.9 Picnometria a gás Hélio.....	52
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	52
4.3.1 Teste de afinidade dos corantes.....	52
4.3.2 Efeito da concentração inicial da solução de corante.....	53
4.3.3 Influência do pH das soluções de corantes na adsorção.....	53
4.3.4 Cinética de adsorção.....	54
4.3.5 Equilíbrio de adsorção.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	55
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA	56
5.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ) ou pH do Ponto de Carga Zero (pH _{ZPC}).....	56
5.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	58
5.2.3 Difração de Raio-X (DRX).....	59
5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	63
5.2.6 Área Superficial Específica (S _{BET}).....	65
5.2.7 Análises Térmicas: ATG/ATD.....	67

5.2.8 Picnometria a gás Hélio.....	68
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	69
5.3.1 Teste de afinidade dos corantes.....	69
5.3.2 Efeito da concentração inicial da solução de corante.....	71
5.3.3 Influência do pH das soluções de corantes na adsorção.....	73
5.3.4 Cinética de adsorção.....	74
5.3.5 Equilíbrio de adsorção.....	77
6 CONCLUSÃO.....	81
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Moléculas de corantes são constituídas por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis por produzir a cor e as auxocromos, que não só podem complementar o cromóforo como também tornam a molécula solúvel em água e aumentam a afinidade (ataque) da molécula de corante às fibras têxteis. Corantes apresentam considerável diversidade estrutural e são classificados de várias formas, de acordo com a sua estrutura química, aplicação aos tipos de fibras têxteis, exposição à luz, entre outras (HUNGER, 2003).

Os grandes consumidores de corantes são as indústrias têxteis, papel e celulose, curtume e manufaturas de tintas, conseqüentemente, os efluentes destas indústrias, bem como aqueles provenientes das fábricas de corantes contêm quantidades significativas dessas substâncias químicas (GUPTA e SUHAS, 2009). Muitos corantes são tóxicos e mesmo carcinogênicos. Geralmente, causam intoxicação se inalados ou ingeridos, irritação ocular, sensibilização e irritação da pele (BAE E FREEMAN, 2007; CHRISTIE, 2007; RAI et al., 2005). Corantes, quando presentes em águas residuárias ou lançados no ecossistema aquático, a partir de suas fontes geradoras (indústrias) constituem uma classe importante de poluentes devido a sua origem sintética e estrutura molecular complexa. Águas residuárias contendo corantes são difíceis de serem tratadas. As moléculas de corantes são recalcitrantes, ou seja, resistentes à degradação aeróbica do tratamento convencional como lodo ativado (VASQUES et al., 2011). Além disso, elas são estáveis quimicamente aos agentes oxidantes, luz e calor (RAI et al., 2005; SUN e YANG, 2003). Atualmente, não há um processo único capaz de tratar águas residuárias contaminadas por corantes sintéticos. Na prática há uma combinação de diferentes processos físicos, biológicos e químicos, frequentemente usados para obter a qualidade desejada da água de maneira econômica.

Os corantes básicos são de origem sintética e são solúveis em água. São compostos aromáticos coloridos, que contêm em sua estrutura molecular um anel benzênico ou grupo com características similares. Na indústria têxtil, esta é a mais importante classe de corantes usada no tingimento de fibras acrílicas e em outras fibras sintéticas como poliacrilonitrila, nylons modificados, poliésteres modificados, poli tereftalato de etila (PET). As principais características, dessa classe de corante têxtil são o brilho e a intensidade das cores. Alguns matizes possuem brilho intenso que nenhuma outra classe pode ser comparada com eles. Originalmente, eles foram usados para tingir seda e lã. As suas principais estruturas químicas são: diazahemicyanine, triarilmetano, cianina, hemicyanine, tiazina, oxazina e acridina (GUPTA E SUHAS, 2009). O termo “corante básico” é convenientemente usado para

distinguir uma classe de aplicação de corantes. Estes corantes, usualmente contêm grupos cromóforos (estrutura química responsável pela cor) carregados positivamente e têm afinidade por substratos carregados com cargas negativas. Em uma classificação química o termo “corante catiônico” é, geralmente mais apropriado (ALLEN, 1971). É a classe de corantes têxteis, que produz as menores concentrações residuais nas águas residuárias industriais, entre 0 - 5% (m/v), pois têm ótima fixação em fibras sintéticas, nas condições de aplicação industrial. No caso de águas residuárias contaminadas por corantes básicos, a adsorção pode se tornar uma alternativa de tratamento devido às baixas concentrações dos corantes nas correntes líquidas, para as quais, geralmente a adsorção é mais efetiva.

Os tratamentos convencionais em uso são: sedimentação, coagulação, floculação, biodegradação e adsorção por carvão ativado. Além disso, há vários processos de tratamento estabelecidos, estudados e aplicados, porém ainda não usados comercialmente, que têm significativo potencial de utilização nessa área, como separação por membrana, troca iônica e oxidação, processos de oxidação avançados e o uso de bioadsorventes seletivos. Todos apresentam vantagens e desvantagens com relação a sua aplicação. Desta forma, a remoção de corantes e de compostos orgânicos de água, de uma maneira econômica, permanece um desafio importante para os pesquisadores (VASQUES et al., 2011).

Atualmente, a maioria dos sistemas de adsorção comerciais usados no tratamento de águas residuárias contaminadas por corantes emprega carvão ativado (CA) como adsorvente (Wu et al., 2005), pois este tem elevada área superficial e de estrutura de microporos, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial (CRINI, 2006; MALIK, 2003). Segundo Babel e Kurniawan (2003), a adsorção de corantes por carvão ativado, como qualquer tratamento têm desvantagens. Quanto maior a sua qualidade, mais caro; baixa seletividade; a sua regeneração não é simples, há perdas significativas e é cara. Além disso, a utilização de carvões ativados produzidos a partir de precursores (materiais-primas), relativamente caros, também é injustificada para a maioria das aplicações de controle de poluição. A fim de diminuir o custo do tratamento, numerosas pesquisas têm sido realizadas visando ao desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo para a adsorção de corantes do meio aquoso, para substituir, parcialmente ou totalmente o uso CA. Sanghi e Verma (2013), Gupta e Suhas (2009) e Crini (2006) mostram extensas pesquisas bibliográficas nessa área.

Segundo Gupta e Suhas (2009), adsorventes de baixo custo podem ser classificados de duas maneiras: 1) em função da sua disponibilidade, ou seja, (a) Natural, materiais como

madeira, turfa, carvão e argilas; (b) Industrial / Agrícola, resíduos e subprodutos, tais como escória, lama e cinzas, resíduos de carvão, lama vermelha e (c) Produtos sintetizado. 2) dependendo da sua natureza, isto é, (a) inorgânico e (b) orgânico. Alguns materiais utilizados como adsorventes em pesquisas foram: argilas (bentonite, caulinita), zeólitas, esferas de sílica, perlite, resíduos agrícolas (bagaço de milho, casca de arroz, casca de coco), resíduos industriais (resíduos de pastas de carbono, lamas de metais, lama vermelha, cinzas), quitosana, turfa, biomassa, entre outros. Resultados promissores foram obtidos para argilas (da Silva et al., 2011), macrófitas (Pelosi et al., 2014; 2013), materiais à base de quitosana, de turfa e escamas de peixe (Ribeiro et al., 2015), considerando fatores como a efetividade, disponibilidade e massa de adsorvente. A adsorção de corantes por argilas foi estudada por vários pesquisadores: violeta básico 3 por caulinita (Nandi et al., 2008), azul básico 9 por montmorilonite (Almeida et al., 2009), vermelho reativo 120 por esmectita (Errais et al., 2012), vermelho direto 28 por bentonite (Toor e Jin, 2012), amarelo básico 2 por argila natural (Öztürk e Malkoc, 2014).

O Brasil é um dos principais fornecedores mundiais de argila. A mineração da argila é a 4ª maior atividade no Brasil (em volume), abaixo apenas da produção de ferro e de agregados (areia e brita). No estado do Pará, os municípios de São Miguel do Guamá e Irituia, entre outros abrigam os principais polos de extração de argila, que é empregada na fabricação de oleiros-cerâmicos do norte do País. As argilas no país são usadas em grandes quantidades e, geralmente os produtos obtidos têm baixo valor agregado (SECRETARIA DE ESTADO DE INDÚSTRIA, COMÉRCIO E MINERAÇÃO, 2013).

Assim, considerando que a região Norte, mais precisamente a região Amazônica (estados do Pará, Amazonas e regiões ribeirinhas) possui grandes depósitos de argilas e, considerando que pesquisas nessa área contribuirão para o entendimento da adsorção de corantes básicos de águas residuárias e para o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo. Neste trabalho foi estudada a adsorção de cinco corantes básicos por argila, em seu estado natural, sem modificação química de sua superfície. O desenvolvimento desta pesquisa foi baseado nas seguintes hipóteses: argilas têm propriedades adsorventes, conforme os resultados de pesquisas publicadas na literatura científica; argilas têm carga de superfície negativa e retém em sua superfície, preferencialmente adsorbatos com cargas positivas e os resultados de estudos indicam que a adsorção de corantes básicos do meio aquoso é uma técnica efetiva.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desse trabalho é estudar a adsorção de corantes básicos usados na indústria têxtil por argila do meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição mineralógica e estrutura morfológica das amostras de argilas;
- Determinar as propriedades físicas estruturais e químicas de superfície das amostras de argilas;
- Estudar a influência de parâmetros operacionais na adsorção de corantes básicos por argila: tipo de corante, influência da concentração inicial do corante e pH da solução;
- Estudar a cinética, o equilíbrio e as grandezas termodinâmicas dos sistemas adsortivos corantes/argila.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é uma operação de transferência de massa que se utiliza uma fase sólida e outra fluida, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1988). Na adsorção, a substância que constitui ou que esteja diluída na fase fluida, denominado de adsorvato (ou adsorbato) será transferida, por difusão, para a superfície do sólido, denominado adsorvente (NURDIN et al., 2015). A força motriz que faz esse mecanismo de difusão acontecer é a diferença de concentração do adsorbato na fase fluida e a concentração do mesmo na superfície da fase sólida (KLEINÜBING, 2006).

Para que ocorra o processo de adsorção, as moléculas do adsorbato da fase fluida precisam se concentrar espontaneamente na superfície do sólido, este fato é consequência de um desbalanceamento de forças na superfície do sólido, que cria um campo de força que atrai as moléculas do adsorbato e as mantém em contato por um determinado tempo com o sólido. Esse tempo está diretamente relacionado com a energia que a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras (RUTHVEN, 1984). Além disso, características do adsorvente como a área superficial, a distribuição dos tamanhos dos poros e grupos funcionais de superfície influenciam fortemente o processo de adsorção (CARTER et al., 2011).

Muitos processos de importância tecnológica ocorrem em superfícies sólidas. Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, a interação entre as moléculas da substância dissolvida no meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de *Van der Waals* e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Em geral, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas, rapidamente e é reversível. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz uma diminuição na quantidade adsorvida. A fisissorção também pode ser chamada de adsorção não-específica (RUTHVEN, 1984; MEURER et al., 2000; TAO; RAPPE, 2014).

A quimissorção ocorre quando se estabelecem ligações químicas com centros ativos da superfície do adsorvente, e a adsorção apresenta características de uma reação química. A força das ligações químicas em questão é muito maior que aquelas encontradas na adsorção física, e é acompanhada de elevado calor de adsorção e o processo é frequentemente irreversível. A adsorção química pode ser também chamada de adsorção específica (JI;LI,1997; MEURER et al., 2000).

3.1.1 Equilíbrio de adsorção

Uma das formas mais utilizadas para descrever a distribuição da concentração de adsorbato entre as fases líquida e sólida e expressar graficamente a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (Q) como uma função da concentração do adsorbato em solução (C) – $Q=f(C)$. Esse tipo de expressão é denominado de isoterma de adsorção (MALVESTIO, 2010; DELTA, 2013).

Existem vários tipos de isotermas. A classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) relaciona as isotermas de adsorção com o tamanho e características dos poros dos adsorventes, agrupadas em seis classes, enquadradas nos tipos I a V da classificação proposta por Braunauer et al. (1998) e por Pierce enquadrada no tipo VI (SMÍSEK; CERNÝ, 1998). Baseado neste trabalho a IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) classificou as isotermas de adsorção para o equilíbrio fluido-sólido, conforme mostradas na Figura 3.1.

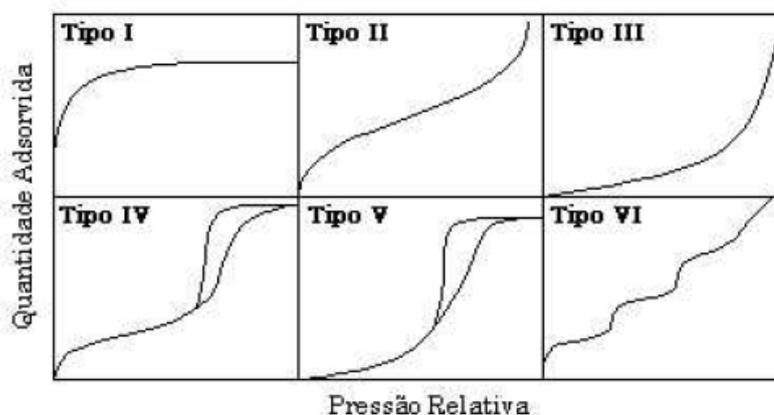


Figura 3.1 - Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção fluido-sólido pela IUPAC.

Fonte: COELHO,2009.

A isoterma do tipo I é comum de sólidos que possuem microporos, em que os poros vão um pouco além do diâmetro molecular do adsorbato. A adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. As isotermas do tipo II e IV são os mais comuns e ocorrem em sólidos

contendo mesoporosos e macroporosos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Aumentos bruscos no volume de gás adsorvido a baixas pressões relativas, na isoterma do tipo IV, significam a presença de microporos.

A isoterma do tipo V, igualmente a isoterma do tipo III, é característica de interações adsorbato-adsorvente fracas. Ocorre histerese associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A isoterma do tipo VI é pouco freqüente. Este tipo de adsorção em degrau ocorre somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme (ROUQUEROL et al., 1999; YANG, 2003).

Porém outros autores propuseram uma classificação mais simples baseada em apenas quatro modelos de isotermas usados como principais para soluções aquosas, mostrados na Figura 3.2 (GILES et al., 1974 apud LIMOUSIN et al., 2007).

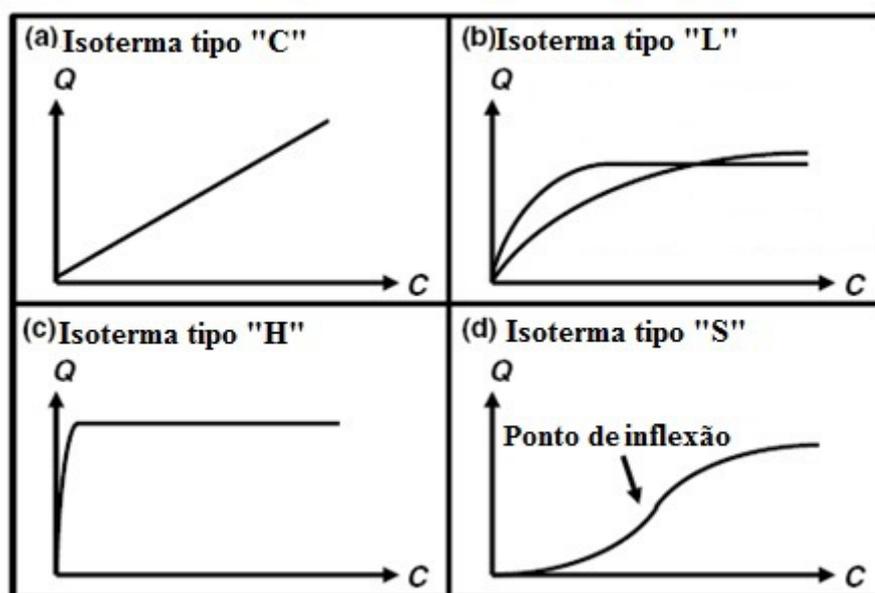


Figura 3.2 – Os quatro principais tipos de isotermas segundo Giles et al., 1974.

Fonte: Adaptado de LIMOUSIN et al., 2007.

A isoterma do tipo “C” é uma linha que parte da origem no zero (Figura 3.2a). Ela significa que a relação entre a concentração de composto que permanece em solução e adsorvido no sólido é a mesma em qualquer concentração. Esta proporção é geralmente chamada de “coeficiente de distribuição” ou “coeficiente de partição”: K_d ou K_p ($L.kg^{-1}$). A isoterma tipo “C” é frequentemente usada pela sua fácil aproximação (para um intervalo estreito de concentração ou em concentrações muito baixas tal como observado para os poluentes traço) em vez de uma descrição precisa.

Já a isoterma do tipo “L” possui uma curva côncava (Figura 3.2b), devido a relação entre a concentração do composto que permanece em solução e o adsorvido no sólido aumentar quando a concentração inicial do soluto aumenta. Isto sugere uma saturação progressiva do sólido. Geralmente forma-se dois grupos:(i) a curva atinge um patamar assintótica rigorosa (o sólido tem uma capacidade de adsorção limitada), e (ii) a curva não atingir nenhum patamar (o sólido não mostram claramente uma capacidade de adsorção limitado). Mas isso muitas vezes aparece praticamente difícil saber se uma isotérmica pertence ao primeiro ou ao segundo sub-grupo.

A isoterma do tipo “H” é apenas um caso particular da isoterma do tipo “L”, onde a inclinação inicial é muito elevada (Figura 3.2c). Este caso foi diferenciado dos outros porque o composto apresenta, elevada afinidade pelo sólido.

Por fim a isoterma do tipo “S” é uma curva sigmoidal e, portanto, tem um ponto de inflexão (Figura 3.2d). Este tipo de isoterma é sempre resultado de pelo menos dois mecanismos opostos. Compostos orgânicos não-polares são um caso típico: eles têm uma baixa afinidade com argilas. Mas, logo que uma superfície da argila é coberta por estes compostos, outras moléculas orgânicas são absorvidas mais facilmente. Este fenômeno é chamado de “adsorção cooperativa” (LIMOUSIN et al., 2007).

Em estudos de adsorção é importante descrever o equilíbrio de adsorção representando por um modelo matemático. Tais dados de equilíbrio são, na maioria dos casos, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato no equilíbrio (CASTILLA, 2004; TOOR; JIN, 2012). A partir das correlações dos dados experimentais aos modelos matemáticos das isotermas de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo de adsorção e, conseqüentemente, as dimensões de adsorvedores a serem utilizados. Assim, a determinação dos dados de equilíbrio no início de quaisquer estudos visando o uso comercial da adsorção é uma etapa indispensável (DO, 1998).

3.1.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma mais conhecida mostrada na literatura da área provém da teoria de Langmuir, que assume a formação de uma camada homogênea na superfície sólida, sem que haja reações entre as moléculas adsorvidas (DESTA, 2013). Todos os locais de adsorção (i) são assumidos como sendo indênticos, (ii) cada local mantém uma molécula de um dado

composto (iii) e todos os sítios são energeticamente e estericamente independentes da quantidade adsorvida (LIMOUSIN et al., 2007).

Essa isoterma indica um calor de adsorção constante, uma quantidade de sítios ativos limitada e a existência de ponte de interação entre soluto-soluto, resultando em um recobrimento em monocamada, onde uma molécula é adsorvida por cada sítio sem que haja interações laterais, ou seja, sem qualquer interação entre moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos (TOOR; JIN, 2012). A representação matemática dessa isoterma é descrita pela Equação 3.1.

$$q_e = \frac{k_l \cdot q_m \cdot C_e}{1 + k_l C_e} \quad (3.1)$$

A expressão linear da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3.2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k_l} + \frac{C_e}{k_l} \quad (3.2)$$

A característica essencial da curva isotérmica de Langmuir pode ser expressa por meio de R_L , uma constante adimensional chamada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio e que é calculada pela Equação 3.3 (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad (3.3)$$

O valor de R_L é de suma importância para a análise da isoterma: se $R_L > 1$, a formação desse tipo de isoterma é desfavorável; se $R_L = 1$, a isoterma é do tipo linear; se $0 < R_L < 1$, a formação desse tipo de isoterma é favorável; e se $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível.

Sendo que: q_e é a quantidade da espécie adsorvida por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 é a concentração inicial do adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e é a concentração do adsorbato em solução que está em equilíbrio com a quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k_l é a constante de equilíbrio de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e q_m é a máxima capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.1.1.2 Isoterma de Freundlich

Em 1906 Freundlich mostrou o primeiro modelo de isoterma de adsorção que se tem conhecimento. Desenvolvido em bases empíricas, este modelo é usualmente utilizado em sistemas não ideais de adsorção, tanto em superfícies heterogêneas como para adsorção em multicamadas (HO et al., 2002).

A isoterma de Freundlich corresponde à adsorção em sítios não uniformes. Nesse caso, o calor de adsorção frequentemente diminui com o aumento da cobertura na superfície e a

ausência de uniformidade pode existir previamente nos diferentes sítios de adsorção ou se causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas (MALVESTIO, 2010).

A isoterma de Freundlich é a mais utilizada para descrever matematicamente a adsorção em soluções aquosas (FAUST; ALY, 1987; LIMOUSIN et al., 2007). Além disso, é muito comum que os dados de equilíbrio se ajustem, segundo esta equação, para faixas estreitas de concentração do adsorbato (WEBER, 1972). Ela é representada pela Equação 3.4.

$$q_e = k_p \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

A forma linearizada do modelo por ser representado pela Equação 3.5.

$$\ln(q_e) = \ln(k_p) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C) \quad (3.5)$$

Na qual: k_p e n são, respectivamente, indicadores da capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e da intensidade de energia de adsorção (adimensional). Valores de n na faixa de $1 < n < 10$ significam adsorção favorável (TOOR; JIN, 2012).

3.1.2 Cinética de adsorção

A velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente é denominada de cinética de adsorção. Esta velocidade é influenciada pelas características físico-químicas do adsorbato como a natureza (dipolos induzidos e permanentes, forma e tamanho molecular, etc.), peso molecular, solubilidade, entre outros, e da solução como pH, temperatura e concentração (CLAUDINO, 2003).

Para entender corretamente um processo de adsorção e dessorção, devemos compreender duas etapas básicas: equilíbrio e cinética. Com relação à processos adsorção/dessorção, dados termodinâmicos só fornecem informações sobre o estado final de um sistema, mas cinética lida com mudanças em propriedades químicas de tempo e se preocupa especialmente com taxas de variação. O crescimento da cinética de adsorção é de interesse de muitos aspectos da química de superfície, a partir da compreensão dos mecanismos de adsorção/dessorção dos mais variados problemas práticos, tais como catálise, corrosão, e remoção de componentes poluentes provenientes de soluções (AZIZIAN, 2004).

Em uma etapa de dimensionamento de qualquer sistema de tratamento de água a base de adsorção, o domínio da cinética do processo juntamente as características hidráulicas do sistema permite a quantificação do grau de conversão do poluente no sistema, consequentemente a avaliação da eficiência de remoção do poluente.

Em se tratando de modelos matemáticos para descrever a cinética de adsorção em materiais argilosos, normalmente são empregados equações de pseudoprimeira ordem e

pseudossegunda ordem, a partir das quais se obtêm as melhores correlações dos dados gerados experimentalmente. Os modelos cinéticos simples como as equações de primeira e segunda ordem não representam de maneira correta a adsorção em superfícies de materiais argilosos por se tratarem de superfícies heterogêneas (HO; MCKAY,1999).

Na maioria das literaturas referentes à adsorção em fase líquida, os regimes cinéticos são explorados para testar a aplicabilidade dos resultados experimentais (STAVROPOULOS, 2011).

A taxa de adsorção é obtida pela primeira derivada da concentração na fase sólida, como podemos observar na Equação 3.6 (LEVENSPIEL, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = -r \quad (3.6)$$

Onde q_t , concentração em um tempo (t); t , tempo; r , velocidade da reação.

3.1.2.1 Modelos Cinéticos de Pseudoprimeira Ordem e Pseudossegunda Ordem

Uma análise simples sobre cinética de adsorção é a equação de pseudoprimeira ordem. Esse modelo geralmente é empregado em casos em que a resistência à transferência de massa no sólido prevalece. Baseia-se no pressuposto de que a taxa de mudança do soluto (adsorbato) com o tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e à quantidade de absorção de sólidos com o tempo (VIMONSES et al., 2009). O modelo matemático é representado pela Equação 3.7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.7)$$

Após a integração e aplicação das condições de contorno $q_t = 0, t = 0$ e $q_t = q_t, t = t$, tem-se a Equação 3.8 (LEVENSPIEL, 2000).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.8)$$

Onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudoprimeira ordem ($L \cdot \text{min}^{-1}$); t é o tempo de adsorção (min); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de adsorbatos ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

Apartir da forma linearizada da Equação 3.7, pode-se encontrar os valores de q_e e k_1 utilizando o gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t (LEVENSPIEL, 2000).

A cinética de pseudossegunda ordem é pautada na concentração de equilíbrio, o modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso na forma da Equação 3.9 (SOUZA, 2009; LEVENSPIEL, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.9)$$

Em que, k_2 é descrito como a constante cinética de segunda ordem, em $g.(mg.min)^{-1}$. Integrando, nos mesmos limites da Equação 3.7, obtém-se sua forma linearizada, apresentada na Equação 3.10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10)$$

3.1.2.2 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula

Se a etapa limitante de um processo de adsorção é proveniente de um mecanismo de difusão intrapartícula de velocidade muito baixa, e ainda com a etapa de difusão superficial interna sendo um processo espontâneo, o controle da cinética de adsorção pode ser representado pelo modelo cinético de difusão intrapartícula (KEITH et al., 2004). A expressão matemática descrita pela Equação 3.11 fornece a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente (q) em função do tempo de contato.

$$q_e = k_i t^{1/2} + C \quad (3.11)$$

Sendo k_i , constante de difusão intrapartícula ($mg/g.min^{1/2}$); C , constante de espessura da camada limite ($mg.g^{-1}$) e t , tempo (min). A constante de difusão intrapartícula pode ser encontrada pela inclinação da reta no gráfico q_e versus $t^{1/2}$, assim como C é encontrada pela intersecção do mesmo.

Os valores de C fornecem uma aproximação da espessura da camada limite. Quanto maior valor de C , maior o efeito da camada limite. Esse desvio da linha reta desde a origem pode ser atribuído a uma diferença de transferência de massa entre as fases de adsorção inicial e final (CHEN et al., 2003).

Estudos já realizados mostraram que o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda é a adsorção gradual em que a etapa limitante do processo é a difusão dentro da partícula dada pela Equação 3.11. E a terceira e última etapa é o equilíbrio final, no qual a difusão interna à partícula começa a desacelerar, pelo fato de haver concentrações muito baixas do adsorbato em solução (CHEN et al., 2003).

3.1.3 Grandezas Termodinâmicas

Grandezas termodinâmicas como variação de entropia e de energia livre de Gibbs podem ser consideradas para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores

negativos da variação da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorptivo. A adsorção de íons pode ser resumida como processo reversível num sistema heterogêneo, conhecendo-se valores para as constantes de equilíbrio da adsorção (Equação 3.12), K_D , em temperaturas definidas, T (K) utilizasse a Equação 3.13 para encontrar a energia de adsorção.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.12)$$

$$\frac{d \ln K_D}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{R} \quad (3.13)$$

Sendo que K_D é a constante de equilíbrio de adsorção ($L.g^{-1}$), T é a temperatura da adsorção (K), ΔH_{ads} é a entalpia de adsorção ($J.mol^{-1}$) e R é a constante dos gases ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Um valor negativo para a entalpia de adsorção indica a liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica. O valor positivo indica a absorção de calor e o processo se caracteriza por uma adsorção endotérmica. Com o valor de ΔH_{ads} é possível obter a entropia, ΔS_{ads} , e a energia livre, ΔG_{ads} (Equação 3.14), do processo, empregando-se as relações termodinâmicas $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$ e $\Delta G_{ads} = -RT \ln K_D$. O gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ é uma reta com coeficiente angular $\Delta H_{ads}/R$ e linear $\Delta S_{ads}/R$ ^{19,34} (SILVA, 2005).

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln K_D \quad (3.14)$$

3.2 ARGILAS

As argilas são assim chamadas para um grupo de partícula que constituem o solo e seus sedimentos com tamanho médio menor que 2 micrômetros, compondo todo o universo de minerais silicatados ou não (como óxidos de ferro), mesmo que os silicatos sejam os predominantes nessa fração de solo (SAMPALHO, 2006).

A palavra “argila” permite uma gama de conceitos, de acordo com a área de interesse (mineralogia, química, petrologia, sedimentologia, cerâmica), tanto pela sua aplicação, quanto por suas propriedades. Todavia, o conceito que mais tem aceitação, é o de que a argila é considerada como uma rocha composta essencialmente por minerais argilosos, podendo conter outros minerais (não argilosos), além de matéria orgânica e outras impurezas, que ao ser pulverizada e misturada com quantidades certas de água, torna-se plástica (COELHO et al., 2007).

Todas as propriedades importantes das argilas advêm dos minerais de argila (argilominerais), geralmente estruturas cristalinas, que, quimicamente, são silicatos

hidratados, podendo conter cátions como: Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} . Os mesmos são pertencentes à família dos filossilicatos (do grego: phyllon= folha), os quais podem ser definidos como silicatos, contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 . Essas folhas podem ser nomeadas, por uma simples expressão da razão, entre as folhas tetraédricas e folhas octaédricas (Figura 3.3) (DELAVI, 2011).

Uma lâmina tetraédrica consiste em num sistema interligado de uma série de tetraedros de sílica horizontalmente retidos juntos por ânions de oxigênios compartilhados. O bloco estrutural básico para a lâmina dominada por silício compõe-se de uma unidade com um cátion de silício circundado por quatro oxigênios. A lâmina octaédrica é constituída por inúmeros octaedros retidos juntos horizontalmente, compartilhando oxigênios. Esse tipo de lâmina dispõe de ânions chave de alumínio e/ou magnésio. Um íon alumínio (ou) magnésio, é circundado por íons de oxigênio ou hidroxila, proporcionando um bloco estrutural de oito lados, denominado octaedro (PAULA; IAMAZAKI, 2006).

Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; (montmorillonita) c) camadas 2:2 ou 2:1:1. Assim sendo, um argilomineral do tipo 2:1(Figura 3.4) possui duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. Entre essas folhas, encontram-se cátions trocáveis (Na^{+} , Ca^{+2} , Li^{+} , etc), fixos eletrostaticamente com função de compensar carga, oriundos de substituições isomórficas, como por exemplo, Si^{+4} por Al^{+3} na camada tetraédrica, e Al^{+3} por Mg^{+2} na camada octaédrica (LEITE et al., 2008).

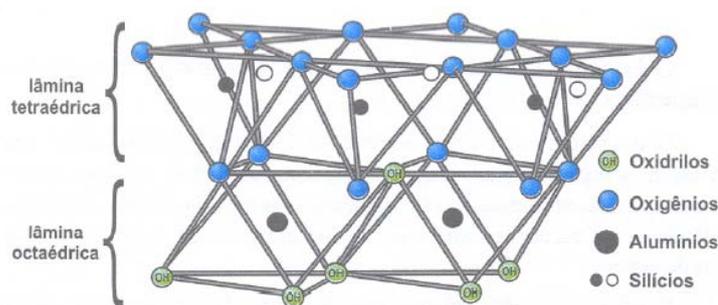


Figura 3.3 – Representação esquemática das lâminas tetraédricas e octaédricas nas argilas 1:1
Fonte: GOLDANI, 2007.

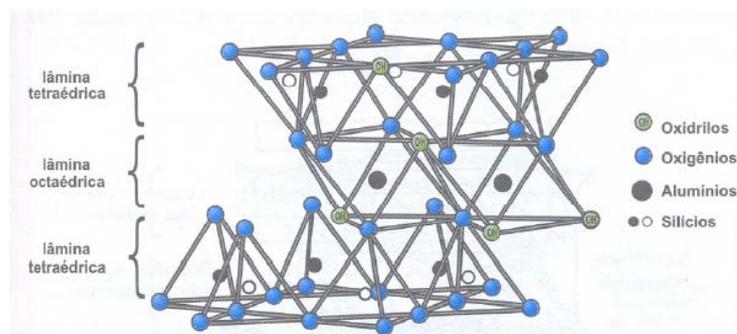


Figura 3.4 – Esquema da estrutura das argilas 2:1.

Fonte: GOLDANI, 2007.

Atualmente, as argilas cristalinas são divididas em sete grupos sistemáticos, mostrados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Principais grupos de minerais de argila.

ARRANJO DAS CAMADAS E GRUPOS	EXEMPLOS DE ESPÉCIES
2:1 Talco	Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ Pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
2:1 Esmectita	Hectorita: $E^+_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ Montmotilonita: $E^+_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Vermiculita	Vermiculita: $K(Al,Si)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ Vermiculita: $E^+_{0,86}(MgFe^{+2},Fe^{+3}Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Mica	Lepidolita: $K(Al,Si)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ Ilita: $K(Al,Si)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
1:1 Caulinita	Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Fonte: Adaptado de GOLDANI, 2007.

Argilas e minerais de argila (argilominerais) são importantes nas indústrias de processo, agricultura, engenharia, construção, geologia, meio ambiente e outras diversas aplicações (NGUN et al., 2011).

As aplicações industriais mais importantes dos minerais de argila (argilominerais) são variadas. Isto é principalmente devido às diferenças nas suas propriedades físicas e químicas, que são dependentes de suas estruturas e composições. O tamanho da partícula, forma e distribuição são propriedades físicas importantes, que estão intimamente relacionadas com as

aplicações dos minerais de argila. Outras propriedades importantes são a química de superfície, área superficial específica e carga superficial (MURRAY, 2000).

Por causa de seu baixo custo e abundância na maioria dos continentes do mundo, os materiais argilosos são fortes candidatos como adsorventes. Em média as argilas tem um custo 20 vezes menor do que o custo do carvão ativado (CRINI, 2006).

Nos últimos anos houve um interesse crescente na utilização de minerais de argila, como a bentonita, caulinita e diatomita pela sua capacidade de adsorver não só moléculas inorgânicas, mas também moléculas orgânicas (ÖZTÜRK; MALKOC, 2014; AUTA; HAMEED, 2013; REHMAN et al., 2013; ERRAIS et al., 2012). Em particular, as interações entre as partículas de argila e corantes sintéticos têm sido extensivamente estudadas por alguns pesquisadores, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Exemplo de tipos de argilas usadas na adsorção de corantes.

ADSORVENTE	CORANTE	REFERÊNCIA
Caulinita	Violeta Cristal	NANDIB et al, 2008.
Bentonita	Vermelho Congo	TOOR; JIN, 2012.
Esmectita	Vermelho Reativo 120	ERRAIS et AL., 2012.
Lama Vermelha	Vermelho Reativo 198	ZAZOULI et al., 2013
Montmorilonita	Azul de Metileno	ALMEIDA et al., 2009.

3.2.1 Propriedades Gerais

Para descrever as características de uma argila, com foco voltado ao seu uso tecnológico, há a necessidade de empregarem-se técnicas padronizadas de medição de propriedades físico-mecânicas, assim como técnicas mais complexas de análises químicas, mineralógica, morfológica, térmicas, entre outras (FIRMINO, 2011).

O uso planejado de argila na adsorção ocorre em função de suas características química de superfície (carga superficial e capacidade de troca catiônica) e suas propriedades estruturais (tamanho de poros, volume de poros, distribuição de poros, área superficial específica). Os minerais de argila são colóides, mas distinguem-se de outros materiais coloidais, em particular devido aos seus diferentes tipos de cargas, à ampla distribuição de tamanho de partícula, aos diferentes modos de agregação e à capacidade de troca catiônica (ERRAIS et al., 2012).

3.2.1.1 Granulometria

A fração de argila, em termos de granulometria, possui partículas de diâmetros, de modo geral abaixo de 2 μm . Todavia, não existe uma divisão universalmente aceita entre a granulometria dos “argilominerais” ou “minerais de argila” nos sedimentos argilosos mas, devido a um enorme número de análises granulométricas, foi demonstrado que há uma tendência geral de que os argilominerais se concentrem na fração de diâmetro inferior a 2 μm . Dessa forma, análises granulométricas também mostram que os “não argilominerais” estão geralmente fora desse tamanho inferior a 2 μm . Assim, pesquisadores adotaram que partículas acima desse valor são consideradas “não argilominerais”, enquanto que abaixo desse valor são consideradas “argilominerais” (FIRMINO, 2011). Os materiais argilosos são formados por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam) e das menores (que se mantêm em suspensão coloidal) (ABREU, 1973 apud RODRIGUES, 2009).

3.2.1.2 Capacidade de Troca Catiônica.

As argilas possuem características de reter e trocar cátions e ânions a fim de compensar uma deficiência de carga na sua estrutura. Essa deficiência pode ser devido às substituições isomórficas que ocorrem em porcentagem moderada (até cerca de 15%) de silício por alumínio e ferro nas posições tetraédricas e as posições octaédricas podem ser formadas por alumínio, ferro, magnésio, lítio, e outros. As argilas possuem uma estrutura relativamente complicada permitindo uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (FREIRE et al, 2003). A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade importante, visto que, os íons permutáveis influenciam nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas. Sólidos que têm áreas superficiais específicas maiores facilitam os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o meio fluido em que estão dispersas (BÄR, 2008 apud RODRIGUES, 2009). Na Tabela 3.3 são mostrados alguns valores de CTC de argilominerais.

Tabela 3.3 - Capacidade de Troca de Cátions de alguns argilominerais.

ARGILOMINERAL	CTC (mEq/g)
Caulinita	0,03 a 0,15
Ilita (Mica)	0,10 a 0,40
Clorita	0,10 a 0,40
Esmectita	0,80 a 1,50
Vermiculita	1,00 a 1,50

Fonte: Adaptado de DELAVI, 2011.

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons que estão em solução. O poder de troca de um cátion será maior quanto maior for sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional a sua carga iônica e, por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material. Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta de acordo com raio atômico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal (AGUIAR, 2002; GOLDANI, 2007).

3.2.1.3 Cargas de Superfície.

Uma maneira de avaliar as cargas superficiais de sólidos, incluindo as dos materiais argilosos é por meio de medidas do potencial zeta (ζ) e do ponto de carga zero (PCZ). O potencial zeta (ζ) é o potencial eletrostático no plano de cisalhamento (fronteira entre a camada de Stern e a camada difusa), da ordem de milivolts (DI BERNARDO et al., 2002). O (ζ) da maioria das partículas carregadas é dependente do pH da suspensão, tipo de partícula em suspensão, comprimento iônico (adição de eletrólitos), espécies iônicas presentes na suspensão e temperatura. A determinação do (ζ) em diferentes valores de pH da suspensão fornece curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico (PIE) e avaliação da carga superficial das partículas em estudo. O ponto isoelétrico (PIE) é definido como o logaritmo negativo da atividade determinante de potencial no plano de cisalhamento, que correspondente ao potencial zeta nulo, na presença de um eletrólito indiferente (íons capazes de promover o aumento da concentração de contra-íons na suspensão) (AL-AMDAN; REDDY, 2005).

O ponto de carga zero (PZC) ou pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH da suspensão, no qual, as cargas superficiais do sólido estão neutralizadas (BUENO, 2003). O

PZC é um parâmetro importante para muitas aplicações industriais, adsorção, coagulação, floculação, dissolução de minerais, fenômenos eletroquímicos, preparação de suportes catalíticos, entre outros (BOURIKAS et al., 2003). A carga superficial e o PCZ de partículas de materiais argilosos são dependentes da proporção dos argilominerais e outros minerais presentes na sua composição e de constituintes orgânicos. Os óxidos de ferro e de alumínio contribuem para o aumento das cargas positivas e do valor de PCZ, enquanto a matéria orgânica e os argilominerais silicatados, como a caulinita, aumentam as cargas negativas e reduzem o valor de PCZ (RIBEIRO et al., 2011; GILLMAN, 1985).

3.2.1.4 Porosidade e Área Superficial

Os poros do solo são representados por cavidades de diferentes tamanhos e formas, determinados pelo arranjo das partículas sólidas (RIBEIRO et al., 2006). A classificação dos tamanhos dos poros segundo a IUPAC está listada na Tabela 3.4 abaixo.

Tabela 3.4 – Classificação do tamanho dos poros segundo a IUPAC.

Classificação	Tamanho
Microporos	0 ~ 2 nm (0 ~ 20 Å)
Mesoporos	2 ~ 50 nm (20 ~ 500 Å)
Macroporos	50 ~ 7500 nm (0,05 µm ~ 7,5 µm)
Megaporos	> 7500 nm (> 7,5 µm)

O sistema poroso de solos argilosos é afetado por inúmeros fatores, como a presença de matéria orgânica, tipo e o conteúdo de minerais de argila, regime hídrico, compactação, entre outros. Laboratórios e experimentos de campos mostraram que a matéria orgânica contribui para o aumento do número de poros maiores (meso e macroporos) (GROSBELLET et al., 2011).

A área superficial específica de uma argila é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna das partículas de sólidos, expressa em $m^2.g^{-1}$ (MEIRA, 2001). Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o

modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para a adsorção química. A Tabela 3.5 mostra valores de área superficial específica de alguns argilominerais determinados pelo método BET (GOLDANI, 2007).

Tabela 3.5 – Área específica de alguns argilominerais pelo método BET.

Aluminossilicatos	Área Específica (m².g⁻¹)
Caulinita de elevada cristalinidade	> 15
Caulinita de baixa cristalinidade	>50
Bentonita	74,5
Montmorilonita	150 -800
Zeólita	300-800

Fonte: Adaptado GOLDANI, 2007.

A porosidade das partículas que constituem solos argilosos influencia o tamanho da área superficial específica. Microporos possuem elevada área superficial (interna) e, quando em elevada quantidade, contribuem expressivamente para aumento da área superficial específica do sólido. A área superficial interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, e com abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e macroporos, e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (CESSA et al., 2009).

Assim, estudos relacionados à área superficial específica de sólidos necessitam também de uma avaliação da porosidade dos sólidos, para ajudar na compreensão das possíveis variações da área superficial específica. A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção de gás (STORCK et al., 1998).

3.2.2 Técnicas de Caracterização de argilas.

Para a caracterização da argila são empregadas técnicas que fornecem informações, que possibilitam conhecer a viabilidade de suas propriedades para obtenção do material como adsorvente. A seguir são citados os métodos analíticos, que são utilizados na caracterização de materiais argilosos.

3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite a identificação da estrutura cristalina, pois indica como estão distribuídos os átomos numa determinada estrutura e fornece o tamanho médio dos cristais, ou ainda determina a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra (SILVA, 2008). Para argilas, os difratogramas de raios X permitem determinar variações da distância interlamelar das argilas decorrentes dos processos de alterações químicas ou térmicas. Além disso, através dessa é possível confirmar se o material trata-se realmente de uma argila, e ainda adquirir informações quantitativas e qualitativas das fases cristalinas presentes numa amostra (SILVA, 2011).

Quando a estrutura cristalina dessa natureza é exposta a um feixe monocromático de raios X, cada cela unitária produz um efeito de difração dos raios X, desde que as unidades constituintes da cela unitária estejam paralelas aos raios incidentes. Contudo, o cristal não produz uma imagem difratada da cela unitária intensificada por superposições em todas as direções, porque as ondas da radiação X produzida pelas diversas celas unitárias também interferem destrutivamente entre si. Difratogramas de raios X apresentam a intensidade da difração das radiações nos planos atômicos das amostras em função do ângulo de incidência. Este ângulo é relacionado à distância entre planos através da lei de Bragg:

$$n\lambda=2.d.\sin\theta \quad (3.15)$$

Na qual: λ é o comprimento de onda, n número inteiro, d é a distância interlamelar e θ é o ângulo de incidência.

3.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared*)

Espectrometria no infravermelho utiliza a transformada de Fourier proporciona inúmeras vantagens, pois a faixa de radiação total passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Dessa forma, obtêm-se resoluções extremamente altas, podendo os resultados ser manipulados com facilidade. Os resultados de diversas varreduras são combinados para reduzir o ruído, e bons espectros podem ser obtidos com pequenas quantidades de amostras. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (SILVERSTEIN, 2007).

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para argilas quando se deseja obter informações da estrutura de um material, além de permitir, a identificação de uma microestrutura utilizando a técnica de difração de elétrons ou a imagem obtida em alta resolução. Pode-se também obter, utilizando o mesmo equipamento, a identificação química qualitativa de pequenas partículas da argila visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios X específicos de cada elemento, por meio da técnica de energia dispersiva de raios X (EDS). Seus resultados são exibidos em gráficos e é sempre empregado com uma técnica complementar (SILVA, 2011).

3.2.2.4 Análise Textural (BET)

Segundo Silva (2008), a caracterização textural é fundamental para se compreender o comportamento cinético dos materiais através da determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. Os poros são classificados geralmente em três grupos, de acordo com seu tamanho: macroporos (>50 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e microporos (<2 nm).

A medida da área superficial específica (S_{BET}) é importante porque permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação dos materiais porosos, é geralmente obtida a partir do método BET (*Brunauer, Emmett e Teller*), na qual, a obtenção da medida da área específica é baseada na análise de isotermas de adsorção/dessorção na temperatura de nitrogênio líquido, o que permite o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho dos poros com a área superficial específica (PAIVA et al., 2008 apud MIRANDA, 2014).

3.2.2.5 Análises Térmicas: Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (ATD).

É uma técnica para observar a variação de massa da amostra que é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Por essa técnica é possível conhecer modificações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a

temperatura que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras (CANEVAROLO JR., 2003).

3.2.2.6 Picnometria a gás Helio

A densidade real é definida como a razão entre a massa da partícula e o volume que a estrutura do sólido ocupa, ou seja, excluindo os poros do sólido. O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB; ORR, 1997).

3.3 CORANTES INDUSTRIAIS

3.3.1 Aspectos e Impactos Ambientais

Uma das formas mais comuns de problemas de poluição é o descarte indiscriminado de corantes sintéticos industriais, em efluentes industriais não tratados, para o meio ambiente que afeta todo o ecossistema devido à sua baixa degradabilidade, efeito mutagênico e carcinogênico aos seres vivos, incluindo o homem. Além disso, aumenta a resistência à livre penetração da luz na água e causa o desequilíbrio do meio aquático atingido pelo poluente (AUTA; HAMEED, 2013).

Águas residuais industriais contaminadas por corantes surgem como uma consequência direta da produção de corantes e também da sua utilização nas indústrias têxteis e de outras indústrias. Existem mais de 100.000 substâncias químicas (corantes) disponíveis no mercado, que representa uma produção de 7×10^5 toneladas de corantes produzidos anualmente. Estima-se que 2% dos corantes produzidos anualmente são descarregados no ambiente nas correntes de águas residuárias industriais de seus processos produtivos, enquanto 10% são descarregados no ambiente a partir da indústria têxtil e empresas terceirizadas do mesmo setor (ALLEN et al., 2004). Águas residuais industriais descartadas pelas indústrias têxteis contêm grandes quantidades de corantes que podem ser tóxicos, mesmo em baixas concentrações.

Os corantes sintéticos são, geralmente não-biodegradáveis e difíceis de serem removidos por processo de tratamento biológico convencional, tal como o processo de lodos ativados (TOOR; JIN, 2012).

A presença de corantes, no meio ambiente aquático, pode causar efeitos agudos e/ou crônicos para os organismos aquáticos expostos, dependendo do tempo de exposição e a concentração do corante; corantes são inerentemente altamente visíveis, o que significa que

baixas concentrações a ordem de 0,005 ppm é significativamente visível. Outro problema ambiental importante relacionado à presença de corantes no ambiente aquático é a sua elevada capacidade de absorção e reflexão da luz solar que entra na água, que interfere no crescimento de bactérias decompositoras, limitando-as a níveis insuficientes para degradar biologicamente as impurezas da água e impede a fotossíntese das plantas aquáticas (ALLEN et al., 2004).

Vários métodos físicos e químicos têm sido utilizados para o tratamento de efluentes líquidos que contêm corantes, incluindo a coagulação, floculação, precipitação, adsorção, ozonização, oxidação, fotocatalise e irradiação de ultrassom. Todos esses processos têm vantagens e desvantagens econômicas e ambientais, como investimento de capital, custos operacionais, produção de lodo e a complexidade dos processos de tratamento. A adsorção é uma técnica amplamente utilizada para a remoção de corantes por motivos econômicos e ambientalmente satisfatórios (AUTA; HAMEED, 2013).

Processos de adsorção de contaminantes ambientais orgânicos e inorgânicos têm sido amplamente estudados por pesquisadores, como uma solução de problemas ambientais, pois este processo consegue promover a remoção eficiente dos contaminantes dissolvidos em concentrações mínimas. Nesse cenário, o processo de adsorção com argilas constitui-se um método simples, seletivo e economicamente viável para os tratamentos convencionais (ELMOUBARKI et al., 2014; MARÇAL et al., 2009).

3.3.2 Classificação dos corantes

Existem várias maneiras de classificação de corantes comerciais. Podem ser classificados em termos de estrutura, de cor e de aplicações. No entanto, devido às complexidades da nomenclatura de cor e do sistema de estrutura química, a classificação com base na aplicação, muitas vezes é a mais favorável.

A classificação com base na estrutura química para a classe comum dos corantes ou aqueles mais utilizados, é conforme mostrado na Tabela 3.6 (YANGUB et al., 2014):

Tabela 3.6 – Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química.

CLASSE	CROMOSFERA	EXEMPLO
Azo		<p>Preto Reativo 5</p>
Antroquinona		<p>Azul Reativo 4</p>
Indigóide		<p>Azul Ácido 71</p>
Nitroso		<p>Verde Ácido 1</p>
Nitro		<p>Amarelo Ácido 24</p>
Triarilmetano		<p>Vermelho Básico 9</p>

Fonte: Adaptado de ALI,2010.

De acordo Yangub et al. (2014) a classificação dada a seguir segue o padrão adotado pelo *Colour Index* (Índice de Cores), publicado pela *The Society of Dyers and Colourists* (Sociedade de Tintureiros e Coloristas), em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists* (Associação de Coloristas e Químicos Têxteis). Esta classificação é de acordo com a aplicação dos corantes e sua natureza química.

a) Corantes à tina (*VAT DYES*): Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico ($>C=O$) e são insolúveis em água. A solubilização desses corantes ocorre por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico toma a forma reduzida ($>C-OH$), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior.

b) Corantes reativos: os corantes reativos se caracterizam por possuírem, pelo menos, um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose.

c) Corantes dispersos ou plastossolúveis: os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São também empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.

d) Corantes diretos: são corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir materiais celulósicos, uma vez que são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, no qual são aplicados o cloreto ou o sulfato de sódio em quantidades e intervalos de tempos apropriados.

e) Corantes ácidos: são corantes aniônicos, bastante solúveis em água, cuja aplicação é realizada em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas, sendo, entretanto, largamente empregados para a poliamida. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez. Alguns corantes ácidos são metalizados e absolutamente indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil (alta solidez). A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja fortes variações de pH e temperatura.

f) Corantes catiônicos (básicos): são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amina (NH_2). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez. Os riscos podem advir do contato com a pele podendo causar dermatites, através das vias respiratórias causando problemas como asma e rinite alérgica, ou através da ingestão, quando os efeitos se fazem com maior intensidade e gravidade.

g) Corantes ao enxofre (sulfurosos): é uma classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro.

h) Corantes naturais: São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre. A toxicologia de corantes sintéticos não difere fundamentalmente dos corantes naturais, quando avaliados sob os mesmos critérios. Diferentemente dos corantes naturais, os corantes sintéticos possuem composição definida e uniforme e são submetidos a testes toxicológicos antes de serem lançados no mercado, o que faz com que as informações sobre suas propriedades sejam amplamente conhecidas e bastante consistentes.

A Tabela 3.7 mostra a classificação de corantes (simplificada) com os substratos utilizados e os métodos de aplicação.

Tabela 3.7 – Classificação de acordo com a aplicação dos corantes e sua natureza química.

CLASSE	SUBSTRATO	MÉTODO DE APLICAÇÃO
Ácido	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel.	A partir de banho neutro para ácido.
Básico	Tintas, papel, poliacrilonitrila, nylon tratado e poliéster.	Aplicado a partir de banhos ácidos.
Direto	Nylon, seda, papel, couro e algodão.	Aplicado a partir de um banho neutro ou alcalino contendo eletrólito adicional.
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato, e plásticos.	Boas dispersões aquosas frequentemente aplicadas por alta temperatura/pressão ou por métodos de baixa pressão; corante pode ser preenchido no pano e termo fixo.

Reativo	Lã, algodão, seda e nylon.	A estrutura reativa do corante reage com o grupo funcional da fibra, sob a ação de calor e de pH.
Sulforoso	Seda e algodão.	Substrato aromático cubado com sulfureto de sódio e reoxidadas aos produtos contendo enxofre insolúvel em fibra.
À Tina (VAT)	Lã e algodão.	Corantes insolúveis solubilizado em água, transformando em sulfito de hidrogênio e sódio, em seguida, exausto sobre fibras reoxidadas.

Fonte: Adaptado de ALI, 2010.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos Ambientais (LPA) da Universidade Federal do Pará (UFPA) e no Laboratório de Engenharia Ambientais (LEPA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Argila

A argila ou material argiloso utilizada neste trabalho foi adquirida no Distrito Administrativo de Icoaraci, Estado do Pará. Imediatamente após a sua extração, os blocos de argila, pesando cerca de 20 kg foram levados para LPA/UFPA, o material não sofreu nenhum tipo de manipulação. O material argiloso empregado neste trabalho é extraído em três diferentes profundidades ou cortes, em blocos de cerca de 20 kg cada. Após a extração estes materiais de diferentes profundidades, ao chegar ao estabelecimento onde são comercializados, passam por um processo de blendagem utilizando um equipamento chamado maromba. Porém, esta pesquisa objetivou usar o material mais natural possível, então utilizou o material argiloso da camada intermediária (segundo corte), antes de passar pelo processo de blendagem e logo após sua extração.

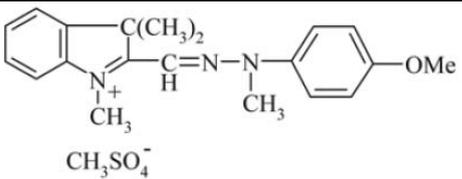
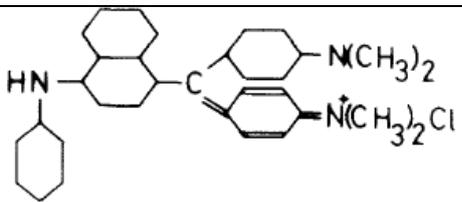
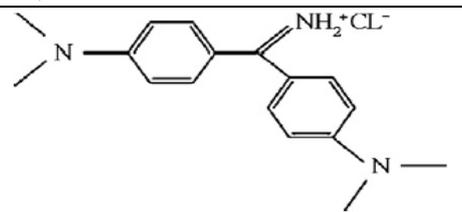
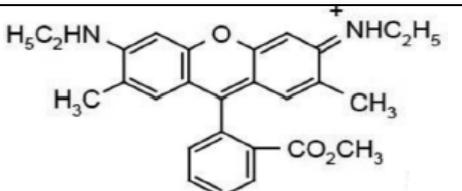
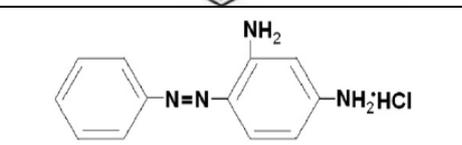
O Distrito administrativo de Icoaraci está localizado na zona Noroeste da região Metropolitana de Belém (PA) e se caracteriza por apresentar um clima quente e úmido e pluviosidade elevada.

Geologicamente, segundo Rosseti et al. (2013), a subsuperfície rasa da área de lavra do material argiloso caracteriza-se por Grupo Barreiras, sedimentos quaternários do pós-barreiras e sedimentos holocênicos. O Grupo Barreiras é composto por uma sequência de sedimentos detríticos, variando de areias finas a grossas, predominando grãos angulosos, argilas cinza-avermelhadas, com matriz caulínica e ocorrência escassa de estruturas sedimentares (EMBRAPA, 2011). O grupo Pós-Barreiras é representado por sedimentos arenoargilosos, inconsolidados, facilmente desagregáveis, coloração variando de creme-amarelado a totalmente branco, de granulometria fina a média e sem estruturação sedimentar aparente. Os sedimentos holocênicos são constituídos por areias finas a médias, de coloração marrom, com siltes e argilas (ROSSETI et al., 2013).

4.1.2 Corantes sintéticos

Os corantes utilizados como adsorbatos foram adquiridos de empresas especializadas na fabricação de corantes sintéticos, e são: Organil Sociedade de Anilinas e Produtos Químicos LTDA (Localizada em Taboão da Serra-SP) e a ExataCor Corantes e Produtos Químicos (Localizada em Recife-PB). Os corantes estão em suas formas sólidas pulverizadas. Os corantes adquiridos e suas estruturas químicas são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Corantes utilizados como adsorbatos e suas estruturas químicas.

CORANTES	ESTRUTURA QUÍMICA
Amarelo Básico 28	
Azul Básico 26 (Azul Vitória)	
Amarelo Básico 02 (Auramina)	
Vermelho Básico 01 (Rodamina 6G)	
Laranja Básico 02	

4.2 TRATAMENTO DA ARGILA (BRUTA)

A separação por sedimentação e decantação foi baseada na norma NBR 7181 (ABNT, 1984) - análise granulométrica. Algumas etapas de execução foram adaptadas a partir dos trabalhos de pesquisas publicados por Corá et al. (2009); Miyazawa e Barbosa (2011). Todas as etapas de separação física foram realizadas em temperatura ambiente, conforme mostrado no fluxograma (4.1).

A primeira etapa da separação por sedimentação e decantação consistiu na desagregação da argila realizada em batelada. Em um recipiente de polietileno de 600 mL foram adicionados: 50 g de argila bruta ou (*in natura*), 50 g de areia de construção civil de granulometria grossa (0,6 a 1,0 mm de diâmetro) lavada com água destilada e seca em estufa a 100 ± 5 °C e 400 mL de água (abastecimento público). A suspensão foi submetida à agitação empregando-se um agitador mecânico (QUIMIS), em velocidade de rotação constante 7 (escala de 1 a 10) e potência 50%. A agitação foi mantida por 20 min. Foram realizadas 5 bateladas (ou corridas) para a obtenção de cerca de 250 g de material argiloso desagregado. A adição de areia de construção civil de diâmetro médio a grosso aumenta a eficiência da desagregação da argila, porque ajuda a dispersar microagregados de argila que se assemelham à areia e ao silte e, que são desestruturados (desagregados) durante o processo de agitação mecânica e como consequência ocorre um aumento da porcentagem da fração de argila na suspensão.

A segunda etapa da separação foi denominada “sedimentação rápida”. O material argiloso da primeira etapa, cerca de 250 g de argila desagregada (total de 2000 mL de suspensão) foi colocado dentro de uma bombona plástica de 30 L. Em seguida, foi adicionada água (abastecimento público) até a proporção de (250 g de argila: 25 L de suspensão), a suspensão foi homogeneizada manualmente, empregando-se um tubo de PVC de ½ polegada de diâmetro. Após um tempo de sedimentação de 8 minutos, o sobrenadante da suspensão foi separado e coletado em uma bombona de 30 L. O tempo de sedimentação desta etapa foi estimado a partir da análise granulométrica da argila pela norma NBR 7181 (ABNT, 1984).

A terceira etapa de separação foi denominada “sedimentação lenta”. O sobrenadante da segunda etapa foi submetido à sedimentação por 5 dias. Posteriormente, formaram-se duas fases, uma clarificada na parte superior e outra de sedimentos no fundo do recipiente. A fase clarificada foi descartada e o material sedimentado foi levado à estufa de secagem (FANEN) a temperatura de 100 ± 5 °C por 24 h, em recipientes de vidro.

Após a secagem, o material foi desagregado manualmente em um Graal com Pistilo de porcelana e posteriormente foi passado por uma peneira de malha 20 (*Mesh*). A argila tratada foi denominada de amostra (A-TRA).

Uma massa de 400 g de argila seca foi produzida, conforme os procedimentos: em um recipiente de polietileno de 600 mL foram adicionados: 50 g de argila bruta ou (*in natura*) e 400 mL de água (abastecimento público). A suspensão foi submetida à agitação, em um agitador mecânico (QUIMIS), em velocidade de rotação constante 7 (escala de 1 a 10) e

potência 50%, por 20 minutos. Esta suspensão, sem qualquer separação foi adicionada, em recipientes de vidro e levada à estufa de secagem a $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante. O material obtido foi triturado e peneirado através de uma peneira de malha 20 (*Mesh*). Esta amostra foi denominada de (A-BRU).

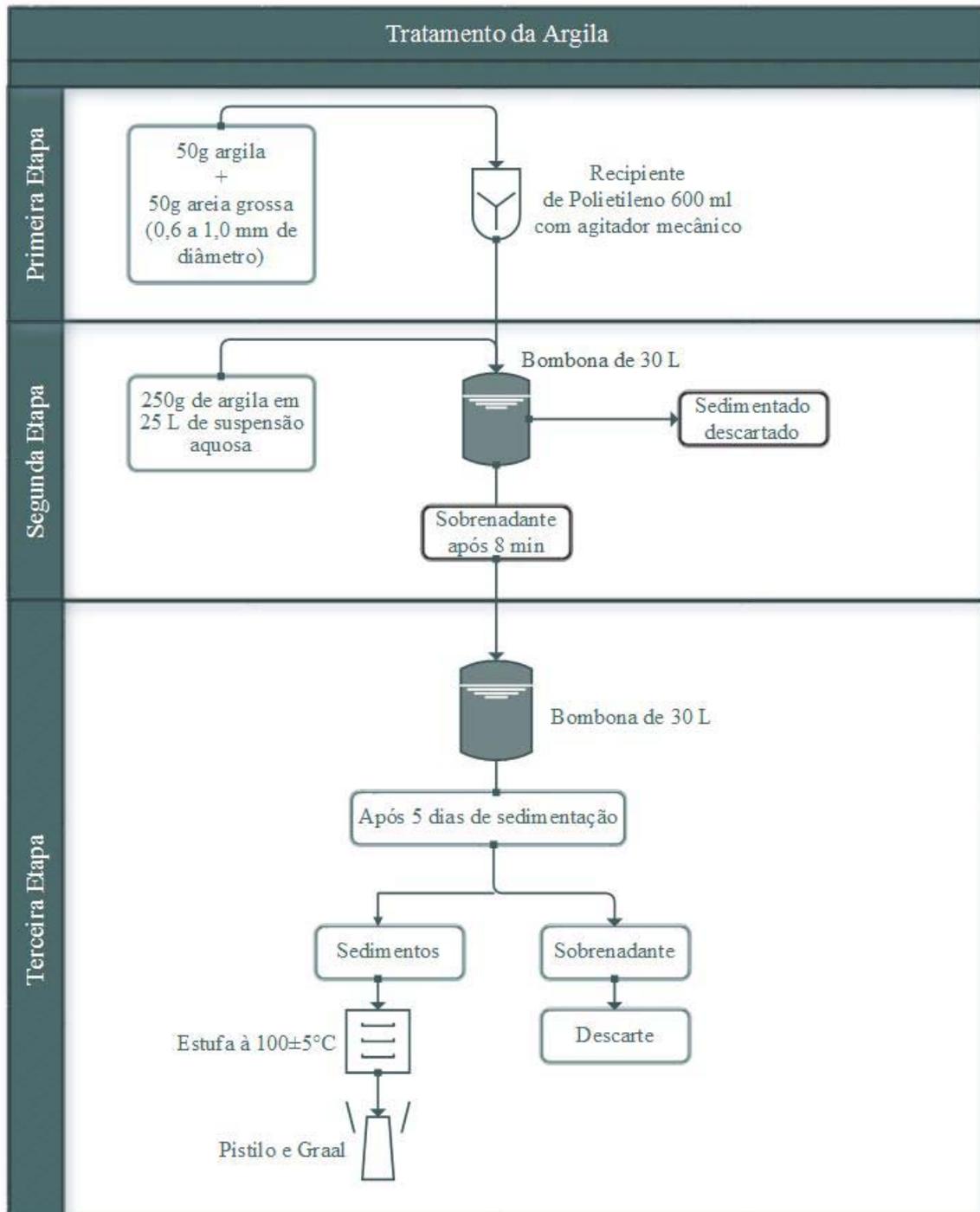


Figura 4.1 – Fluxograma de preparação da amostra (A-TRA).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

4.2.1 Análise e Classificação Granulométrica

A análise granulométrica da amostra foi realizada pelo método de sedimentação em meio aquoso tanto para a argila A-TRA como para a argila A-BRU. As metodologias foram realizadas de acordo com as normas: NBR 7181 (ABNT, 1984) - análise granulométrica; NBR 6502 (ABNT, 1995) - classificação de solos de acordo com o tamanho de suas partículas em: areia grossa (areia com grãos de diâmetros compreendidos entre 0,6 mm e 2,0 mm), areia média (diâmetros compreendidos entre 0,2 mm e 0,6 mm), areia fina (partículas compreendidos entre 0,06 mm e 0,2 mm), silte (diâmetros compreendidos entre 0,02 mm e 0,06 mm) e argila (partículas com diâmetros menores que 0,002 mm) e a NBR 6508 - determinação da massa específica do solo.

4.2.2 Ponto de Carga Zero (PCZ) ou pH do Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC})

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado por titulação potenciométrica, segundo a metodologia de Davranche et al. (2003). A determinação do pH_{PCZ} foi realizada em triplicata. Utilizou-se 1,00 g de argila/50mL de solução de NaNO₃ 0,1N. A suspensão foi agitada por 24 h em agitador orbital (Major Science, Brasil) até o pH de equilíbrio. A suspensão foi centrifugada (3.600 rpm/15 min) empregando-se centrífuga (Excelsa II, mod. 206 BL, fabricante FANEM/SP, com rotação de 3600 rpm). Ao sobrenadante adicionaram-se incrementos da solução titulante e anotando-se a respectiva variação de pH da solução. Empregaram-se soluções de NaOH (0,1N) e HNO₃ como titulante e intervalo de pH de 3,0 a 10,0. As mediadas de pH foram realizadas em pHmetro (pHmetro Portátil, marca HANNA).

A carga superficial do sólido ou densidade de carga, Q em unidades (mol.g⁻¹), segundo a adição de soluções de HNO₃ (0,01N) e NaOH (0,1N) foi calculada, respectivamente pelas Equações (4.1) e (4.2).

$$Q = \frac{C_a - [H^+]}{m} \quad (4.1)$$

$$Q = \frac{[OH^-] - C_b}{m} \quad (4.2)$$

Onde: C_a e C_b são as concentrações (mol.L⁻¹) de ácido e base adicionados respectivamente, definindo a concentração de prótons e hidroxilas adicionadas à superfície do material; m é a concentração de sólidos em suspensão (g.L⁻¹).

4.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica da argila (CTC) foi determinada utilizando um equipamento que foi adaptado para realização dessa metodologia, chamado de destilador Kjeldahl. A metodologia utilizada neste trabalho foi adaptada por Miranda (2014). A determinação da CTC foi realizada em duplicata. Foram utilizadas 5,0 g da argila/200 mL de solução de acetato de amônio 3,0 M. A suspensão foi submetida à agitação, em agitador magnético (QUIMIS) por 6 horas. A suspensão foi centrifugada, lavada por 5 porções de álcool etílico e posteriormente foi submetida à secagem, em estufa de secagem e esterilização (FANEN) a temperatura de 60 ± 5 °C por 24 h. Em um balão de kjeldahl (700 mL) adicionaram-se: 1,5 g da argila seca, 200 mL de água destilada, 3 gotas de fenolftaleína. Em seguida adicionou-se à suspensão contida no balão uma solução de NaOH a 50% até que fosse atingido a coloração rósea permanente. A suspensão foi destilada em um destilador Kjeldahl (QUIMIS), o condensado foi recolhido em 50 mL de solução de ácido bórico a 4% adicionada de indicador misto. Após 1 h e 30 minutos de processo a destilação foi cessada. A solução obtida foi titulada por solução de HCl 0,1 N até a mudança de coloração do indicador.

O cálculo da *CTC* foi realizado pela Equação 4.3:

$$CTC = \frac{N V_{HCl} 100}{m} \quad (4.3)$$

Onde: *CTC* é Capacidade de Troca de Cátions (mEq/100g de argila), *N* Normalidade do ácido clorídrico (0,1 N), V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (ml), *m* é massa da amostra (g) e *f* é o fator de conversão do ácido que é igual a 1.

4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Para a identificação mineralógica das amostras de argila (A-TRA e A-BRU) foi utilizado o equipamento da marca Philips Analytical X Ray, modelo X'PERT MPD, com radiação $K\alpha$ do cobre, comprimento de onda 1,541 Å, variando de 5° a 75° (2 θ), trabalhando com tensão média de 40Kv, corrente de 40 mA e a velocidade de varredura de 0,02° a cada segundo utilizando filtro de níquel. Utilizou-se o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.2.5 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado o Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), marca *ThermoScientific* e modelo *Nicolet 6700* (Madison/USA) para a identificação mineralógica das amostras de argila em estudo (A-TRA e A-BRU). As medidas foram feitas no modo Transmittância utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr), na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, resolução 4 cm^{-1} e Scan 32-64.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para a análise textural, estrutural e química das amostras de argila foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Para a realização da análise foi necessária a preparação das amostras e consistiu em um recobrimento metálico utilizando o equipamento *SputterCoater EMITECH*, Modelo: K450 (Kent, Reino Unido), com uma espessura da camada de ouro de aproximadamente 200 Angstroms.

Para obtenção das micrografias e/ou microanálises elementares das amostras foi utilizado o equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de Energia Dispersiva de raios X modelo Leo 440i, e modelo do EDS é 6070, ambos da marca LEO *Electron Microscopy/Oxford* (Cambridge, Inglaterra).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.2.7 Área Superficial Específica (BET)

Para determinação da área superficial específica (BET) e o tamanho médio dos poros das amostras foi utilizado o equipamento BET Nova 1200 e *Surface Area e Pore Size Analyser* da marca *Quantacrome*. Foi realizado um tratamento da argila a 300°C durante 3 horas. A área superficial específica das amostras foi obtida a partir das isotermas completas obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pelo método de BET (*Brunauer-Emmett-Teller*).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.2.8 Análises Térmicas: ATG/ATD

O ensaio de ATG/ATD foi realizado em equipamento da marca *Shimadzu*, modelo ATG-50, seguindo as condições de análise a seguir: a amostra é pesada continuamente, em uma balança analítica sensível, acoplada ao forno, enquanto a temperatura é modificada desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a razão de aquecimento é de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, operando com vazão de 50 mL/min.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.2.9 Picnometria a gás Hélio

Para a determinação da massa específica das amostras foi utilizado um picnômetro a gás Hélio da marca *Micromeritics*, modelo *Accupyc II 1340*. A análise foi realizada a temperatura de 28,7 °C, com 10 ciclos de purga, 10 ciclos de análise e taxa de equilíbrio 0,05 psig/min.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todas as análises foram realizadas em duplicatas, volume de 100 L de solução de corante, em erlenmeyers de 250 mL. Os frascos foram agitados em banho incubador com agitação orbital 501 D (*ETHIK TECHNOLOGY*) com controle de temperatura constante e velocidade de agitação de 150 rpm, tempo de equilíbrio de 120 min.

4.3.1 Teste de afinidade dos corantes

Este ensaio foi realizado empregando-se as amostras (A-TRA e A-BRU) como adsorventes, concentrações de corante de 100 (mg.L⁻¹), pH natural da solução de corante (pH=5,5), temperatura constante de 30 °C e massa de adsorvente igual a 0,3 g. Após o tempo

de equilíbrio (120 min.), as suspensões (corante + argila) foram deixadas em repouso por 12 h. A avaliação da adsorção foi qualitativa por observação visual e registros de imagens das amostras dos cinco (5) corantes estudados.

A partir deste ensaio, dois (2) corantes mostraram maior afinidade pelo adsorvente (A-TRA) são eles: Azul Básico 26 (AZB26) e Amarelo Básico 2 (AMB2). Desta forma, os ensaios dos itens seguintes (4.3.2; 4.3.3; 4.3.4) foram realizados com os corantes definidos a partir deste ensaio. A amostra A-BRU não apresentou resultados satisfatórios para a adsorção dos corantes estudados.

4.3.2 Efeito da concentração inicial da solução de corante.

Nos ensaios foram utilizadas: 0,3g de adsorvente; pH natural da solução (pH=5,5) e temperatura de 30°C. As concentrações iniciais das soluções de corantes foram variadas entre 100-500 mg.L⁻¹ para o AZB26 e entre 50-300 mg.L⁻¹ para o AMB2. As concentrações iniciais e de equilíbrio dos corantes foram determinadas empregando-se um Espectrofotômetro UV/VISÍVEL (BIOSPECTRO), comprimentos de onda de 614 nm e 432 nm, para os corantes AZB26 e AMB2, respectivamente. A quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_e) e a percentagem de corante removido das soluções foram calculados pelas Equações 4.4 e 4.5.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (4.4)$$

$$\text{Remoção de Corante (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Na qual C_0 é a concentração inicial do corante (mg.L⁻¹), C_e é a concentração da solução após atingir o tempo de equilíbrio (mg.L⁻¹), V é o volume da solução em litros e m é a massa do adsorvente (g).

4.3.3 Influência do pH das soluções de corantes na adsorção

Nestes ensaios foram empregadas 0,3 g de adsorvente, temperatura constante de 30 °C, volume de solução igual a 100 mL e concentrações de 100 mg.L⁻¹ e 200 (mg.L⁻¹), para os corantes (AZB26) e (AMB2), respectivamente. O valores de pH analisados foram entre (3,0 - 10,0), medidos por pH-metro (SCHOTT) devidamente calibrado. Foram utilizadas soluções padrões de HCl e NaOH (0,1N) para ajustar os valores de pH da solução de corante, antes da adição da massa do adsorvente. As suspensões foram submetidas à agitação até o equilíbrio e posteriormente foram deixadas em repouso por 12 h. As amostras foram centrifugadas

(EXCELSA II), e no clarificado determinaram-se as concentrações de equilíbrio dos corantes. As concentrações iniciais e de equilíbrio dos corantes foram determinadas empregando-se um Espectrofotômetro UV/VISÍVEL (BIOSPECTRO), comprimentos de onda de 614 nm e 432 nm, para os corantes (AZB26) e (AMB2), respectivamente.

4.3.4 Cinética de adsorção

Para os ensaios de cinética foram utilizados 0,3g de adsorvente, e volume de solução de 100 mL em Erlenmeyers de 250 mL, as concentração de corantes foram de 100 mg.L⁻¹ e 200 mg.L⁻¹ para os corantes AMB2 e AZB26, respectivamente. Os tempos de análises foram 1, 2, 4, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 minutos para os dois corantes. A temperatura de ensaio foi constante e igual a 30 °C. As concentrações de equilíbrio dos corantes foram determinadas por Espectrofotômetro UV/VISÍVEL (BIOSPECTRO), comprimentos de onda de 614 nm e 432 nm, para os corantes AZB26 e AMB2, respectivamente. Aos dados experimentais foram correlacionados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegrunda ordem e difusão intrapartícula. Os parâmetros cinéticos foram estimados por regressão não linear empregando-se do *software* Origin 8.0 (OriginLab Corporation, EUA).

4.3.5 Equilíbrio de adsorção

Para os ensaios de equilíbrio foram utilizados 0,3 g de adsorvente e volume de solução de 100 mL em Erlenmeyers de 250 mL, concentrações de corantes de 10-250 mg.L⁻¹ e 100-350 mg.L⁻¹ para os corantes AMB2 e AZB26, respectivamente. O tempo de equilíbrio foi de 120 min., em todos os valores de concentrações dos corantes estudados. O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado em três (3) temperaturas (30 °C, 40 °C e 50 °C) para os dois corantes. As concentrações de equilíbrio dos corantes foram determinadas imediatamente após o término do ensaio por Espectrofotometria UV/VISÍVEL, comprimentos de onda de 614 nm para AZB26 e 432 nm para AMB2. Os dados experimentais foram correlacionados aos os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros de equilíbrio foram estimados por regressão não linear com auxílio do *software* Origin 8.0 (OriginLab Corporation, EUA).

O calor de adsorção e a variação da energia livre de Gibbs foram calculados de acordo com a Equação 3.13 de van't Hoff e a Equação 3.14, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os resultados da análise granulométrica das amostras de material argiloso (A-BRU e A-TRA) são mostrados nos Gráficos 5.1 e 5.2.

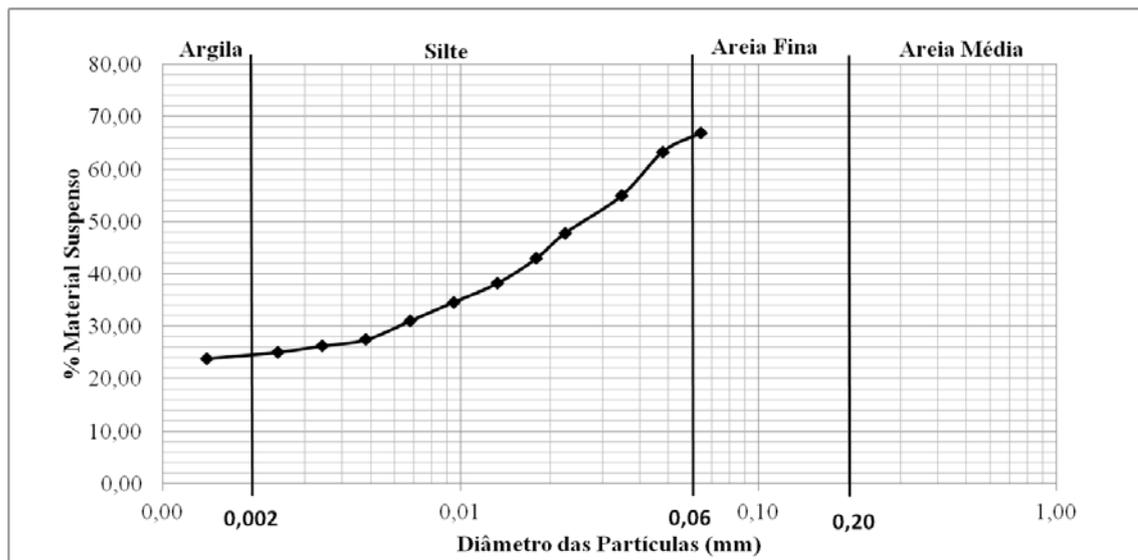


Gráfico 5.1 – Análise de granulometria da amostra (A-BRU).

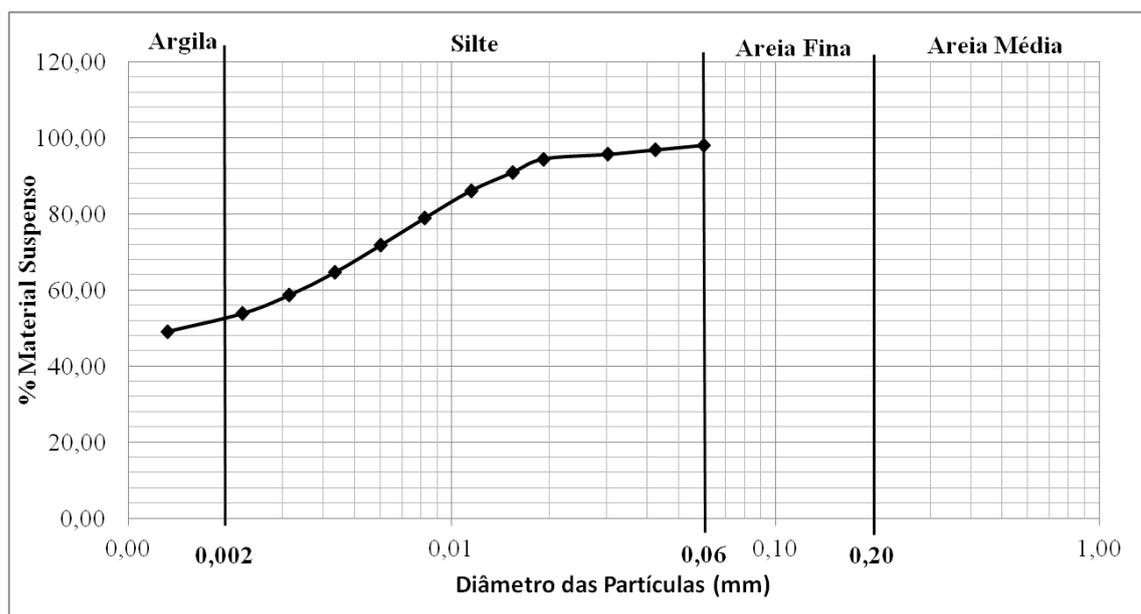


Gráfico 5.2 – Análise de granulometria da amostra (A-TRA).

Os resultados obtidos para a análise granulométrica da amostra A-BRU (Gráfico 5.1) mostram uma variação no diâmetro das partículas entre os valores (0,0014 a 0,064 mm). De acordo com a norma NBR 6502 (ABNT, 1995), na amostra analisada a porcentagem da fração com menor granulometria (argila + silte) é igual a 67% (24% de argila e 43% de silte), o material restante (33%) foi classificado como areia. Miranda (2014) empregou a mesma

metodologia e encontrou resultados similares para a análise granulométrica de material argiloso proveniente da mesma região, uma percentagem de 22% de argila, 23% de silte e o restante (55%) de areia.

Os resultados obtidos para a análise granulométrica do material A-TRA (Gráfico 5.2) mostram uma variação de diâmetro de partícula entre os valores (0,0013 a 0,059 mm) e um valor médio de 0,017 mm. A percentagem da fração argila + silte é igual a 98% (desse total 52% são de argila). Houve um aumento significativo de argila na amostra (A-TRA), cerca de 100% do percentual determinado na amostra (A-BRU), que pode ser atribuído ao desempenho satisfatório do processo de tratamento por sedimentação da argila bruta.

Mello et al. (2013) utilizou argilas para a adsorção de corantes e concluiu que a utilização de material argiloso de granulometria mais fina aumenta, significativamente a capacidade de adsorção desses adsorbatos.

O tamanho da partícula do adsorvente influencia inversamente o processo de adsorção. Quanto menores as partículas do material natural, maior a eficiência da adsorção, devido ao aumento da quantidade do argilomineral e ao aumento da área superficial específica do adsorvente. Rehman et al. (2013) estudaram a adsorção de corantes catiônicos têxteis por materiais argilosos naturais (argila vermelha). Os referidos autores mostraram que os materiais com maiores percentagens da fração (siltes+ argila) têm maior capacidade de adsorção do que os materiais argilosos com teores maiores de areia.

Asgher e Bhatti (2012) observaram um aumento pouco significativo na capacidade de adsorção quando o tamanho da partícula do adsorvente foi reduzido a partir de 1000 μm para 250 μm , ou seja, uma granulometria mais arenosa, sendo assim para haver um aumento significativo na adsorção a partir do tamanho das partículas, faz-se necessário que a granulometria seja reduzida a silte e/ou argila. Nassar et al. (2012) ainda relataram que a redução de 80% no tamanho das partículas pode aumentar a capacidade de adsorção das argilas em 7,8%. Com base nestes fatos, admite-se que os parâmetros de adsorção deve melhorar até um tamanho de partícula específico e, em seguida, mantém-se constante.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

5.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ) ou pH do Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC})

Os resultados da determinação de PCZ das amostras de argila são mostrados nos Gráficos 5.3 e 5.4, amostras A-BRU e A-TRA, respectivamente.

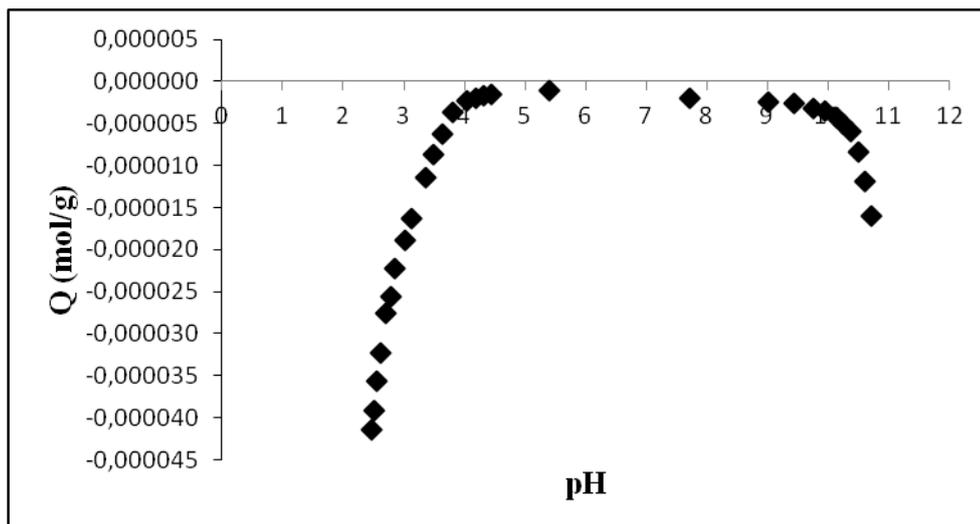


Gráfico 5.3 – Carga superficial da amostra A-BRU.

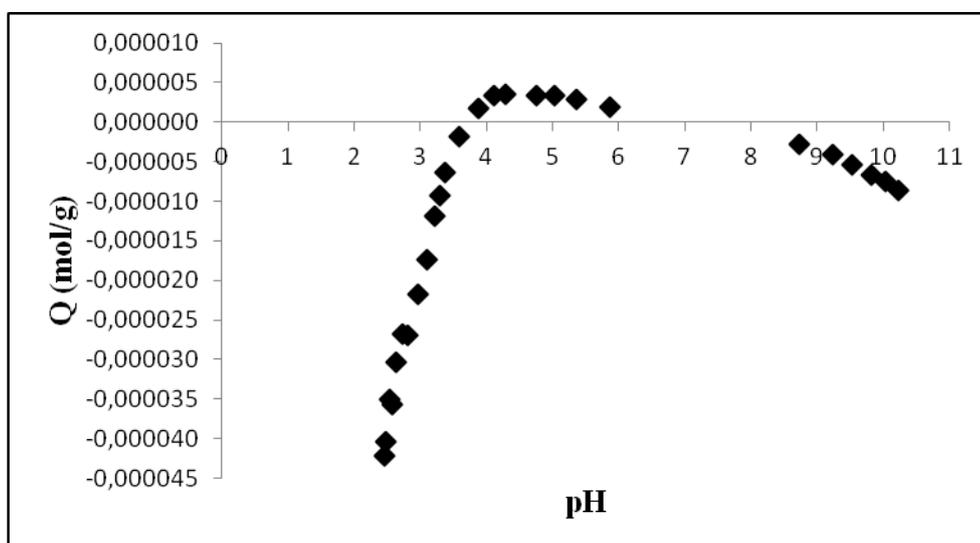


Gráfico 5.4 – Carga superficial da amostra A-TRA.

Segundo Silva et al. (2010), no gráfico de Q (carga superficial) versus pH da solução, o ponto de carga zero (PCZ) ou pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é o valor de pH da solução, no qual a carga superficial líquida do sólido é nula. No Gráfico 5.3, observa-se que os dados obtidos nos ensaios da amostra A-BRU não cortam o eixo da abscissa, isso significa que a carga da superfície do sólido independe do pH da solução, ou seja, em qualquer valor de pH da solução a superfície do sólido terá carga negativa. No entanto, em valores de pH abaixo de 4,0 o valor da carga superficial aumenta, enquanto que em valores acima de $pH = 4,0$ a carga da superfície diminui aproxima-se da zona de carga líquida nula ($Q=0$).

De acordo com Sampaio (2006) o excesso de cargas negativas na superfície de materiais argilosos naturais são características de argilas cauliníticas e esmectitas.

Os resultados dos ensaios da amostra A-TRA (Gráfico 3.4) mostram que a carga de superfície dependente do *pH* da solução, pois ocorre dois valores de pH_{PCZ} , em $pH=3,7$ e $pH=7,0$ e entre os dois valores de pH_{PCZ} a densidade de carga da superfície do sólido torna-se positiva, porém próxima da zona de carga líquida nula. Para quaisquer valores de *pH* da solução abaixo de 3,7 e acima de 7,0 a densidade de carga é negativa.

Os argilominerais possuem uma carga de superfície negativa, que é a soma de cargas variáveis e permanentes. A carga variável ocorreu nas bordas das camadas de argila provavelmente carregada por grupos hidroxílicos, os quais exibem propriedades ácido/base. De acordo com Bujdák (2006) a carga permanente é devida às substituições isomórficas dos átomos centrais nas folhas octaédricas e/ou tetraédricas.

5.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os resultados dos ensaios de CTC das amostras utilizadas nesse trabalho são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Capacidade de Troca Catiônica das amostras material argiloso.

AMOSTRA DE ARGILA	CTC (mEq/100g)
A-BRU	13,5
A-TRA	44,75

Os resultados mostram que o processo de purificação do material natural por sedimentação e decantação e que resultou na amostra A-TRA, promoveu um aumento de pelo menos três (3) vezes no valor da CTC da referida amostra. Este aumento pode ser atribuído ao aumento do percentual de partículas de granulometrias menores (silte + argila) na amostra (A-TRA). Segundo Ciotta et al.(2003), a presença de matéria orgânica pode ocasionar aumento da CTC de materiais argilosos. Contudo, a presença da matéria orgânica pode ter contribuído, em parte para o aumento da CTC, pois se acredita que o aumento da fração de argila tenha sido o fator determinante para o aumento do valor da variável estudada.

Os valores de CTC para as amostras analisadas estão de acordo com os valores de CTC de materiais argilosos naturais citados na literatura. De acordo com Khawmee et al. (2013), um resultado de CTC no intervalo de 2 - 17 mEq/100g é encontrado normalmente em amostras de materiais argilosos cauliníticos. Para materiais argilosos do grupo das esmectitas, os valores são entre 80 - 150 mEq/100g. Porém, podem ocorrer algumas variações nesses valores dependendo da região onde esses materiais são encontrados e da aplicação de

tratamentos de purificação ou de modificação da superfície dos sólidos. Os referidos autores analisaram diferentes amostras de solos argilosos cauliníticos e encontraram valores de *CTC* entre 25 - 42 mEq/100g. Yukselen (2008) encontrou um resultado de *CTC* igual a 13,9 mEq/100g para uma amostra de solo argiloso natural sem tratamento (bruta), segundo o autor a amostra analisada era constituída de traços de diferentes argilominerais.

Os tipos de argilas e sua composição, com relação aos argilominerais são influenciados diretamente pelas características do clima e do solo da região onde se encontram que por consequência afetam a o valor da *CTC*. Na região Amazônica e no Cerrado, os solos tropicais argilosos sofrem intemperização intensa e como consequência ocorre o predomínio de argilas cauliníticas (SCIENCEBLOGS, 2009).

5.2.3 Difração de Raio X (DRX)

Os Gráficos 5.5 e 5.6 mostram os difratogramas das amostras A-BRU e A-TRA, respectivamente. O Gráfico 5.7 mostra os difratogramas das duas amostras sobrepostos.

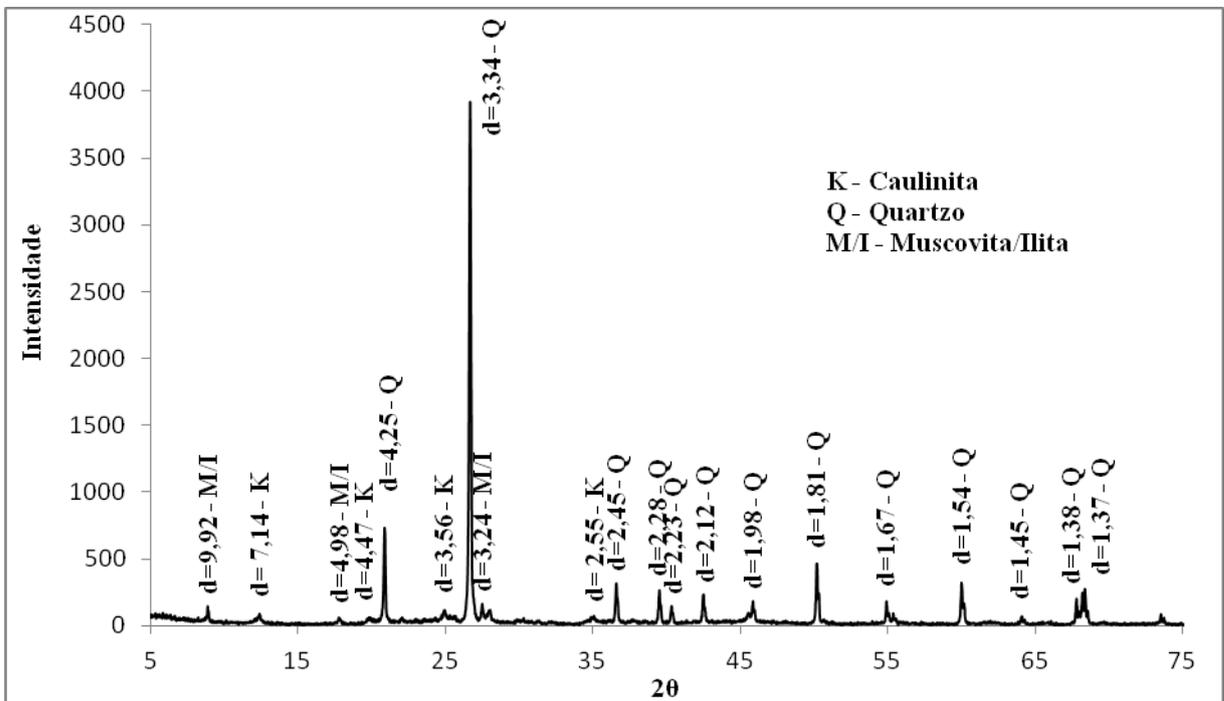


Gráfico 5.5 – Difratograma da amostra A-BRU.

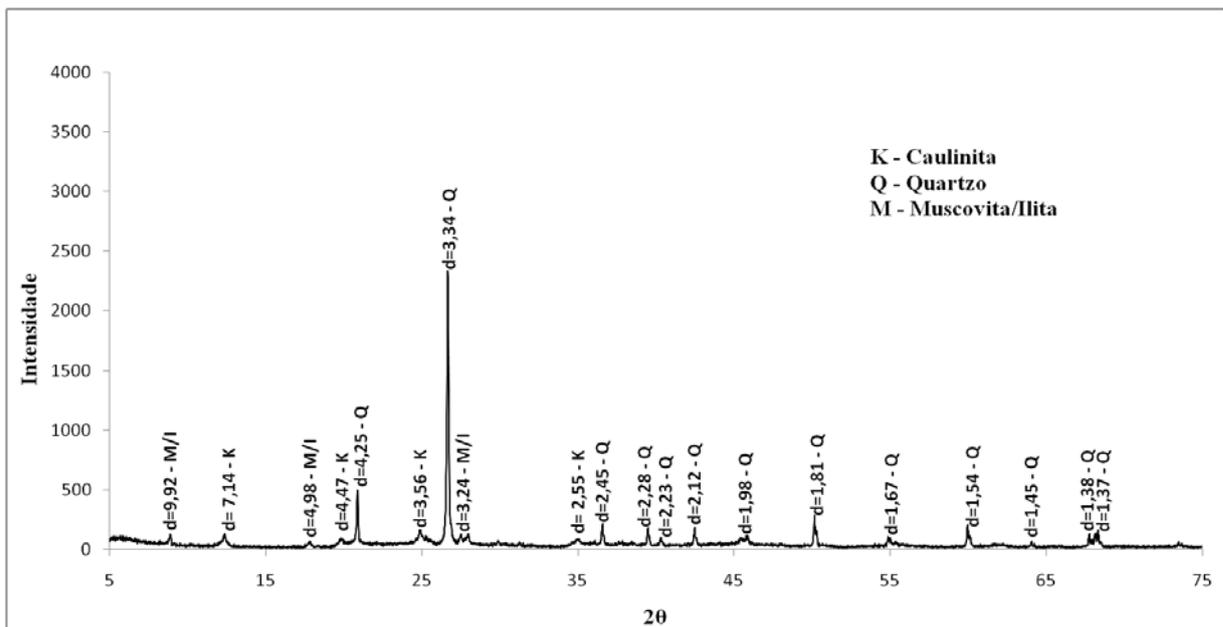


Gráfico 5.6 – Difratograma da amostra A-TRA.

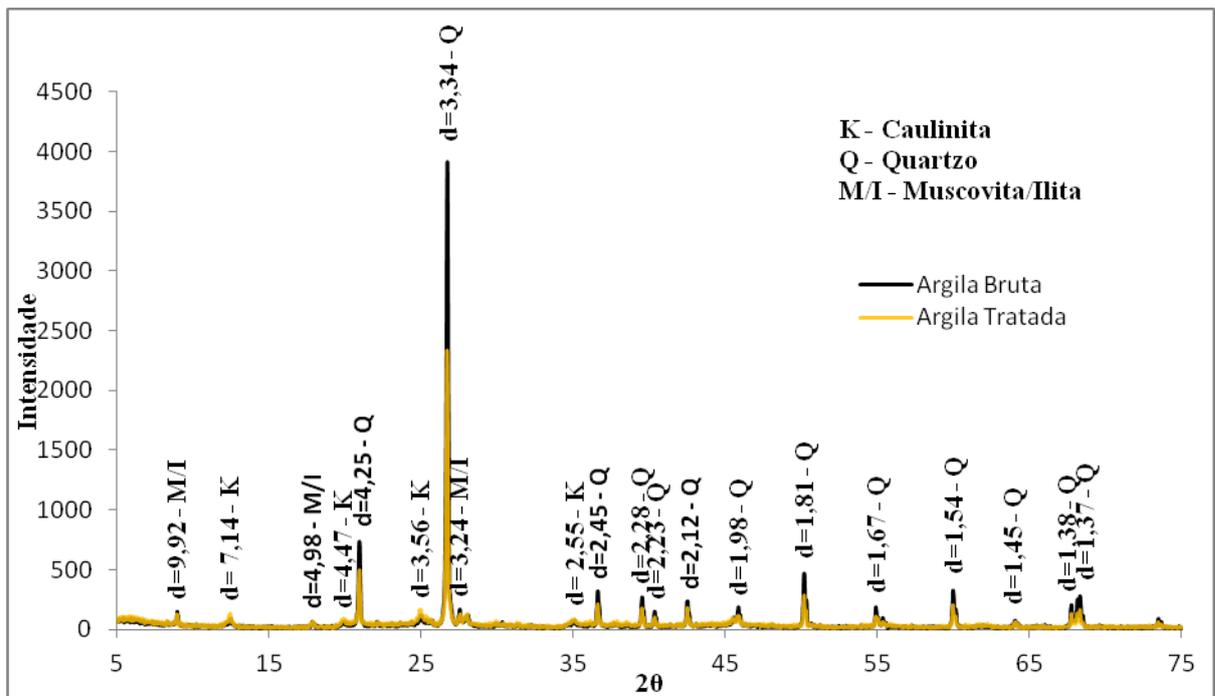


Gráfico 5.7 – Difratogramas das amostras A-BRU e A-TRA.

Nos Gráficos 5.5 e 5.6, que corresponde aos difratogramas das amostras de argila A-BRU e A-TRA, ocorrem picos iguais nos mesmos ângulos de incidência, porém com intensidades diferentes, o que pode ser notado no gráfico seguinte (Gráfico 5.7) que mostra a comparação dos dois difratogramas.

De acordo com a Lei de Bragg estruturas cristalinas possuem ângulos de refração e reflexão característicos de cada estrutura levando-se em consideração as distâncias interplanares dos planos atômicos (COELHO et al., 2007; MELLO et al., 2013).

Considerando as amostras analisadas, os picos de maiores intensidades ($d=4,25\text{Å}$, $d=3,34\text{Å}$ e $d=1,81\text{Å}$) são característicos de quartzo, em sua maioria. Com relação à presença de argilominerais nas amostras analisadas aparecem picos característicos de Caulinita ($d=7,14\text{Å}$, $d=4,47\text{Å}$, $3,56\text{Å}$ e $d=2,55\text{Å}$) e de Muscovita/Ilita ($d=9,92\text{Å}$, $d=4,98\text{Å}$ e $d=3,24\text{Å}$).

Pode-se observar no Gráfico 5.7 que os picos de quartzo da amostra A-TRA em relação à amostra A-BRU diminuíram significativamente, enquanto que os picos relativos ao argilomineral, particularmente de caulinita aumentaram a sua intensidade, mostrando que realmente, após o tratamento físico da argila bruta houve a diminuição de quartzo e houve o aumento da concentração do argilomineral.

5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de espectroscopia de FTIR são mostrados nos Gráficos 5.8 e 5.9.

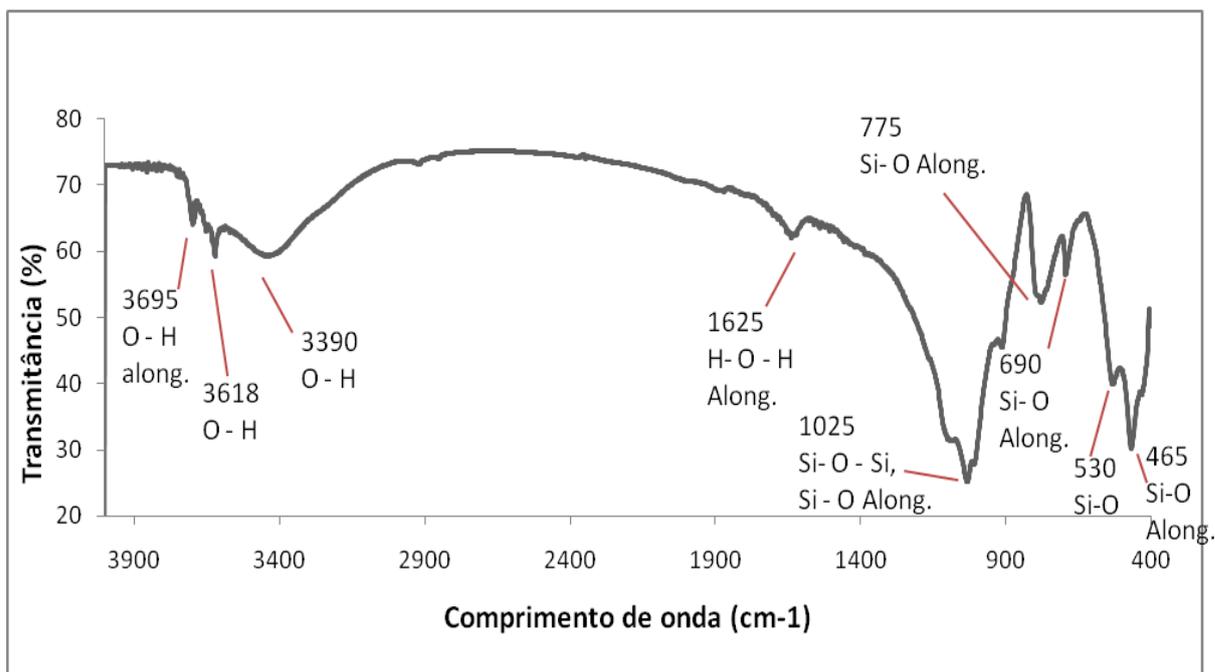


Gráfico 5.8 – Espectro FTIR da amostra A-BRU.

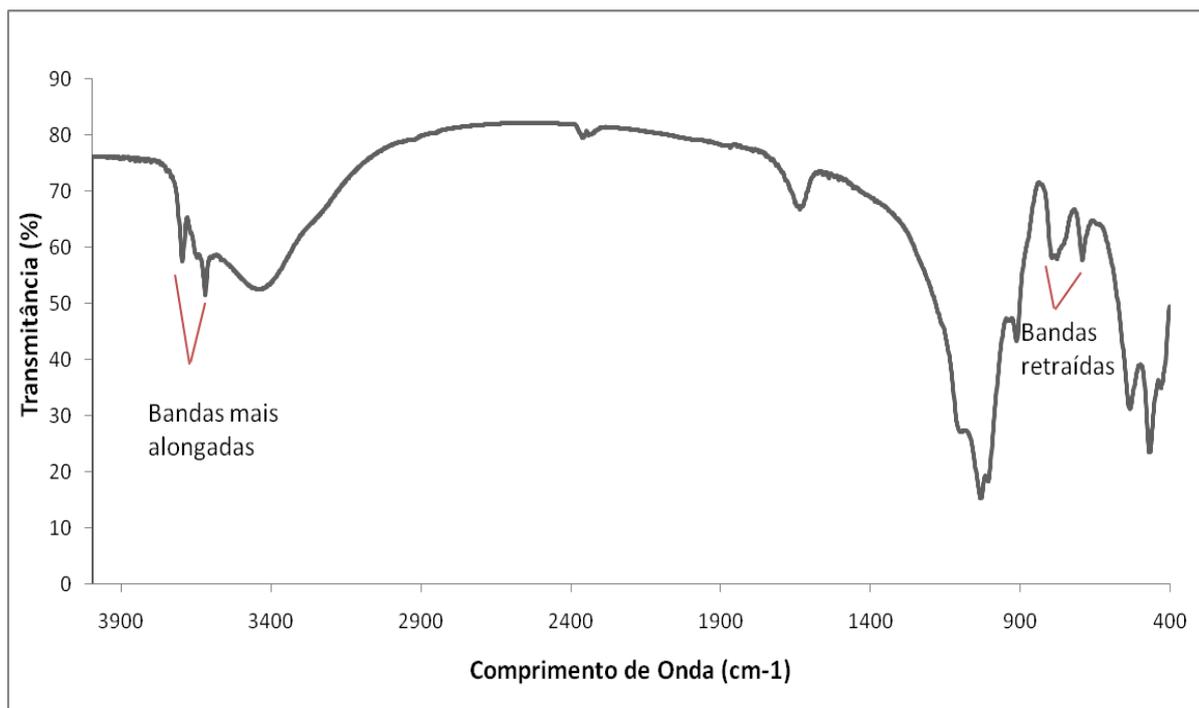


Gráfico 5.9 – Espectro FTIR da amostra A-TRA.

Os Gráficos 5.8 e 5.9 mostram os espectros de FTIR para as amostras de argila A-BRU e A-TRA, respectivamente. Os espectros são similares para as duas amostras analisadas. Os Gráficos mostram vários picos de absorção, o que corresponde a diferentes tipos de grupos funcionais. As bandas a 3695 cm^{-1} , 3618 cm^{-1} e 3390 cm^{-1} correspondem à ligação hidroxila, que são grupos responsáveis pela adsorção de moléculas catiônicas (como os corantes básicos usados neste estudo). No espectro da amostra A-BRU as referidas bandas são menores do que no espectro da amostra A-TRA, tal fato favorece o aumento da capacidade de adsorção da amostra A-TRA. Nos ensaios de afinidade de adsorção, nas mesmas condições experimentais a amostra A-TRA apresentou maior capacidade de adsorção dos corantes que a amostra A-BRU. Uma banda larga em 1625 cm^{-1} mostra o alongamento da ligação H-O-H, que é característica da presença de água adsorvida. A banda em 1025 cm^{-1} mostra vibração de (Si-O-Si) e as bandas em 775 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 530 cm^{-1} e 465 cm^{-1} mostram vibrações de Si-O atribuídas à presença de quartzo. Nota-se também, que as bandas correspondentes à presença de quartzo são retraídas no Gráfico 5.9 do espectro da amostra A-TRA.

Estes resultados são comparáveis aos resultados publicados por Silva (2011), Mello et al. (2013) e Rehman et al. (2013) para amostras de argilas naturais que apresentaram composições minerais similares às amostras deste estudo.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

As Imagens 5.1 e 5.2 mostram as micrografias das amostras A-BRU e as Imagens 5.3 e 5.4 mostram as micrografias da amostra A-TRA.

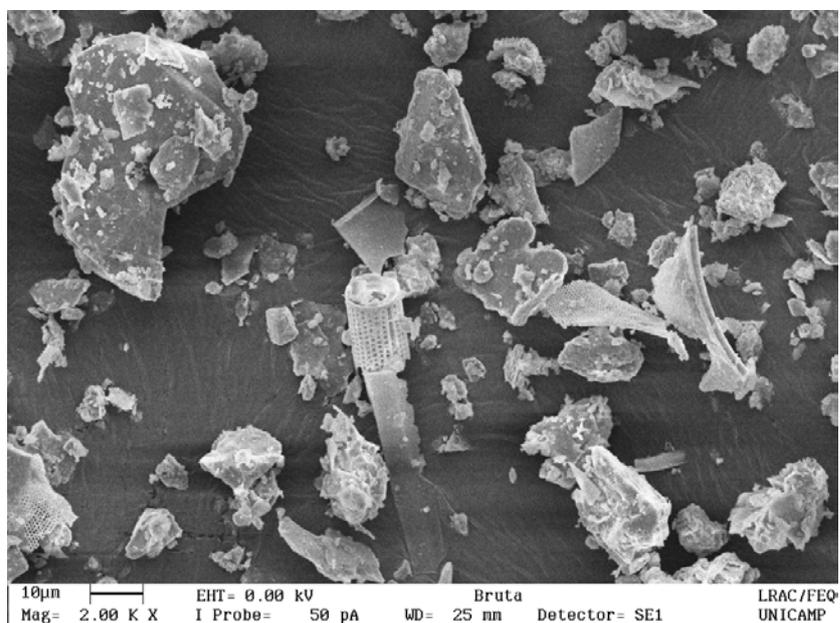


Imagem 5.1 – Micrografia da amostra A-BRU (2000x).

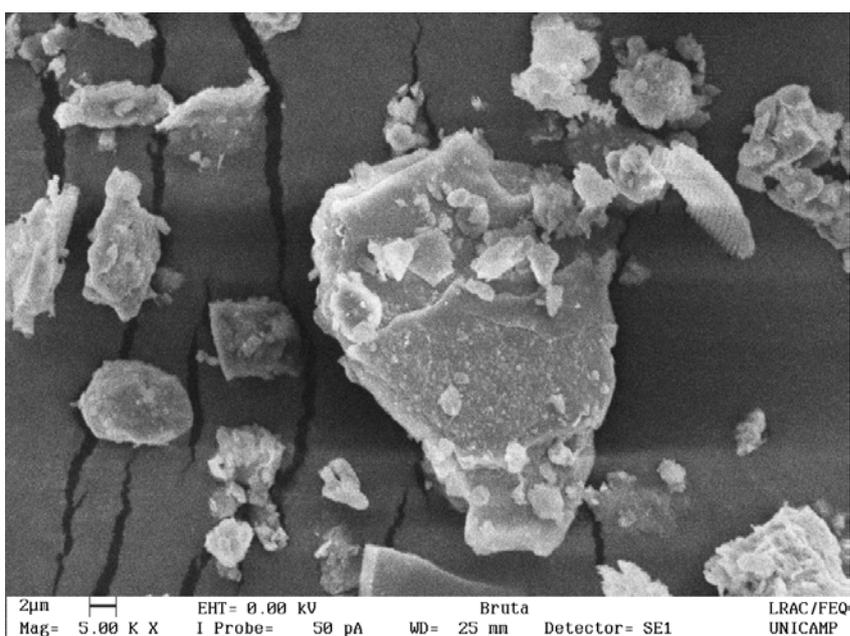


Imagem 5.2 – Micrografia da amostra A-BRU (5000x).

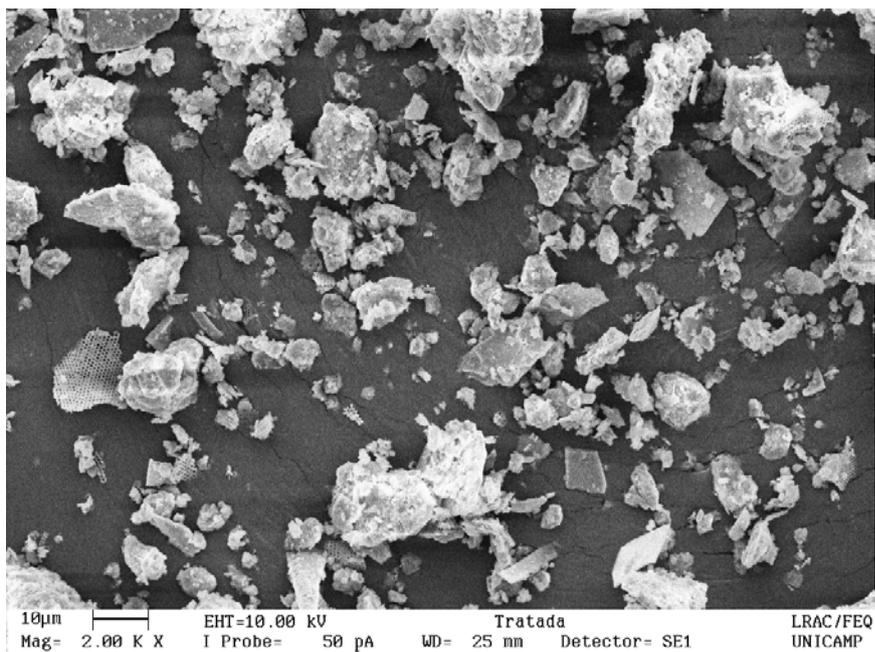


Imagem 5.3 - Micrografia da amostra A-TRA (2000x).

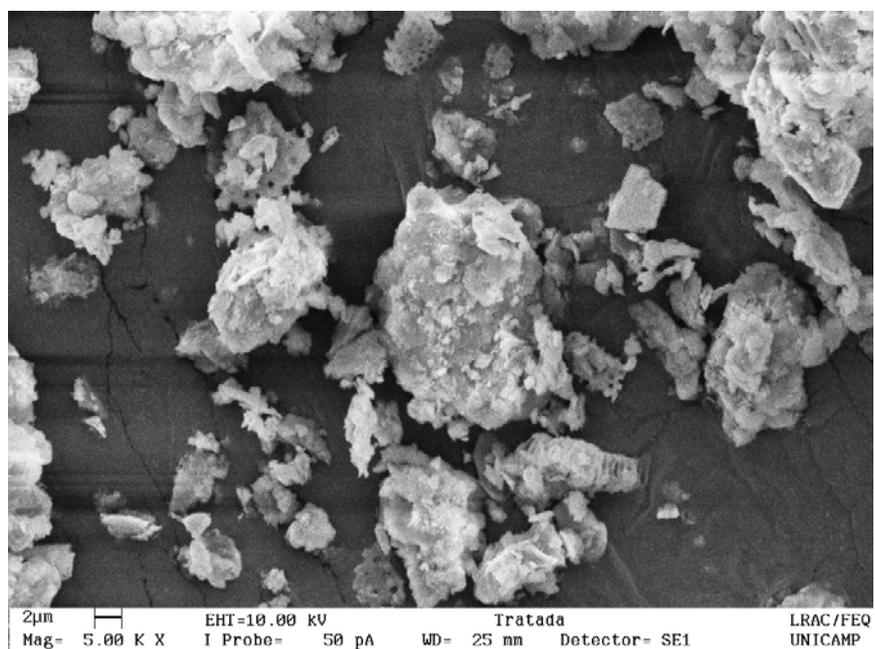


Imagem 5.4 – Micrografia da amostra A-TRA (5000x).

Ao observar as micrografias das amostras estudadas foi possível verificar que as partículas lamelares características de argilominerais, encontram-se empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular com contornos definidos, superfícies mais ou menos lisas e com dimensões variáveis entre 0,5-30 μm , para ambas as amostras.

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram os resultados do EDS para as amostras A-BRU e A-TRA, respectivamente.

Tabela 5.2 - Resultado do EDS para a amostra A-BRU.

Elementos Químicos Detectados	Composição (%)
O	48.22
Si	47.30
Al	2.39
Fe	1.60
K	0.49
Total	100

Tabela 5.3 – Resultado do EDS para a amostra A-TRA.

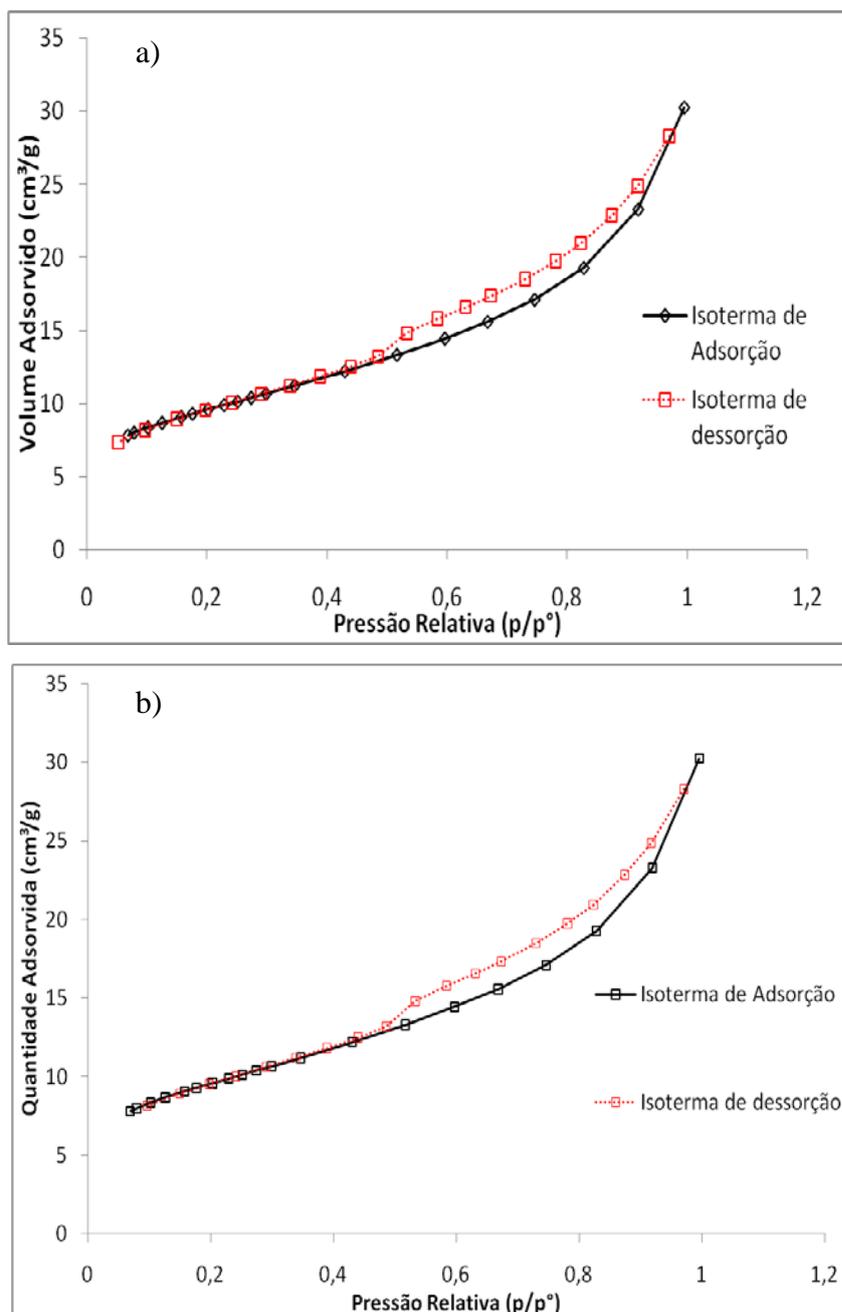
Elementos Químicos Detectados	Composição (%)
O	31,05
Si	41,65
Al	11,32
Fe	2,98
K	2,15
Ca	0,86
Total	100

Na análise de EDS foram detectados, praticamente os mesmos elementos químicos nas duas amostras de argilas estudadas, porém com diferentes quantidades percentuais. Observa-se uma pequena diminuição percentual de oxigênio (O) e silício (Si) e um significativo aumento percentual de alumínio (Al), que pode ser atribuído à diminuição da quantidade de quartzo e ao aumento da quantidade de alumínio silicatos de argilominerais. A presença de potássio (K) comprova a presença de Muscovita/Ilita. O referido elemento químico faz parte da composição química desses argilominerais. Os elementos químicos ferro (Fe) e cálcio (Ca) são interpretados como impurezas nas amostras.

5.2.6 Área Superficial Específica (S_{BET})

O Gráfico 5.10 mostra os resultados das isotermas de adsorção de Nitrogênio (Análise BET) para as amostras A-BRU e A-TRA.

Gráfico 5.10 - isotermas análise BET para as amostras A-BRU (5.10a) e A-TRA (5.10b).



As isotermas de adsorção das amostras analisadas (Gráficos 5.10a e 5.10b) são do tipo IV. A histerese entre as curvas de adsorção e a dessorção ocorreu devido à condensação capilar, característica da adsorção em mesoporos. Segundo Mello et al. (2013), as isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos industriais.

Os valores de S_{BET} obtidos por esta metodologia analítica foram de $22,38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a amostra A-BRU e $33,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a amostra A-TRA. O aumento da área superficial específica da amostra A-TRA com relação à amostra A-BRU é atribuído ao aumento do

percentual da fração de argila na referida amostra, cujos diâmetros das partículas são menores e como consequência há um aumento da área superficial específica do material.

Segundo Leal et al. (2011), valores de S_{BET} entre 10 a 15 $m^2.g^{-1}$ são característicos de argilomineral do grupo da caulinita que apresentam elevada ordem estrutural. Os valores variam em função da procedência dos materiais, as diferentes regiões de ocorrência das argilas influenciam a sua composição química e textural. Valores de S_{BET} , superiores de até 50 m^2/g , podem ocorrer para argilas cauliníticas que apresentam desordem estrutural. Esta propriedade textural também é influenciada pela presença de matéria orgânica que promove um aumento do valor da S_{BET} , pois contribui para o aumento da área superficial do material sólido.

Os resultados de S_{BET} deste trabalho são comparáveis aos valores citados na literatura para materiais argilosos naturais, porém de diferentes procedências e utilização de mesma metodologia analítica. Valores de S_{BET} de 38 m^2/g ; 34 m^2/g e 16,4 m^2/g foram determinados, respectivamente por Delavi (2011), Leal et al. (2011) e Miranda-Trevino e Coles (2003).

5.2.7 Análises Térmicas: ATG/ATD

Os Gráficos 5.11 e 5.12 mostram os resultados: análise termogravimétrica (ATG) e análise termo diferencial (ATD) das argilas A-BRU e A-TRA, respectivamente.

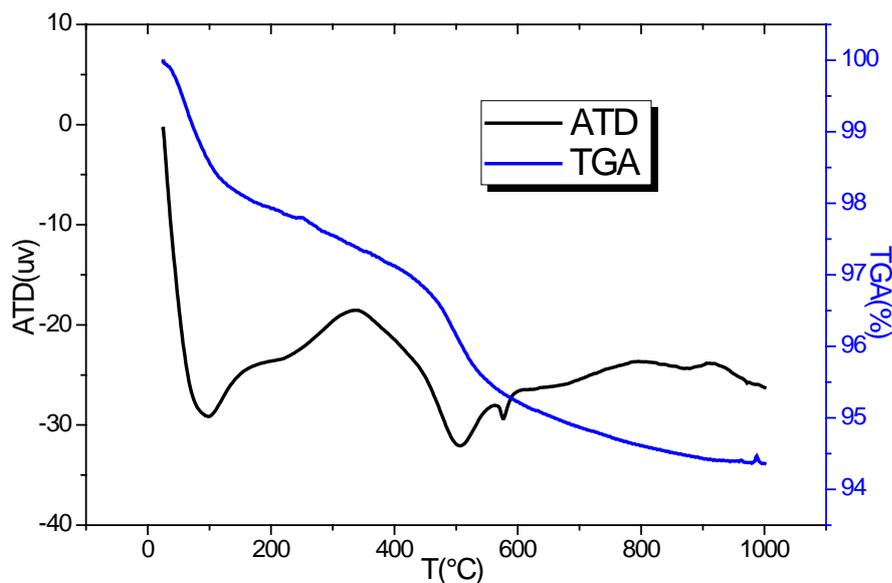


Gráfico 5.11 – Curvas de ATG e ATD para a amostra A-BRU.

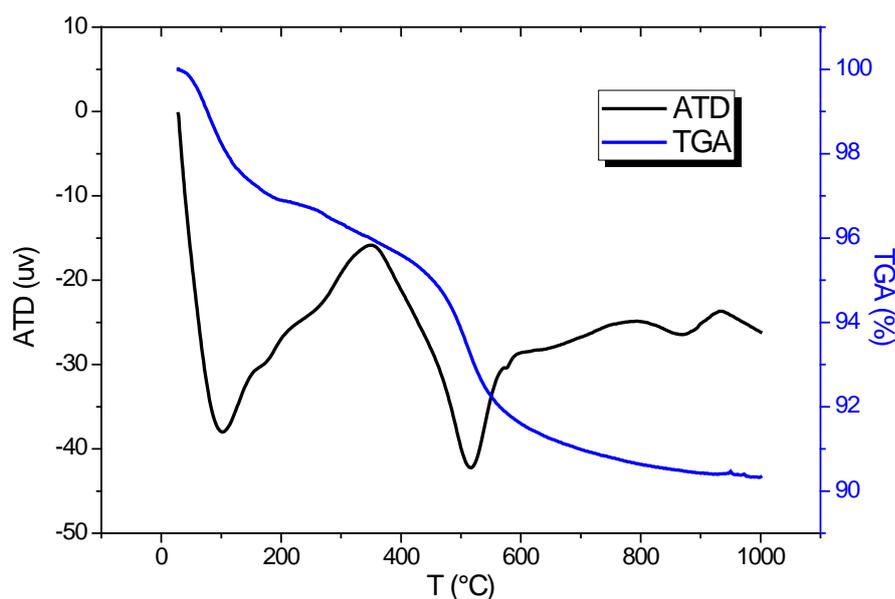


Gráfico 5.12 – Curvas de ATG e ATD para a amostra A-TRA.

As amostras de argilas (A-BRU) e (A-TRA) mostraram perfis de curvas de ATG e ATD similares, respectivamente Gráficos 5.11 e 5.12. Porém, os valores de intensidade de picos endotérmicos foram diferentes. O primeiro pico endotérmico das amostras está por volta de 98 °C que indica a perda de água adsorvida pelas amostras. Na amostra A-TRA ele é mais intenso (-40 μV) do que na amostra A-BRU (-30 μV), provavelmente devido ao tratamento de purificação da amostra A-TRA. O segundo pico endotérmico ocorre no intervalo de 400 °C a 600 °C e são referentes à desidroxilação dos grupos OH ligados aos argilominerais. Dessa forma, observa-se que este pico é mais intenso na amostra A-TRA (Gráfico 5.12), em função da diferença da granulometria, pois quanto menor a partícula sólida maior será a condutividade de calor e menor será a amplitude dos picos. Picos localizados em temperaturas semelhantes ao desta pesquisa para a perda de água adsorvida superficial (97 °C a 109 °C) e desidroxilação (aproximadamente a 520°C) foram encontrados por Delavi (2011) para argilas naturais com argilominerais cauliníticos e ílíticos presentes em sua composição.

5.2.8 Picnometria a gás Hélio

A partir da análise de picnometria a gás hélio obtiveram-se os valores de massa específica real e volume total dos poros das duas amostras de argila. Os resultados são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados de massa específica e volume total dos poros.

AMOSTRAS	MASSA ESPECÍFICA REAL (g/cm ³)	VOLUME TOTAL DOS POROS (cm ³ /g)
A-BRU	2,6259 ±0,0003	0,6192±0,0001
A-TRA	2,6051±0,0009	0,6161±0,0001

Os resultados de massa específica das amostras mostrado na Tabela (5.4) mostram diferenças pouco significativas entre os valores das propriedades medidas para as duas amostras. Os resultados obtidos são comparáveis aos resultados obtidos por Miranda (2014), para materiais argilosos da mesma região analisados pela mesma técnica analítica. Os valores de massa específica convergem para os valores encontrados por Menezes et al. (2003) para amostras de argilas caulínicas com quartzo, e pequenas quantidades de outros argilominerais como esmectitas.

O volume total dos poros está de acordo com as pesquisas realizadas. Rehman et al. (2013), por exemplo, utilizou argila para adsorção de corantes básicos e obteve resultado relativamente próximo dos valores encontrados para a amostra dessa pesquisa (0,88 cm³.g⁻¹), característica que ele citou como sendo de materiais mesoporosos com pequenas quantidades de macroporos.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Teste de afinidade dos corantes.

Os resultados do teste de afinidade dos corantes são mostrados nas Imagens 5.5 e 5.6.

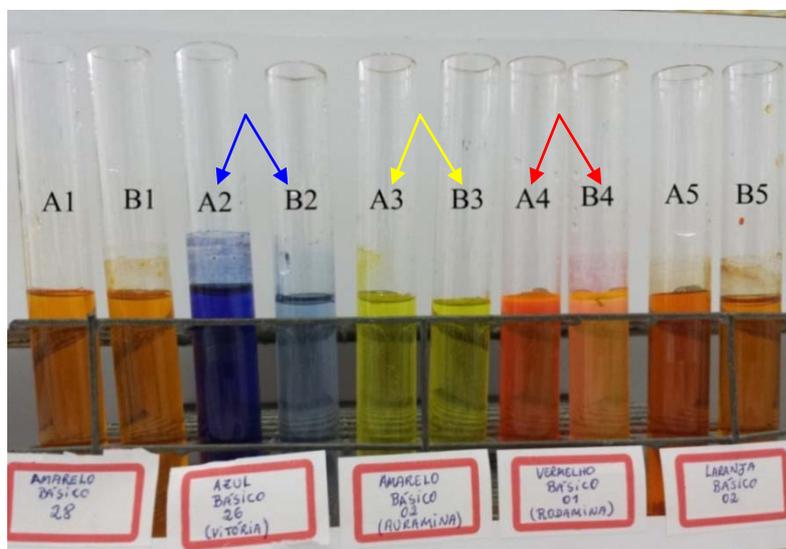


Imagem 5.5 – Corantes em solução antes e depois da adsorção por A-BRU.

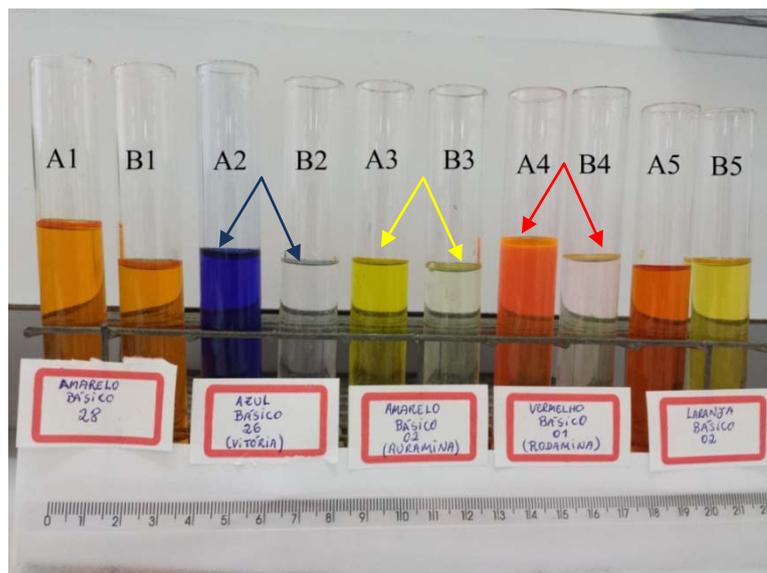


Imagem 5.6 – Corantes em solução antes e depois da adsorção por A-TRA.

Os tubos de ensaios, identificados pela letra “A” são soluções de corante (concentração de 100 mg.L^{-1}) antes da adsorção e os tubos de ensaios identificados pela letra “B” são soluções após a adsorção. Sendo que o número (1) é o corante (Amarelo Básico 28), o número (2) é o corante (Azul Básico 26 ou Azul Vitória), o número (3) é o corante (Amarelo Básico 02 ou Auramina), o número (4) é o corante (Vermelho Básico 01 ou Rodamina) e o número (5) é o corante (Laranja Básico 02).

Na Imagem 5.5 a amostra de argila (A-BRU) foi utilizada como adsorvente. A adsorção empregando o referido adsorvente foi pouco significativa para os cinco tipos de corantes estudados. Na Imagem 5.6, o adsorvente empregado foi a amostra de argila (A-TRA), nas soluções de corante (B2, B3 e B4), que correspondem aos corantes Azul Básico 26, Amarelo Básico 02 e Vermelho Básico 01, houve significativa remoção dos adsorbatos em comparação com os tubos de soluções com a concentração inicial (A2, A3 e A4).

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de afinidade, foram selecionados o adsorvente (A-TRA) e os corantes (Azul Básico 26 - AZB26 e o Amarelo Básico 02- AMB2), que apresentaram resultados promissores de remoção, para a realização de ensaios de adsorção posteriores.

Como foi observado nestes resultados, o processo de adsorção de corantes básicos, pela amostra A-TRA foi seletivo, pois 3 corantes foram adsorvidos em concentrações significativas. Os corantes estudados têm número de carbono (C) e Peso Molecular (PM), conforme segue (ordem decrescente): Azul Básico 26 (C33; PM: $506,08 \text{ g.mol}^{-1}$), Vermelho Básico 01 (C28, PM: $479,1 \text{ g.mol}^{-1}$), Amarelo Básico 28 (C21, PM: $433,52 \text{ g.mol}^{-1}$), Amarelo

Básico 02 (C17; PM: 303,83 g.mol⁻¹) e Laranja Básico 02 (C12, PM: 248,71 g.mol⁻¹). Do ponto de vista do acesso aos poros do adsorvente e disponibilidade de sítios de adsorção, estes não foram impedimentos para a adsorção dos corantes, pois estruturas grandes e pesadas como o Azul Básico 26, Vermelho Básico 01 e estruturas menores como o Amarelo Básico 02, em certa extensão foram adsorvidos. Considerando que todos os ensaios foram realizados, nas mesmas condições experimentais, outras variáveis, como os grupos funcionais das estruturas dos corantes, que pertencem a diferentes classes químicas devem ter concorrido para o fenômeno de adsorção.

5.3.2 Efeito da concentração inicial da solução de corante.

O efeito da concentração inicial dos corantes (50 – 300 mg.L⁻¹ para o corante AMB2 e 100 - 500 mg.L⁻¹ para o AZB26) na eficiência de remoção e na capacidade de adsorção da argila A-TRA são mostrados nos Gráficos 5.13 e 5.14, respectivamente.

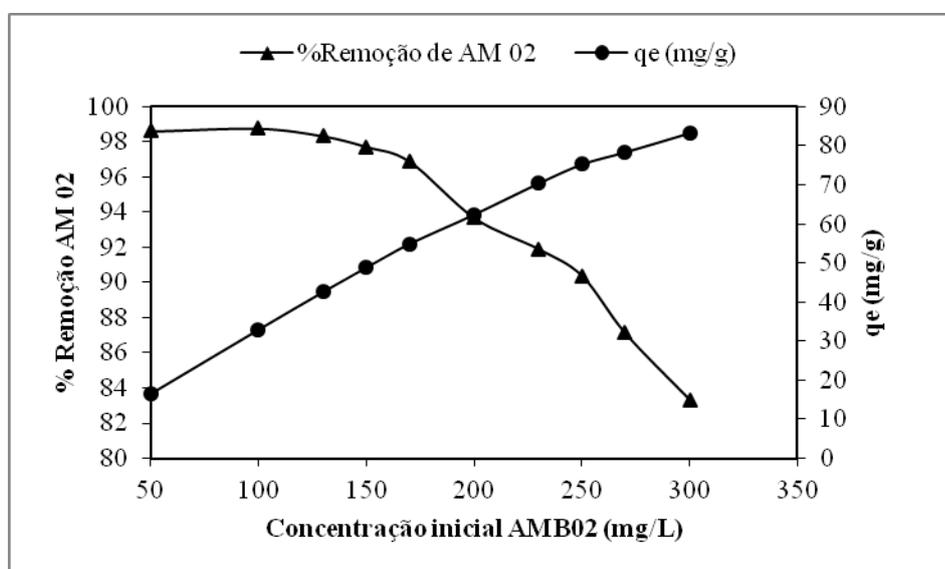


Gráfico 5.13 – Efeito da concentração inicial da solução de corante AMB2.

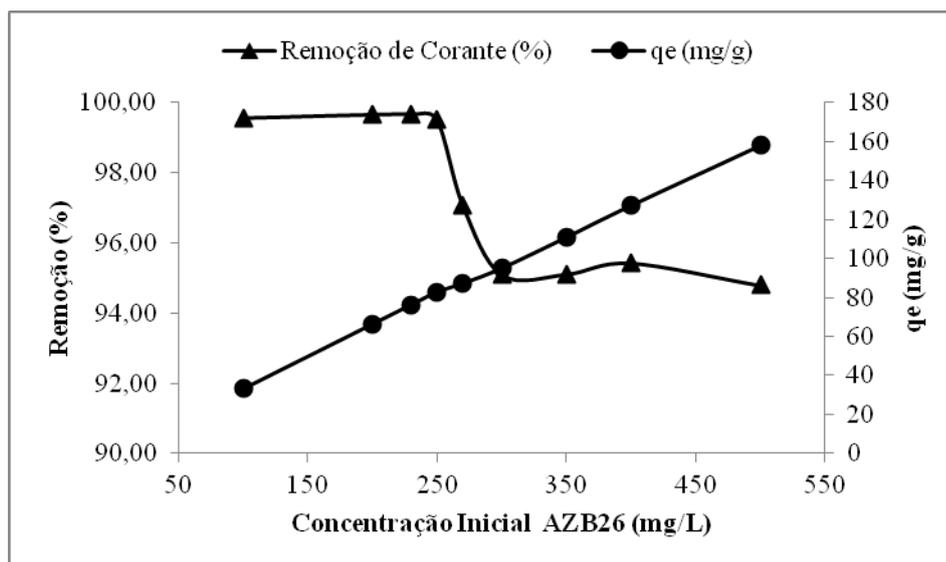


Gráfico 5.14 – Efeito da concentração inicial da solução de corante AZB26.

Os resultados mostram que a eficiência de remoção (%Remoção) e a capacidade de adsorção (q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) têm tendências diferentes com o aumento da concentração inicial para os corantes estudados. Para o corante AMB2, a capacidade de adsorção do adsorvente aumentou de 16 a $83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, no intervalo de concentração inicial estudado. A partir da concentração inicial em torno de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a percentagem de remoção decresce de 98,9% até 96% para a concentração de $170 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Deste ponto em diante o percentual de remoção decresce acentuadamente até 83% para uma concentração inicial de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Desta forma, para concentrações iniciais do corante AMB2 superiores a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ocorre diminuição do percentual de remoção.

Na adsorção do corante AZB26 a capacidade de adsorção aumentou de 33 a $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de forma linear no intervalo de concentração inicial estudado, e foi superior a capacidade de adsorção do corante AMB2. O percentual de remoção deste corante permanece constante até 99,5% para a concentração inicial de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No intervalo de concentração inicial 250 – $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a remoção diminuiu para 95% e no intervalo posterior ($300 - 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) permaneceu, praticamente, constante.

Os resultados do efeito da concentração inicial do corante AMB2 em termos de eficiência (% de remoção) foram melhores do que os valores encontrados por Öztürk e Malkoc (2014), cuja porcentagem de remoção decresce a partir da concentração inicial de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 79% para 25% na concentração de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que neste trabalho a concentração inicial do corante, a partir da qual a remoção começa a decrescer é de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A mesma tendência de resultados para a adsorção de corante básico (Verde Brilhante) por argila natural (montmorilonita) foi obtida por Rehman et al. (2013). A

capacidade de adsorção (q_e) aumenta com o aumento da concentração inicial e a eficiência do processo decresce de 96% a 47% no intervalo de concentração inicial estudado (20 – 100 mg.L^{-1}).

5.3.3 Influência do pH das soluções de corantes na adsorção

O Gráfico 5.15 mostra o resultado para o estudo de influência do pH na adsorção do corante AMB2.

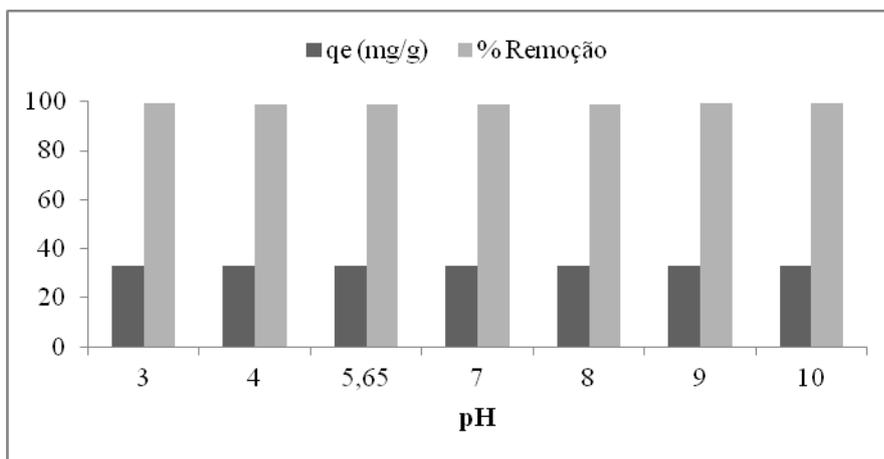


Gráfico 5.15 – Influência do pH na adsorção do corante AMB2.

O efeito do pH da solução na remoção AMB2 foi estudado em diferentes valores de pH inicial da suspensão (3,0 - 10,0). E como pode ser observado no Gráfico 5.15, o parâmetro estudado (pH) não mostrou efeito significativo na adsorção do corante por argila A-TRA. A eficiência de remoção e a capacidade de adsorção do AMB2 permaneceram constante no intervalo de pH . Os ensaios de adsorção posteriores do referido corante foram realizados no pH natural da solução ($pH=5,5$).

Os ensaios de adsorção do corante AZB26 foram realizados. Contudo, os resultados obtidos foram insatisfatórios, pois quando os valores de pH da solução do corante foram ajustados para o intervalo de pH básico, o equipamento (pH metro) não estabilizava e mostrava uma variação significativa nos valores. Sendo assim, não foi possível reproduzir um valor coerente das medidas do intervalo de pH básico. Ressalta-se que pelo menos dois equipamentos de medida, devidamente calibrados foram utilizados e apresentaram os mesmos problemas. Desta forma, os ensaios de adsorção deste corante foram realizados em valor de pH natural da solução ($pH=5,5$).

5.3.4 Cinética de adsorção

No propósito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas (em alguns casos), modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais dos sistemas adsorptivos formados pelos corantes AMB2 e AZB26 (adsorbatos) e pela argila A-TRA (adsorvente). Os modelos cinéticos testados foram: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. Os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos, o coeficiente de correlação (R_{adj}^2) e a Soma dos Quadrados dos Resíduos (SQR) são mostrados na Tabela 5.5.

A avaliação dos resultados foi realizada por meio da comparação entre os valores dos coeficientes de correlação (R_{adj}^2) dos modelos cinéticos ajustados e pela comparação da SQR. Os Gráficos 5.16 e 5.17 mostram os resultados para os melhores ajustes.

Tabela 5.5 – Parâmetros de cinética de adsorção dos corantes AM02 e AZB26 (adsorbatos) e A-TRA (adsorvente).

MODELOS CINÉTICOS	PARÂMETROS	CORANTES	
		AMB2	AZB26
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	31,70	64,19
	k_1 (min ⁻¹)	1,9919	1,8476
	R_{adj}^2	0,5179	0,5612
	SQR	11,37	47,46
Pseudossegunda Ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	32,27	65,01
	k_2 (mg.(g. min) ⁻¹)	0,1690	0,0783
	R_{adj}^2	0,9154	0,8784
	SQR	1,99	13,19
Difusão Intrapartícula	C (mg.g ⁻¹)	30,90	53,60
	k_t (mg.(g. min ^{1/2}) ⁻¹)	0,2261	2,3950
	R_{adj}^2	0,8444	0,9966
	SQR	0,04	0,01

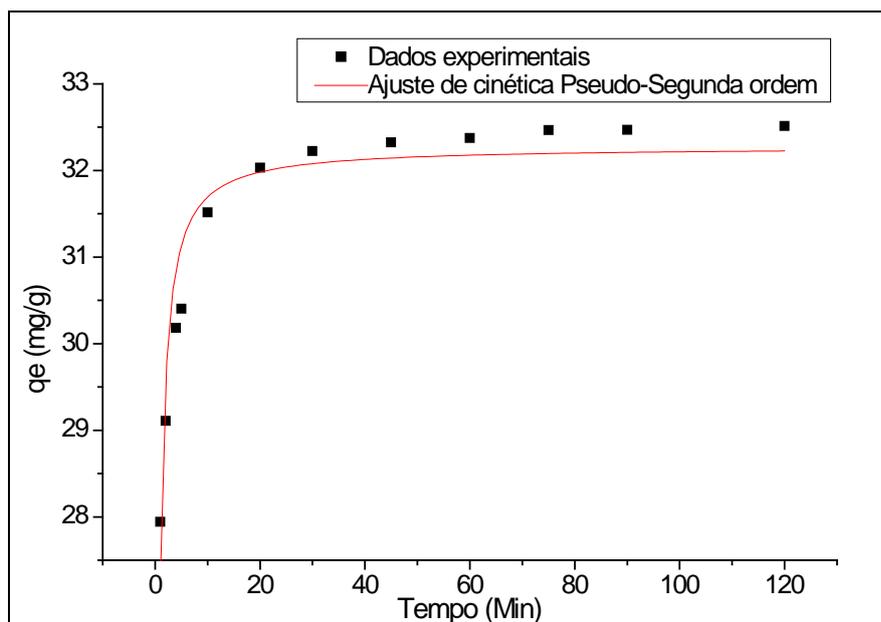


Gráfico 5.16 – Dados de cinética de adsorção do corante AMB2 ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

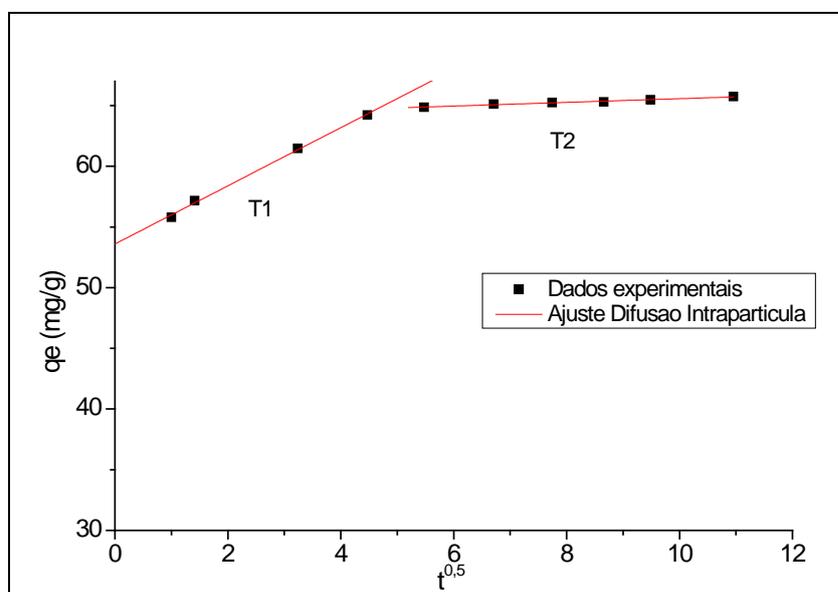


Gráfico 5.17 - Dados de cinética de adsorção do corante AZB26 ajustado para o modelo difusão intra-partícula.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.5 o modelo cinético de pseudoprimeira ordem não se ajustou aos dados experimentais de nenhum dos dois corantes estudados, pois foram obtidos valores de coeficiente de correlação pouco significativos para os sistemas adsortivos, $R_{adj}^2=0,5179$ (AMB2) e $R_{adj}^2=0,5612$ (AZB26). De acordo com Ho e Mackay (1999), geralmente, o modelo de pseudoprimeira ordem se ajusta aos dados experimentais de estudos cinéticos para o tempo acima de 30 min. Portanto, como vários dados de cinética desta pesquisa foram coletados abaixo desse tempo o modelo não se ajustou satisfatoriamente.

A combinação dos maiores valores de R^2_{adj} com os menores valores da SQR indicam que o modelo matemático foi bem ajustado aos dados experimentais. Comparando-se as estatísticas dos modelos matemáticos empregados neste estudo foi verificado que o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajustou para nenhum dos sistemas de adsorção estudados, conforme mostrado na Tabela 5.5.

Os modelos cinéticos que apresentaram valores de coeficiente de correlação (R_{adj}^2) satisfatórios foram obtidos a partir do ajuste dos modelos cinéticos de pseudossegunda ordem ($R_{adj}^2=0,9154$) para o corante AMB2 (Gráfico 5.16) e o modelo cinético de difusão Intrapartícula ($R_{adj}^2=0,9966$) para o corante AZB26 (Gráfico 5.17).

O modelo cinético de pseudossegunda ordem se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais da adsorção do corante AMB2, como pode ser visto na Tabela 5.5. O parâmetro de capacidade máxima de adsorção (q_e) do modelo de pseudossegunda ordem do sistema AMB2/A-TRA, também chamado de q_e calculado ($q_{e_{calc}}=32,27 \text{ mg.g}^{-1}$) foi comparado com o q_e experimental ($q_{e_{exp}}=32,99 \text{ mg.g}^{-1}$) calculado pela Equação 4.4. Esta comparação foi realizada para validar o quão um modelo de cinética pode representar os dados experimentais, e de acordo com a literatura quanto mais próximo for o valor do parâmetro q_e calculado do q_e experimental, mais o modelo cinético será representativo dos dados experimentais (AUTA; HAMEED, 2013; REHMAN et al., 2013; ÖZTÜRK; MALKOC, 2014). O ajuste ao referido modelo indica que a velocidade de adsorção depende da quantidade adsorvida na superfície do sólido e da concentração em equilíbrio em solução.

Para o sistema AZB26/A-TRA obteve-se um ajuste satisfatório para o modelo cinético de difusão Intrapartícula ($R^2=0,9966$). Conforme, mostrado no Gráfico 5.17, são mostradas duas regiões distintas e significam que diferentes mecanismos de adsorção estão envolvidos no intervalo de tempo de contato. A região T1 indica que provavelmente a camada limite de difusão (resistência externa ao transporte de massa) é uma etapa limitante do referido processo de adsorção. Quanto maior o valor da constante C do modelo intrapartícula, mais significativo será este mecanismo para a taxa de adsorção. Neste caso, o valor da constante é diferente de zero e igual a 53 mg/g , isso mostra que há resistência externa ao transporte das moléculas do corante. A região T2 corresponde à difusão do adsorbato para dentro dos poros (difusão intrapartícula). Esta etapa é a mais lenta e por essa razão seria a etapa limitante do processo. Porém, se observa no Gráfico 5.17, que nessa região não há variação de q_e (eixo das ordenadas), no correspondente intervalo de tempo de contato, provavelmente por não haver sítios de adsorção disponíveis. Desta forma, a resistência externa é a etapa de transporte mais

significativa neste sistema adsorptivo. Estes resultados são comparáveis àqueles publicados por Rehman et al. (2013), o modelo cinético intrapartícula foi ajustado satisfatoriamente aos dados experimentais de adsorção de corantes básicos por argilas caulínicas, o valor da constante C foi igual a 86 mg/g.

Os estudos cinéticos mostraram que os sistemas adsorptivos entravam em equilíbrio por volta de 30 minutos de ensaio.

5.3.5 Equilíbrio de adsorção

A Tabela 5.6 mostra os valores dos parâmetros e coeficientes de correlação calculados para os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich para os dois corantes estudados em diferentes temperaturas de ensaios (30 °C, 40 °C e 50 °C). A avaliação dos resultados foi realizada por meio da comparação entre os valores dos coeficientes de correlação (R_{adj}^2) dos modelos ajustados e os valores da Soma dos Quadrados dos Resíduos (SQR). Os Gráficos 5.18 e 5.19 mostram os resultados para os melhores ajustes.

Tabela 5.6 – Valores dos parâmetros dos modelos matemáticos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para os corantes AMB2 e AZB26.

Modelos de Equilíbrio de Adsorção	Parâmetros	CORANTES					
		AMB2			AZB26		
		T1 (30°C)	T2 (40°C)	T3 (50°)	T1 (30°C)	T2 (40°C)	T3 (50°)
Langmuir	q_e (mg.g ⁻¹)	84,59	83,07	87,564	98,28	108,66	103,73
	k_l (L.mg ⁻¹)	0,2006	0,2228	0,2244	2,475	2,70	8,57
	R_{adj}^2	0,9006	0,9585	0,9330	0,9066	0,9060	0,8399
	R_L	0,0195	0,0176	0,0175	0,0001	0,0011	0,0003
	SQR	426,18	162,76	299,52	456,85	655,52	1018,43
Freundlich	n	2,50	2,51	2,41	4,82	5,29	6,65
	k_f (mg.g ⁻¹)	19,43	19,46	20,59	60,16	60,57	76,05
	R_{adj}^2	0,7692	0,8413	0,8163	0,9452	0,9548	0,9318
	SQR	990,08	622,72	821,46	263,81	287,61	404,38

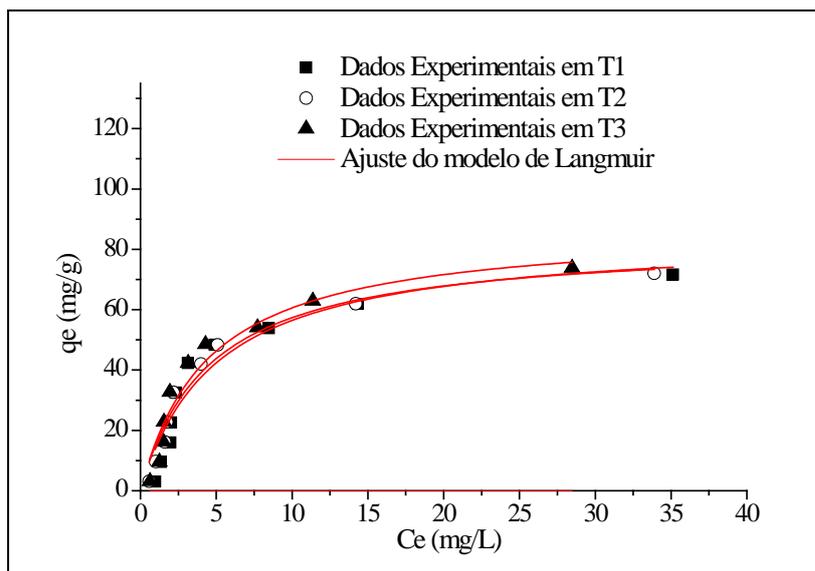


Gráfico 5.18 – Isotermas de adsorção do corante AMB2.

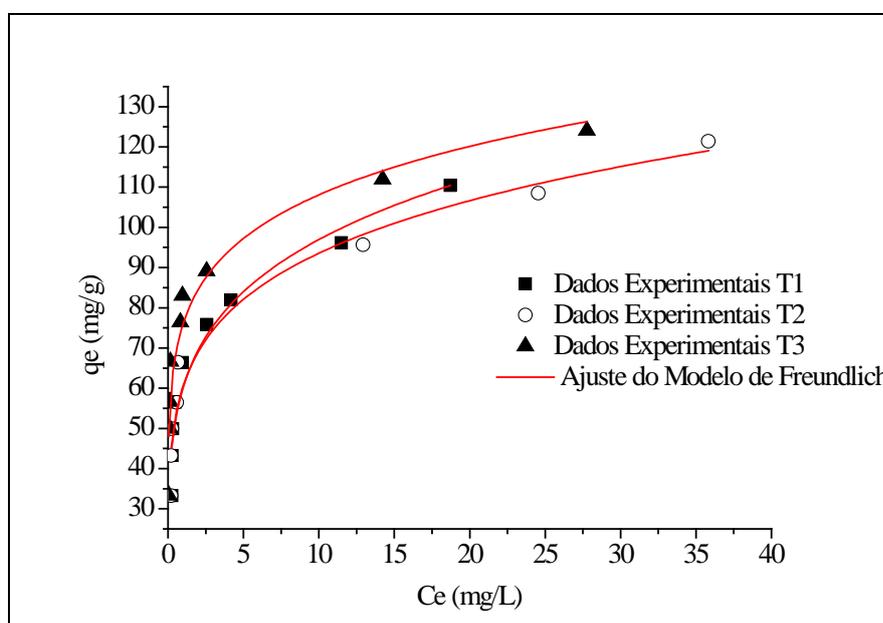


Gráfico 5.19 – Isotermas de adsorção do corante AZB26.

As isotermas do corante AMB2 mostram uma isotérmica do tipo L na classificação segundo Giles et al. (1974 apud Limousin 2007). Portanto, uma saturação progressiva do sólido. Já as isotermas do corante AZB26 sugerem uma isoterma do tipo H na classificação segundo Giles et al. (1974 apud Limousin 2007). Geralmente, as isotermas do tipo H são resultado de fortes interações adsorbato-adsorvente (característica do declive inicial alto tendendo ao infinito). Essas interações de natureza eletrostática foram atribuídas às cargas contrárias dos grupos funcionais do AZB26 (catiônicos) e aos grupos de superfície carregados negativamente da argila (A-TRA).

De acordo com a Tabela 5.6 foi verificado que para o corante AMB2 o modelo de equilíbrio que ajustou satisfatoriamente os dados experimentais foi o de *Langmuir* considerando os valores de R_{adj}^2 ($T1=0,9006$; $T2=0,9585$ e $T3=0,9330$). Os valores de capacidades máximas de adsorção (q_e) em $mg.g^{-1}$ foram de 84,59, 83,07, 87,56, respectivamente para as temperaturas $T1$, $T2$ e $T3$. Os valores menores da SQR para o modelo de Langmuir em relação a Freundlich na adsorção do corante AMB2 comprova o melhor ajuste para o primeiro modelo citado.

Além do coeficiente de correlação, outro parâmetro importante é o R_L que para o corante AMB2 os valores estão entre $0 < R_L < 1$ para as três temperaturas estudadas ($T1$, $T2$ e $T3$), cujo significado é adsorção favorável. As constantes de equilíbrio de *Langmuir* calculadas para $T1$ ($k_f= 0,2006$), $T2$ ($k_f= 0,2228$) e $T3$ ($k_f= 0,2243$) caracterizam um bom desempenho do adsorvente (amostra A-TRA) no processo estudado, pois estão dentro do intervalo ($0 < k_f < 1$). Segundo Metcalf e Eddy (2003), valores da constante de *Langmuir* no referido intervalo indicam bom desempenho do adsorvente, particularmente para baixas concentrações do adsorbato em solução, conforme mostra o Gráfico 5.18.

Para o corante AZB26 de acordo com os dados da Tabela 5.6 o modelo de equilíbrio que ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais foi de *Freundlich* considerando os valores de R_{adj}^2 ($T1=0,9452$; $T2=0,9548$ e $T3=0,9318$). Os valores de n indicam que a adsorção é favorável para o modelo de *Freundlich* para as 3 temperaturas $T1$, $T2$, e $T3$ (4,82, 5,29 e 6,65, respectivamente), pois segundo Toor e Jin (2012) valores do referido parâmetro no intervalo $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável por este modelo. Os valores de SQR menores só comprovam o melhor ajuste ao modelo de Freundlich.

A temperatura aumenta a capacidade de adsorção para os dois corantes, porém o efeito na adsorção do corante AZB26 é mais significativo do que para o corante AMB2, conforme mostrado nos gráficos 5.17 e 5.18. Rehman et al. (2013) observaram uma tendência similar para a adsorção de corante básico verde brilhante por argila natural, na qual a capacidade de adsorção também aumentou com o aumento da temperatura até 45 °C. Este fenômeno, provavelmente está relacionado à química dos corantes, que são moléculas projetadas para se fixarem em seus substratos (fibras sintéticas), em temperaturas acima da ambiente, entre 60 - 100 °C.

As grandezas termodinâmicas foram calculadas para se avaliar a natureza do processo. Os valores da variação de entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) obtidos foram positivos. No sistema AMB2/A-TRA o valor de ΔH_{ads} variou de 7,27 a 11,11 $kJ.mol^{-1}$ para o intervalo de

concentração inicial da solução de 50 a 200 mg.L⁻¹, enquanto que no sistema AZB26/A-TRA a variação foi de 39,62 – 74,21 kJ.mol⁻¹ para o intervalo de concentração inicial de 100 – 200 mg.L⁻¹. Os valores positivos da variação de entalpia de adsorção mostram que os processos de adsorção dos corantes por argila A-TRA são endotérmicos. Segundo Silva (2005) valores baixos da variação de entalpia de adsorção, entre 5-40 kJ.mol⁻¹, são característicos de uma fraca interação entre adsorvente-adsorbato, enquanto valores entre 40-800 kJ.mol⁻¹ sugere forte interação adsorvente-adsorbato. Sendo assim, para o corante AMB2 o valor de energia de adsorção indica uma adsorção fraca. Enquanto que para o corante AZB26 o valor da variação de entalpia de adsorção sugere uma adsorção relativamente forte entre adsorvente-adsorbato.

Com relação aos valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) mostrados na Tabela 5.7, o princípio de *Le Chatelier* prevê que, se esses valores aumentarem em módulo com a temperatura, o processo será endotérmico e será exotérmico caso o oposto seja observado (OLIVEIRA; FRANCA, 2009). De acordo com este princípio os valores da variação da energia livre de Gibbs obtidos, para ambos os corantes (AMB2 e AZB26) indicam que o processo de adsorção é endotérmico.

Tabela 5.7 – Valores de dados termodinâmicos.

TEMPERATURA (K)	Amarelo Básico 02		Azul Básico 26	
	lnK _D	$\Delta G_{ads}(kJ.mol^{-1})$	lnK _D	$\Delta G_{ads}(kJ.mol^{-1})$
303,15	2,6438	-6,660	4,2356	-10,670
313,15	2,7175	-7071	4,6427	-12,081
323,15	2,8212	-7575	6,0651	-16,287

Além disso, os valores negativos desse ΔG_{ads} indicam que a adsorção é física e espontânea, pois de acordo com Almeida et al. (2009) processos de adsorção com valores de variação da energia livre de Gibbs na faixa de -20 a 0 kJ.mol⁻¹ correspondem a processos físicos espontâneos, enquanto os processos com valores no intervalo -80 a -400 kJ.mol⁻¹ correspondem a adsorção química espontânea. Öztürk e Malkoc (2014) também encontraram valores negativos da variação de energia livre de Gibbs (ΔG) de adsorção física e espontânea para a adsorção do corante básico Amarelo 2 por argilas naturais.

6 CONCLUSÃO

A amostra de argila (A-TRA) apresentou um aumento significativo nas porcentagens de partículas finas (silte+argila) após preparação por decantação e sedimentação.

Os resultados de caracterização mineralógica mostraram a presença dos minerais quartzo, caulinita e ilita/muscovita e de impurezas como Ferro e Cálcio nas amostras estudadas.

As amostras de argilas estudadas têm densidade de carga negativa.

A partir dos ensaios preliminares de adsorção (teste de afinidade), três dos cinco corantes estudados foram adsorvidos pela argila A-TRA. A adsorção de corantes básicos por argila A-BRU foi pouco significativa.

Os sistemas adsorptivos, com relação à cinética de adsorção são rápidos e atingem o equilíbrio em torno de 30 minutos. Os dados experimentais de cinética de adsorção foram descritos satisfatoriamente pelos modelos cinético de pseudosegunda ordem (A-TRA/AMB2) e difusão Intrapartícula (A-TRA/AZB26). Estes resultados mostraram que diferentes mecanismos de transferência de massa controlam a taxa de adsorção.

Os modelos matemáticos de *Langmuir* e de *Freundlich* foram ajustados satisfatoriamente aos dados experimentais dos sistemas (A-TRA/AMB2) e (A-TRA/AZB26), respectivamente. Conforme o modelo de *Langmuir* a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada e segundo o modelo de *Freundlich*, na superfície do adsorvente ocorre forte variação de energia e formação de multicamadas.

As grandezas termodinâmicas calculadas indicaram que os processos de adsorção são espontâneos, físicos e endotérmicos.

Os resultados da caracterização das argilas estudadas mostram que a A-BRU possui muitas impurezas. Desta forma, não foi efetiva como adsorvente. Por outro lado, a amostra A-TRA, que foi tratada por decantação e sedimentação, em certa extensão se tornou um material adsorvente. Logo, este tipo de tratamento pode ser empregado para purificar materiais argilosos.

De acordo com os resultados de cinética e equilíbrio de adsorção os corantes básicos diferem significativamente no seu mecanismo de adsorção, e conseqüentemente, na capacidade de serem removidos das correntes líquidas por argila. Mantidas as mesmas condições experimentais o corante Básico azul 26 foi o mais adsorvido.

Os parâmetros do estudo de equilíbrio de adsorção indicam que, a adsorção dos sistemas investigados é favorável.

No estágio atual das pesquisas sobre a adsorção de corantes por adsorventes de baixo custo e alternativos ao carvão ativado, os adsorvente A -TRA investigado e tem capacidade de adsorção, na faixa de valores deste trabalho, com potencial para aplicação em processos de adsorção de corantes básicos, como tratamento terciário.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar o adsorvente antes e após a adsorção para se estudar a forma de interação molecular que ocorre entre o adsorvente e adsorbato.

Estudar a possibilidade de remoção de contaminante através de uma escala piloto de processo industrial, utilizando efluente de indústria têxtil in natura. E verificar se atende as condições legais de despejos de efluentes têxtil em corpos receptores.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. Ed. Edgard Blücher, 2ª Ed, Vol 1, São Paulo-SP, 1973.
- AGUIAR, M.R.M.P. de; NOVAES, A.C. **Quím. Nova**. 2002, 25, 1145.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- AL-HAMDAN, A. Z.; REDDY, K. R. Surface Speciation Modeling of Heavy Metals in Kaolin: Implications for Electrokinetic Soil Remediation Processes. **Adsorption**, v. 11, p.529–546, 2005.
- ALI, Hazrat. Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review. **Water Air Soil Pollut.**v.213, p.251–273, 2010.
- ALLEN, A.J.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**.Vol.280, p. 322–333, 2004.
- ALLEN, R.L.M. *Colour Chemistry*. 1ª. Ed, Springer, New York, 1971.
- ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 332, p.46–53, 2009.
- ANDRADE, F.A.; AL-QURESHI, H.A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**.2011, 51, p.1–7.
- ARANTES, J. T. Argila brasileira tem potencial para atender às indústrias de fármacos e cosméticos. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/argila_brasileira_tem_potencial_para_atender_as_industrias_de_farm_e_cosmeticos/19412/>. Acesso em: 16/08/2015.
- ASGHER, M.; BHATTI, H.N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecol.Eng.** v.38, p. 79–85, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502: Rochas e solos. Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.
- AUTA, M.; HAMEED, B.H. Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.Vol.19, p. 1153–1161, 2013.
- AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 276, p. 47–52, 2004.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **J. Hazard. Mater.** 97, 219–243, 2003.

BAE, J.-S.; FREEMAN, H.S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes Pigments.** v.73, p. 81–85, 2007.

BAIK, M.H.; LEE, S.Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 16,p. 837–841, 2010.

BÄR, M. **Estudo da foto oxidação de nanocomposto PP/Bentonita.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, 94f, 2008.

BASTIAN, Elza Y. Onishi. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo: CETESB, SINDITÊXTIL, 2009.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Oxford: Elsevier, v. I, 2006.

BOURIKAS, K. et al. A. Potentiometric Mass Titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (pzc) of metal (hydr)oxides. **J. Phys. Chem.**, v. 107, p. 9441-9451, 2003.

BUENO, B. Y. M. Aspectos Cinéticos da Remoção de Cromo (III) por Flotação de Precipitados. Dissertação (mestrado em Ciências dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2003.

BUJDÁK, Juraj. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes: A review. **Applied Clay Science**, v. 34, p.58–73, 2006.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2003.

CARTER, E.; KATZ, L.; SPEITEL, G.; RAMIREZ, D. Gas-Phase Formaldehyde Adsorption Isotherm Studies on Activated Carbon: Correlations of Adsorption Capacity to Surface Functional Group Density. **Environ. Sci. Technol.** 2011, 45, 6498–6503.

CASTILLA, M.C. **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón,** Granda – Espanha Departamento de Química Inorgânica, Faculdade de Ciências, 2004.

CAVALCANTE JR., C. L.; AZEVEDO, D. C. S., **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Procedimento em Escala Comercial,** Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1998.

CESSA, R.M.A.; CELI, L.; VITORINO, A.C.T.; NOVELINO, J.O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v.41, p.1979-1986, 2003.

CIOLA.R, **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; FONTOURA, S.M.V.; ERNANI, P.R.; ALBUQUERQUE, J. A. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argilas de atividade baixa sob plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n.6, p.1161-1164, novembro, 2003.

CLAUDINO. A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P. de.; Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Quím. Nova**. 30 (1), p. 146-152, 2007.

COELHO, J. A. **Estudo da Adsorção de Compostos Sulfurados em Carbono Ativado**, Trabalho de Conclusão de Curso submetido para obtenção de título de Graduação em Engenharia Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2009.

CORÁ, J. E.; FERNANDES, C.; BERALDO, J.M.G.; MARCELO, A.V. Adição de areia para dispersão de solos na análise granulométrica. **R. Bras. Ci. Solo**, v.33:255-262, 2009.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**.97, p. 1061–1085, 2006.

CHRISTIE, R.M. Environmental Aspects of Textile Dyeing. Woodhead, Boca Raton, Cambridge, 2007.

DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C. An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids. **Journal of chemical education**.v.80, n.1, p. 76-78, 2003.

DELTA, M.B. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. **Journal of Thermodynamics**. 2013, p. 1-6.

DELAVI, Deyse Gonzaga Gomes. **Defloculação de suspensões aquosas de argilas e sua correlação com caracterizações químicas e de superfícies**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2011.

DI BERNARDO, L; DI BERNARDO, A; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e de resíduos gerados em Estações de Tratamento de Água**. 1. ed. São Carlos-SP: Rima, 2002, 236 p.

DO, D.D. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics. **Series on Chemical Engineering**, Vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F.Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A; EL ALBANI, A.; BARKA, N. Adsorption of textile dyes

on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS (EMBRAPA). **Grupo Barreiras: Características, Gênese e Evidências de Neotectonismo**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 194, p. 13, 2011.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; ELHABIRI, M.; KHODJA, M.; OCAMPO, R.; BALTENWECK-GUYOT, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v.403, p. 69–78, 2012.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. **Adsorption process for water treatment**. Boston, MA.: Butterworth Publishers, 1987.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação [Mestrado]. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FIRMINO, D. M. Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósitos de HMSPP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) com uma bentonitabrasileira. Dissertação de mestrado apresentada na Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

FOUST.S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B.L, **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FREIRE, W. A., COSTA, A. C. F. M., NEVES, G. A., Preparação de argilas organofílicas para serem usadas como cargas em matrizes poliméricas de polipropileno, PET, poliéster e poliuretano, Relatório parcial de iniciação científica, Campina Grande-PB, 2003.

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **J. Colloid Interf. Sci.** 47, 1974, p. 755–765.

GILLMAN, G. P.; **Aust. J. Soil Res.** 1985, 23, 643.

GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão**. Dissertação [Mestrado]. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

GOMIDE, L., **Princípios da Operações Unitárias**, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1988.

GROSBELLET, C.; VIDAL-BEAUDET, L.; CAUBEL, V.; CHARPENTIER, S. Improvement of soil structure formation by degradation of coarse organic matter. **Geoderma**. 162: 27–38, 2011.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v.20, p. 295–300, 2002.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 2313–2342, 2009.

- HÄNDLE, F. **Extrusion in Ceramics**. Ed. 2007, Springer, New York.
- HARTER, R.D. Competitive Sorption of Cobalt, Cooper, and Nickel. **Soil Science Society of America Journal**. v.56, p.444-449, 1992.
- HINZ, C. Description of Sorption Data with Isotherm Equation. **Geoderma**, v.99, p.225-243, 2001.
- HO, Y .S . ; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Wafer, Air, Soil Pollut**, v. 141 , p.1-33, 2002.
- HU, Q.H.; QIAO, S.Z.; HAGHSERESHT, F.; WILSON, M.A.; LU, G.Q. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.45, p.733–738, 2006.
- HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Wiley-VCH, Weinheim; [Cambridge], 2003.
- JI G.L.; LI, H.Y. Electrostatic Adsorption of Cations. In: YU, T.R. **Chemistry of Variable Charge Soils**. New York: Oxford University Press, 1997, p.65-79.
- KHAWMEE, K.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SINGH, B. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**.v.192, p.120–131, 2013.
- KEITH, K. H., CHOY, J. F. POTER, G. M. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from waster onto carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.103, p.133 – 145, 2004.
- KLEINÜBING, J.S. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- LEAL, P.V.B.; ANJOS, J.P. dos; MAGRIOTIS, Z.M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, vol. 2, N. 3: pp. 38-42, 2011.
- LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. J., **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes a após o processo de organofilização para utilização comonocargas**. *Cerâmica*, 54, 303-308, 2008.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª Edição. ed.São Paulo: Blucher, 2000.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**. 2007, p. 249–275.
- MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**. v. 56, p. 239-249, 2003.

MALVESTIO, A.C. **Estudos da Adsorção de Ácidos Graxos Voláteis Através de Troca Iônica em Ensaio em Batelada e Coluna de Leito Fixo.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

MARÇAL, A.;BAUTISTA, E.;RIBOSA,I.;PONS,R.;GARCIA,M.T. **Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites.** Applied Clay Science v. 44, p 151-155, 2009.

MAUROY, H.; PLIVELIC, T.S.; HANSEN, E.L.; FOSSUM, J.O.; HELGESEN, G.; KNUDSEN, K.D. Effect of Clay Surface Charge on the Emerging Properties of Polystyrene–Organoclay Nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry.** 2013, 117, p. 19656–19663.

MEIRA, J. Visa Consultorias. 2011.

MELLO, V. F. B.; GAMA, J.; FERREIRA, J. M.; BARAUNA, O. S.; JUCÁ, J. F. T., MOTTA SOBRINHO, M. A. Estudo e caracterização de propriedades da argilaesmeclita na remoção de corantes têxteis. **Revista Matéria**, v. 18, n. 04, pp. 1467 – 1482, 2013.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H.C. Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano. **Cerâmica**, vol.49, no.311, São Paulo, 2003.

MESQUITA, M.E; SILVA, J.M.V. Preliminary Study of pH effect in application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma**, v.106, p.219-234, 2002.

METCALF; EDDY. **Inc. Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse.** 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.

MEURER, E.J. **Fundamentos de Química do solo.** Porto Alegre: Genesis, 2000, 173p.

MIRANDA, E.S.**Argila Caulinita da região norte do Brasil: caracterização e aplicação como adsorvente de compostos orgânicos (BTX) e oxianions de cromo hexavalente.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2014.

MIYAZAWA, Mario; BARBOSA, G. M. C. Efeitos da agitação mecânica e matéria orgânica na análise granulométrica do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v.15, n.7, p.680–685, Campina Grande, PB, 2011.

MURRAY, H. H.Traditional and new applications for kaolin,smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science.**2000, 17, p. 207–221.

NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; DAS, A. K.; MONDAL, B.; PURKAIT, M. K. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of crystal violetdye using kaolin as an adsorbent. **Sep Sci Technol** , 43(6):1382–403, 2008.

NASSAR, M.M.; EL-GEUNDI, M.S.; AL-WAHBI, A.A. Equilibrium modeling and thermodynamic parameters for adsorption of cationic dyes onto Yemen natural clay. **Desalination Water Treat.** v.44, p.340–349, 2012.

NGUN, B.K; MOHAMAD, H.; SULAIMAN, S.K.; OKADA, K.; AHMAD, Z.A. Some ceramic properties of clays from central Cambodia. **Applied Clay Science.** 2011, 53, p. 33–41.

NURDIN, S.; ROSLAN, A.; ABBAKAR, M.S.A; KHAIRUDDIN, S.A.; SUKRI, H.A.M. Rock Melon Activated Carbon (RMAC) for Removal of Cd(II), Ni(II) and Cu(II) from Wastewater: Kinetics and Adsorption Equilibrium. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, Vol. 6, No. 2, 2015.

OLIVEIRA, V. F. de; FRANCA, A. S. **Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (crambe abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante.** VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 27 a 30 de julho de 2009.

ÖZTÜRK, A.; MALKOC, E. Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile. **Applied Surface Science**, v. 299, pag. 105–115, 2014.

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

PELOSI, B. T.; LIMA, L. K. S.; VIEIRA, M. G. A. Acid Orange 7 Dye Biosorption by *Salvinia natans* Biomass. **Chemical Engineering Transactions.** 32, 1051 – 1056, 2013.

PELOSI, B. T.; LIMA, L. K. S.; VIEIRA, M. G. A. Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** 31, 1035 – 1045, 2014.

PIVA, J.A.; SANTOS, O.; ANDRADE, C.M. Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 4, p. 435-438, 2011.

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

RAI, H.S.; BHATTACHARYYA, M.S.; SINGH, J.; BANSAL, T.K.; VATS, P.; BANERJEE, U.C. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. **Crit. Rev. Env. Sci. Technol.** v. 35, p. 219–238, 2005.

REED, J.S. **Principles of Ceramic Processing.** 2nd ed. Wiley, New York, 1995.

RAFATULLAH, M.; OTHMAN, S.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, pag.70–80, 2010.

REHMAN, M.S.U.; MUNIR, M.; ASHFAQ, M.; RASHID, N.; NAZAR, M. F.; DANISH, M.; HAN, J. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. **Chemical Engineering Journal**. V. 228, p. 54–62, 2013.

REYNOLDS, T.D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Processes in environmental Engineering**. 2ª ed. Boston: PWS Pub. Co, 1995.

RIBEIRO, B.T.; LIMA, J.M. de; CURI, N.; OLIVEIRA, G.C. de; LIMA, P.L.T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 1, p. 5-10, 2011.

RIBEIRO, K.D.; MENEZES, S.M.; MESQUITA, M. de G. B. F.; SAMPAIO, F.M.T. Propriedades físicas do solo, influenciadas pela distribuição: Propriedades físicas do solo, influenciadas pela distribuição de poros, de seis classes de solos da região de Lavras-MG. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 31, n. 4, p. 1167-1175, jul./ago., 2007.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MÓDENES, A. N., SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects** (Print). 482, 693 – 701, 2015.

RODRIGUES, S.C.G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água**. Dissertação [Mestrado] - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande/PB, 2009.

ROSSETTI, D.F; TRUCKENBRODT, W.; GOES,A.M. Estudo Paleoambiental e Estratigráfico dos Sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na Região Bragantina, Nordeste do Pará. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra**, 1: 25–74, 1989.

ROSSETTI, D.F.; ROCCA, R.R.; TATUMI, S.H. Evolução dos Sedimentos Pós-Barreiras na zona costeira da Bacia São Luís, Maranhão, Brasil. **Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Nat.**, Belém, v. 8, n. 1, p. 11-25, jan.-abr. 2013.

ROUQUEROL, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.;. **Adsorption by Powders & Porous Solids**, Academic Press, San Diego, 1999.

RUTHVEN, M.D. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.

RUTHVEN.M.D, **Encyclopedia of Separation Technology**, Volume 1, pág 94-126, 1997.

SANGHI, R.; VERMA, P. Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: a review. **Coloration Technol.** 129, 85–108, 2013.

SAMPAIO, E. P. M. Mineralogia do Solo. Departamento de Geociências da Universidade de Évora. 2006.

SANTOS, Pérsio de Souza. **Tecnologia das Argilas, Aplicadas às Argilas Brasileiras**. Editora da Universidade de São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

SCIENCEBLOGS. **Minerais de argila de solos tropicais intemperizados**. Disponível: (http://scienceblogs.com.br/geofagos/2009/09/minerais_de_argila_de_solos_tr/). Acesso em: 23 de fevereiro de 2015.

SECRETARIA DE ESTADO DE INDUSTRIA, COMÉRCIO E MINERAÇÃO. Agregados para construção civil e argila para cerâmica vermelha: Panorama e importância para o desenvolvimento do estado do Pará. Pará, 2013. Disponível em: <<http://sedeme.com.br/portal/download/oficinas/agregados-construcao-civil-argila-ceramica-vermelha-SEICOM.pdf>>. Acesso: 16/08/2015.

SILVA, A.A. **Novos catalisadores a base de argilas para a produção do Biodiesel**. Tese (Doutorado) apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Campina Grande, 2008.

SILVA, A.A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de boa vista estado da Paraíba**. Tese (Doutorado) apresentada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de química, Florianópolis-SC, 2005.

SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; GONTIJO, P. M.; PINTO, R. B.; ROYER, B.; LIMA, E. C.; FERNANDES, T. H. M.; CALVETE, T. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**, 168, 620–628, 2011.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; **Adsorção do corante têxtil azul de Remazol R por pseudo caule da bananeira (Musasp)** Cad. Pesq., São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVERSTEIN, R.M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2007)

SMÍSEK, M; CERNÝ, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1998.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STAVROPOULOS, G. A fundamental approach in liquid phase adsorption kinetics. **Fuel Processing Technology**. 2011, 2123–2126.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Res**. 37, 1535–1544, 2003.

TAO, J.; RAPPE, A.M. Physical Adsorption: Theory of van der Waals Interactions between Particles and Clean Surfaces. **Physical Review Letters**. March 2014, p. 1-5.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2nd ed., M. Dekker: New York, 1993.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**. 187, p. 79 – 88, 2012.

MIRANDA-TREVINO, J.C; COLES, C.A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**. v. 23, p.133 – 139, 2003.

VASQUES, A.R.; SOUZA, S.M.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A.A.; VALLE, J.A. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.16 n.3, jul/set, p.245-252, 2011.

VIMOSSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**.148 , 354–364, 2009.

WEBB, P. A., ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. U.S.A.: Micrometrics Instrument Corporation, 1997, 301 p.

WEBER, W.J. Physicochemical processes for water quality control. New York, NY.: Wiley-Interscience, 1972.

WU, J.-S.; LIU, C.-H.; CHU, K.H.; SUEN, S.-Y. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. **J. Membr. Sci**. v.309, p.239–245, 2008.

YANG, R.T.; Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, 2003.

YAGUB, M.; SEN, T.; AFROZE, S.; ANG, H. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**.209, p.172–184, 2014.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. **Engineering Geology**. v. 102, p.38–45, 2008.

ZAZOULI, A.M.; BALARAK, D.; MAHDAVI, Y.; EBRAHIMI, M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. **Iranian journal of health sciences**. 1(1): p.36-43. 2013.

ZENTAR, R.; ABRIAK, N.E.; DUBOIS, V. Effects of salts and organic matter on Atterberg limits of dredged marine sediments. **Appl. Clay Sci**. 2009, 42 (3–4), 391–397.