

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ivna Daniele Souza Pereira

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ADSORVENTE DE ARGILAS ESMECTÍICAS

Campina Grande – PB

2018

Ivna Daniele Souza Pereira

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ADSORVENTE DE ARGILAS ESMECTÍICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

P436e

Pereira, Ivna Daniele Souza.

Estudo do comportamento adsorvente de argilas esmectíticas / Ivna Daniele Souza Pereira. - Campina Grande, 2018.

131 f : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".

Referências.

1. Argila Esmectítica. 2. Purificação de Argila. 3. Corante. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Menezes, Romualdo Rodrigues. III. Título.

CDU 666.32(043)

VITAE DO CANDIDATO

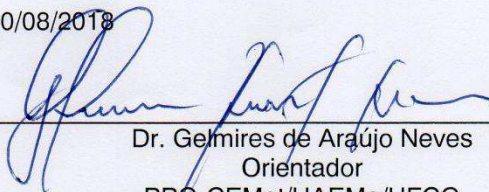
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2011).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014).

IVNA DANIELE SOUZA PEREIRA

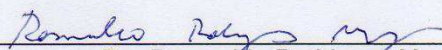
ESTUDO DO COMPORTAMENTO ADSORVENTE DE ARGILAS ESMECTÍCAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

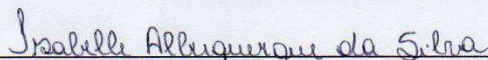
Aprovado em: 30/08/2018



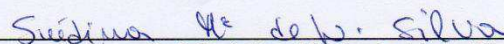
Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



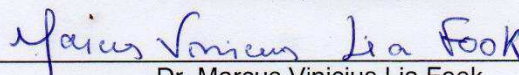
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



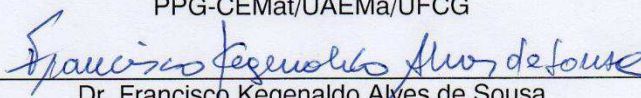
Dr.ª Isabelle Albuquerque da Silva
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG



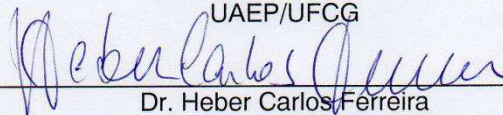
Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Francisco Kegenaldo Alves de Sousa
Examinador Externo
UAEP/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Externo
UAEMA/UFCG

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela proteção em todos os momentos, pela saúde e coragem e principalmente por permitir alcançar meus ideais e ajudar-me a suportar as provações e superar as dificuldades da vida.

Aos meus pais, Lucia e Luciano, pela confiança, pelo incentivo e por acreditar em meu potencial.

A minha irmã, Livia, pela paciência e por toda a ajuda.

A toda a minha família, que de uma forma ou de outra, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

A todos os meus amigos, que sempre estiveram presentes na minha vida acadêmica e me apoiaram nas horas mais difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Gelmires de Araújo Neves e Prof. Romualdo Rodrigues Menezes, pelo incentivo no trabalho e pelos conhecimentos adquiridos.

A todos meus colegas e amigos de laboratório que sempre me apoiaram, me deram força e incentivo para a concretização do meu trabalho.

O André e Marcinha por todo o suporte e paciência.

A todos que, de alguma forma colaboraram para a concretização desse trabalho, muito obrigada.

RESUMO

As argilas esmectíticas possuem aplicações em diversos setores tecnológicos. Dentre suas várias aplicações, têm se destacado nos últimos anos seu uso como adsorvente. Nesse sentido, o intuito desse trabalho é investigar o processo de adsorção, equilíbrio e cinética de argilas esmectíticas do Estado da Paraíba, aplicadas na remoção do corante rodamina B (RB), em meio aquoso. Foram estudados os processos adsorptivos dessas argilas tanto na forma natural, quanto após tratamento com ácido clorídrico, organofilização (sal quartenário de amônio) e purificação por centrifugação. Todos os adsorventes foram caracterizados por análise granulométrica por difração de laser (AG), fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e análises térmicas (TG, DTG e DTA). Os ensaios de adsorção dos corantes foram examinados por sistema de bateladas, alterando tempo de contato, concentração dos corantes e pH inicial. Para a análise do comportamento de adsorção foi utilizado espectrofotometria UV-VIS. Através desses ensaios foram estudadas a cinética e o equilíbrio da adsorção. Para os dados cinéticos de adsorção foram utilizados três modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula. Para o equilíbrio de adsorção foram avaliados quatro modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduskevich. O mecanismo cinético de adsorção foi prioritariamente identificado como de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de adsorção Freundlich mostrou o melhor ajuste aos os dados experimentais. De modo geral, as argilas esmectíticas estudadas se mostraram adsorventes adequados para a remoção do corante RB, e que podem ser consideradas uma boa alternativa para a remoção deste corante em meio aquoso sendo, no entanto, necessários tratamentos específicos para maximizar ou melhorar a capacidade de adsorção do corante.

Palavras-Chave: Adsorção. Argila esmectítica. Purificação de argila. Corante.

ABSTRACT

The smectic clays have applications in several technological sectors, among their various applications, have been outstanding in recent years their use as adsorbent. In this sense, the aim of this work is to investigate the adsorption, equilibrium and kinetic process of the rhodamine B dye (RB) in the aqueous medium. The adsorptive processes of these clays were studied both in the natural form and after treatment with hydrochloric acid, organophilization (quaternary salt of ammonium) and purification by centrifugation. All adsorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG, DTG and DTA). The adsorption assays of the dyes were examined by batch system, changing contact time, dye concentration and initial pH. For the adsorption behavior analysis, UV-VIS spectrophotometry was used. The kinetics and the equilibrium of the adsorption were studied. For the kinetic adsorption data, three models were used: pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion. For adsorption equilibrium, four isothermal models were evaluated: Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Raduskevich. The kinetic adsorption mechanism was first identified as pseudo-second order and the Freundlich adsorption isotherm model showed the best fit to the experimental data. In general, the studied smectite clays have been found to be suitable adsorbents for the removal of the RB dye, and which can be considered as a good alternative for the removal of this dye in aqueous medium, however, specific treatments are needed to maximize or improve the adsorption of the dye.

Keywords: Adsorption. Smectic clay. Purification of clay. Dye.

PUBLICAÇÕES

PEREIRA, I.D.S.; SILVA; V.C.; DUARTE NETO, J.F.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H. C.; MENEZES, R.R. Influence of the purification of bentonite clay from new deposits in the state of paraíba, brazil, for use in water-based drilling fluids. Aceito para publicação na Revista Cerâmica.

DUARTE NETO, J.F.; PEREIRA, I.D.S.; SILVA; V.C.; FERREIRA, H. C; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. Study of equilibrium and kinetics adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays. Aceito para publicação na Revista Cerâmica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	122
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Argilas Esmectíticas	14
2.1.1 Propriedades das Argilas Esmectíticas.....	16
2.1.2 Modificação das Argilas	18
2.1.2.1 Organofilização de Argilas Esmectíticas.....	19
2.1.2.2 Ativação Ácida de Argilas Esmectíticas	19
2.2 Adsorção	22
2.2.1 Teorias da Adsorção	23
2.2.2 Cinética de Adsorção	28
2.3 Estado da Arte	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Materiais	35
3.2 Métodos	36
3.2.1. Beneficiamento das Argilas Esmectíticas In Natura para Ensaio de Caracterização.....	37
3.2.2 Caracterização das Argilas Esmectíticas In Natura	37
3.2.2.1 Análise química por Fluorescência de Raios X (EDX)	37
3.2.2.2 Difração de Raios X (DRX)	37
3.2.2.3 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG).....	38
3.2.2.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA e TG)	38
3.2.3 Purificação das Argilas Esmectíticas	38
3.2.3.1 Caracterização das Argilas Esmectíticas Purificadas	39
3.2.4 Modificação das Argilas Esmectíticas.....	39
3.2.4.1 Caracterização das Argilas Esmectíticas Modificadas.....	39
3.2.5 Cinética e Equilíbrio de Adsorção das Argilas Esmectíticas Naturais e modificadas.....	40
3.2.5.1 Tempo de Contato	40
3.2.5.2 Concentração Inicial do Adsorbato	40
3.2.5.3 Efeito da Variação do pH	40
3.2.5.5. Comportamento Espectrofotométrico	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1 Caracterizações das Argilas Naturais e Purificadas.....	43
4.1.1 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG).....	43
4.1.2 Composição química por Fluorescência de Raios X (EDX).....	54
4.1.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA e TG)	55
4.1.4 Difração de Raios X (DRX)	57
4.2 Caracterizações das Argilas Organofilizadas.....	60
4.2.1 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)	60
4.2.2 Difração de Raios X (DRX)	61
4.3 Caracterização das Argilas Tratadas com Ácido Sulfúrico.....	65
4.3.1 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)	65
4.3.2 Difração de Raios X (DRX)	65
4.4 Ensaio de Adsorção	68
4.4.1 Tempo de Contato	68
4.4.2 Concentração Inicial do Adsorbato	71
4.4.3 Efeito da Variação do pH	74
4.4.4 Isotermas de Adsorção	76
4.4.5 Cinética de Adsorção.....	81
5 CONCLUSÃO.....	85
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE.....	101

1 INTRODUÇÃO

A poluição da água tornou-se uma séria ameaça ambiental ao redor do mundo, sendo o desenvolvimento das indústrias químicas uma das principais responsáveis por este fato. Estas usam e despejam uma quantidade bastante significativa de diferentes produtos químicos que apresentam, muitas vezes, alta toxicidade. Várias indústrias (por exemplo, têxteis, alimentos, couro, plásticos, cosméticos, etc.) utilizam corantes para colorir os seus produtos, e produzem águas residuais contendo alta concentração de conteúdo orgânico. Entre essas indústrias, a indústria têxtil é reconhecida como a indústria quimicamente mais intensiva do mundo e tornou-se a principal poluidora de água limpa, ficando atrás apenas da agroindústria (Tianlik *et al.*, 2016 ; Hamid *et al.*, 2017).

Os corantes têxteis utilizados em vários processos nas indústrias, e o grande volume de águas residuais gerados têm causado graves problemas ambientais. As partículas em suspensão, mesmo que em baixa concentração nesses efluentes tem influenciado negativamente a vida nos ambientes aquáticos (Rajoriya *et al.*, 2018).

A preocupação com a qualidade do meio ambiente, atingido por efluente têxtil leva à busca de alternativas de tratamento. Hoje, há uma ampla notoriedade em sistemas que empregam a adsorção como uma opção eficiente para controle da poluição da água. Vários adsorventes têm sido desenvolvidos para a remoção de contaminantes, e como alternativa ecológica tem-se o uso de argilas. As argilas, principalmente as esmectíticas, exibem larga aplicabilidade como adsorvente, pois apresentam elevada área superficial, elevada capacidade de troca de cátions, grande disponibilidade, baixo custo e boa inércia química (Santhi *et al.*, 2009; Calvete *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2014; Azha *et al.*, 2015).

A versatilidade dessas argilas esmectíticas resulta de aspectos relativos à sua formação geológica, admitindo modificações planejadas em sua microestrutura, o que permite a obtenção de propriedades específicas. Nos últimos anos, estudos mais aprofundados das propriedades das argilas esmectíticas modificadas vêm despertando interesses crescentes para sua utilização como materiais sorventes alternativos, uma vez que, a modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas (Guerra *et al.*, 2008; Silva e Ferreira, 2008; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Silva *et al.*, 2012; Zaghouane-Boudiaf *et al.*, 2014; Elmoubarki *et al.*, 2015).

No intuito de melhorar o processo adsorptivo das argilas esmectíticas, muitos investigadores vêm concentrando seus estudos na modificação sódica, na organofilização e também através do tratamento com ácidos dessas argilas. Essas modificações promovem o aumento da área superficial específica do material, aumento da capacidade de troca catiônica, ocasionado pela substituição de cátions das camadas tetraédricas e octaédricas, além de remover impurezas orgânicas e inorgânicas, tornando essas argilas eficientes no refino de óleos, gorduras vegetais, e no processo de tratamento de efluentes (Rouquerol *et al.*, 1999; Pereira *et al.*, 2013).

O processo de adsorção das argilas esmectíticas pode ser muito influenciado por suas características químicas, ou por tratamentos impostos a estes materiais, como a organofilização, o tratamento ácido e purificação. Neste sentido, diante do amplo potencial tecnológico que os sistemas adsorptivos das argilas esmectitas apresentam e da escassez de pesquisas nesta área usando as argilas esmectíticas do Estado da Paraíba, nota-se que o estudo do processo de adsorção equilíbrio e cinética, de argilas esmectíticas, tanto delas naturais, quanto modificadas, com o corante rodamina B, visando sua avaliação e aplicação como adsorventes químicos, se faz necessário a fim de permitir o desenvolvimento das pesquisas brasileiras nesse setor tecnológico, além de aumentar o desempenho dessas argilas como adsorventes, de modo a facilitar a técnica de adsorção e reduzir o custo total do processo.

Tendo em vista a importância do tratamento de efluentes têxteis, o objetivo deste trabalho foi o de estudar o processo de adsorção, equilíbrio e cinética de argilas esmectíticas do estado da Paraíba com o corante rodamina B em meio aquoso, a fim de se avaliar a influência de parâmetros que afetam o processo de adsorção (tempo, concentração do adsorbato e pH), e também avaliar como tratamentos das argilas influenciam na capacidade de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas Esmectíticas

As argilas, de uma maneira geral, são definidas como materiais de ocorrência natural, de textura terrosa e granulação fina que apresentam plasticidade variável quando misturadas com água. São geralmente compostas por partículas cristalinas muito pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo ser compostas por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de vários argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro, contendo ainda, na maioria das vezes, certo teor de elementos alcalinos e alcalino terrosos. Além dos argilominerais, as argilas possuem normalmente, outros materiais e minerais tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem ter também minerais não cristalinos (Souza Santos, 1992; Zhang *et al.*, 2010; Fermino, 2011).

Geologicamente, a argila esmectítica é considerada um produto de alteração de cinzas vulcânicas sendo definida como: “rocha composta essencialmente por um material cristalino, semelhante a uma argila, formada por uma desvitrificação conseguinte de alteração de um material ígneo, usualmente cinzas vulcânicas, em ambientes alcalinos com circulação restrita de água. Tecnicamente as argilas esmectíticas são comumente denominadas bentonitas, podendo ser consideradas como qualquer argila constituída por argilominerais do grupo da esmectita, tendo a montmorilonita como argilomineral predominante (Souza Santos, 1992; Pereira *et al.* 2014).

Os argilominerais esmectíticos são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, beidelita e volconsoíta, tal como ilustrado na Tabela 1 (Souza Santos, 1989; Batista *et al.*, 2009; Silva e Ferreira, 2008).

Tabela 1 - Classificação das principais esmectitas e suas fórmulas ideais

CÁTION OCTAÉDRICO PREDOMINANTE	CARGA LAMELAR OCTAÉDRICA	CARGA LAMELAR TETRAÉDRICA
Fe ⁺³	—	Nontronita R ^{+0,33} Fe ⁺³ ₂ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂
Al ⁺³	Montmorilonita R ^{+0,33} (Al _{1,67} Mg _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Beidelita R ^{+0,33} Al ₂ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂
Mg ⁺²	Hectorita R ^{+0,33} (Mg _{2,67} Li _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Saponita R ^{+0,33} Mg ₃ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂

(R) cátion interplanar.

Fonte: Moore e Reynolds (1989)

Os argilominerais esmectíticos são formados por duas folhas tetraédricas de sílica intercaladas por uma folha central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 1), consistindo numa estrutura do tipo 2:1 (Souza Santos, 1992; Araujo e Melo, 2012).

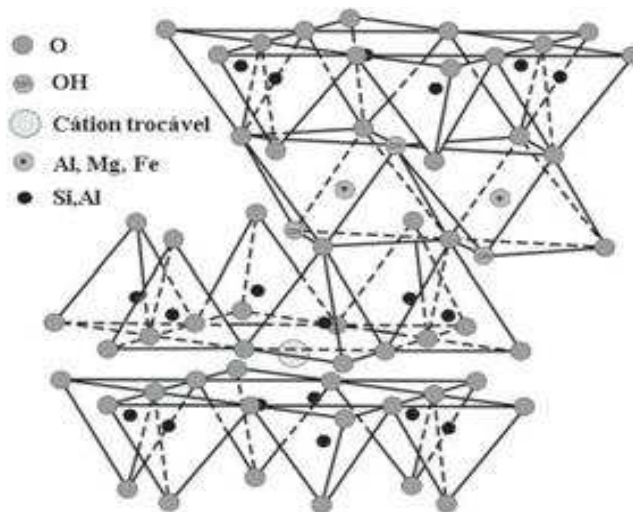


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da esmectita (Coelho e Souza Santos, 2007).

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si–O com vértices compartilhados. Cada tetraedro compartilha três de seus vértices com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de (Si₂O₅)_n para a folha. Da mesma forma, as folhas octaédricas são compostas por cátions Al³⁺ ligados a ânions O²⁻ e OH⁻, resultando em uma fórmula química efetiva de AlO(OH)₂. A ligação entre as folhas cristalinas octaédricas e tetraédricas é feita quando cada tetraedro Si–O na

folha tetraédrica compartilha um oxigênio com um octaedro Al–O/OH da folha octaédrica (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de folhas diferentes encontram-se adjacentes, enquanto os átomos de oxigênio localizam-se em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas (Tonnesen *et al.*, 2012).

2.1.1 Propriedades das Argilas Esmectíticas

As superfícies dos argilominerais caracterizam-se pela presença de sítios ativos, estes podem ser descritos baseados na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade. Os sítios ativos nos argilominerais esmectíticos são provenientes das substituições isomórficas e das interações nas arestas (comportamento de protonação nas arestas, também conhecido por ligações “quebradas” nas arestas) (Souza Santos, 1992; Duarte-Neto *et al.*, 2014).

Os argilominerais do grupo da esmectita exibem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas octaédricas. Nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode aparecer substituindo o Si^{4+} , enquanto que nos octaedros os íons Mg^{2+} , Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} . (Mitchell, 1976; Souza Santos, 1992 ;Murray, 2000).

O número de cátions que ocupam as posições dentro da folha octaédrica determina se um mineral de argila é di ou trioctaedral. Se Al^{3+} está presente na folha octaédrica, então o mineral é dioctaedral. Se o Mg^{2+} está presente temos um mineral trioctaedral. Dependendo da posição e da natureza do átomo isomorficamente substituído tem-se a formação de diferentes argilominerais no grupo das esmectitas, conforme é mostrado na Figura 2 (Patricio *et al.*, 2014).

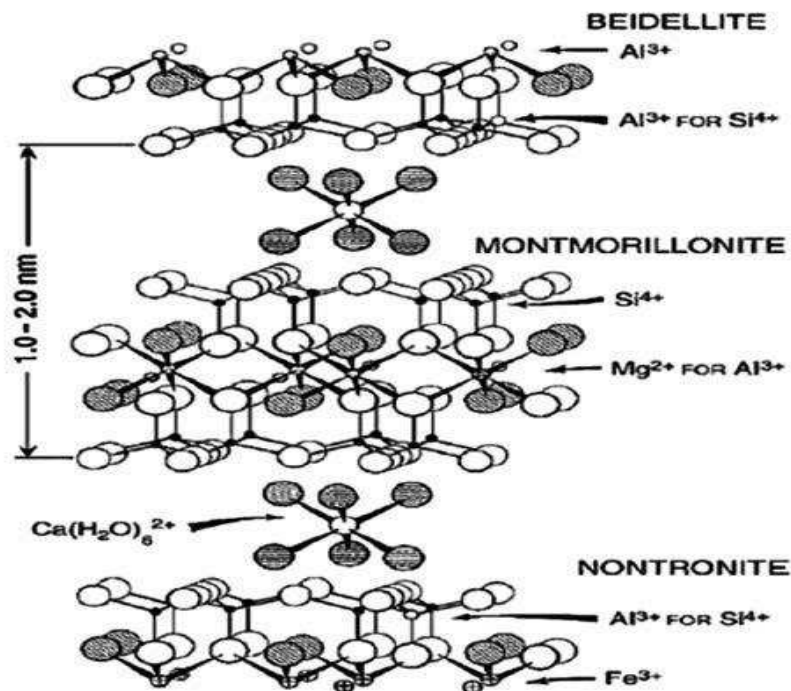


Figura 2 - Substituições isomórficas nas esmectitas (Hussin et al., 2011; apud Patricio *et al.*, 2014).

As substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), geram um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre as camadas e são intercambiáveis. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica, modificando seu comportamento a nível científico, tecnológico e industrial (Lagaly, 1981; Batista *et al.*, 2009; Duarte-Neto *et al.*, 2014).

As interações nas arestas são provenientes dos processos de protonação ou desprotonação, fato que faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos. Em consequência, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas.

Várias propriedades físico-químicas dos argilominerais estão intimamente associadas aos fenômenos de superfície e carga superficial. Dentre esses fenômenos tem-se a capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial. O desequilíbrio das cargas resultantes das substituições isomórficas, da dissociação de grupos OH^- e das ligações partidas nas arestas dos argilominerais atraem, especialmente, cátions trocáveis de diferentes cargas e tamanhos, que adsorvidos nos argilominerais, modificam seu comportamento a nível científico, tecnológico e industrial. Outra propriedade muito importante é o caráter anfótero, ou seja, os sítios ativos situados nas arestas mudam sua carga em função da variação do pH. Com o aumento ou a diminuição do pH haverá uma adsorção ou uma dessorção, respectivamente, de prótons, alterando as cargas das arestas, tanto em magnitude quanto em sinal (Brigatti, 2006; Duarte-Neto *et al.*, 2014).

A acidez superficial é proveniente da grande variação de cargas presentes na superfície do argilomineral, que foram formadas devido às substituições isomórficas e as interações nas arestas. Existem dois tipos de acidez superficial, um nos diz que as argilas esmectíticas têm habilidade de doar prótons causando assim a protonação de combinações orgânicas, sendo considerada essa acidez como a acidez de Brønsted. O outro tipo de acidez é provocado por íons superficiais, que em geral são moléculas de água, e que estão parcialmente coordenadas, fazendo com que essa coordenação de íons aumente sua afinidade por elétrons, classificando essa acidez como a acidez de Lewis (Duarte-Neto *et al.*, 2014).

2.1.2 Modificação das Argilas

Com a finalidade de se produzir argilas esmectíticas com diversas propriedades para os vários usos tecnológicos, modificações químicas são realizadas sobre a superfície dos argilominerais, admitindo o ajuste de suas propriedades físico-químicas, fazendo com que possam ser utilizadas como: adsorventes de poluentes orgânicos no solo, água e ar, em tintas, cosméticos, verniz refratário, em fluidos tixotrópicos, em agroquímicos; etc (Duarte Neto *et al.*, 2014).

As modificações nas argilas esmectíticas promovem aumento da área superficial específica do material, aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), ocasionado pela substituição de cátions das camadas tetraédricas e octaédricas e remove impurezas orgânicas e inorgânicas. Dentre as várias modificações

realizadas nas argilas esmectíticas tem-se a modificação sódica, a organofilização e a modificação ácida (Pereira *et al.*, 2013).

2.1.2.1 Organofilização de Argilas Esmectíticas

Um dos tratamentos mais comumente empregados nas argilas, utilizado tanto para fins industriais como científicos, é a organofilização de argilas esmectíticas. Dentre as várias aplicações industriais e tecnológicas das argilas organofílicas constam o uso em polímeros, materiais elétricos, nanocompósitos, como barreira de adsorção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos (Santos *et al.*, 2014).

As argilas organofílicas são aquelas modificadas, geralmente, através de reações de troca iônica dos íons contidos da região interlamelar com os surfactantes catiônicos, por exemplo, sais de amônio ou fosfônio primários, secundários, terciários e quaternários. Quando as posições interlamelares da montmorilonita são intercaladas com cátions de sais quaternários de amônio, por exemplo, sua natureza hidrofílica transforma-se em hidrofóbica, além de promover o aumento da distância basal das camadas. Assim, a modificação superficial de argilas naturais por cátions orgânicos conduz a um aumento na capacidade de adsorção de compostos orgânicos (Santos *et al.*, 2014; Coelho e Souza Santos, 2007; Zaghouane-Boudia *et al.*, 2014; Anirudhan e Ramachandran, 2015; Corita *et al.*, 2015).

As argilas organofílicas são facilmente solvatadas e expandidas por vários solventes orgânicos, o que torna as argilas organofílicas atrativas para adsorventes seletivos, agentes gelatinosos de sistemas orgânicos, nas indústrias de tintas, graxas e resinas de poliéster, nanocompósitos poliméricos, fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo (Zhu *et al.*, 2011; Lee e Tiwari, 2012).

2.1.2.2 Ativação ácida de argilas esmectíticas

A modificação com ácidos inorgânicos, usualmente HCl/H₂SO₄, é um dos métodos eficientes na produção de materiais ativos para aplicações na indústria de descoloração de óleos vegetais, catalisadores, adsorventes, entre outros (Pereira *et al.*, 2013).

O processo de ativação ácida consiste na substituição de cátions trocáveis por cátions de hidroxônio (H_3O^+); e dissociando, nas folhas tetraédricas das camadas, alguns cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} , com conseqüente delaminação, ou destruição das folhas octaédricas. A acidez da solução, no processo de ativação ácida, faz com que os extremos e as arestas das camadas 2:1 dos cristais desorientem-se, separem-se e fiquem como um “leque aberto”, constituindo-se, então, por folhas flexíveis e moles de ácido silícico, entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Com isso, há um favorecimento à ocorrência de cátions de hidroxônios no interior das camadas, o que explica a dissolução dos cátions trocáveis adsorvidos na amostra original e produtos solúveis de reação serem obtidos com diferentes concentrações de ácido (Coelho *et al.*, 2007; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Patrício *et al.*, 2014).

As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica. Tais tratamentos causam a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos. Esse processo geralmente aumenta a área superficial de argilas brutas em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Patrício *et al.*, 2014).

A Figura 3, ilustra as etapas de ativação e as modificações sofridas pela estrutura da argila ao longo do tempo de ativação. Inicialmente a solução ácida remove os cátions trocáveis (Ca e Mg). Com o passar do tempo da reação há a dissolução da folha octaédrica removendo os átomos de Al, Fe ou Mg (de acordo com as características do material).

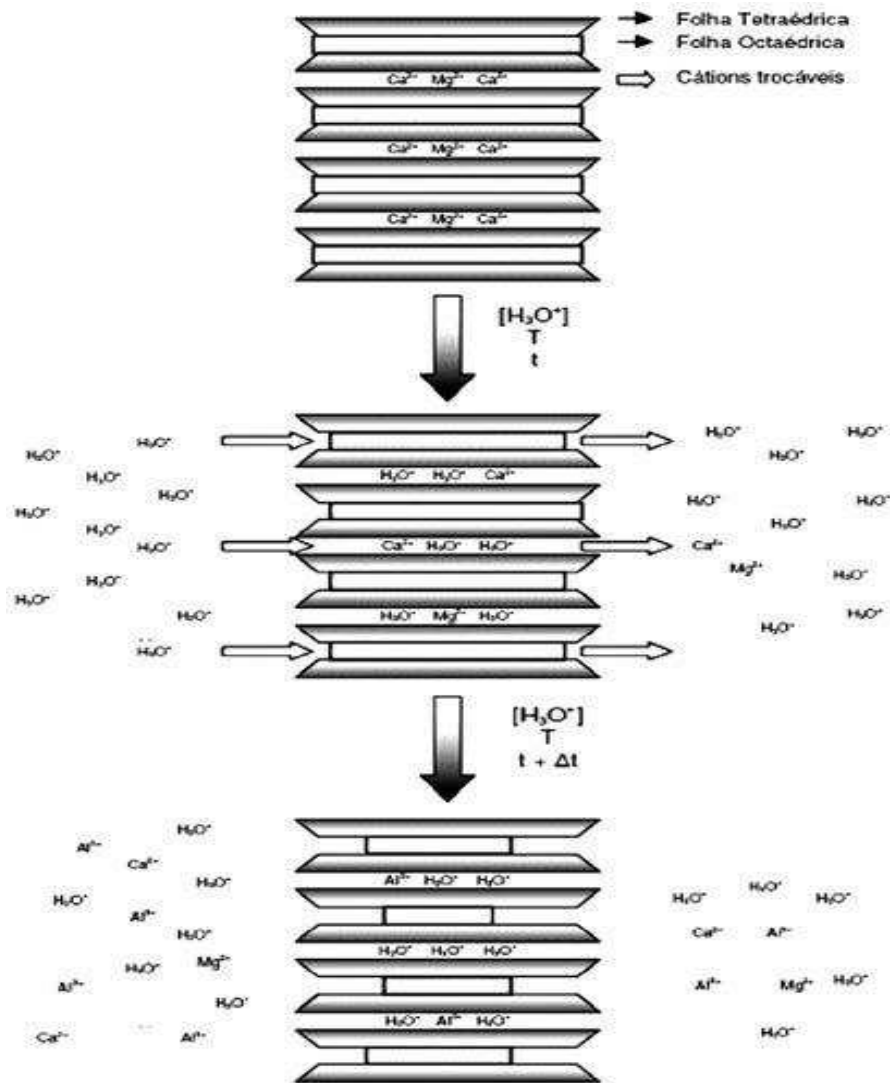


Figura 3 - Modificações estruturais em argila ácido-ativada (Patrício *et al.*, 2014).

Ao final da reação tem-se um material com elevada porosidade e conseqüentemente área superficial, além de uma solução ácida rica em Al, Fe, Ca e Mg. Isto ocorre devido a possíveis distorções nos arranjos dos íons que constituem a camada octaédrica devido à troca iônica dos cátions por H^+ (Tertre *et al.*, 2006; Pereira, 2013; Patrício *et al.*, 2014).

Önal e Sarikaya, (2007) estudaram as mudanças na cristalinidade, composição química e de estruturas de algumas argilas esmectíticas, como resultado da ativação ácida. Foi observado que com o aumento da concentração do ácido sulfúrico, há uma perda de alumínio e de ferro bastante significativa. Foi observado também, que para fins de troca iônica de Ca^{2+} por H^+ , um tratamento com H_2SO_4 a 20% já forneceu um bom grau de troca, com pequena perda da cristalinidade da argila. Para aplicações em adsorção, elementos filtrantes ou em

descoramento de óleos, por exemplo, pode ser interessante o uso de altas concentrações de ácido, que fornecem um material praticamente amorfo, mas bastante poroso.

2.2 Adsorção

A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. Este por sua vez é um fenômeno de superfície na qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado em uma superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é chamado de adsorbato, e o material sobre o qual o soluto é depositado é chamado de adsorvente (Ruthven, 1984). Um esquema representativo de adsorção pode ser observado na Figura 4, onde as moléculas de adsorbato são transferidas para a superfície do adsorvente.

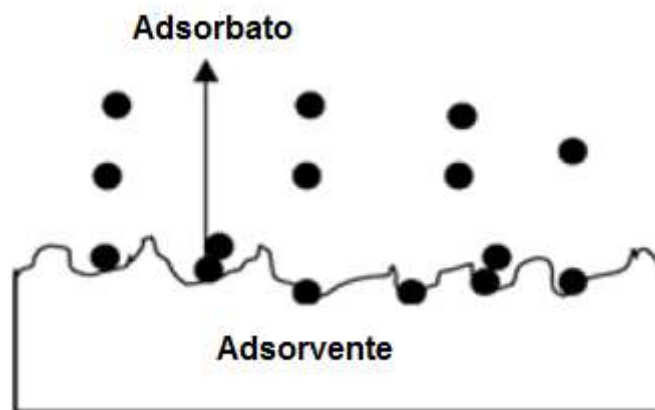


Figura 4 - Esquema representativo da adsorção (Buttet *al.*, 2006).

O fenômeno de adsorção está relacionado com a área disponível do adsorvente em relação às massas do adsorbato e do adsorvente, pH, temperatura, força iônica e a natureza química do adsorvente e adsorbato podendo ser reversível ou irreversível. As moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (Ruthven, 1984; Mello *et.al*, 2013).

A adsorção ocorre com materiais do tipo: sólido-sólido, gás-sólido, gás-líquido ou líquido-sólido, e pode ocorrer na superfície externa do adsorvente em seus:

macroporos (superiores a 50nm), mesoporos (entre 2 e 50nm) e microporos (menores que 2 nm). Classificam-se os fenômenos adsorptivos, quanto às interações existentes, em dois tipos: adsorção física e adsorção química (Babaki *et al.*, 2008).

A adsorção física é um fenômeno quase sempre reversível e observa-se, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente, as forças na adsorção física são idênticas às forças de coesão, conhecidas como forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso, as energias são relativamente baixas e o equilíbrio é rapidamente atingido (Metcalf e Eddy, 2003).

Na adsorção química ocorre uma efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e envolvimento de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Por este motivo, este tipo de adsorção é favorecida por um aumento de temperatura e também por um aumento de pressão (Metcalf e Eddy, 2003).

A eficiência dos minerais de argila como adsorventes de espécies químicas depende da seletividade ou adsorção preferencial e da energia de adsorção de diferentes adsorbatos sobre certos adsorventes (Lackovic, *et al.*, 2002; Cardoso e Lemos, 2014).

A distribuição do adsorbato entre a fase fluída e a fase adsorvida envolve um equilíbrio que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente representados na forma de isotermas, que são gráficos da variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluída, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente. A informação obtida através dessa análise é importante na determinação da quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo (Dabrowski, 2001; Marungreung, 2006).

2.2.1 Teorias da Adsorção

Para otimizar um sistema de adsorção de um corante em meio aquoso é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. A

capacidade de adsorção desses equilíbrios pode ser obtida pela medida da isoterma de adsorção dos corantes reativos no adsorvente (Cheung *et al.*, 2009)

A relação entre a quantidade de íons do corante adsorvida na superfície do adsorvente e a concentração na fase aquosa no equilíbrio foi investigada para soluções individuais dos corantes. Existem vários modelos de isotermas de adsorção e cada um utiliza teorias e equações para interpretar os resultados do mecanismo de adsorção. Uns dos modelos mais utilizados para tratamento dos dados das isotermas são aqueles desenvolvidos por Langmuir, Freundlich, Dublin-Radushkevich e Temkin.

Em 1916 Langmuir propôs um modelo para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita, e não porosa. Este modelo supõe que ocorre a formação de uma monocamada de soluto no adsorvente (Granatini e Zanoni, 2000; Murray, 2000).

O modelo de Langmuir é representado por uma isoterma com base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (Webb e Orr Jr., 1997). Para essa isoterma deve-se levar em consideração os seguintes pontos:

- no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais;
- a superfície do adsorbato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção;
- as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes, ou seja, formam monocamadas que estão adsorvidas na superfície. De acordo com esses conceitos a equação foi deduzida, e sua forma mais clássica, é apresentada a seguir:

$$\frac{C_e}{Q} = \left(\frac{1}{Q_{MAX} \cdot K} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{MAX}} \right) \quad (1)$$

onde Q representa a quantidade adsorvida (mg/g), Q_{MAX} é a quantidade máxima adsorvida (mg/g), K é a constante de afinidade (l/mol) e C_e a concentração de equilíbrio na solução (mg/l). Os valores de C_e são determinados experimentalmente, enquanto os valores de Q, são encontrados utilizando a seguinte equação:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

onde C_0 (mg/l) é a concentração inicial do adsorbato, V é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente. Para sabermos se o sistema é adequado ao modelo de Langmuir, o gráfico (C_e/Q) em função de C_e , deve ser linear. Assim sendo, os valores de $(1/Q)$, coeficiente angular, e $(1/Q_{MAX} \cdot K)$, coeficiente linear, são obtidos através dos cálculos da reta no gráfico (Langmuir, 1916; Granatini e Zanoni, 2000; Murray, 2000; Duarte-Neto *et al.*, 2014).

Já o modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvida e a concentração do corante na solução. Esse modelo admite que a energia de adsorção não seja constante, ocasionado pela heterogeneidade da superfície. A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que descreve resultados experimentais de adsorção (Freundlich, 1906; Granatini e Zanoni, 2000; Murray, 2000; Ozcan, 2004; Linhares *et al.*, 2008). A capacidade de adsorção, Q_e é dada pela equação (3):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Em que:

K_F é a constante de Freundlich (mg.g⁻¹);

n é um parâmetro empírico;

A constante K_F relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Linearizando a equação de Freundlich e realizando uma análise gráfica de $\ln Q_e$ em função de $\ln C_e$ é obtido $\ln K_F$ através da intersecção e $1/n$ através da inclinação. A equação (4) representa a linearização da equação de Freundlich:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é aplicada para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Baseando-se no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma

série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção (Unlu *et al.*, 2006; Tripathy *et al.*, 2008; Ozcan *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009).

A isoterma é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. A isoterma de Dubinin-Radushkevich pode ser representada pela equação (5):

$$q_e = q_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad (5)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido em (mol g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1}), K é a constante de energia de adsorção em $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ e ε o potencial polanyi. O potencial polanyi (ε) pode ser obtido pela Equação 6:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{\text{equil}}} \right) \quad (6)$$

onde R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T a temperatura (K) e C_{equil} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}). A constante de Dubinin-Radushkevich, K , está relacionada à energia média de sorção (E) através da Equação 7

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K}} \quad (7)$$

A energia média de sorção, kJ mol^{-1} , é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção é de 1-8 kJ mol^{-1} , enquanto que, no caso de adsorção química é maior do que 8 kJ mol^{-1} .

A equação de Dubinin-Radushkevich, na sua forma linear, é dada pela equação:

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (8)$$

O modelo da isoterma de Temkin leva em consideração as interações adsorbato-adsorbato e ignora valores muito altos e muito baixos de concentração. Essas ressalvas revelam que, para esse modelo, o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente ao longo da cobertura do adsorvente pelo adsorbato. Com isso, a isoterma de Temkin admite que a energia de adsorção de todas as moléculas envolve uma distribuição uniforme da energia máxima de ligação e ainda nos diz que a diminuição do calor de adsorção é linear, e não logarítmica (Dotto *et al.*, 2011). A isoterma de Temkin é representada pela Equação 9:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (9)$$

onde, k_T é a constante de equilíbrio de ligação ($L \text{ mg}^{-1}$), C_e é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio, b é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

A verificação dos ajustes dos dados é feita aplicando as equações de Langmuir, Freundlich, D-R e Temki, na forma linear, e verificando o valor do coeficiente de correlação, R^2 . O modelo que apresentar valor de R^2 mais próximo a 1 (um) descreve melhor o processo de adsorção.

2.2.2 Cinética de Adsorção

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto do meio solvente, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental (Duarte-Neto *et al.*, 2014).

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, tais como transferência de massa entre as fases e reação química. Permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância em praticamente todas as aplicações que envolvem adsorção (Dabrowski, 2001).

Na cinética de adsorção podem estar envolvidas as seguintes etapas: (1) difusão de moléculas da solução para os espaços da interface – a difusão externa;

(2) difusão de moléculas na superfície externa – difusão superficial; (3) difusão de moléculas no interior dos poros – difusão intrapartícula; (4) interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, ou seja, adsorção interna (Shaw, 1994; Dobrowski, 2001).

O estudo da velocidade de adsorção de uma espécie em um adsorvente é realizado por meio de modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais. Entre esses modelos destacam-se a equação de pseudo primeira-ordem, conhecida como a equação de Lagergren e a equação de pseudo segunda-ordem.

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem, descrito por Lagergren foi a primeira equação aplicada a adsorção em sistemas líquido/sólido, e é baseada na capacidade de adsorção, sendo um dos modelos cinéticos mais utilizados para avaliar os processos de adsorção do soluto em uma solução líquida (Dobrowski, 2001; Vimonses, 2009; Duarte-Neto *et al.*, 2014). A equação linear do modelo de pseudo primeira-ordem (equação 10) pode ser representada por:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \left(\frac{K}{2,303}\right) t \quad (10)$$

onde, Q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção em equilíbrio, Q_t (mg/g) é a capacidade de adsorção num determinado tempo, K (min^{-1}) é a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem e t é o tempo da adsorção (min).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é fundamentado na capacidade de adsorção da fase sólida, diferenciando-se da equação de Lagergren, por descrever o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, dos tempos curtos aos longos (Hunter, 1993; Ho e McKay, 2000). No geral a equação linear usada é (equação 11):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K \cdot Q_e^2)} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t \quad (11)$$

onde, K ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção, Q_e (mg/g) é a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio, Q_t (mg/g) é a concentração do soluto na superfície do adsorvente, t (min) é o tempo. A taxa inicial de adsorção h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), pode ser dada por:

$$h = k \cdot q_e \quad (12)$$

Quando a aplicação da equação de pseudo-segunda ordem é permitida, deve-se plotar um gráfico (t/q_t) versus t , e esse deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ($1/K \cdot q_e^2$) e coeficiente angular ($1/q_e$). O valor da constante (K) é obtido através do coeficiente linear da reta. Ao contrário do modelo de Lagergren, o modelo de pseudo-segunda ordem prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (Ho e Mackay, 1999; Ho, 2006).

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação:

$$Q_t = k_{dif} t^{0,5} + C \quad (13)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

2.3 Estado da Arte

Em diversos trabalhos encontrados na literatura foram utilizadas as argilas esmectíticas como adsorventes alternativos no processo de adsorção de corantes. Os estudos demonstram que estas argilas são adsorventes alternativos promissores e numerosas pesquisas têm sido realizadas para investigar a eficiência deste material. A seguir serão apresentados alguns trabalhos nos quais foram utilizadas argilas esmectíticas como adsorvente.

Ozcan e Ozcan (2004) estudaram a remoção dos corantes Vermelho 57 e Azul 294, usando uma argila esmectítica proveniente da Turquia modificada com ácido. Foi observado que a ativação ácida de argilas esmectíticas é um método de

tratamento eficiente para a remoção de corantes aniônicos. Verificou-se que as capacidades de adsorção da argila esmectítica ácida em adsorver os corantes Vermelho 57 e Azul 294, foram de 416,3 mg/g e 119,1 mg/g, respectivamente, a 20°C. Mesmo tendo obtido valores muito baixos de adsorção para pH acima de 8, a modificação ácida aumentou em cerca de 4 a 8 vezes a capacidade de adsorção da argila original para os corantes aniônicos.

Baskaralingam *et al.*, (2006), estudaram o processo adsorptivo de argilas organofilizadas com dois tipos diferentes de sal de amônio, para remover o ácido vermelho 151, a diferentes concentrações de corantes, adsorventes e diferentes pH. Nesse estudo foi verificado que o pH ácido favorece a adsorção. As isotermas de adsorção são descritas por meio de isotermas de Langmuir e Freundlich. Estudos cinéticos mostraram que a adsorção seguiu o modelo cinético pseudo-segunda ordem.

Gurses *et al.* (2006) realizaram estudos de adsorção do corante catiônico azul de metileno em argilas esmectíticas. Foi analisado a concentração inicial do corante, a temperatura e o pH. Os resultados mostraram que a adsorção atingiu o tempo de equilíbrio em uma hora. Observou-se que a quantidade adsorvida de azul de metileno decresce com a temperatura e aumenta com o pH. Verificou-se também que o mecanismo de pseudo-segunda ordem é predominante e que a capacidade máxima de remoção para a concentração inicial de 100 mg L⁻¹ foi de 58 mg g⁻¹.

Tahir e Rauf (2006) fizeram um estudo da adsorção do corante verde malaquita em argilas esmectíticas de Istambul (Turquia). A capacidade de remoção do corante foi avaliada em diferentes parâmetros, tais como concentração, pH, quantidade de adsorvente e tempo de contato. Os dados experimentais se ajustaram aos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, e a cinética de adsorção foi mais bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A isoterma apresentou uma quantidade de corante adsorvida por unidade de adsorvente de, aproximadamente, 7,2 mg g⁻¹.

Selvam *et al.* (2008), estudaram o processo de remoção de rodolina B em suspensão aquosa, através da utilização de argilas que sofreram modificação sódica. Os resultados para a cinética mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem proporcionou uma melhor correlação dos dados de adsorção. Com os resultados os autores afirmaram que o processo de adsorção aconteceu e

concluíram que essa argila sódica pode ser usada como adsorvente alternativo para remoção da rodamina B.

Almeida *et al.* (2009), observaram a interação do azul de metileno com uma argila esmectita, fornecida pelo Agetec Engenharia Company (Florianópolis, Brasil). Os resultados demonstraram que o melhor modelo cinético para determinar o processo de adsorção foi o pseudo-segunda ordem com uma energia de ativação de $+28,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, consistente com a descrição do processo adsorptivo que envolve fisissorção. Com os resultados os autores afirmaram que a argila estudada é um adsorvente bastante eficiente na remoção do azul de metileno em solução.

Jovic-Jovicic *et al.* (2010) estudaram o comportamento adsorvente de uma argila esmectítica proveniente da Bogovina (Sérvia). Nesse estudo a argila foi modificada com diferentes quantidades de brometo de hexadeciltrimetila-amônio, e o argilomineral modificado pelo processo de intercalação foi utilizado nos estudos de adsorção do corante têxtil Acid Orange 10. De acordo com os resultados, a argila modificada mostrou-se eficiente para a remoção do corante.

Gök, Özcan e Özcan (2010), avaliaram a cinética de adsorção, isotermas e os parâmetros termodinâmicos do corante azul reativo 19 (RB19) em argilas esmectíticas modificadas. A argila foi modificada utilizando-se solução de 1,6-diamino-hexano. A análise foi observada fazendo o controle dos seguintes parâmetros experimentais: pH, tempo de contato, concentração inicial do corante e temperatura. O valor de pH ótimo para os experimentos de adsorção foi de 1,5 e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, tendo a isoterma de Langmuir sido a mais aplicável. Foi observado que as argilas modificadas são adsorventes adequados para a adsorção de corantes têxteis.

Errais *et al.* (2011), estudaram o processo de adsorção de um corante aniônico por uma argila esmectítica natural. A cinética de adsorção foi investigada através da análise do tempo de contato, teor de adsorvente, velocidade de agitação, concentração de corante inicial, o pH inicial, força iônica, e temperatura da solução. Foi observado que a taxa de adsorção diminui com o aumento da temperatura, e o processo é exotérmico. A cinética de adsorção mostrou que o processo segue o modelo cinético pseudo-segunda ordem. Foi observado que a argila em estudo, pode ser um adsorvente de baixo custo, muito promissor para a remoção de corantes aniônicos.

Duarte-Neto *et al.*(2014), avaliaram equilíbrio e cinética de adsorção dos corantes alaranjado de metila (AM) e rodamina B (RB) em argilas esmetíticas do Estado da Paraíba, Brasil. A análise foi observada fazendo o controle dos seguintes parâmetros experimentais: concentração inicial do adsorbato e do adsorvente; tempo de contato; pH e temperatura. O efeito do tempo de contato não foi significativo. Por meio das isotermas foi possível observar que a quantidade adsorvida de RB aumentou com a diminuição da temperatura e com o aumento da concentração inicial do adsorvente. Com a variação do pH os corantes apresentaram comportamentos semelhantes em meio ácido, onde adsorveram-se em maior quantidade em ambas as argilas. Os dados ajustaram-se melhor ao modelo de isotermas de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Bhattacharyya *et al.* (2014) estudaram as interações do corante rodamina B com caulinita e montmorilonita, com modificações ácidas. Foi observado que esses argilominerais tem forte afinidade para adsorver rodamina B em solução aquosa e, portanto, pode ser utilizado para separar o corante de água. A montmorilonita teve maior capacidade de adsorção em relação à caulinita e embora se esperasse que a modificação dos minerais de argila com tratamento ácido melhoraria substancialmente a capacidade de adsorção para o corante, isso não aconteceu devido à interação de influências opostas.

Cottet *et al.*, (2014), estudaram o tempo de adsorção, concentração inicial, efeitos da temperatura, o equilíbrio, cinética e termodinâmica de um adsorvente magnético obtido através da modificação de uma argila esmetítica com óxido de ferro. A argila modificada foi preparada para utilização como um adsorvente do corante azul de metileno. Os experimentos foram realizados sob diferentes condições de concentração inicial de corante, tempo de contato e temperatura para investigar a adsorção de azul de metileno para adsorvente. Observou-se que a adsorção da esmetita modificada com óxido de ferro ocorreu através de um processo endotérmico e não espontânea, o qual foi descrito pelo modelo de Langmuir. A ação do adsorvente foi rápida, e a cinética foi melhor descrita pelo modelo pseudo-segunda ordem.

Zaghouane-Boudiaf *et al.*, (2014) fizeram um estudo da adsorção de 2,4,5 triclorofenol (TCF) a partir de soluções aquosas na superfície de argilas esmetíticas organofilizadas. A argila natural foi ativada com ácido sulfúrico, a 90°C e organofilizada com um conjunto de quatro tensoativos, dodecilo (C12), tetradecilo

(C14), hexadecil (C16) e octadecilo (C18) trimetilamônio, com o intuito de avaliar o efeito de comprimento da cadeia de carbono na adsorção de TCF. Foi observado que a área superficial da argila aumentou após tratamento com ácido, no entanto, diminuiu com a intercalação de um agente tensoativo no espaço entre as camadas. A adsorção do TCF para as argilass organofilizadas mostraram que o processo segue o modelo cinético pseudo-segunda ordem, e o equilíbrio experimental foram melhor descritas pelo modelo não-linear da isotérmica de Langmuir. Observou-se também que as argilas organofilizadas são considerados adsorventes eficazes para a remoção de TCF a partir de soluções aquosas.

Elmoubarki *et al.* (2015) estudaram a capacidade de adsorção de argilas naturais provenientes do Marrocos, na remoção dos corantes azul de metileno, verde malaquita (corantes catiônicos) e alaranjado de metila (corante aniônico). O estudo foi realizado variando a concentração inicial do corante, tempo de contato, temperatura e sob várias concentrações de pH. Foi observado que as argilas naturais marroquinas podem remover eficientemente corantes de soluções aquosas, observou-se também uma alta adsorção de corantes catiônicos a pH elevado e alta adsorção de corante aniônico a pH baixo. A adsorção foi rápida e pôde ser considerada como modelo de cinético de pseudo-segundo ordem no caso de azul de metileno e verde de malaquite. A isoterma de adsorção se ajustou melhor pela equação de Langmuir no caso dos corantes catiônicos e equação de Dubinin-Radushkevich no caso do corante aniônico.

Luo *et al.* (2015) fizeram o estudo do processo adsortivo de argilas organofilizadas com diferentes tipos de sal de amônio, para remover o corante alaranjado de metila. Foi observado que entre os sais, o de maior carga superficial (GEMINI – $C_{42}H_{90}N_2Br_2$) foi o que melhor adsorveu o corante. Os dados experimentais da cinética de adsorção foram bem descrita pela equação pseudo-segunda ordem.

Anirudhan e Ramachandran, (2015), estudaram o processo adsortivo de uma argila esmectítica organofilizada com surfactante hexadeciltrimetilamônio. Nessa pesquisa observou-se a eficiência da argila organofilizada para a remoção de corantes básicos, tais como o azul de metileno (MB), violeta de cristal139 (CV) e rodamina B (RB) de soluções aquosas. Verificou-se que a argila organofilizada funcionou efetivamente e removeu corantes básicos, se comportando como um bom adsorvente. Foi observado também que a adsorção do corante foi influenciado pelo

pH da solução e da concentração. A cinética de adsorção pode ser bem descrita pela equação do tipo pseudo-segunda ordem. Adsorção isotérmica pode ser montada pelos modelos de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson.

Shazlina *et al.*(2017), desenvolveram um revestimento adsorvente feito de bentonita e foi observado que esse material possui um potencial muito bom para ser comercializado e aplicado pelas indústrias para a diminuição da concentração de corantes. Foi observado que os dados de adsorção de equilíbrio foram melhor ajustados pela isoterma de Langmuir, que indica adsorção de monocamada homogênea, e a fórmula matemática obtida a partir do modelo isotérmico pode ser utilizada na remoção e recuperação de corantes catiônicos (poluente orgânico) na indústria têxtil em grande escala.

Silva *et al.*, (2017) investigaram a capacidade de adsorção de uma bentonita fornecida pela empresa Buschle & Lepper S.A, após tratamentos de modificação superficial, na remoção do corante Rondamina B, sob diferentes condições de pH e tempos de contato. Foi observado que a argila natural pode ser bastante eficiente na remoção de corante, e que a argila tratada com ácido clorídrico foi a que apresentou melhores resultados em função da elevada área superficial obtida. Para as argilas modificadas com surfactante a adsorção observada não foi eficiente e o melhor pH a se utilizar na adsorção de rondamina B é o 4.

Li *et al.*, (2018), estudaram as interações do corante rodamina 6G, com diferentes argilominerais encontrados no lodo de esgoto. Foi observado que o corante teve quantidades significativas adsorvidas, indicando que os minerais de argila são bons sorventes para a remoção de corantes catiônicos da água, podendo facilmente ser utilizados no tratamento de águas residuais,

De um modo geral, a partir da revisão literária foi observado que as argilas, tanto as naturais como as modificadas, se mostraram ótimos adsorventes no processo de remoção de corantes. Conclui-se também que os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são geralmente utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das argilas. E o modelo cinético que melhor descreve o processo adsorvente das argilas é o pseudo-segunda ordem. A revisão da literatura mostrou que existe uma necessidade para mais estudos sistemáticos que melhor detalhem os processos de adsorção/remoção de corantes usando bentonitas, principalmente das variedades nacionais, e que mostrem os fenômenos da adsorção frente a diferentes modificações realizadas nas argila.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os detalhes relativos aos materiais e métodos que foram utilizados no decorrer do presente trabalho.

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa os seguintes materiais foram utilizados:

Argila Chocolate e Bofe – argilas naturais, policatiônicas, provenientes da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB.

Argila Verde Lodo (V. Lodo) – argila natural, policatiônica, provenientes da Mina Primavera, localizada no município de Boa Vista, PB.

Argila BVD e RF – argilas naturais, policatiônicas, provenientes do município de Sossego, PB.

Argila Branca- argila natural, policatiônica, provenientes do município de Olivedos, PB.

Argila Verde Inferior (V. Inferior) e Verde Escuro (V. Escuro) - argila natural, policatiônica, proveniente do município de Cubati, PB

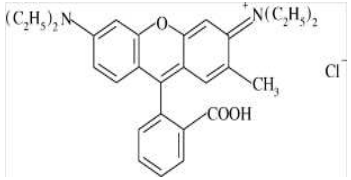
Para análise granulométrica, utilizou-se hexametáfosfato de sódio (VETEC, P.A.)

Para as modificações das argilas naturais foram utilizados os seguintes reagentes:

- Para o tratamento de purificação, utilizou-se o hidróxido de amônio (VETEC, P.A.);
- Para a organofilização, utilizou-se o sal quaternário, cloreto de estearildimetil amônio (Praepagen WB, da Clariant).
- Para o tratamento ácido, utilizou-se ácido sulfúrico (VETEC, P.A.).

Para o estudo do processo de adsorção foi utilizado o corante rodamina B (VETEC, P.A.).

Tabela 2 – Informações químicas do corante

Corante	Fórmula	Estrutura	MM(g/mol)
Rondomina B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$		479,02

3.2. Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está ilustrada no fluxograma apresentado na Figura 5.

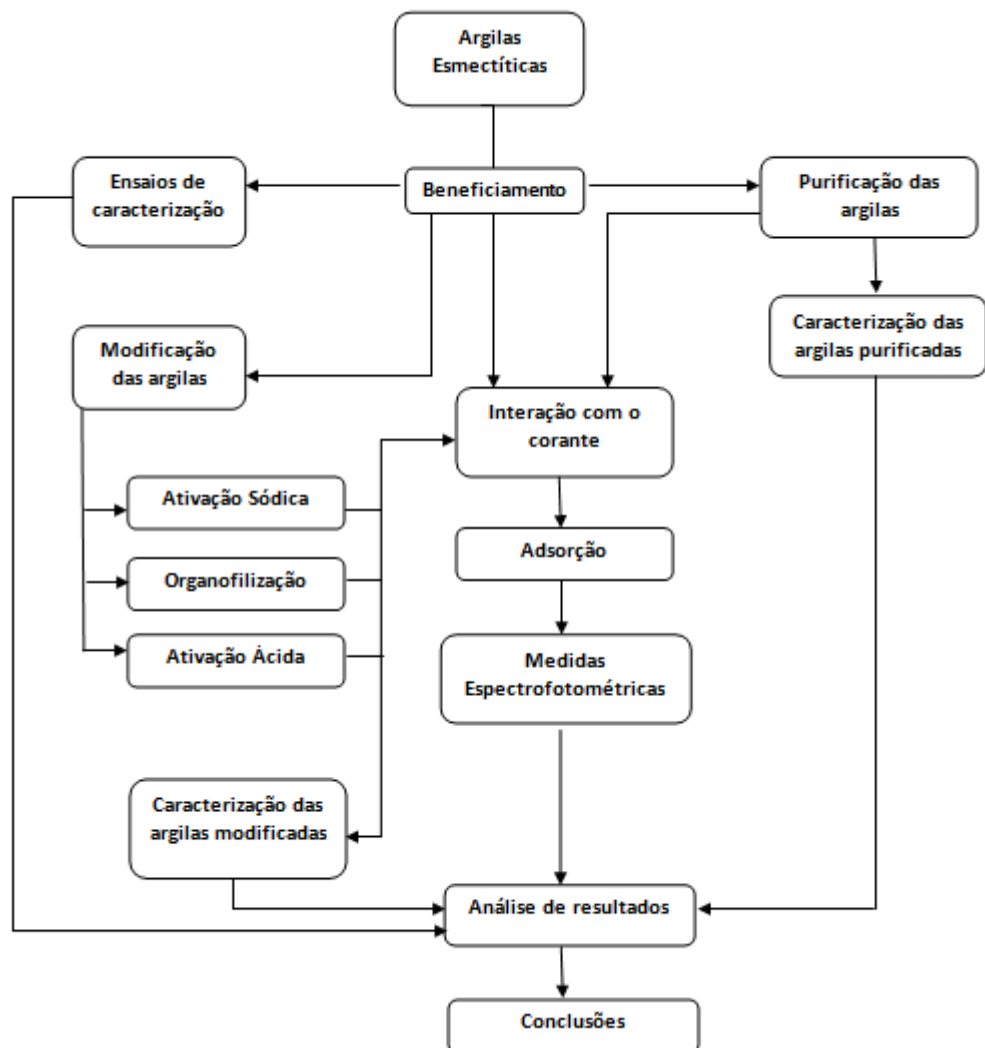


Figura 5 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

3.2.1. Beneficiamento das Argilas Esmectíticas In Natura Para Ensaio de Caracterização

Para a fragmentação das amostras, as argilas passaram por um processo de britagem no britador de marca Pavitest, em seguida foram beneficiadas em um moinho martelo da marca Servitch, para cominuição. Em seguida, o material foi peneirado utilizando peneira ABNT nº200 (0,074mm). Após o peneiramento, foram retiradas alíquotas para as diferentes etapas de caracterização.

3.2.2 Caracterização das Argilas Esmectíticas In Natura

A caracterização das argilas esmectíticas naturais foram efetuadas por meio das seguintes técnicas: análise química por fluorescência de raios X, difração de raios X, análise granulométrica por difração de laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica.

As amostras foram submetidas à caracterização física e mineralógica, sendo todos os ensaios realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais e no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (EDX)

As amostras de argilas esmectíticas foram submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

3.2.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As argilas esmectíticas foram acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

3.2.2.3 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, a argila esmectítica foi passada em peneira ABNT n° 325 dispersa em 250mL de água destilada com 8,9mL de hexametáfosfato de sódio em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min, em seguida a dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

3.2.2.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA e TG)

As curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

3.2.3 Purificação das Argilas Esmectíticas

Para a realização da purificação das argilas, o método utilizado foi a centrifugação. Para a preparação das dispersões a serem centrifugadas foram utilizadas diferentes concentrações de argila (25g e 30g) que foram misturadas em 500 ml de água deionizada com 20mL de hidróxido de amônio, posteriormente as dispersões foram agitadas a uma velocidade de 17.000rpm por 20min, em seguida as dispersões permaneceram em repouso por 7d. Após o repouso, as dispersões foram agitadas novamente a uma velocidade de 17.000rpm por 20min. Depois desse processo, as dispersões foram colocadas na centrífuga (FANEM® Baby Centrifuge mod. 206), com diferentes velocidades (1700rpm e 1900rpm) durante 5 min. Coletou-se a parte sobrenadante das dispersões e em seguida o material coletado passou pelo processo secagem, beneficiamento e caracterização. Após vários

testes, decidiu-se utilizar uma a velocidade de centrifugação de 1900rpm durante 5min, pois foi a configuração que apresentou melhores resultados.

3.2.3.1 Caracterização das Argilas Esmectíticas Purificadas

A caracterização das argilas esmectíticas purificadas foram efetuadas por meio das seguintes técnicas: EDX (item 3.2.2.1), DRX (item 3.2.2.2), AG (item 3.2.2.3), DTA e TG (item 3.2.2.4).

Para as argilas tratadas pelo processo de purificação, as caracterizações de análise granulométrica foram realizadas das partes sobrenadantes das dispersões após o processo de centrifugação.

3.2.4 Modificação das Argilas Esmectíticas

O processo de organofilização usou a argila natural para interagir com o sal quaternário de amônio (Praepagen WB). Seguiu-se a metodologia descrito por Silva et al. (2012), onde foram utilizados 3,615 L de água deionizada, adicionando em seguida 150g de argila, agitou-se por 20 min e foi adicionado tensoativo, logo após foi ajustado o pH até 7,0 com uma solução de HCl a 2N; após o ajuste do pH, a agitação foi mantida por mais 20 min; realizou-se a filtração e em seguida o sistema foi levado a estufa a 60°C, onde permaneceu por 96 h. A concentração do tensoativo utilizado na organofilização foi de 30% (Silva *et al.*, 2012).

Para o tratamento ácido, foi tratada, sob agitação mecânica, uma quantidade de argila em ácido a 10% (p/v) a 90 °C, sob refluxo, durante duas horas. Foi utilizado uma solução de ácido sulfúrico de 4 N. Os sólidos obtidos após esse tratamento foram lavados e posteriormente colocados para secar a 55 °C por 24 horas. O material sólido seco foi desagregado e peneirado (Foletto *et al.*, 2001).

3.2.4.1 Caracterização das Argilas Esmectíticas Modificadas

A caracterização das argilas esmectíticas modificadas foram efetuadas por meio das seguintes técnicas: EDX (item 3.2.2.1) e DRX (item 3.2.2.2).

3.2.5 Cinética e Equilíbrio de Adsorção das Argilas Esmeclíticas Naturais e Modificadas

Os testes de adsorção foram realizados em bateladas. Os sistemas contendo adsorbato e adsorvente foram preparados em erlenmeyer de 250 ml. Foi adicionado argila e o corante em 200 ml de água destilada, e em seguida a mistura foi submetida à agitação em um agitador magnético múltiplo – sem aquecimento (SP Labor), com velocidade de agitação de 225 rpm e temperatura ambiente. Para verificar a eficiência das argilas foram estudados os efeitos de vários parâmetros, tais como: tempo de contato, concentração inicial do adsorbato e pH.

3.2.5.1 Tempo de Contato

Com o intuito de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do sistema adsorbato/adsorvente, testes iniciais foram realizados fixando-se a concentração inicial da solução (para a RB 10,0mg/L); a quantidade de adsorvente usada foi de 0,1g; o pH utilizado foi o natural da solução, variando conforme a amostra utilizada; a velocidade de agitação foi de 225 rpm; e os tempos em que as alíquotas foram retiradas para análise foram: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300min.

3.2.5.2 Concentração Inicial do Adsorbato

Após determinar o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo foram feitos experimentos para verificar a influência da concentração inicial do adsorbato. Os experimentos foram realizados variando as concentrações iniciais dos adsorbatos na faixa entre 100,0 e 1,0mg/L. A massa do adsorvente foi de 0,1g, pH natural da solução, temperatura ambiente e tempo de 60min.

3.2.5.3 Efeito da Variação do pH

Analisou-se a mudança do pH inicial da solução. Os ajustes do pH da solução foram realizados utilizando soluções de hidróxido de amônio e ácido clorídrico. Os ensaios de adsorção foram realizados usando: tempo de contato de 120min, concentração do adsorbato fixo, temperatura ambiente e quantidade de adsorvente de 0,1g. Os valores estudados de pH foram 3, 5, 7, 9 e 11.

3.2.5.5. Comportamento Espectrofotométrico

Para verificar o comportamento de adsorção utilizando o espectrofotômetro de UV-VIS foi necessário plotar curva de calibração (absorbância x concentração) do coranterodamina B. Antes da obtenção das curvas de calibração foram realizadas varreduras (no comprimento de onda de 200 nm a 700 nm) para a solução de corante, com essas varreduras encontrou-se o comprimento de onda onde ocorre a máxima absorbância do corante.

O valor do comprimento de onda, com a máxima absorbância observada, foi de 554 nm para a rodamina B.

As coordenadas da curva de calibração estão em anexos, com os resultados plotaram-se os gráficos e em seguida calculou-se os modelos de regressão e seus coeficientes de correlação (R^2) para o corante.

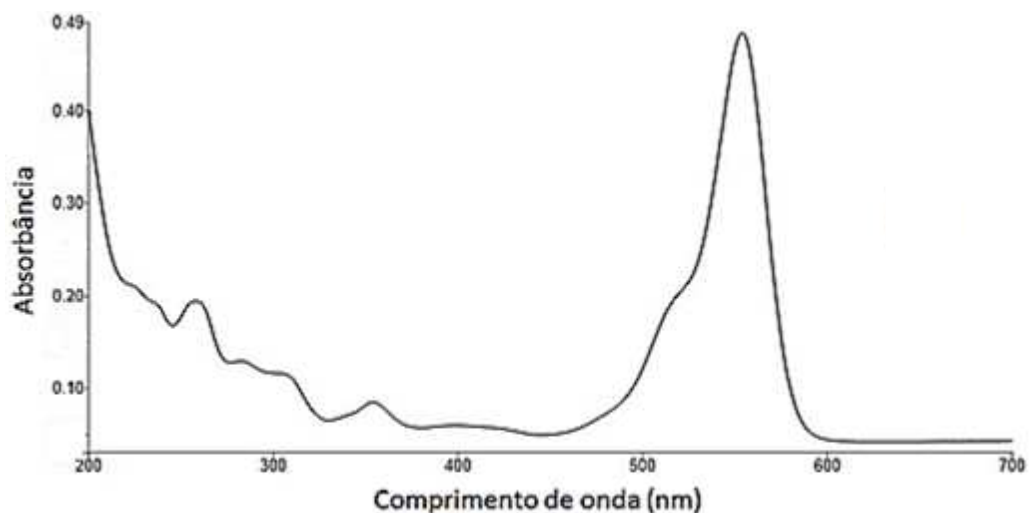


Figura 6 - Curva dos escaneamentos UV-VIS da solução de rodamina B.

A remoção do corante, em todos os ensaios de adsorção, foi avaliada analisando-se as concentrações do corante em solução, antes e após os processos de adsorção. Após os intervalos de agitação todas as amostras foram colocadas na centrífuga por 5 min na velocidade de 3.600 rpm. Os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia de UV-VIS (Shimadzu, modelo UV-1800). A concentração remanescente foi calculada pela equação da reta da curva de calibração. A quantidade adsorvida por massa de adsorvente e a porcentagem adsorvida foram avaliadas de acordo com as equações 2 e 13.

$$\% \text{ adsorvida} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

As isotermas de adsorção foram obtidas usando os dados experimentais dos ensaios de adsorção em que se foi variada a concentração do corante.

As expressões matemáticas dos modelos das isotermas utilizadas são dadas pela Tabela 3:

Tabela 3-Equações dos modelos de isotermas

Modelo	Equação
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{\max}} \right)$
Freundlich	$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$
D-R	$\ln Q_e = \ln Q - K \cdot \varepsilon^2$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$

Para o estudo cinético do processo adsorptivo foram usados os resultados do ensaio de adsorção com a variação do tempo. Os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos. As equações dos modelos estão na Tabela 4:

Tabela 4- Equações e gráficos dos modelos cinéticos.

Modelo	Equação
Pseudo-primeira ordem	$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 \cdot Q_e^2)} + \left(\frac{1}{Q_e} \right)$
Difusão intrapartícula	$Q_t = k_{dif} t^{0,5} + C$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das Argilas Naturais e Purificadas

4.1.1 Análise Granulométrica por Difração de Laser

Nas Tabelas 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e nas Figuras 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 estão apresentados os valores das composições granulométricas das argilas naturais e purificadas após processo de centrifugação.

A Tabela 5 e a Figura 6 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila Verde Lodo natural e da argila Verde Lodo purificada

Tabela 5- Composição granulométrica da argila Verde Lodo natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μ m) (%)	(2 μ m<D<20 μ m) (%)	(D>20 μ m) (%)	Diâmetro médio (μ m)
V. Lodo 0	-	-	10,53	78,92	10,55	9,41
V. Lodo 1	25	1700	96,43	3,57	-	0,74
V. Lodo 2	25	1900	100	-	-	0,73
V. Lodo 3	30	1700	96,42	3,58	-	0,79
V. Lodo 4	30	1900	100	-	-	0,93

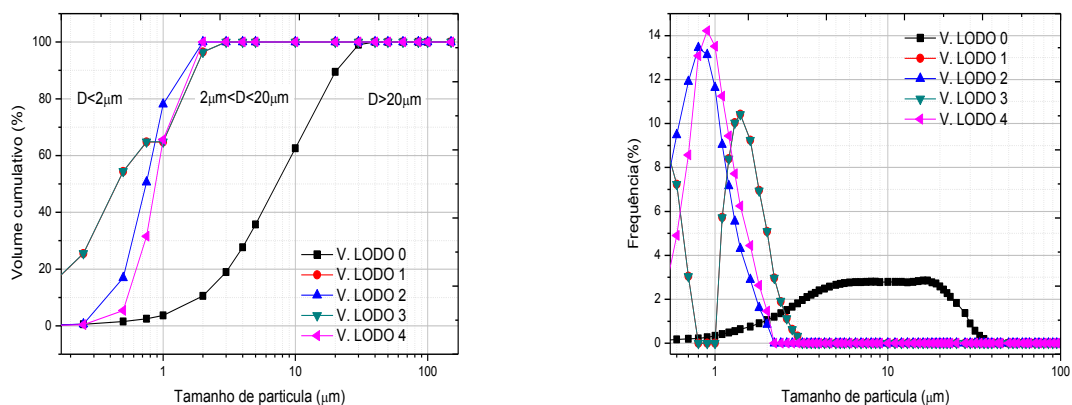


Figura 6 - Composição granulométrica da argila Verde Lodo natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

De acordo com a Tabela 5 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o da argila Verde Lodo 2 (0,73 μ m), esta argila apresenta uma porção de 100% de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μ m. Nota-se que com a centrifugação a argila Verde Lodo apresentou um maior

percentual de fração $<2,0\mu\text{m}$ e o volume acumulado com diâmetro médio acima de $20,0\mu\text{m}$ foi de 0%. Observa-se também, uma tendência no aumento da concentração de partículas finas com o aumento da velocidade de centrifugação, e um maior percentual de fração de partículas $<2,0\mu\text{m}$ foi observado para a dispersão preparada com 25g de argila a uma velocidade de centrifugação de 1900 rpm. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e velocidade de centrifugação.

Ao se analisar a Figura 6, nota-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, nas quais é possível observar uma brusca redução no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de $2,0\mu\text{m}$ das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre $0,73\mu\text{m}$ para a argila Verde Lodo 2, até $9,41\mu\text{m}$ para a argila Verde Lodo Natural.

A Tabela 6 e a Figura 7 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila Chocolate natural e da argila Chocolate purificada

Tabela 6- Composição granulométrica da argila Chocolate natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	($D<2\mu\text{m}$) (%)	($2\mu\text{m}<D<20\mu\text{m}$) (%)	($D>20\mu\text{m}$) (%)	Diâmetro médio (μm)
Chocolate 0	-	-	34,06	65,94	-	3,82
Chocolate 1	25	1700	59,07	40,93	-	1,93
Chocolate 2	25	1900	59,33	40,67	-	1,86
Chocolate 3	30	1700	37,52	62,48	-	3,21
Chocolate 4	30	1900	37,62	62,38	-	3,25

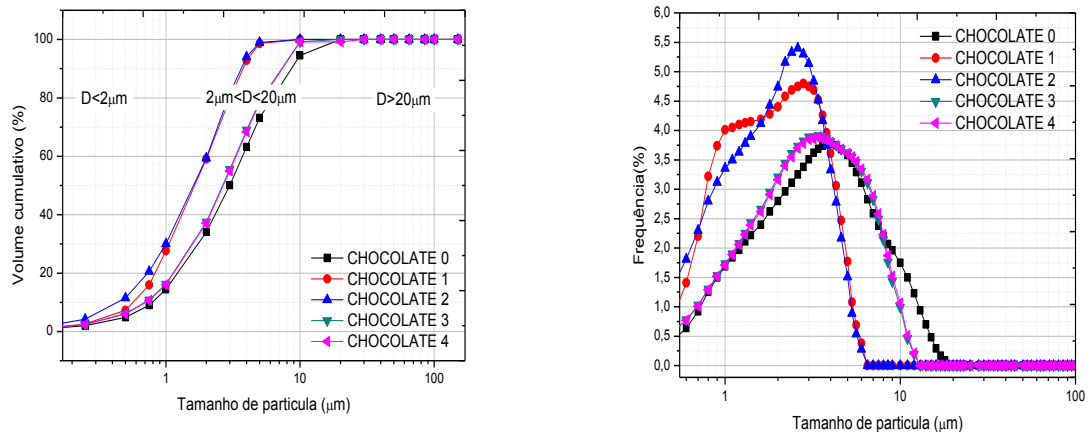


Figura 7- Composição granulométrica da argila Chocolate natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

De acordo com a Tabela 6 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o apresentado pela argila Chocolate 2, que foi de $1,86\mu\text{m}$, esta argila apresenta um percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2,0\mu\text{m}$ de 59,33% e uma concentração de partículas entre 2 e $20\mu\text{m}$ de 40,67%. Nota-se que com a centrifugação a argila apresentou maior percentual de fração $<2,0\mu\text{m}$ e a tendência foi aumentar a concentração de partículas finas com o tempo e a velocidade de centrifugação, no entanto, para nenhum parâmetro observou-se um percentual de fração $<2,0\mu\text{m}$ superior a 60%. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a formação de aglomerados.

Ao se analisar a Figura 7, nota-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, nas quais é possível observar que não houve uma redução considerável no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de $2,0\mu\text{m}$ das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre $1,86\mu\text{m}$ para a argila Chocolate 2, até $3,82\mu\text{m}$ para a argila Chocolate Natural.

A Tabela 7 e a Figura 8 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila BVD natural e da argila BVD purificada.

Tabela 7- Composição granulométrica da argila BVD natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μ m) (%)	(2 μ m<D<20 μ m) (%)	(D>20 μ m) (%)	Diâmetro médio (μ m)
BVD 0	-	-	29,55	66,70	3,75	5,89
BVD 1	25	1700	98,44	1,56	-	0,59
BVD 2	25	1900	100	-	-	0,57
BVD 3	30	1700	97,15	2,85	-	0,67
BVD 4	30	1900	100	-	-	0,70

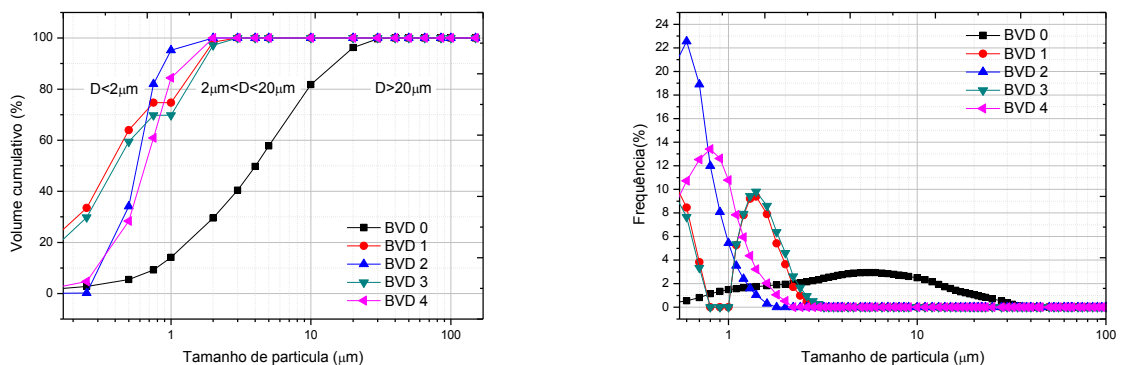


Figura 8- Composição granulométrica da argila BVD natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

De acordo com a Tabela 7 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o da argila BVD 2 (0,57 μ m), esta argila apresenta um percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μ m de 100%. Observa-se uma tendência no aumento da concentração de partículas finas com o aumento da velocidade de centrifugação, e um maior percentual de fração de partículas <2,0 μ m foi observado para a dispersão preparada com 25g de argila a uma velocidade de centrifugação de 1900rpm. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e velocidade de centrifugação.

Ao se analisar a Figura 8, nota-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, nas quais é possível observar que houve uma redução no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de 2,0 μ m das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da

purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre $0,57\mu\text{m}$ para a argila BVD 2, até $5,89\mu\text{m}$ para a argila BVD Natural.

A Tabela 6 e a Figura 9 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila Bofe natural e da argila Bofe purificada.

Tabela 8- Composição granulométrica da argila Bofe natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μm) (%)	(2 μm <D<20 μm) (%)	(D>20 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
Bofe 0	-	-	14,79	84,78	0,43	6,01
Bofe 1	25	1700	42,28	57,72	-	0,92
Bofe 2	25	1900	79,03	20,97	-	0,90
Bofe 3	30	1700	59,67	40,33	-	1,59
Bofe 4	30	1900	59,71	40,29	-	1,59

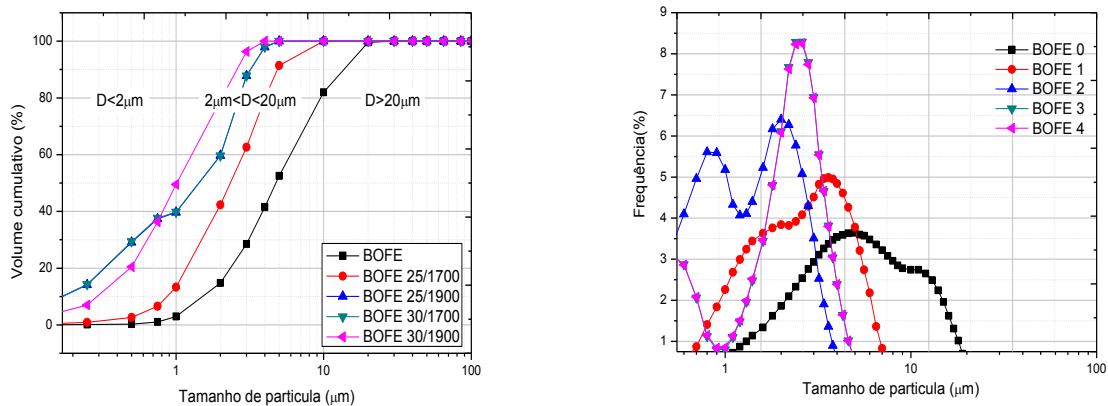


Figura 9 - Composição granulométrica da argila Bofe natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

De acordo com a Tabela 8 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o da argila Bofe 2 ($0,90\mu\text{m}$), esta argila apresenta um percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2,0\mu\text{m}$ de 79,03%, assim como, concentração de partículas entre 2 e $20\mu\text{m}$ de 20,97%. Nota-se que com a centrifugação a argila Bofe apresentou um maior percentual de fração $<2,0\mu\text{m}$ e o volume acumulado com diâmetro médio acima de $20,0\mu\text{m}$ foi de 0%. Observa-se uma tendência no aumento da concentração de partículas finas com o aumento da velocidade de centrifugação, e um maior percentual de fração de partículas $<2,0\mu\text{m}$

foi observado para a dispersão preparada com 25g de argila a uma velocidade de centrifugação de 1900 rpm. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e da velocidade de centrifugação.

Ao se analisar a Figura 9, nota-se que as argilas apresentaram curvas distribuição de partículas monomodais e bimodais, nas quais é possível observar que houve uma redução no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de 2,0 μm das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre 0,90 μm para a argila Bofe 2, até 6,01 μm para a argila Bofe Natural.

A Tabela 9 e a Figura 10 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila Verde Inferior natural e da argila Verde Inferior purificada.

Tabela 9- Composição granulométrica da argila V. Inferior natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μm) (%)	(2 μm <D<20 μm) (%)	(D>20 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
V. Inferior 0	-	0	21,17	73,85	4,98	8,12
V. Inferior 1	25	1700	100	-	-	0,83
V. Inferior 2	25	1900	100	-	-	0,62
V. Inferior 3	30	1700	96,67	3,33	-	1,03
V. Inferior 4	30	1900	96,74	3,26	-	0,65

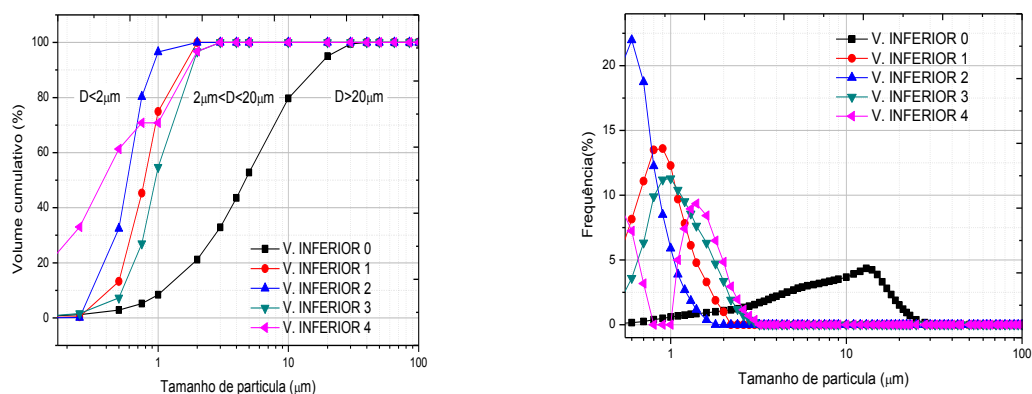


Figura 10- Composição granulométrica da argila Verde Inferior natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

Para a Tabela 9 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o da argila Verde Inferior 2 (0,62 μm), esta argila apresenta uma porção de 100% de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μm . Nota-se que com a centrifugação a argila Verde Inferior apresentou um maior percentual de fração <2,0 μm e o volume acumulado com diâmetro médio acima de 20,0 μm foi de 0% para todas as amostras. Observa-se também, que somente uma tendência no aumento da concentração de partículas finas com o aumento da velocidade de centrifugação, e um maior percentual de fração de partículas <2,0 μm foi observado para as dispersões preparadas com 25g de argila. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e velocidade de centrifugação.

Ao se analisar a Figura 10, observa-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, onde é possível observar uma brusca redução no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de 2,0 μm das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre 0,62 μm para a argila Verde Inferior 2, até 8,12 μm para a argila Verde Inferior Natural.

A Tabela 10 e a Figura 11 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila RF natural e da argila RF purificada.

Tabela 10- Composição granulométrica da argila RF natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μm) (%)	(2 μm <D<20 μm) (%)	(D>20 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
RF 0	-	0	19,91	78,17	1,92	5,91
RF 1	25	1700	100	-	-	0,65
RF 2	25	1900	100	-	-	0,62
RF 3	30	1700	100	-	-	0,63
RF 4	30	1900	100	-	-	0,66

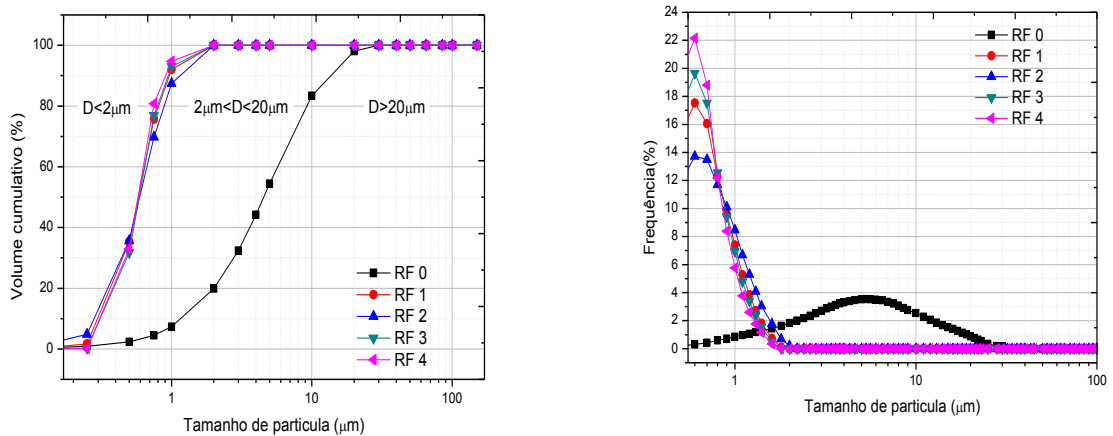


Figura 11- Composição granulométrica da argila RF natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

Para a Tabela 10 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o da argila RF 2 ($0,62\mu\text{m}$), esta argila apresenta uma porção de 100% de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2,0\mu\text{m}$. Nota-se que com a centrifugação a argila RF apresentou para todas as amostras um percentual de 100,0% de fração $<2,0\mu\text{m}$. Observa-se também que um maior percentual de fração de partículas $<2,0\mu\text{m}$ foi notado para as dispersão preparadas com 25g de argila. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e velocidade de centrifugação.

Pela Figura 11, observa-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, onde é possível observar uma considerável redução no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de $2,0\mu\text{m}$ das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre $0,62\mu\text{m}$ para a argila RF 2, até $5,91\mu\text{m}$ para a argila RF Natural.

A Tabela 11 e a Figura 12 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila Branca natural e da argila Branca purificada.

Tabela 11- Composição granulométrica da argila Branca natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μ m) (%)	(2 μ m<D<20 μ m) (%)	(D>20 μ m) (%)	Diâmetro médio (μ m)
Branca 0	-	-	24,71	72,65	2,64	6,10
Branca 1	25	1700	99,36	0,64	-	0,92
Branca 2	25	1900	100	-	-	0,90
Branca 3	30	1700	84,73	15,27	-	1,17
Branca 4	30	1900	88,97	11,03	-	1,12

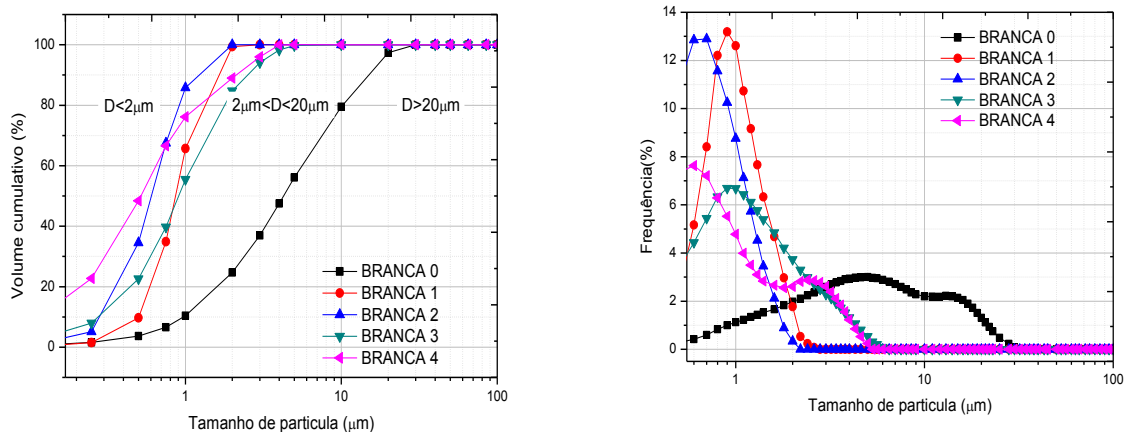


Figura 12- Composição granulométrica da argila Branca natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

De acordo com a Tabela 11 observa-se que o menor diâmetro médio entre as argilas purificadas é o da argila Branca 2 (0,90 μ m), esta argila apresenta uma porção de 100% de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μ m. Nota-se que com a centrifugação a argila Branca apresentou um maior percentual de fração <2,0 μ m e o volume acumulado com diâmetro médio acima de 20,0 μ m foi de 0% para todas as amostras. Observa-se também, uma tendência no aumento da concentração de partículas finas com o aumento da velocidade de centrifugação, e um maior percentual de fração de partículas <2,0 μ m foi observado para as dispersões preparadas com 25g de argila. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e velocidade de centrifugação.

Ao se analisar a Figura 12, observa-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, onde observar-se uma diminuição no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de 2,0 μm das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre 0,92 μm para a argila Branca 2, até 6,10 μm para a argila Branca Natural.

A Tabela 12 e a Figura 13 apresentam os resultados da composição granulométrica da argila Verde Escura natural e da argila Verde Escura purificada.

Tabela 12- Composição granulométrica da argila Verde Escura natural e purificada.

Amostras	Massa (g)	Velocidade (rpm)	(D<2 μm) (%)	(2 μm <D<20 μm) (%)	(D>20 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
V. Escura 0	-	-	28,21	71,79	-	4,03
V. Escura 1	25	1700	100	-	-	0,80
V. Escura 2	25	1900	100	-	-	0,60
V. Escura3	30	1700	94,13	5,87	-	0,93
V. Escura 4	30	1900	100	-	-	0,70

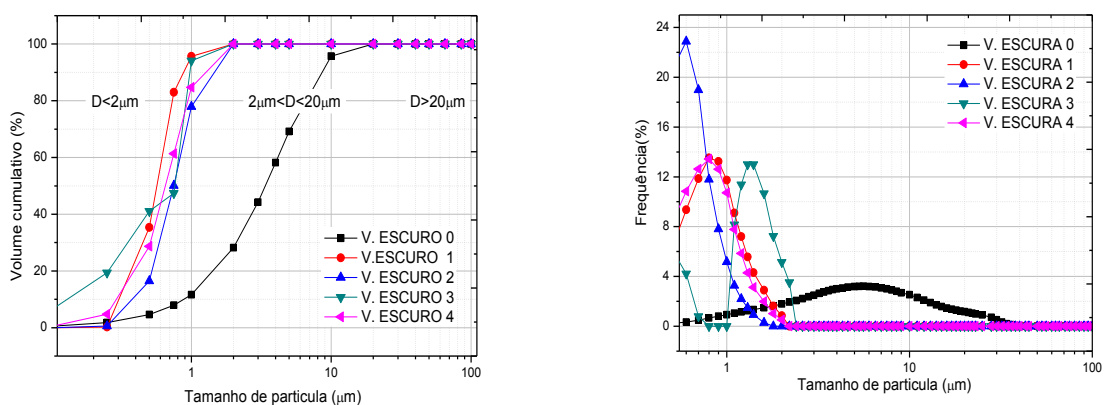


Figura 13- Composição granulométrica da argila V. Escura natural e purificada: volume acumulado (a), histograma (b).

Para a Tabela 12 nota-se que após a purificação, a amostra que apresentou o menor diâmetro médio entre as argilas foi Verde Escura 2 (0,60 μm), esta argila

apresenta uma porção de 100% de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μm . Observa-se que com a centrifugação a argila Verde Escuro apresentou um maior percentual de fração $<2,0\mu\text{m}$ e o volume acumulado com diâmetro médio acima de 20,0 μm foi de 0% para todas as amostras. Nota-se também, um aumento da concentração de partículas finas com o aumento da velocidade de centrifugação, e um maior percentual de fração de partículas $<2,0\mu\text{m}$ foi observado para as dispersões preparadas com 25g de argila. Este comportamento pode estar relacionado provavelmente com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante, do tempo e velocidade de centrifugação.

Ao se analisar a Figura 13, observa-se que as argilas apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais e bimodais, onde nota-se uma considerável redução no diâmetro médio das partículas e no teor de volume acumulado com diâmetro médio acima de 2,0 μm das argilas purificadas, quando comparados com o valor apresentado pela dispersão da amostra antes da purificação, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando entre 0,60 μm para a argila Verde Escuro 2, até 4,0 μm para a argila Verde Escuro Natural.

De uma forma geral, o que se observou em relação ao processo de tratamento por centrifugação foi que todas as dispersões preparadas com 25g de argila a uma velocidade de centrifugação de 1900rpm apresentaram um aumento no percentual de fração de partículas com diâmetro médio $<2,0\mu\text{m}$. Logo, decidiu-se dar continuidade a discussão dos resultados das caracterizações apenas para as oito argilas purificadas que apresentaram melhores resultados de composição granulométrica. A Tabela 13 apresenta os resultados das argilas purificadas com maior percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μm .

Em relação ao processo de tratamento de purificação por centrifugação (Tabela 13), verificou-se que houve um acréscimo no concentrado da fração argila ($D<2\mu\text{m}$) em relação as argilas naturais de: 849% (V.Lodo), 74% (Chocolate), 238% (BVD), 434% (Bofe), 370% (V. Inferior), 402% (RF), 297% (Branca) e 254% (V.Escuro).

Tabela 13- Composições granulométricas das argilas naturais e após centrifugação.

Amostras	(%) (D<2µm)	(%) (2µm<D<20µm)	(%) (D>20µm)	Diâmetro médio (µm)
V. Lodo	10,53	78,92	10,55	9,41
V.LodoPuri	100	-	-	0,79
Choco	34,06	65,94	-	3,82
Cho Puri	59,33	40,67	-	1,86
BVD	29,55	66,70	3,75	5,89
BVD Puri	100	-	-	0,57
Bofe	14,79	84,78	0,43	6,01
Bofe Puri	79,03	20,97	-	0,90
V.Inferior	21,27	73,75	4,98	8,12
V.Inferior Puri	100,0	-	0,0	0,62
RF	19,91	78,17	1,92	5,91
RF Puri	100,0	-	-	0,62
Branca	24,71	72,65	2,64	6,10
Branca Puri	100	-	-	0,90
V.Escura	28,21	71,79	-	4,03
V.Escura Puri	100	-	-	0,60

De uma forma geral, nota-se que o tratamento de argilas por centrifugação conduziu a uma redução do tamanho médio equivalente das partículas, e um aumento da fração argila, o que comprova a eficácia do processo, assim como observado por Gong *et al.*, 2016.

4.1.2 Composição Química por Fluorescência de RAIOS X (EDX).

Na Tabela 14 estão contidos os valores das composições químicas das argilas naturais e após centrifugação.

Ao se observar a Tabela 14, nota-se que as amostras apresentaram elevados teores de SiO₂ e Al₂O₃ provenientes das camadas tetraédricas, sílica livre e outros minerais, com o total correspondente a mais de 60% da composição química de todas as amostras. Segundo (Gaidzinski *et al.*, 2009), baixos teores de sílica (SiO₂) e altos teores de alumina (Al₂O₃) são indicativos do alto teor de argilominerais presentes. As bentonitas são policatiônicas com presença de cálcio e magnésio. A presença de óxido de ferro pode estar associada à substituição isomórfica dos íons Al³⁺ pelos Fe³⁺ em sítios octaédricos, como também em forma de hidróxidos. A perda ao fogo está relacionada a umidade, perdas de água coordenadas e adsorvidas, queima de matéria orgânica e decomposição de carbonatos.

Tabela 14- Composição química (%) das argilas naturais e purificadas.

Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Outros óxidos	PF
V. Lodo	57,4	14,4	0,6	3,8	1,9	1,1	20,8
V. Lodo Puri	52,7	16,9	0,5	3,5	2,4	1,2	22,8
Choco	50,2	16,4	1,2	7,9	2,8	2,1	19,4
Choco Puri	48,0	18,9	0,8	7,8	2,8	2,1	19,6
BVD	35,9	15,3	9,8	7,2	5,4	3,5	22,9
BVD Puri	35,3	19,0	6,7	6,8	4,9	2,9	24,4
Bofe	63,6	13,5	0,4	4,1	2,0	1,4	15,1
Bofe Puri	56,6	17,8	0,3	3,8	2,0	1,3	18,2
V.Inferior	45,9	21,0	1,4	6,3	3,1	1,4	20,9
V.Inferior Puri	44,5	24,6	0,6	5,9	2,3	1,1	21,0
RF	45,2	20,8	2,3	6,4	2,9	1,5	20,9
RF Puri	43,9	22,7	0,9	6,0	2,8	1,2	22,5
Branca	45,8	19,6	2,9	2,5	3,1	1,3	24,8
Branca Puri	43,0	23,6	1,9	1,5	2,9	1,0	26,1
V. Escuro	54,8	17,7	0,9	4,7	2,5	1,2	18,2
V.Escuro Puri	48,3	23,7	0,4	4,1	2,3	1,8	19,4

PF- Perda ao Fogo.

Analisando os resultados da Tabela 14 observa-se que as argilas naturais possuem composição química típica das argilas esmectíticas (Souza Santos, 1992; Amorim *et al.*, 2006; Menezes *et al.*, 2009; Silva *et. al*, 2013; Brito *et al.*, 2016).

Observou-se também com os resultados da Tabela 14, que houve uma redução no concentrado dos minerais acessórios após tratamento das argilas por centrifugação em relação às amostras naturais, sendo esses decréscimos máximos na fração: sílica de 12,4% (Bofe), correspondente provavelmente a sílica livre; CaO de 156% (RF), correspondente provavelmente ao carbonato de cálcio; Fe₂O₃ de 67% (Branca) correspondente provavelmente a goetita e hematita. Os valores obtidos a partir da composição química foram similares aos observados por Thuc *et al.*, 2010 comprovando a eficiência do tratamento de purificação por centrifugação.

4.1.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA e TG)

Na Figura 14 estão apresentadas as curvas das análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) das argilas naturais e das argilas purificadas.

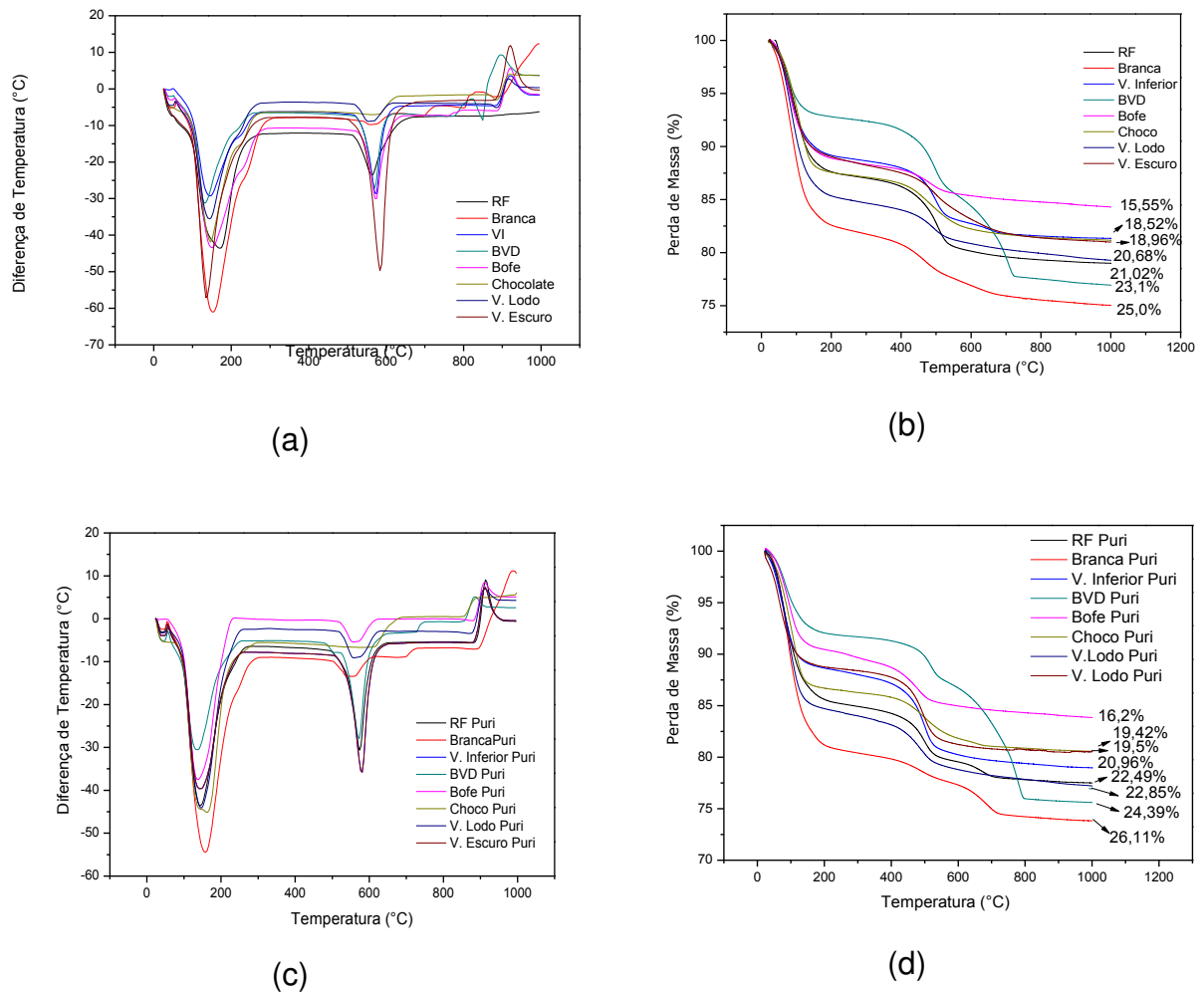


Figura 14- DTA e TG das argilas naturais e das argilas purificadas.

Analisando as curvas de DTA das amostras em estudo (Figura 14 (a), (b), (c) e (d)), observou-se que as argilas apresentaram comportamento térmico semelhante antes e após purificação por centrifugação. Para as argilas naturais verificaram-se as seguintes transformações térmicas: elevado pico endotérmico em torno de 100°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico em torno de 510°C caracterizando a presença de hidroxilas e caulinita; para a argila Branca observa-se ainda um pico endotérmico em aproximadamente 701°C possivelmente relacionado carbonato de magnésio; pico endotérmico com máximo em 900°C caracterizando a presença de carbonato de cálcio, estes resultados estão de acordo com a composição química (Tab. 14) e pico exotérmico com máximo em 921°C característica da nucleação de mulita com liberação de quartzo alfa ou beta a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. Comparando os resultados dos termogramas em estudo com os encontrados em pesquisas anteriores (Brito *et al.*,

2016; Pereira *et al.*, 2014, Silva *et al.*, 2017), observou-se um comportamento típico de argilas esmectítica do estado da Paraíba.

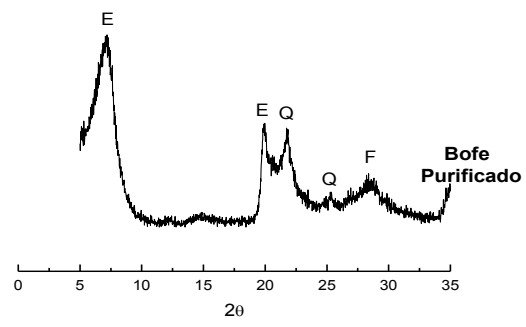
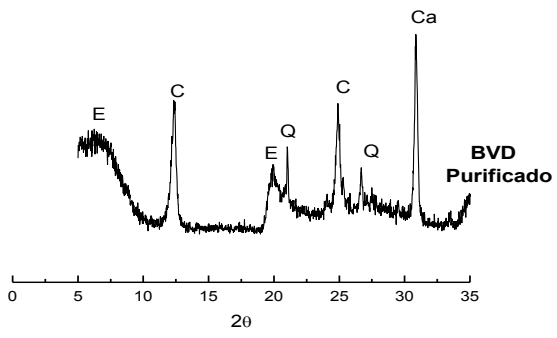
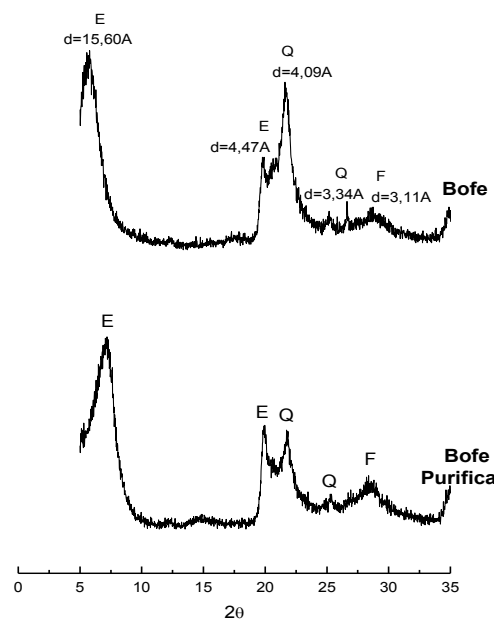
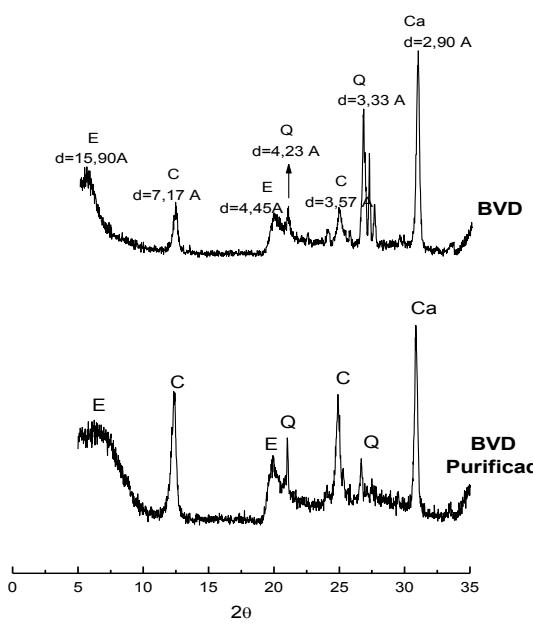
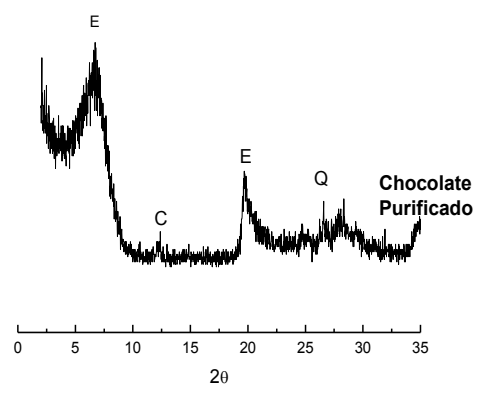
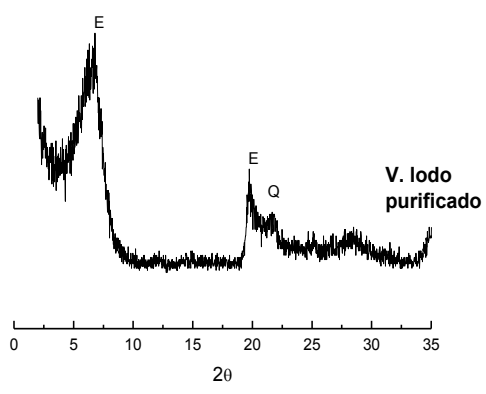
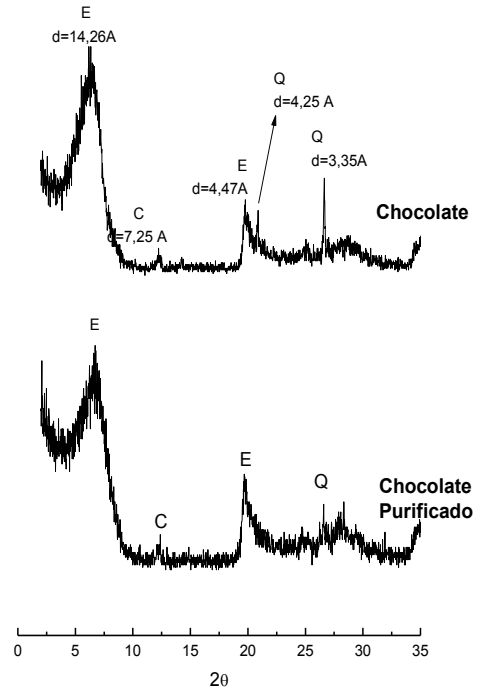
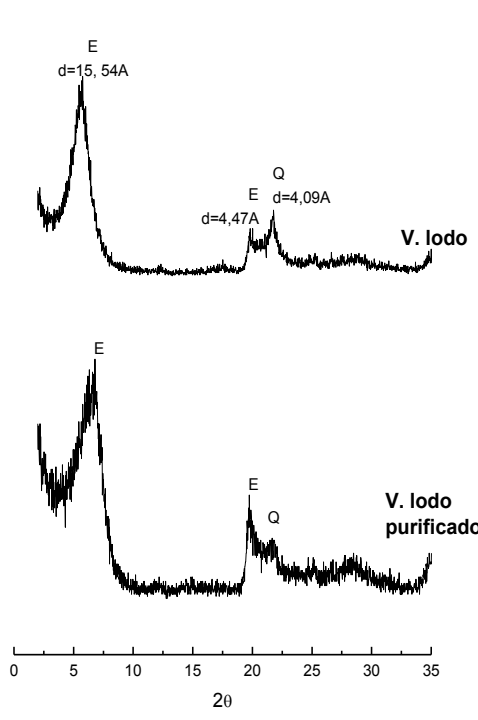
As argilas purificadas apresentaram praticamente as mesmas transformações térmicas que as naturais, com uma pequena diferença nas temperaturas máximas das bandas endotérmicas e do pico duplo endo-exotérmico, o que pode estar associado às diferenças na granulometria das amostras, assim como observado por Ferreira *et al.*, 2008).

Em relação às curvas de TG das amostras em estudo (Figura 14), observa-se que as argilas naturais apresentaram uma perda de massa que variou entre 15,55 a 25,0%, enquanto as argilas purificadas apresentaram uma perda de massa variando entre 16,20 a 26,11%, evidenciando que as argilas purificadas apresentaram uma menor quantidade de quartzo e, portanto, uma maior fração argila que as amostras naturais.

4.1.4 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 15 ilustra os resultados de difração de raios X das argilas naturais e purificadas.

Os resultados das curvas apresentaram picos característicos de esmectita (JCPDS 13-0135), quartzo (JCPDS 46-1045), caulinita (JCPDS 78-2110), feldspato (JCPDS 84-0710) e calcita (JCPDS 89-1305).



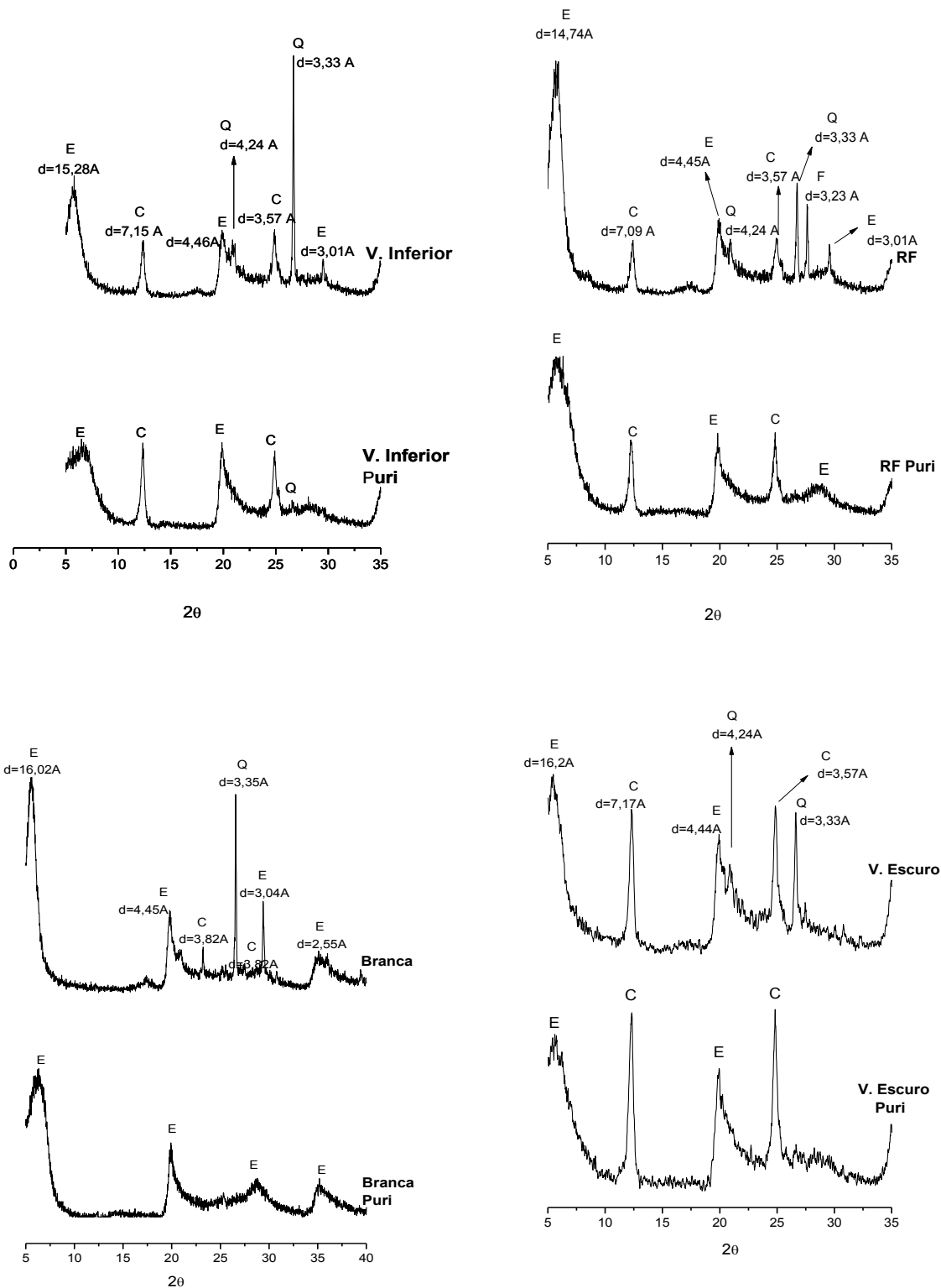


Figura 15 - Difratoigramas das argilas naturais e purificadas. (E-esmectita; Q-quartzo; F-feldspato; C-caulinita; Ca-calcita).

No geral, os espectros da difração de raios X das argilas naturais confirmaram, qualitativamente, que as argilas apresentaram difratoigramas típicos

das argilas bentoníticas, compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, assim como observado por (Menezes *et al.*, 2009, Brito *et al.*, 2016, Oliveira *et al.*, 2016, Silva *et al.*, 2017).

Ao analisar as curvas de DRX das argilas naturais e após purificação (Figura 15), observa-se que ocorreu um aumento da intensidade dos picos característicos do argilomineral esmectítico em todas as amostras. Verifica-se também que ocorreu uma maior redução da intensidade dos picos característicos do quartzo, indicando que ocorreu diminuição das concentrações das frações de minerais acessórios presentes nas amostras após o processo de purificação, assim como observado por (Ferreira *et al.*, 2008 e Chipera *et al.*, 2001), resultado que confirma os valores da distribuição granulométrica (Figuras 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,13 e Tabelas 5, 6, 7, 8, 9, 10,11 e 12), e estão de acordo com os resultados observados no ensaio de análise térmica e análise química (Fig. 14 e Tab. 14).

4.2 Caracterizações das Argilas Organofilizadas

4.2.1 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)

A Tabela 15 apresenta a composição química das argilas naturais e modificadas organicamente com sal quartenário de amônio.

Tabela 15- Composição química das argilas naturais e organofilizadas.

Amostras	SiO₂	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	MgO	Outros óxidos	PF
V.Lodo	57,4	14,6	0,6	3,8	1,9	0,9	20,8
V. Lodo-ORG	48,6	12,5	0,4	4,0	1,5	1,6	31,4
Chocolate	50,2	16,4	1,1	7,9	2,8	2,2	19,4
Chocolate-ORG	41,6	13,6	1,1	8,0	2,4	2,3	31,0
BVD	35,2	15,0	9,5	7,1	5,6	3,2	24,4
BVD-ORG	30,7	13,2	6,6	4,1	4,2	2,1	39,1
Bofe	63,6	13,5	0,4	4,1	2,0	1,3	15,1
Bofe-ORG	53,3	11,3	0,2	3,4	1,5	0,7	29,6
V. Inferior	45,9	21,0	1,4	6,3	3,1	1,4	20,9
V. Inferior-ORG	40,4	19,5	1,1	6,4	2,0	2,7	27,9
RF	45,2	20,8	2,3	6,4	2,9	1,5	20,9
RF-ORG	39,7	17,9	1,7	5,8	2,2	2,0	30,7
Branca	45,8	19,6	2,9	2,5	3,1	1,3	24,9
Branca-ORG	42,6	17,8	2,7	2,5	2,6	2,3	29,5
V. Escuro	54,8	17,7	0,9	4,7	2,5	1,2	18,2
V.Escuro-ORG	45,2	14,5	0,7	5,5	2,3	1,7	30,1

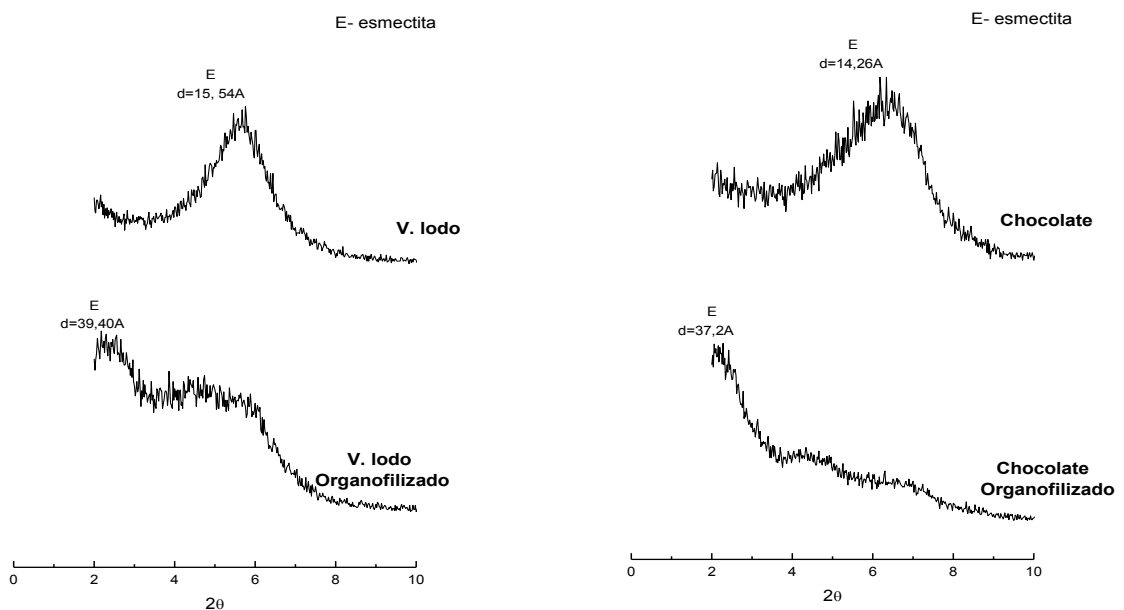
PF-Perda ao Fogo; Org-Organofilizado.

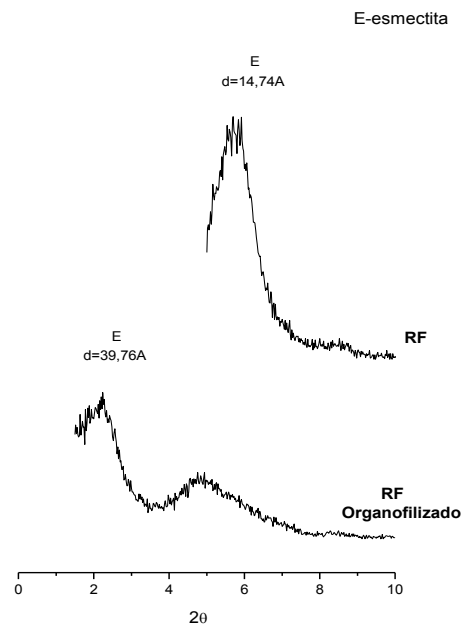
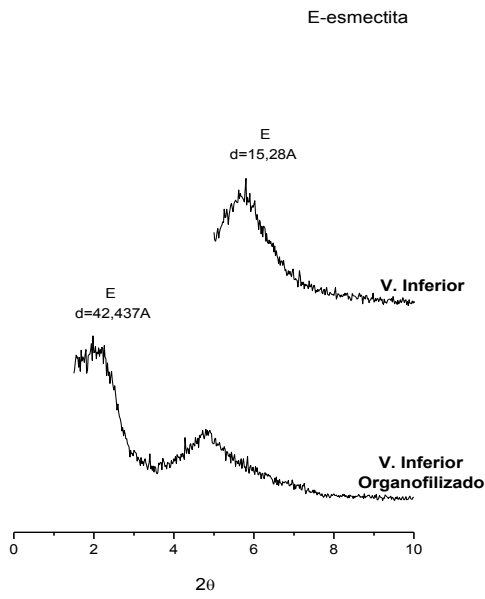
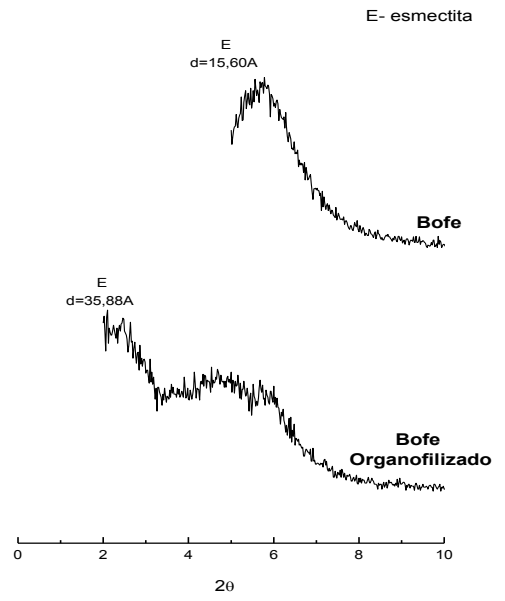
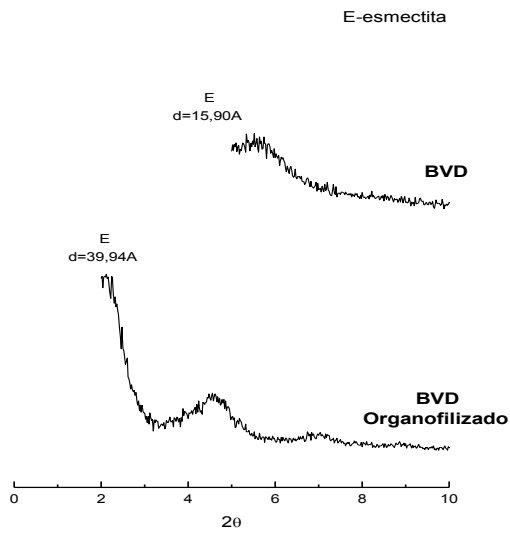
Analisando os resultados da Tabela 15, verifica-se que os teores de perda ao fogo apresentaram valores de 20,76% para a argila Verde Lodo e de 31,4% para a argila Verde Lodo organofilizada; de 19,42% para a argila Chocolate e de 31,03% para a argila Chocolate organofilizada; de 24,44% para a argila BVD e de 39,07% para a argila BVD organofilizada; de 15,10% para a argila Bofe e de 29,35% para a argila Bofe organofilizada; de 20,9% para a argila V. Inferior e de 27,9% para a argila V. Inferior organofilizada; de 20,9% para a argila RF e de 30,7% para a argila RF organofilizada; de 24,9% para a argila Branca e de 29,5% para a argila Branca organofilizada e de 18,2% para a argila V. Escuro e de 30,1% para a argila V. Escuro organofilizada.

Em uma análise conjunta, observa-se que os maiores valores de perda ao fogo foram apresentados pelas argilas organofilizadas, indicando uma evidência direta de que o sal quaternário de amônio foi incorporado na estrutura das argilas, e provavelmente as argilas organofílicas foram obtidas (Barbosa *et al.*, 2006).

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 16, estão apresentados os difratogramas de raios X das argilas naturais e organofilizadas.





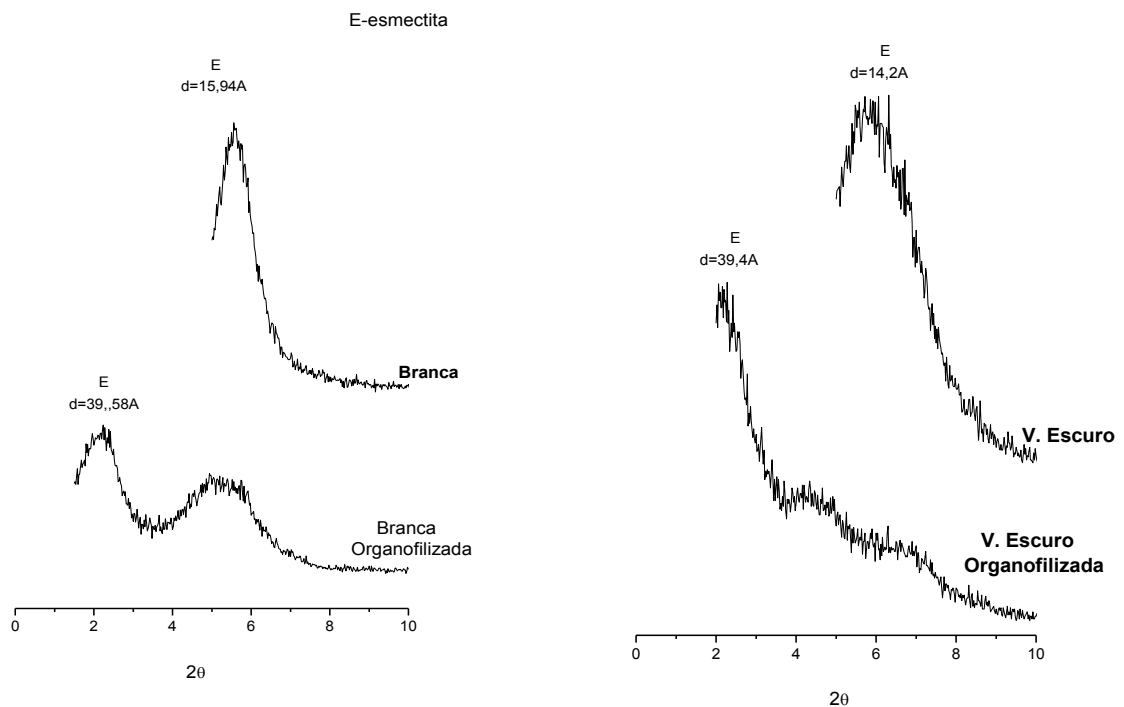


Figura 16- Difratomogramas das argilas naturais e das argilas organofilizadas.

Analisando os difratogramas da Figura 16 (a) observa-se que a distância interplanar basal da argila Verde Lodo foi de 15,54Å, já para a argila Verde Lodo organofilizado, o valor da distância interplanar basal aumentou, sendo o valor máximo de 39,40Å.

Ao observar os difratogramas da Figura 16 (b), nota-se que a distância interplanar basal da argila Chocolate foi de 14,26Å, já para a argila Chocolate organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 41,44Å.

Ao analisar os difratogramas da Figura 16 (c), nota-se que a distância interplanar basal da argila BVD foi de 15,90Å, já para a argila Chocolate organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 39,94Å

Analisando os difratogramas da Figura 16 (d), observa-se que a distância interplanar basal da argila Bofe foi de 15,60Å, já para a argila Bofe organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 42,84Å.

Para os difratogramas da Figura 16 (e), observa-se que a distância interplanar basal da argila V. Inferior foi de 15,28Å, já para a argila V. Inferior organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 42,43Å.

Para os difratogramas da Figura 16 (f), observa-se que a distância interplanar basal da argila RF foi de 14,74Å, já para a argila Rf organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 39,76Å.

Para os difratogramas da Figura 16 (g), observa-se que a distância interplanar basal da argila Branca foi de 15,94Å, já para a argila Branca organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 39,58Å.

Analisando os difratogramas da Figura 16 (h), nota-se que a distância interplanar basal da argila V. Escuro foi de 14,2Å, já para a argila V. Escuro organofilizada, o valor da distância interplanar basal aumentou para 39,4Å.

Em uma análise conjunta dos resultados apresentados nos difratogramas, observa-se que o sal quaternário de amônio promove a modificação da estrutura das argilas, o que resulta em deslocamento no eixo X (2θ) em virtude do aumento da distância interplanar, se comparada com suas respectivas argilas naturais (Paiva *et al.*, 2008). Assim sendo, observa-se que o tratamento com o sal quaternário de amônio aumentou a distância interplanar das argilas tratadas, o que indica que ocorreu a penetração das cadeias orgânicas no espaçamento das intercamadas, corroborando com os resultados encontrados através da análise química (Tabela 15).

4.3 Caracterização das Argilas Tratadas com Ácido Sulfúrico

4.3.1 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)

A Tabela 16 apresenta a composição química das argilas naturais e das argilas tratadas com ácido sulfúrico.

Através da tabela 16 é possível verificar que as argilas tratadas com o ácido sulfúrico apresentaram uma diminuição nas quantidades de Ca, Mg e Fe, provavelmente relativo a decomposição dos carbonatos presentes nas amostras, e dissociação de cátions de Fe presentes no argilomineral esmectítico.

Tabela 16- Composição química das argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico.

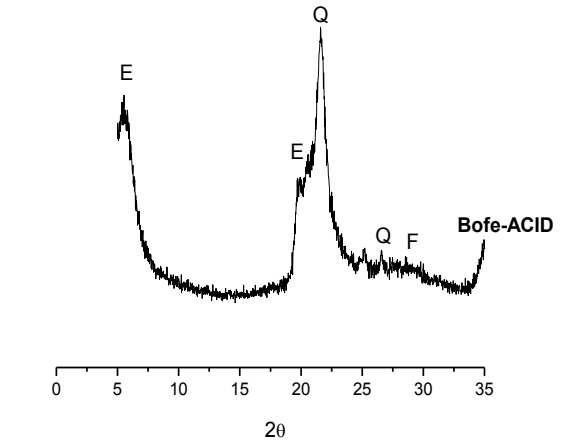
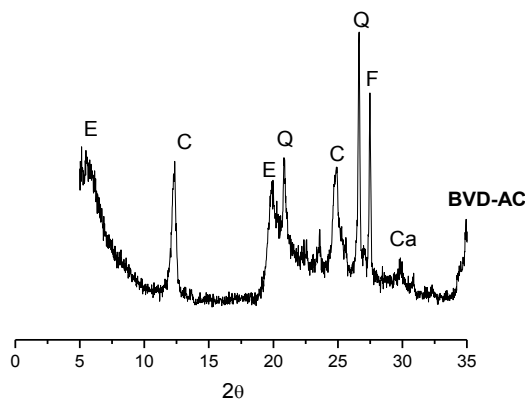
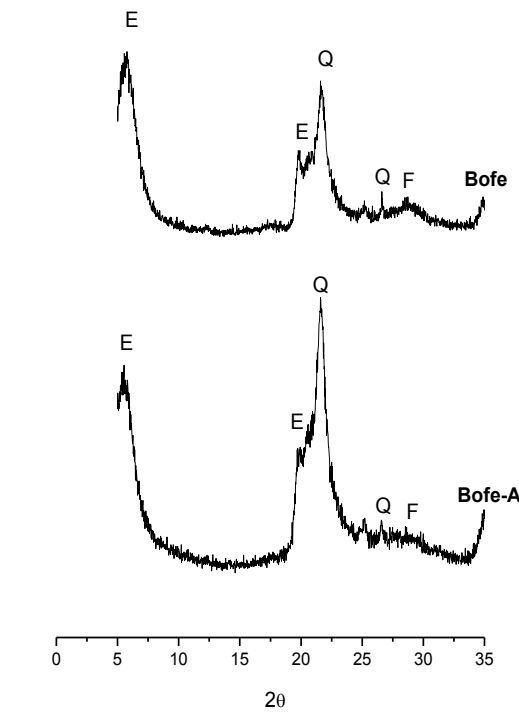
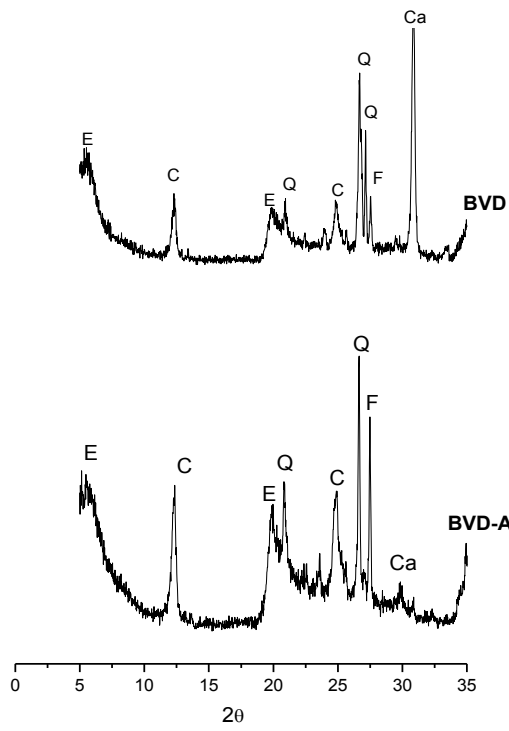
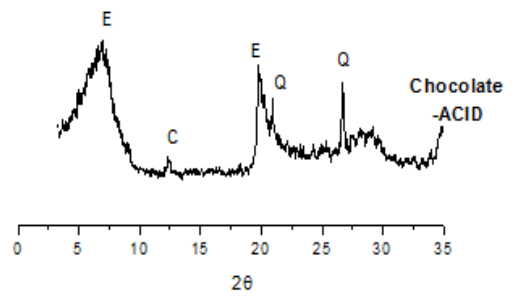
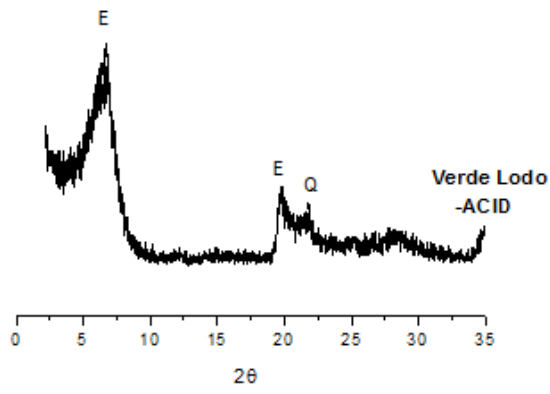
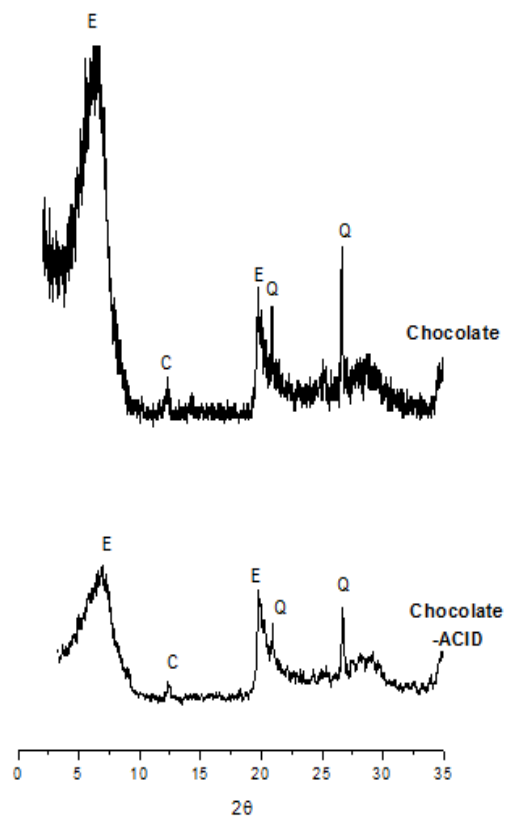
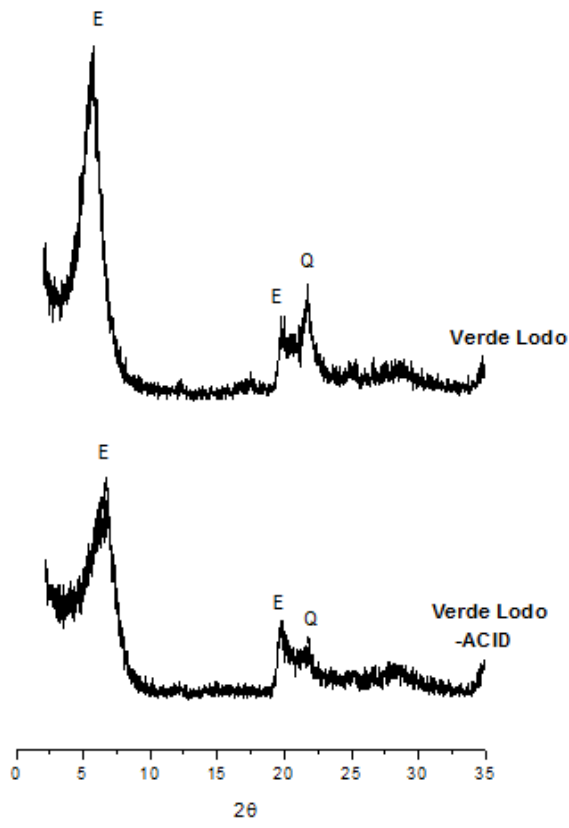
Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Outros óxidos	PF
Verde Lodo	57,4	14,4	0,6	3,7	1,9	1,2	20,8
Verde Lodo-Acid	57,6	14,0	0,0	3,6	1,5	1,1	22,2
Chocolate	50,2	16,4	1,1	7,9	2,8	2,2	19,4
Chocolate- Acid	53,2	15,1	0,0	7,3	1,8	2,0	20,6
BVD	35,2	15,0	9,5	7,1	5,6	3,2	24,4
BVD- Acid	47,5	18,7	0,2	5,7	1,7	2,9	23,3
Bofe	63,6	13,5	0,4	4,1	2,0	1,3	15,1
Bofe- Acid	65,9	12,9	0,2	3,8	1,3	1,1	14,8
V. Inferior	45,9	21,0	1,4	6,3	3,1	1,4	20,9
V. Inferior- Acid	49,8	20,8	0,0	4,8	1,5	0,9	22,2
RF	45,2	20,8	2,3	6,4	2,9	1,5	20,9
RF- Acid	50,5	20,9	0	5,4	1,9	1,4	19,9
Branca	45,8	19,6	2,9	2,5	3,1	1,3	24,8
Branca- Acid	51,4	19,3	0,1	2,3	2,2	1,2	23,5
V. Escura	54,8	17,7	0,9	4,7	2,5	1,2	18,2
V. Escura- Acid	46,9	24,5	0,5	4,3	2,2	1,5	20,1

PF-Perda ao Fogo.

O tratamento ácido tem a função de dissolver alguma impureza da bentonita (calcita ou gipsita); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio H₃O⁺; dissolver, nas folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátions Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ ou Fe²⁺ (Patrício *et al.*, 2014).

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 17, estão apresentados os difratogramas de raios X das argilas naturais e das argilas tratadas com ácido clorídrico.



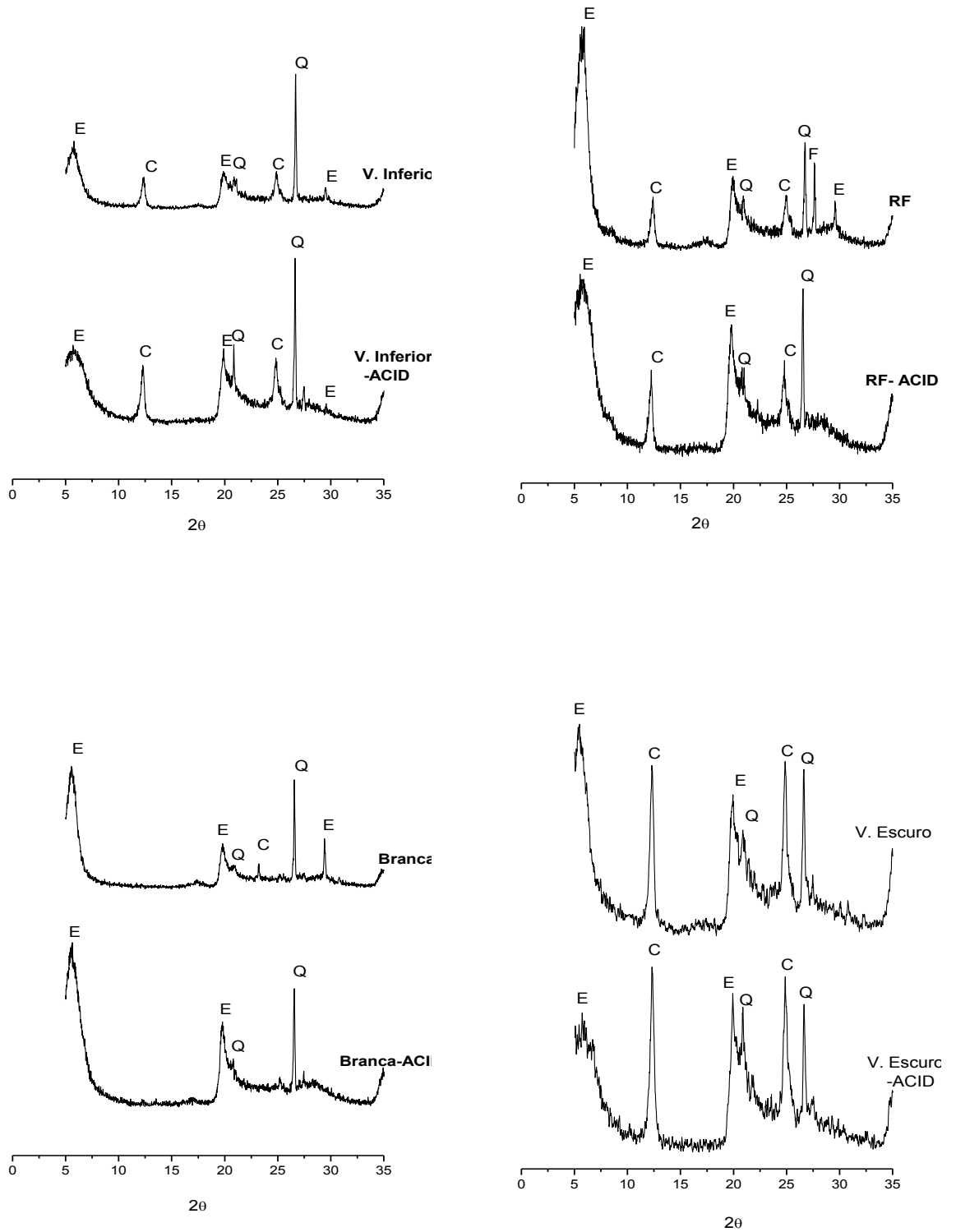


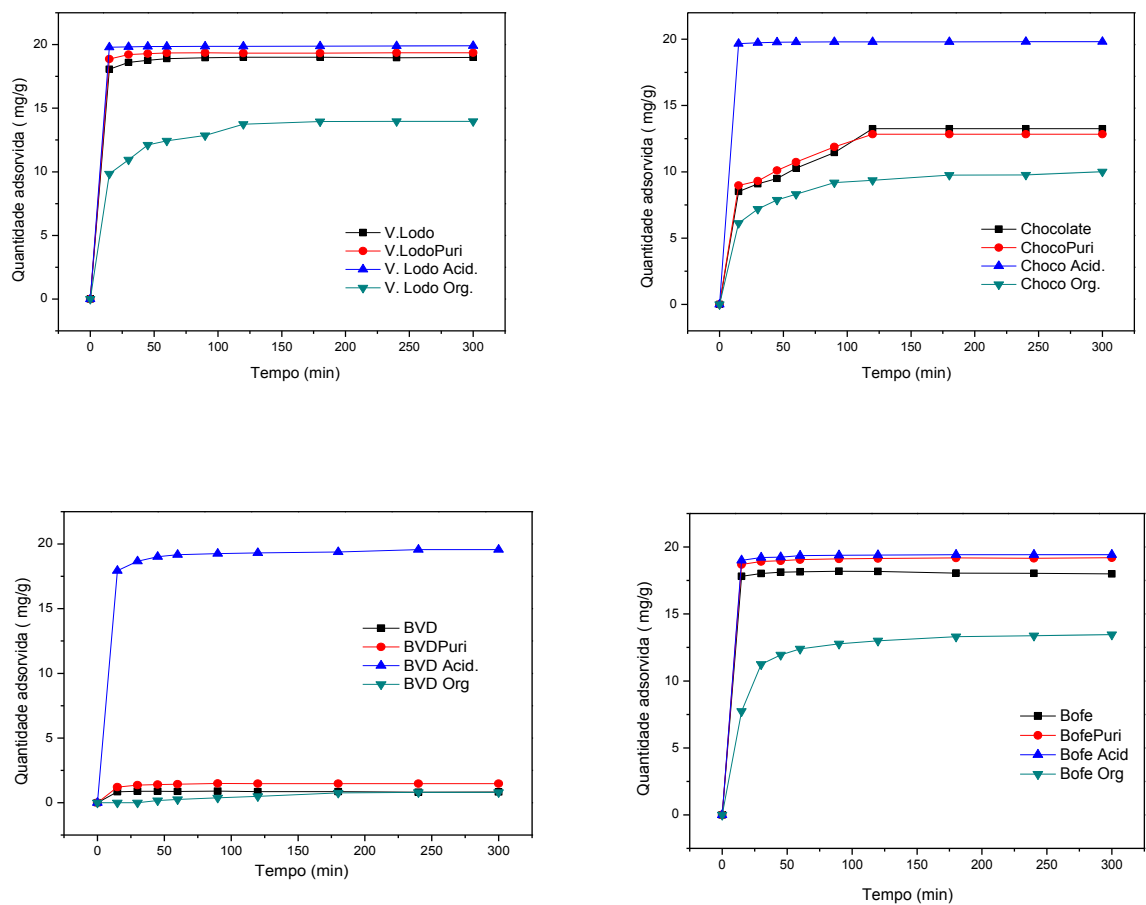
Figura 17- Difractogramas das argilas naturais e tratadas com ácido clorídrico. (E-esmectita; Q-quartzo; F-feldspato; C-caulinita; Ca-calcita)

Pode-se observar que os difratogramas das amostras tratadas com ácido (Fig. 17), não sofreram alterações estruturais significativas, apenas se verificou uma variação na intensidade de alguns picos, indicando possivelmente alguma distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, segundo Valenzuela-Diaz *et al.* (2006), provavelmente essa deformação deve ser devido à troca iônica, já que o arranjo das intercamadas é diretamente dependente do cátion.

4.5 Ensaios de Adsorção

4.5.1 Tempo de Contato

A Figura 18 apresenta o comportamento de adsorção das argilas naturais, purificadas em função do tempo de contato para o corante RB.



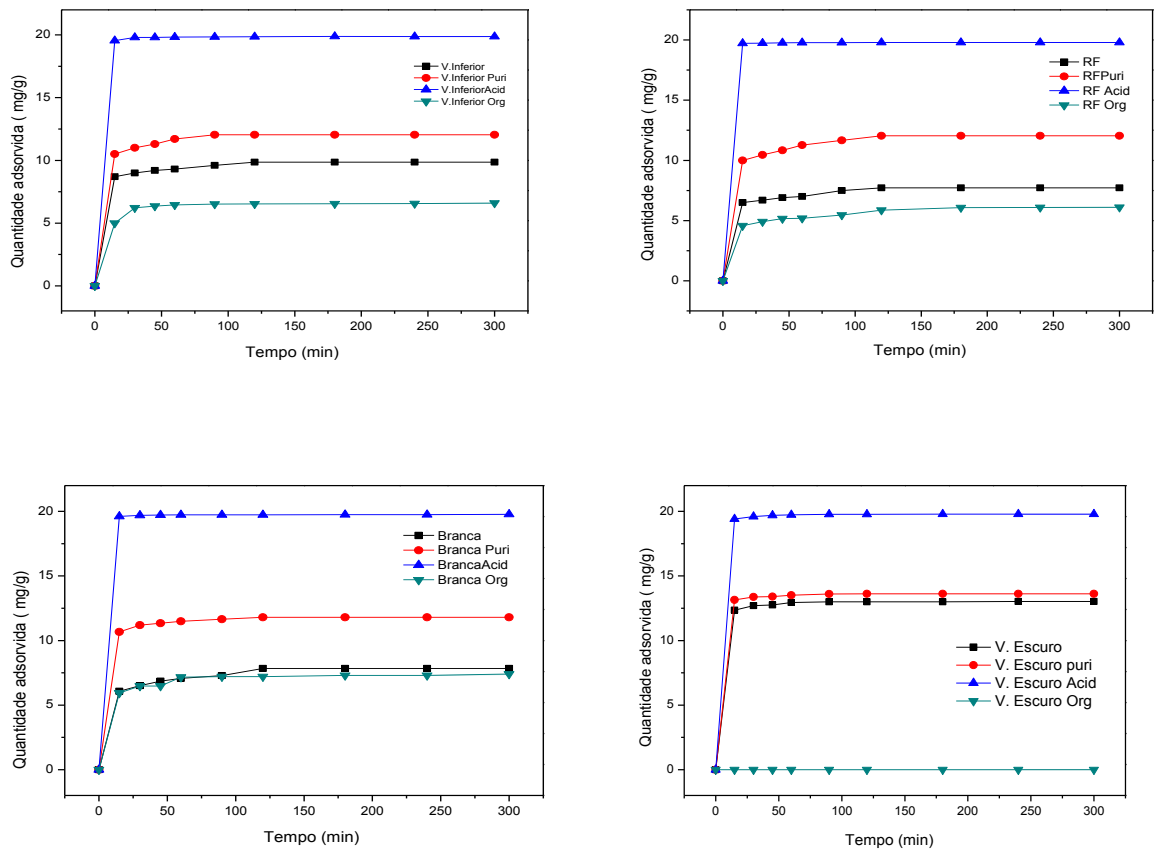


Figura 18 - Quantidade adsorvida X tempo de contato das argilas estudadas.

Observando os sistemas contendo todas as amostras estudadas (Figura 18), nota-se que a taxa de remoção dos corantes são relativamente rápidas nas fases iniciais, porém diminuem gradativamente com o tempo até o equilíbrio. As primeiras grandes quantidades adsorvidas, em tempos curtos, possivelmente é devido à disponibilidade abundante de locais ativos na superfície da argila, com o decorrer do tempo, a ocupação gradual destes locais, torna a sorção mais lenta (Errais, 2011).

A partir da Figura 18 e Tabela 17, nota-se que os tempos de equilíbrio encontrados para os sistemas adsorptivos foram de aproximadamente 120min, e que as interações de amostras ácidas + RB e amostras purificadas + RB, adsorveram quantidades expressivas do corante RB, enquanto que as menores remoções do corante foram verificadas para as argilas organofilizadas.

Os melhores resultados para adsorção de RB (Fig. 18 e Tabela17) foram observados para as amostras V. Inferior-ACID e V. Lodo-ACID (ambas com 19,86 mg/g), enquanto que a menor remoção do corante foi verificada para a argila BVD (4,20mg/g), esse fato pode ser atribuído à natureza da argila, assim como é

observado nos resultado de DRX (Figura 14) e análise química (Tabela 13), onde é possível observar uma maior quantidade de minerais acessórios para a argila BVD.

De uma forma geral, observou-se que as maiores taxas de remoção do corante RB, foram apresentadas pelas argilas tratadas com ácido. O tratamento ácido promove uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions trocáveis por H^+ (GRIM, 1962). O hidrogênio, que em razão do seu diminuto raio, fixa-se intensamente passando a constituir centros ativos de interação entre a partícula adsorvente e as moléculas adsorvidas. Um próton, nessas condições, constitui um centro de forças capaz de influenciar o sistema eletrônico dos átomos vizinhos, aumentando assim sua capacidade de adsorção (Santos, 1989).

Já para as interações das argilas purificadas com o corante RB (Fig. 18 e Tabela 17), observam-se melhores resultados quando comparados com as interações das argilas naturais, podendo ser justificado pela presença de partículas com diâmetros inferiores aos encontrados nas argilas naturais, contribuindo para que as argilas purificadas apresentem superfície de contato entre o adsorvente e a solução de corante maior que as argilas naturais (Marin *et al.*, 2015).

A partir da Figura 18 e Tabela 17, observa-se que a diminuição na capacidade de adsorção do corante RB das argilas organofílicas, se comparado com as argilas naturais, pode ter sido causada possivelmente pela dificuldade de troca catiônica entre o sal e o corante RB, pois a força iônica que liga o sal na argila é bem maior do que a possível troca catiônica com o corante.

Na Tabela 17 observam-se os valores experimentais encontrados após o tempo de equilíbrio para cada sistema de adsorção, com a porcentagem da remoção adquirida, utilizando a equações 2.

Tabela 17- Resultados das interações no tempo de equilíbrio

Amostras	Quantidade adsorvida (mg/g)	Quantidade removida da solução (%)	Tempo de equilíbrio (min)
V.Lodo + RB	19,01	95,02	120
V.Lodo Puri + RB	19,33	96,66	120
V.Lodo Acid. + RB	19,86	99,3	120
V.Lodo Org + RB	13,75	68,73	120
Chocolate + RB	13,25	64,25	120
Chocolate Puri + RB	12,84	66,25	120
Chocolate Acid + RB	19,86	99,00	120
Chocolate Org + RB	9,36	46,79	120
BVD + RB	0,86	4,20	120
BVD Puri + RB	1,47	7,37	120
BVD-ACID + RB	19,18	95,88	120
BVD-ORG + RB	0,25	1,24	120
Bofe + RB	18,17	90,86	120
Bofe Puri + RB	19,15	95,74	120
Bofe-ACID + RB	19,4	97,02	120
Bofe-ORG + RB	13,0	64,98	120
V.Inferior + RB	8,44	42,18	120
V.Inferior Puri + RB	10,57	53,20	120
V.Inferior-ACID + RB	19,86	99,30	120
V.Inferior-ORG + RB	6,53	32,66	120
RF + RB	6,90	31,03	120
RF Puri + RB	10,64	53,19	120
RF-ACID + RB	19,79	98,95	120
RF-ORG + RB	5,86	29,29	120
Branca + RB	10,44	52,19	120
Branca Puri + RB	10,63	53,13	120
Branca-ACID + RB	19,74	98,7	120
Branca-ORG + RB	7,21	36,05	120
V. Escuro + RB	13,0	65,01	120
V. Escuro Puri + RB	13,62	68,10	120
V. Escuro-ACID + RB	19,78	98,9	120
V. Escuro-ORG+ RB	0	0	120

4.5.2 Concentração Inicial do Adsorbato

Os efeitos da variação da concentração inicial do corante RB sobre a capacidade de adsorção estão apresentados na Figura 19.

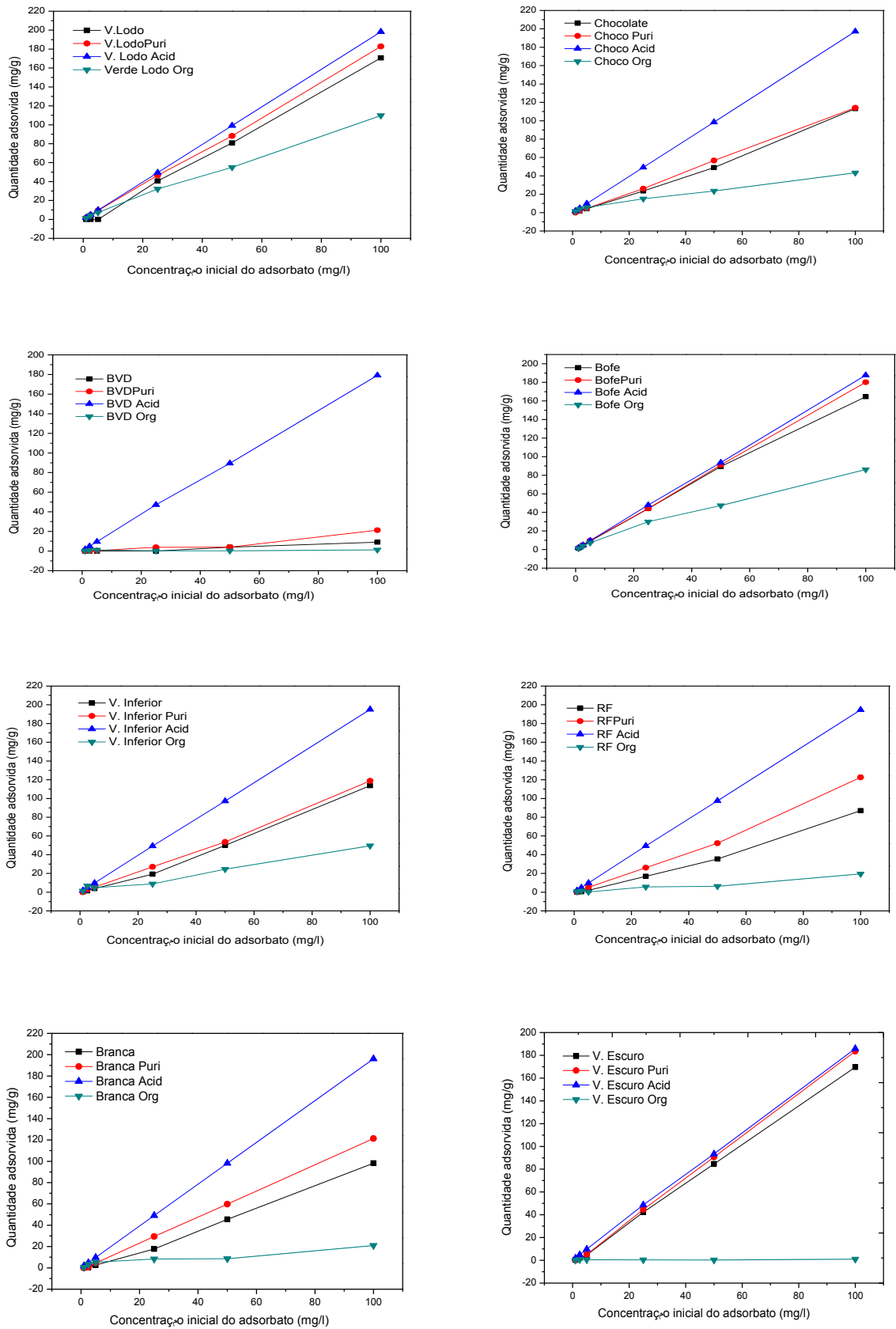


Figura 19 – Quantidade adsorvida do corante RB em função da concentração inicial do corante RB para as amostras estudadas.

Para todas as amostras (Figura 19) observa-se que a quantidade adsorvida do corante é proporcional ao aumento da concentração, atingindo o máximo em 198,36mg/g, comparando-se os valores de q_e obtidos para todas as amostras é possível inferir que a amostra V. Lodo-ACID foi a mais eficiente no processo de adsorção.

O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial do adsorbato ocorre, pois, há mais cátions de RB para cada sítio ativo na superfície da argila fazendo com que cada vez mais sítios possam ser saturados pelo corante. Esta situação resulta em um aumento na quantidade adsorvida por unidade de massa (Bhattacharyya *et al.*, 2014).

Para os adsorventes tratados com ácido, na adsorção do corante, observa-se que há aumentos significativos quando comparados com as amostras naturais e purificadas, principalmente se analisarmos a argila BVD-ACID com a BVD, que aumentou seu desempenho na remoção de RB em 100%. Esse melhoramento pode estar relacionado a redução do ferro nas camadas tetraédricas dos argilominerais esmectíticos, devido ao ataque ácido (GEMEAY, 2002). Quando Fe^{3+} na camada octaédrica de um mineral de argila é reduzido para Fe^{2+} , a carga de superfície negativa da argila aumenta linearmente com a concentração de Fe^{2+} na estrutura. Esta relação tem consequências relevantes para as propriedades macroscópicas do argilomineral. Um aumento na carga da camada é acompanhado por um aumento na CTC, bem como um aumento na capacidade da esmectita para fixar cátions nas camadas interlamelares (Stucki, 2006).

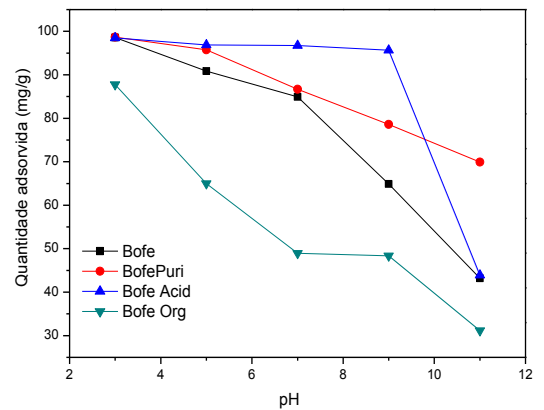
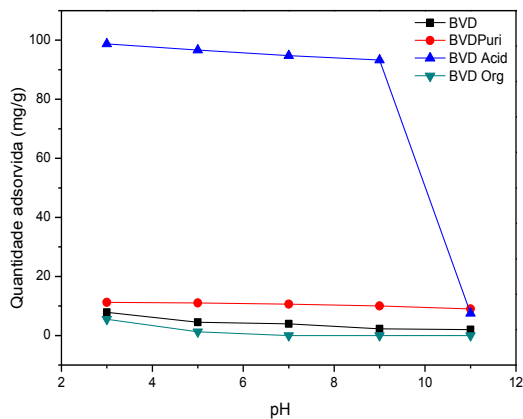
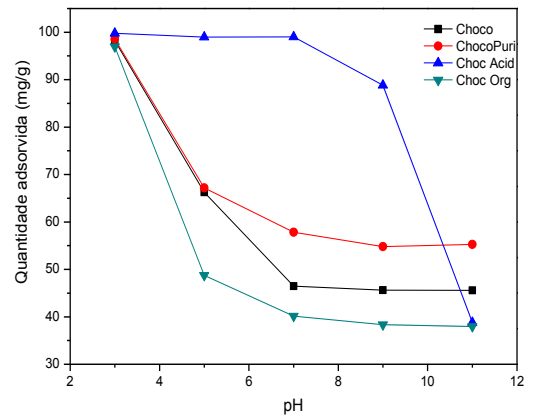
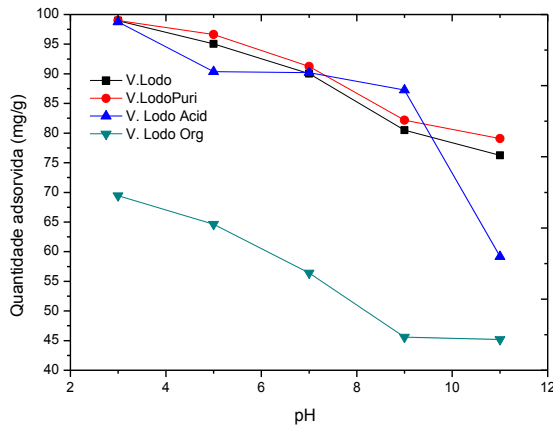
Observa-se também que as amostras naturais e purificadas possuem comportamento similar, no entanto as amostras purificadas mostraram-se mais eficientes no processo de adsorção.

Analisando as argilas tratadas com sal quaternário de amônio (Fig. 19), verifica-se um aumento na capacidade de adsorver o corante RB, com o aumento da concentração inicial do corante, porém as quantidades adsorvidas do corante RB são menores se comparadas com as argilas naturais e modificada com H_2SO_4 , isto ocorre devido a baixa afinidade do sal Praepagen em adsorver compostos orgânicos catiônicos.

4.5.3 Efeito da Variação do pH

O valor do pH da solução é um parâmetro importante que controla o processo de adsorção e, em particular, a capacidade de adsorção. O pH da solução pode modificar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorvato e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre sítios ativos do adsorvente (Hou *et al.*, 2011).

Para análise do efeito do pH, o estudo da adsorção do corante RB foi realizado em cinco diferentes pH, mantendo as outras variáveis inalteradas. Na Figura 20 pode-se observar a quantidade adsorvida do corante RB, em função do pH da solução.



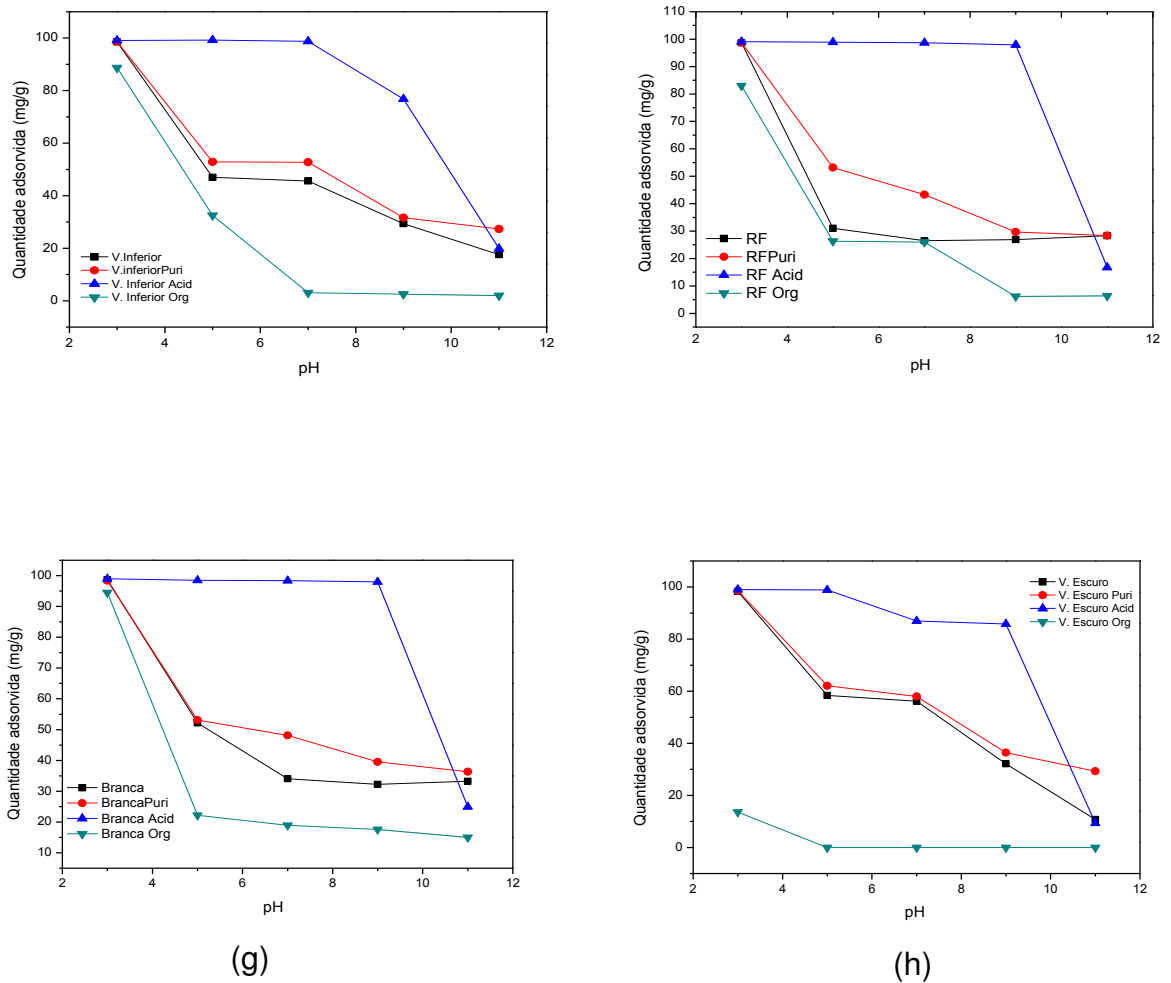


Figura 20- Quantidade adsorvida do corante RB, em função do pH da solução.

A partir Figura 20 observa-se que o corante RB, em valores de pH fortemente ácido, tem elevada atração eletrostática com a superfície dos adsorventes. A RB possui três sítios diferentes que podem se ionizar: o átomo de oxigênio do grupo (COO⁻) e os dois átomos de nitrogênio (-N=) dos grupos aminos. Por conseguinte, em adição o produto de sua dissociação são três espécies protonadas, que podem ser formadas em soluções aquosas. As suas concentrações relativas dependem do pH da solução. Na faixa de pH 4-13 as principais espécies são geralmente estáveis (RB). Ela tem as estruturas moleculares dipolares em que um átomo do grupo amino está carregada positivamente, enquanto que os átomos de oxigênio do grupo carboxílico estão carregadas negativamente. Quando o pH está em 3, a estrutura fica carregada positivamente (RBH⁺), pois ocorre a protonação do grupo carboxílico (GRAUER, 1987).

O estudo do pH evidenciou que os maiores percentuais de remoção foram em pH ácido, indicando que o mecanismo de adsorção do corante RB pelos adsorventes ocorre por troca iônica e é regida por atrações eletrostáticas e de van der Waals (Klika *et al.*, 2004). Os piores resultados foram em pH's básicos, pois o aumento dos hidróxidos na solução fez com que aumentassem a repulsão dos adsorventes com o corante.

Observa-se ainda que as amostras tratadas com ácido e as amostras purificadas mostraram-se mais eficientes no processo de adsorção.

4.5.4 Isotermas de Adsorção

Para otimizar um sistema de adsorção de um corante em meio aquoso é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. A capacidade de adsorção desses equilíbrios pode ser obtida pela medida da isoterma de adsorção dos corantes reativos no adsorvente (Cheung *et al.*, 2009)

A relação entre a quantidade de íons do corante adsorvido na superfície do adsorvente e a concentração na fase aquosa no equilíbrio foi investigada para soluções individuais dos corantes.

As isotermas de adsorção foram analisadas colocando-se as Equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich em suas formas lineares (ver em apêndice). Nas tabelas 18,19, 20 e 21 estão apresentados os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Tabela 18- Valores dos parâmetros calculados da isoterma Langmuir.

Langmuir			
	Q_{max}(mg.g⁻¹)	K_L (10⁻². L.mg⁻¹)	R²
V. Lodo	287,45	0,16	0,88
V. Lodo Puri	312,5	0,10	0,87
V. Lodo-ACID	333,3	0,47	0,37
V. Lodo-ORG	12,50	0,39	0,01
Chocolate	250,00	0,9	0,09
Choco puri	666,67	0,26	0,40
Chocolate-ACID	689,54	0,08	0,28
Chocolate-ORG	47,61	0,05	0,81
BVD	12,35	0,22	0,05
BVD Puri	84,03	0,44	0,97
BVD-ACID	333,33	0,1	0,63
BVD-ORG	0,94	0,03	0,33
Bofe	285,71	0,14	0,82
Bofe Puri	370,37	0,10	0,76
Bofe-ACID	333,33	0,17	0,57
Bofe-ORG	12,5	0,33	0,81
V. Inferior	123,46	0,11	0,54
V. Inferior Puri	344,82	0,11	0,00
V. Inferior-ACID	357,14	0,15	0,08
V. Inferior-ORG	58,82	0,02	0,35
RF	58,82	1,17	0,40
RF Puri	344,82	0,64	0,29
RF-ACID	333,33	0,4	0,06
RF-ORG	31,25	0,04	0,53
Branca	58,82	1,22	0,66
Branca Puri	76,33	2,08	0,19
Branca-ACID	111,11	0,4	0,26
Branca-ORG	21,28	0,04	0,66
V. Escuro	6,2	0,08	0,25
V. Escuro Puri	8,1	0,07	0,38
V. Escuro-Acid	333,33	0,18	0,35
V. Escuro-Org	0,76	0,05	0,44

Tabela 19- Valores dos parâmetros calculados da isoterma Freundlich.

	Freundlich		
	1/n	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
V. Lodo	0,77	26,65	0,99
V. Lodo Puri	0,72	41,19	0,99
V. Lodo-ACID	1,16	381,94	0,94
V. Lodo-ORG	0,99	6,53	0,94
Chocolate	0,85	1,59	0,99
Choco puri	0,89	2,10	0,99
Chocolate-ACID	0,99	147,9	0,96
Chocolate-ORG	0,65	3,7	0,97
BVD	0,99	1,17	0,99
BVD Puri	0,54	4,38	0,99
BVD-ACID	0,98	26,18	0,96
BVD-ORG	0,47	3,12	0,99
Bofe	0,75	18,95	0,99
Bofe Puri	0,87	32,89	0,99
Bofe-ACID	0,99	40,45	0,97
Bofe-ORG	0,53	4,2	0,95
V. Inferior	0,84	1,13	0,99
V. Inferior Puri	0,99	2,90	0,99
V. Inferior-ACID	0,99	82,22	0,91
V. Inferior-ORG	0,64	3,2	0,83
RF	0,73	2,35	0,99
RF Puri	0,95	2,23	0,99
RF-ACID	0,88	82,79	0,89
RF-ORG	0,99	2,59	0,94
Branca	0,81	1,32	0,99
Branca Puri	0,82	1,61	0,99
Branca-ACID	0,73	106,91	0,96
Branca-ORG	0,66	1,74	0,70
V. Escuro	0,41	1,87	0,92
V. Escuro Puri	0,34	1,5	0,92
V. Escuro-Acid	0,99	94,41	0,98
V. Escuro-Org	0,85	3,65	0,96

Tabela 20- Valores dos parâmetros calculados da isoterma Temkin.

Temkin			
	b_T (J.mol⁻¹)	K_T (L.mg⁻¹)	R^2
V. Lodo	59,72	5,62	0,94
V. Lodo Puri	67,18	3,55	0,92
V. Lodo-ACID	32,64	5,82	0,88
V. Lodo-ORG	19,4	2,3	0,40
Chocolate	82,75	2,14	0,84
Choco puri	84,78	2,51	0,78
Chocolate-ACID	46,50	3,1	0,87
Chocolate-ORG	407,85	2,1	0,80
BVD	498,24	4,14	0,75
BVD Puri	1054,12	2,19	0,98
BVD-ACID	81,26	3,14	0,84
BVD-ORG	113,85	1,98	0,04
Bofe	63,73	4,57	0,89
Bofe Puri	60,35	2,34	0,90
Bofe-ACID	94,82	2,25	0,71
Bofe-ORG	166,01	3,13	0,88
V. Inferior	83,23	2,34	0,73
V. Inferior Puri	87,30	1,58	0,77
V. Inferior-ACID	53,62	1,49	0,74
V. Inferior-ORG	363,66	3,12	0,65
RF	85,00	0,47	0,71
RF Puri	80,22	0,30	0,76
RF-ACID	52,01	0,24	0,92
RF-ORG	580,75	0,54	0,63
Branca	117,22	0,14	0,68
Branca Puri	64,79	4,07	0,89
Branca-ACID	44,96	3,89	0,90
Branca-ORG	847,95	2,37	0,73
V. Escuro	41,49	2,54	0,86
V. Escuro Puri	30,46	1,78	0,81
V. Escuro-Acid	19,59	1,54	0,02
V. Escuro-Org	113,79	3,27	0,23

Tabela 21- Valores dos parâmetros calculados da isoterma D-R.

	D-R		
	$Q_{max}(mg.g^{-1})$	$K_D (mol^2.J^{-2})$	R^2
V. Lodo	90,13	1,0	0,94
V. Lodo Puri	108,01	2,0	0,89
V. Lodo-ACID	1414,74	1,0	0,95
V. Lodo-ORG	119,58	1,0	0,70
Chocolate	38,09	2,0	0,76
Choco puri	43,05	2,0	0,73
Chocolate-ACID	493,74	1,0	0,97
Chocolate-ORG	22,06	1,0	0,85
BVD	6,96	5,0	0,79
BVD Puri	5,73	3,0	0,86
BVD-ACID	135,77	1,0	0,95
BVD-ORG	1,6	1,0	0,17
Bofe	80,63	1,0	0,91
Bofe Puri	98,66	2,0	0,85
Bofe-ACID	109,2	1,0	0,90
Bofe-ORG	55,03	1,0	0,94
V. Inferior	35,62	7,0	0,72
V. Inferior Puri	31,11	3,0	0,63
V. Inferior-ACID	321,82	1,0	0,94
V. Inferior-ORG	20,61	1,0	0,73
RF	30,41	5,0	0,40
RF Puri	43,15	2,0	0,76
RF-ACID	341,38	1,0	0,92
RF-ORG	12,60	1,0	0,72
Branca	22,46	1,0	0,72
Branca Puri	60,70	4,0	0,90
Branca-ACID	464,05	1,0	0,98
Branca-ORG	12,87	1,0	0,74
V. Escuro	268,80	1,0	0,96
V. Escuro Puri	483,95	1,0	0,92
V. Escuro-Acid	692,98	1,0	0,58
V. Escuro-Org	1,81	1,0	0,33

Ao se observar os coeficientes de correlação lineares R^2 das isotermas de adsorção (Tabelas 18, 19, 20 e 21), notou-se que o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido empregando-se a isoterma Freundlich. Estes resultados indicam que a adsorção de moléculas do corante ocorre em sítios de diferentes energias de ionização presentes nos adsorventes (Anirudhan *et al.*, 2015). A constante $1/n$ também indica qualitativamente que a adsorção é favorável e ocorre de forma heterogênea na superfície do adsorvente, pois seu valor esteve sempre menor do que uma unidade (Selvam *et al.*, 2008)

4.4.5 Cinética de Adsorção

Os experimentos de cinética tiveram como objetivo estudar o mecanismo que controla o processo cinético e encontrar o tempo em que ocorre o equilíbrio adsorvente-corante, bem como, a partir dos valores encontrados, utilizá-los nos experimentos de isotermas de adsorção.

A partir dos gráficos das equações pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula plotados para todas as amostras (ver apêndice), foram calculados os parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes, mostrados nas Tabela 22, 23 e 24.

Tabela 22- Valores dos parâmetros cinéticos do modelo pseudo-primeira ordem.

	Pseudo-primeira ordem		
	$Q_{max}(mg.g^{-1})$	$K_1 (min^{-1})$	R^2
V. Lodo	1,18	<0,001	0,448
V. Lodo Puri	1,43	<0,001	0,537
V. Lodo-ACID	39,08	<0,001	0,208
V. Lodo-ORG	3,55	<0,001	0,765
Chocolate	10,99	<0,001	0,733
Choco Puri	11,81	<0,001	0,656
Chocolate-ACID	24,49	<0,001	0,130
Chocolate-ORG	1,84	<0,001	0,727
BVD	18,67	<0,001	0,516
BVD Puri	19,19	<0,001	0,413
BVD-ACID	20,89	<0,001	0,696
BVD-ORG	2,69	<0,001	0,490
Bofe	1,08	<0,001	0,516
Bofe Puri	1,97	<0,001	0,413
Bofe-ACID	4,56	<0,001	0,752
Bofe-ORG	3,22	<0,001	0,769
V. Inferior	8,72	<0,001	0,595
V. Inferior Puri	11,73	<0,001	0,821
V. Inferior-ACID	13,12	<0,001	0,584
V. Inferior-ORG	3,25	<0,001	0,648
RF	8,62	<0,001	0,496
RF Puri	13,92	<0,001	0,661
RF-ACID	19,58	<0,001	0,733
RF-ORG	2,08	<0,001	0,848
Branca	13,84	<0,001	0,69
Branca Puri	9,74	<0,001	0,231
Branca-ACID	12,19	<0,001	0,694
Branca-ORG	1,36	<0,001	0,730
V. Escuro	3,93	<0,001	0,594
V. Escuro Puri	4,17	<0,001	0,704
V. Escuro-Acid	5,97	<0,001	0,789
V. Escuro-Org	0	<0,001	0

Tabela 23- Valores dos parâmetros cinéticos do modelo pseudo-segunda ordem.

Pseudo-segunda ordem			
	$Q_{max}(mg.g^{-1})$	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
V. Lodo	19,96	0,095	0,99
V. Lodo Puri	20,24	0,265	0,99
V. Lodo-ACID	20,0	0,312	1,00
V. Lodo-ORG	14,49	0,008	0,99
Chocolate	13,53	0,008	0,99
Choco Puri	11,48	0,014	0,99
Chocolate-ACID	20,0	0,004	1,00
Chocolate-ORG	1,041	0,736	0,99
BVD	1,83	0,266	0,99
BVD Puri	3,2	0,050	0,99
BVD-ACID	20,0	0,020	1,00
BVD-ORG	2,56	0,020	0,99
Bofe	20,04	0,202	0,99
Bofe Puri	19,12	0,291	0,99
Bofe-ACID	19,45	0,155	0,99
Bofe-ORG	13,91	0,009	0,99
V. Inferior	9,55	0,113	0,99
V. Inferior Puri	11,05	0,027	0,99
V. Inferior-ACID	19,92	0,323	0,99
V. Inferior-ORG	6,59	0,072	0,99
RF	7,48	0,058	0,99
RF Puri	11,45	0,046	0,99
RF-ACID	19,80	0,011	0,99
RF-ORG	6,31	0,013	0,99
Branca	7,56	0,064	0,99
Branca Puri	11,41	0,267	0,99
Branca-ACID	19,76	0,53	0,99
Branca-ORG	7,41	0,037	0,99
V. Escuro	13,03	0,121	0,99
V. Escuro Puri	1,66	0,874	0,99
V. Escuro-Acid	19,80	0,209	0,99
V. Escuro-Org	1,0	1,0	0,99

Tabela 24- Valores dos parâmetros cinéticos do modelo difusão intra-partícula.

	Difusão intra-partícula		
	C_L (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ^{-1/2})	R^2
V. Lodo	19,16	0,053	0,62
V. Lodo Puri	19,92	0,022	0,56
V. Lodo-ACID	19,81	0	0,83
V. Lodo-ORG	11,18	0,024	0,67
Chocolate	8,31	0,325	0,84
Choco Puri	7,9	0,231	0,78
Chocolate-ACID	19,73	0	0,51
Chocolate-ORG	7,258	0,022	0,71
BVD	1,668	0,01	0,59
BVD Puri	2,03	0,041	0,86
BVD-ACID	18,62	0,007	0,58
BVD-ORG	1,62	0,006	0,71
Bofe	18,81	0,02	0,55
Bofe Puri	19,67	0,026	0,64
Bofe-ACID	19,19	0,002	0,49
Bofe-ORG	10,7	0,025	0,45
V. Inferior	8,97	0,038	0,75
V. Inferior Puri	12,55	0,084	0,80
V. Inferior-ACID	19,75	0,001	0,32
V. Inferior-ORG	5,98	0,005	0,27
RF	6,81	0,038	0,47
RF Puri	12,61	0,071	0,71
RF-ACID	19,74	0	0,58
RF-ORG	4,79	0,01	0,82
Branca	6,86	0,042	0,72
Branca Puri	10,97	0,032	0,35
Branca-ACID	19,68	0	0,45
Branca-ORG	6,50	0,007	0,51
V. Escuro	12,68	0,002	0,43
V. Escuro Puri	13,35	0,002	0,52
V. Escuro-Acid	19,60	0,001	0,43
V. Escuro-Org	0,1	0,001	0

A partir do estudo cinético (Tabela, 22, 23 e 24), foi observado que os dados obtidos para as argilas estudadas, apresentaram melhor linearidade na equação do modelo cinético pseudo-segunda ordem, para as equações pseudo-primeira ordem e difusão intra-partículaos, os resultados não apresentaram congruência, dando coeficientes de correlações (R^2) bem menores que os coeficientes adquiridos na equação pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético pseudo-segunda ordem explica os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons nos sistemas adsorbato e adsorvente, como forças covalentes e troca iônica, esse modelo indica também que a velocidade de adsorção do corante reativo pelo adsorvente depende da quanti-

dade de corante na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Ho, 2006; Fávere *et al.*, 2010).

Os gráficos demonstram a ótima linearidade da equação pseudo-segunda ordem nos estudos cinéticos, o que coincide com a adsorção de rindamina B em argilas esmectíticas (Eftekhari *et al.*, 2010).

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que:

- Os ensaios de caracterização física e mineralógica evidenciaram que as amostras das argilas estudadas possuem características típicas de argilas esmectíticas;
- O processo de purificação por centrifugação com uma quantidade de 20mL de hidróxido de amônio, 500mL de água e 25g de argila, mostrou-se eficaz na diminuição da concentração de minerais acessórios, além de conduzir a uma redução do tamanho médio equivalente das partículas, e um aumento da fração argila;
- A caracterização por DRX e EDX das argilas naturais tratadas com o sal quartenário de amônio confirmaram que o processo de organofilização foi bem sucedido;
- A caracterização por DRX e EDX das argilas naturais tratadas com ácido sulfúrico demonstraram que o tratamento ácido não destruiu a estrutura do argilomineral presente nas amostras;
- Os resultados obtidos indicaram que as argilas esmectíticas estudada são uma boa alternativa para a remoção do corante Rodamina B presente em meio aquoso, e que as argilas tratadas com ácido, por apresentarem maior quantidade de centros ativos, foram as amostras que produziram uma maior remoção de corante;
- No que diz respeito ao equilíbrio de adsorção, a isoterma de Freundlich produziu o melhor ajuste para os dados de adsorção, indicando que o corante não forma uma monocamada no adsorvente, mas é adsorvido heterogeneamente em múltiplas camadas;
- No estudo cinético, a equação de pseudo-segunda ordem foi a que melhor descreveu o processo de adsorção para todas as argilas, tendo a melhor correlação com os dados experimentais, indicando que o comportamento de adsorção ocorre ao longo período de tempo e envolve adsorção química e troca iônica entre adsorbato e adsorvente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste trabalho e visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação do estudo do comportamento adsorvente de argilas esmectíticas do estado da Paraíba, sugerem-se as seguintes pesquisas:

1. Analisar a influência do Fe no processo de adsorção, equilíbrio e cinética de argilas esmectíticas do Estado da Paraíba.
2. Avaliar a relação entre o Fe presente nas argilas e sua resposta adsortiva após a argila ser submetida a tratamentos químicos.
3. Analisar a influência do teor de Fe nos parâmetros que afetam o processo de adsorção (tempo, concentração do adsorbato, e pH);

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p.583 - 593 ,2004.

ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and EnvironmentProtection**, v. 95, p. 215-225, 2015.

ARAÚJO, I. C. L & MELO, V. F. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1312-1317, 2012.

AZHA, S.; AHMAD, A.; ISMAIL, S. Thin coated adsorbent layer: characteristics and performance study. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, p. 956–969, 2015.

BABAKI, H.; SALEM, A.; JAFARIZAD, A. Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 2-3, p. 263-268, 2008.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas**. 2006, 231p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas-São Paulo.

BARBOSA, R; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. ; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, n.52, p. 264-268, 2006.

BATISTA, A. P. S.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati – PB. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.3, p. 64-71, 2009.

BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M. ; ELANGO, D.; RAMAMURTHI,V. ; SIVANESAN, S. Adsorption of acid dye onto Organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 128, p.138-144, 2006.

BERGAYA, F; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science In: BERGAYA, F; THENG, B K G; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of clay science**, Elsevier, 2006,p. 1-18.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, v.5, nº7, 2009.

BHATTACHARYYA, K. G.; SENGUPTA, S.; SARMA, G. K. Interactions of the dye, rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 7-17, 2014.

BRITO, B. M. A.; CARTAXO, J. M.; N NASCIMENTO,. F. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Avaliação de argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba com aditivos para aplicação em perfuração de poços de petróleo e tintas à base de água. **Cerâmica**, v. 62, p. 45-54, 2016.

BRUM, M.C.; CAPITANEO,J.L.; OLIVEIRA, J.F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. **Minerals Engineering**, Brasil, v. 23. p. 270-272, 2009.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2° ed. Weinheim: Wiley-VCD, p. 355, 2006.

CALVETE, T.; LIMA, E.C.; CARDOSO, N.F.; DIAS, S.L., RIBEIRO; E.S., Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v.38, p. 521–532, 2010.

CARDOSO V. M. M; LEMOS V. P. Adsorção Simultânea do Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em Argilas da Formação Solimões. **Revista Virtual Química**, v.6, n. 2, p. 169-189, 2014.

CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. **Clays Clay Miner**, v. 49, p. 398-409, 2001.

CHEN, A. H.; YANG, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous médium. **Journal of Hazardous Materials**. V. 163, p. 1068-1075, 2009.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresour. Technol**, v. 100, p. 1143-1148, 2009.

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

COTTET, L.; ALMEIDA, C.A.P.; NAIDEK, N; VIANTE, M.F.; LOPES, M.C; . DEBACHER, N.A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 25-31, 2014.

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

DOTTO, G.L; VIEIRA, L. G. GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v.34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

EFTEKHARI, S.; HABIBI-YANGJEH, A.; SOHRABNEZHAD, S. Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 349-355, 2010.

ELMOUBARKI, R., MAHJOUBI, F. Z., TOUSANDI, H., MOUSTADRAF, J., ABDENNOURI, M., ZOUHRI, A., ELABAN, A., BARKA, N., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resource Industry**, v. 9, p. 16-29, 2015.

ERRAIS, E.; DUPLAY J.; DARRAGI F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v.275, p.74–81, 2011.

FERREIRA, H. S; MENEZES, R. R.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. Análise da Influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, n. 54, p. 77-85, 2008.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-Hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.

FREUNDLICH, H. Concerning adsorption in solutions. **Zeitschrift für Physikalische Chemie-Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre**, v.57, p. 385-470, 1906.

FOLLETO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.

GAIDZINSKI, R.; OSTERREICHER-CUNHA, P.; DUAILIBI FH, J.; TAVARES, L.M. Modification of clay properties by aging: role of indigenous microbiota and implications for ceramic processing, **Applied Clay Science**, v. 43, p. 98-102, 2009.

GEMEAY, A. H. Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 235-241, 2002.

GÖK, Ö. A.; ÖZCAN, S.; ÖZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dyes of reactive blue 19 aqueous solutions onto modified bentonite. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5439-5443, 2010.

GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G.; WANG, X. A simple method for physical purification of bentonite. **Applied Clay Science** .v. 119, p.294–300, 2016.

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

GRIM, R.E. **Applied Clay Mineralogy**. New York, McGraw-Hill, p. 442 , 1962.

GUERRA, D. L., AIROLDI, C., LEMOS, V. P., ANGÉLICA, R. S., VIANA, R. R.. Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, v.31, n.2, 2008.

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

HAMID, S. A. ; SHAHADAT M. ; ISMAIL S. Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant. **Applied Clay Science**, v. 149, p. 79-86, 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat. **WaterResearch**, v.34, n.3, p.735-742, 2000.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p. 681–689, 2006.

HOU, M.; MA, C.; ZHANG, W.; TANG, X.; FAN, Y.; WAN, H. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, p. 1118–1123, 2011.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; WAN DAUD, W. M. A. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. **Chemical Engineer in Journal**, v. 170, p. 90-106, 2011.

JOVIC-JOVICIC, N.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ , A.; BANKOVIĆ, P.; MOJOVIĆ , Z; ŽUNIĆ, M.; GRŽETIĆ, I ; JOVANOVIĆ , D. Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of acid orange 10 and lead ions. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 452-456, 2010.

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

KLIKA Z.; WEISSMANNOVÁ H.; CAPKOVÁ, P.; POSPISIL M. The rhodamine B intercalation of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, p. 243–250, 2004.

LACKOVIC, K.; WELLS, J. D.; JONHSON, B. B.; ANGOVE, M. J. Modeling the adsorption of Cd(II) onto kaolinite and Muloorinallite in the presence of citric acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.22, n. 39. 2002.

LAGALY, G. **Characterization of clays by organic compounds**, Clay Minerals. v. 16, p. 1- 21, 1981.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. **Journal of the American Chemical Society**. v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LEAR, P. R.; STUCK, J. W. Effects of iron oxidation on the surface of notronite **Clays and Clays Minerals**, v. 37, p. 547 – 552, 1989.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. **Applied Clay Science**. v. 59-60, p. 84–102, 2012.

LI, Z; POTTER, N. ; RASMUSSEN, J. ; WENG, J. ; LV, G. Removal of rhodamine 6G with different types of clay minerals. *Applied Clay Science*. v, 202, p. 127-135, 2018.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Application of Langmuir and Freundlich models of the adsorption of cadmium and lead in different classes of Brazilian soils. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LUMMUS, J.L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach**. Penn-Well Publishing Company, 1986.

LUO, Z.; GAO, M.; YE, Y.; YANG, S. Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyloange removal. **Applied Surface Science** v. 324, p. 807-816, 2015.

LUZ, A. B. ; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais/Ed. 2.Ed.** - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MARIN, P.; C. BORBA, E.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, S. P. D.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g. **Engevista**, v. 17, n. 1, p. 59-68, 2015.

MARUNGREUNG, K. Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Journal of Environmental Management**, v. 78, p. 268–274, 2006.

MENEZES R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. R.; KIMINAMI, H. G. A; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica** , v. 55, p. 163-169, 2009.

MELLO, V. F. B.; GAMA, J.; FERREIRA, J. M.; BARAUNA, O. S.; JUCÁ, J. F. T.; MOTTA SOBRINHO, M. A.. Study and characterization of properties smectite clay on removal of textile dyes. **Matéria**, v.18, n. 4, p. 1467 – 1482 2013.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. 4^oed. Singapore: McGraw-Hill, Inc. International Edition, 2003.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behaviour**.1ed. New York: JohnWiley & Sons, chapter 3, p.24 – 46, 1976.

MOORE, D.M. & REYNOLDS, J.R.C. **X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals**. Oxford: Oxford University Press. p. 332, 1989

MORITA, R. Y.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R.. Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito do Tratamentocom Surfactante Orgânico Livre de Sal de Amônio. **Revista Virtual de Química**, v.7, n.4, 2015.

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy – Occurrences, Processing and Applications of Kaolin, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. **Clay Science**, v. 2, 180 p, 2006.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v.23, n.6, p.818-834, 2000.

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**,v. 62, p. 272-277, 2016.

ÖNAL, M.; SARIKAYA, Y. Preparation and Characterization of Acid-Activated Bentonite Powders. **Powder Technology**, v. 172, p. 14-18, 2007

OSTHAUS, B. B. Chemical determination of tetrahedral ions in nontronite and montmorillonite. **Gulf Research & Development Company**, p. 404-417, 1954.

OZCAN, A. S.; ERDEM, B.; OZCAN, A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 44-54, 2004b.

OZCAN, A. S.; OZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloidand Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I.; J. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of Capsicum annum. **Journal of Hazardous Materials**. v. 124,p. 200-208, 2005.

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

PATRÍCIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p.171-178, 2014.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. ; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilasesmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, p. 223-230, 2014.

PEREIRA, P. M.; LEMOS, V. P.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. C. F. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia. **Cerâmica**, v. 59, p. 170-180, 2013.

RAJORIAYA, S. BRGOLE, S. GEORGE, S. SAHARAN, V. K. Treatment of textile dyeing industry effluente using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagentes. **Journal of Hazardous Materials**, v.344, p.1109-1115, 2018.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. **Adsorption by powder & porous solids: Principles, methodology and applications**. Marseille: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley – Interscience Publication, 1984.

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; RAVI, S. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular *Muntingia calabura*. **Journal Chemistry**, v.6, p.737–742, 2009.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, vol.1, 1989.

SANTOS, S. S.; LEMOS, V. P.; VILAÇA, A. L. C.; TAVARES, L.; QUEIRÓZ, L. S. Adsorption of phenol and benzene in montmorillonite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide. **Cerâmica**, v.60, p. 575-579, 2014.

SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v.48, n.308, p. 178-182, 2002.

SELVAM, P. P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.;SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption on to sodiu mmontmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 39 – 44, 2008.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**.4° ed.London: Butterworth-Heinemann, p. 306, 1994.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v.3, n.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, G. E. H.; MELO, C. C. N.; MARQUES, V. G; PANIZ, O. G.; GONÇALVES, M. R. F.; CARREÑO, N. L. V. Comparação da capacidade de adsorção de Rodamina B por argilas natural e modificada. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 3, p. 25-31, 2017.

SILVA, I. A.; SOUSA, F. K. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. S.; NEVES,G. A.; FERREIRA, H. C. Effect of smectite clays storage in their rheological properties. **Cerâmica**, v. 63, p. 109-115, 2017.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. Estudos de novas ocorrências de argilas bentoníticas do Estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração base água. **REM: Escola de Minas**, v.66, n.4, p. 485-491, 2013.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, p.317-327, 2012.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. **Scientia Plena**, v. 7, n. 9, 2011.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1992.

STRAWN, D. G. e SPARKS, D. L. The use of XAFS to distinguish between inner and outer sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 216, p.257 – 269, 1999.

STUCKI, J.W., KOSTKA, J.E. Microbial reduction of iron in smectite. C. R. **Geoscience**, v. 338, p. 468–475, 2006.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1842- 1848, 2006.

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

TERTRE, E.; CASTET, S.; BERGER, G.; LOUBET, M.; GIFFAUT, E. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study, **Geochimica et Cosmochimica Acta** 70, v. 70, n 18, p. 4579-4599, 2006.

THUC, C. H.; GRILLET, A.; REINERT, L.; OHASHI, F.; THUC, H. H.; DUCLAUX, L. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 229–238, 2010.

TIANLIK, T.; NORULAINI, N.A.R.N.; SHAHADAT, M.; YOONSING, W.; OMAR, A.K.M. Riskassessment of metal contamination in soil and groundwater in Asia: a review of recent trends as well as existing environmental laws and regulations. **Pedosphere**, v.26, p. 431–450, 2016.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, D. M. O. Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB. **HOLOS**, v.1,2012.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M.; J. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p.1043–1051, 2008.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p. 272-280.

VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260-263, 2006.

VIMONSES, 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**, v. 148, p. 354-364, 2009.

WEBB, P. A.; ORR JR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corp., Norcross, 1997.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; "Kinetics of adsorption on carbon from solution". **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE, v. 89, 1963, pg. 31 – 60.

Wu, J.; Roth, C.B.; Low, P. F. Biological reduction of structural Fe in sodium-nontronite. **Soil Science Society of America Journal** ,v. 52 , p. 295 – 296, 1988.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M. ; SAHNOUN, S.; TIAR, C.; GOMR, F. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. **Applied Clay Science** v.90, p.81–87, 2014.

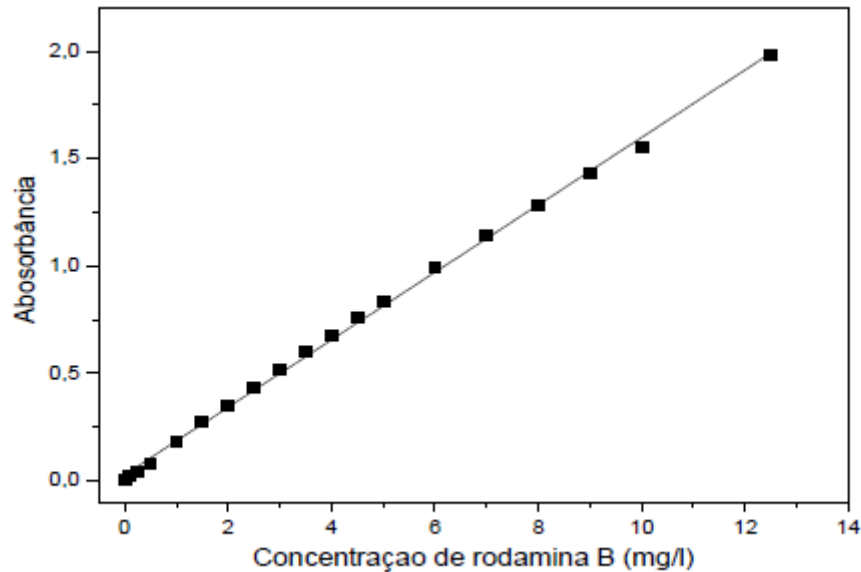
ZHANG, D.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; YU, W. H. Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science**, v.50, p. 1–11, 2010.

ZHU, J.; QING, Y.; WANG, T.; ZHU, R.; WEI, J.; TAO, Q.; YUAN, P. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p.386–392, 2011.

APÊNDICE

Coordenadas da curva de calibração

➤ Para a Rodamina B → $y = 0,1579x + 0,0262$ e $R^2 = 0,9982$



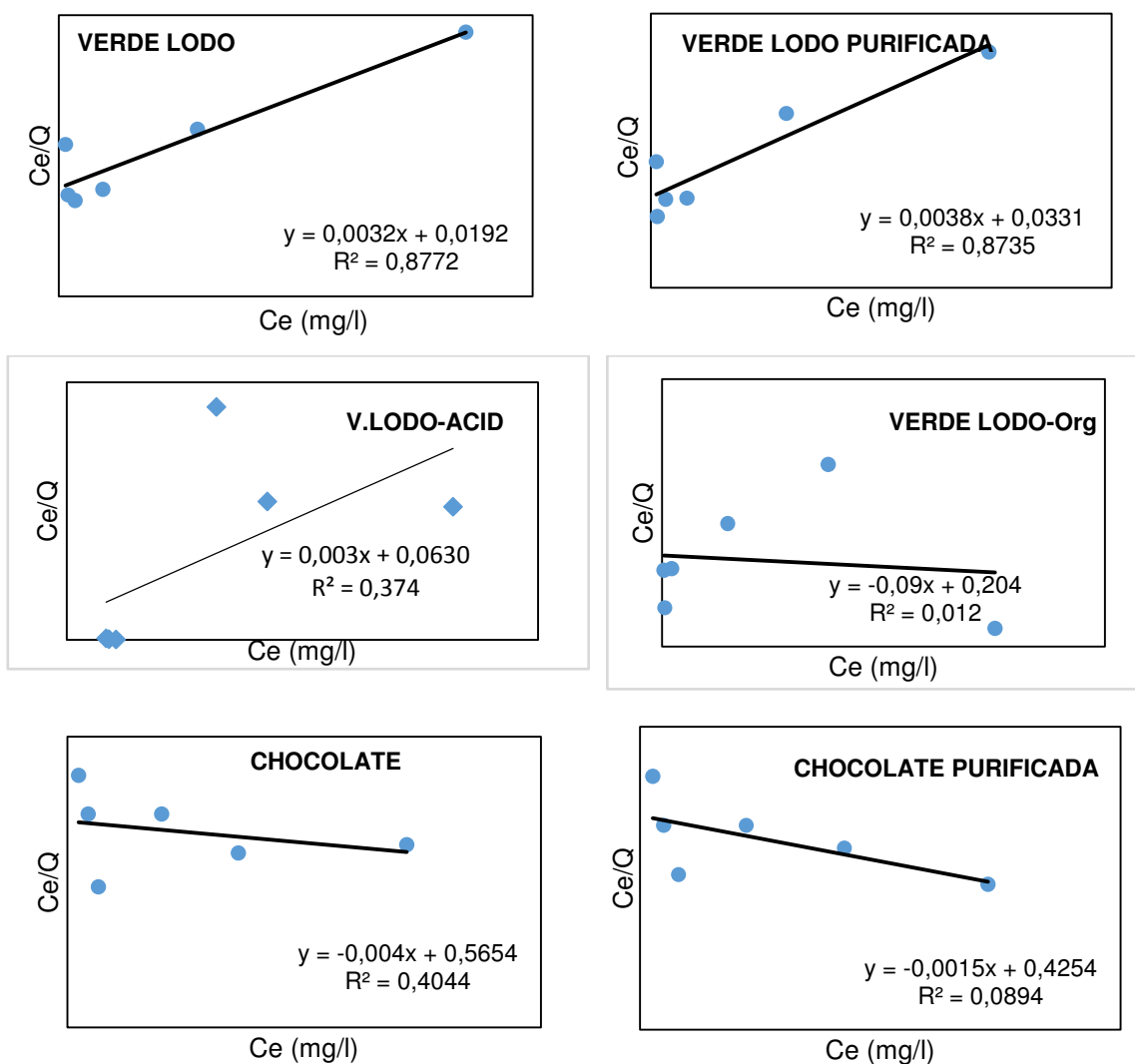
Dados da curva de calibração do RB

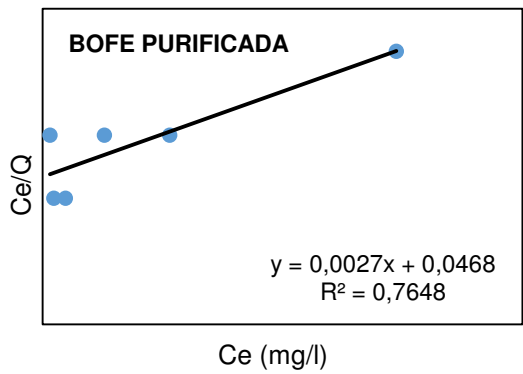
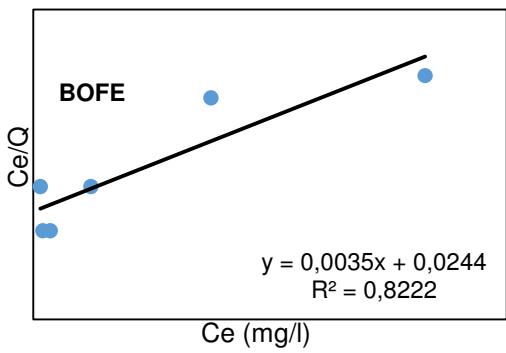
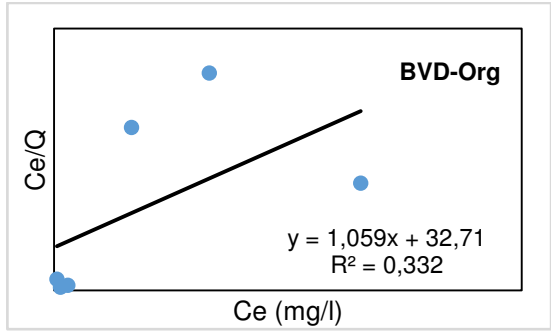
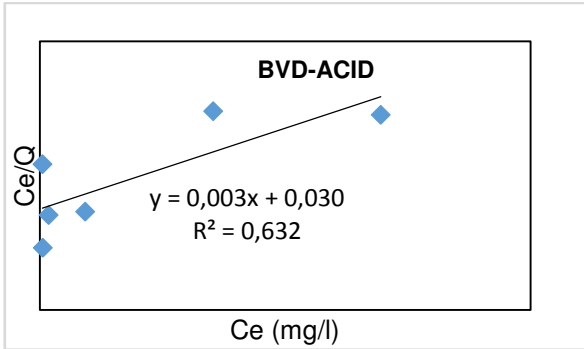
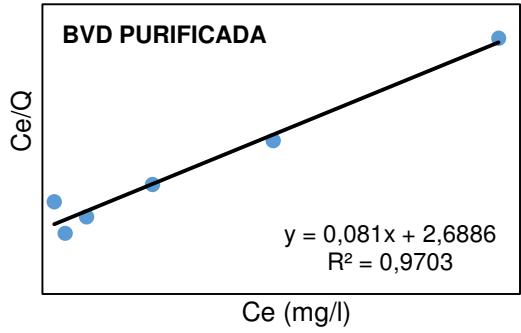
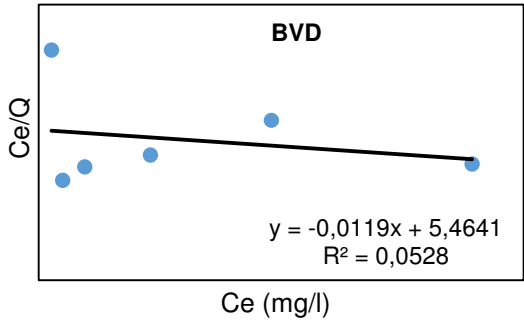
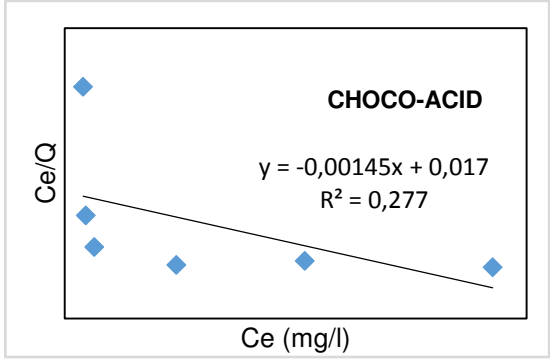
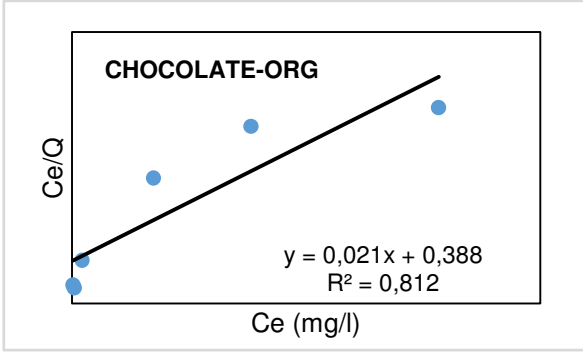
Concentração de RB mg/l	Absorvância
12,5	1,9802
10,0	1,5580
9,0	1,4322
8,0	1,2861
7,0	1,1416
6,0	0,9953
5,0	0,8351
4,5	0,7600
4,0	0,6763
3,5	0,6026
3,0	0,5183
2,5	0,4341
2,0	0,3493
1,5	0,2724
1,0	0,1794
0,5	0,0818
0,25	0,0453
0,1	0,0204
0	0,0000

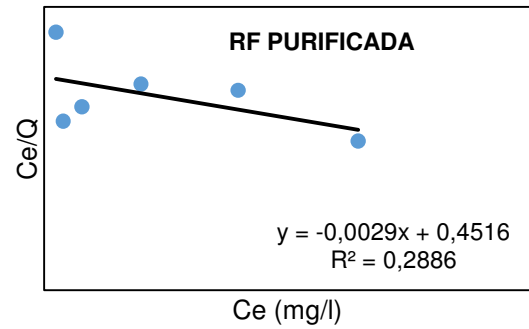
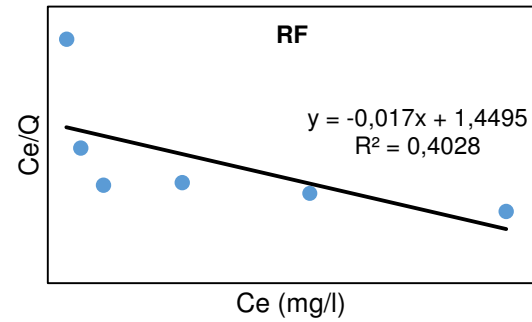
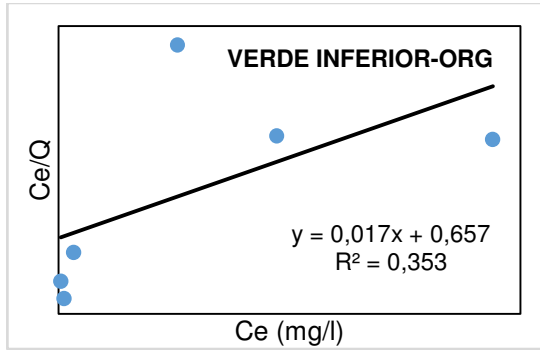
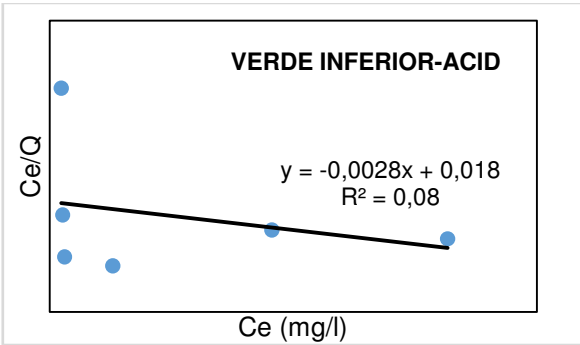
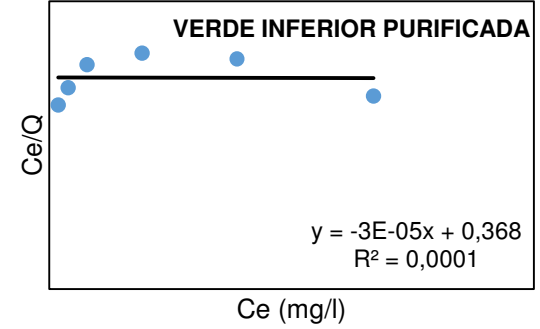
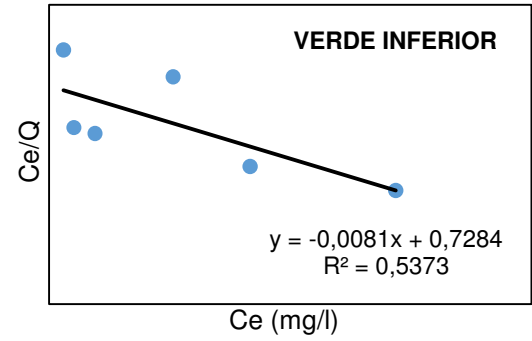
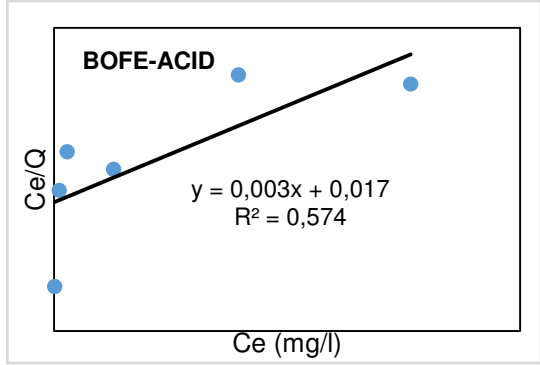
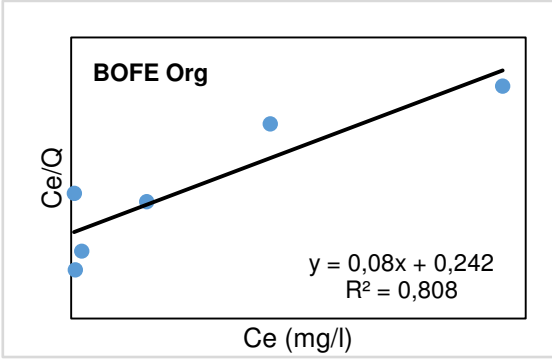
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

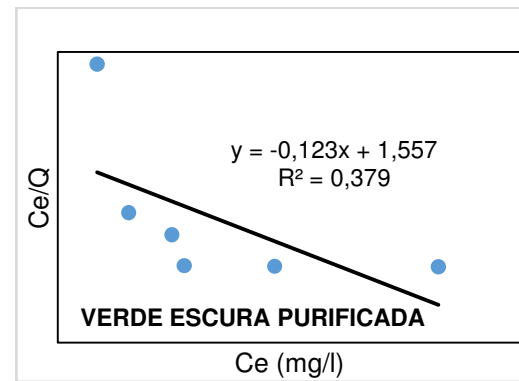
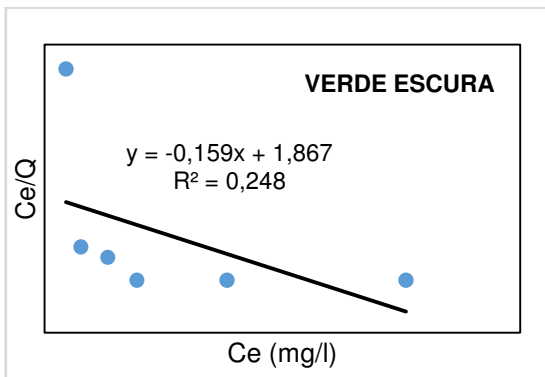
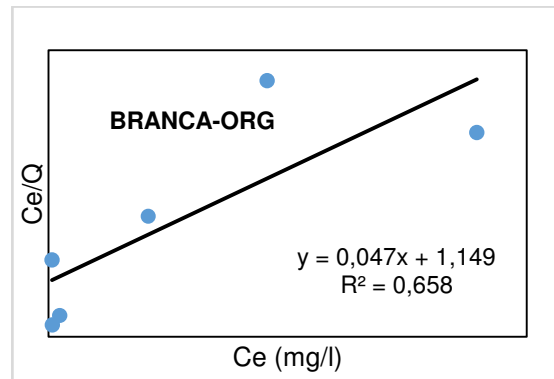
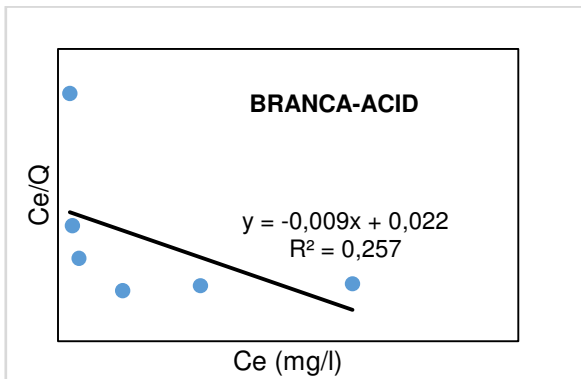
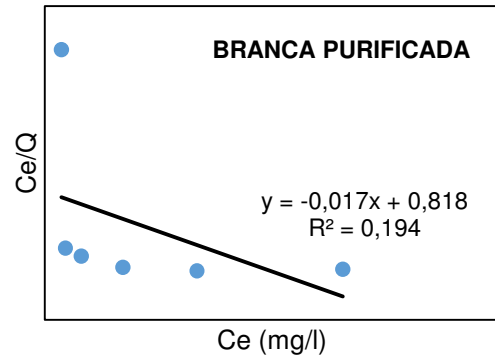
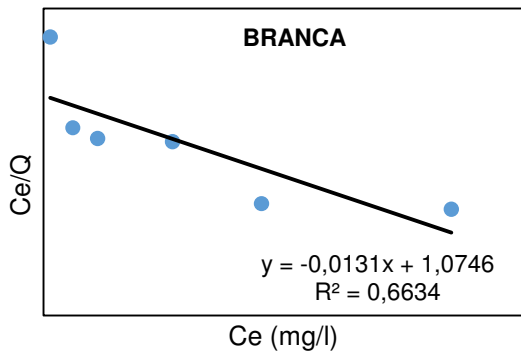
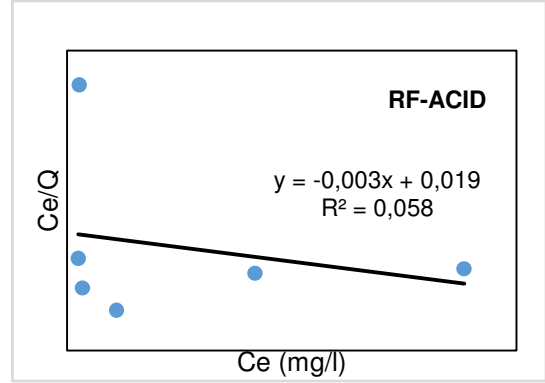
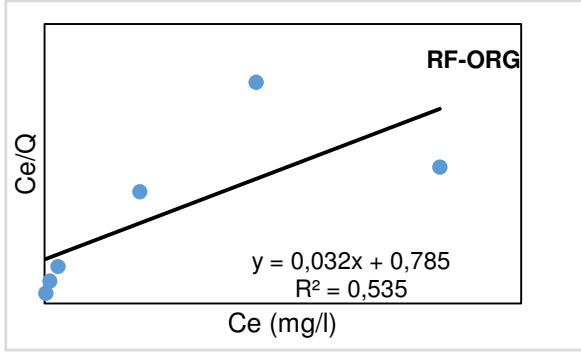
As isotermas de adsorção foram analisadas colocando-se as Equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich em suas formas lineares, como pode ser observado nas figuras abaixo:

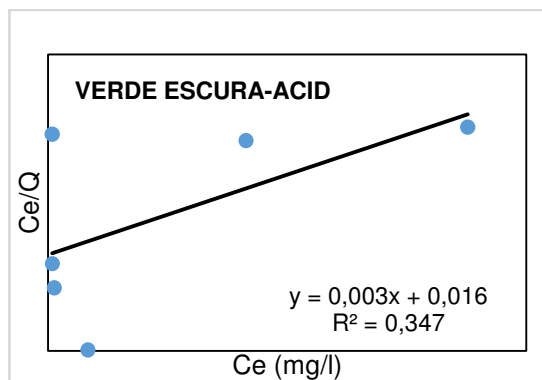
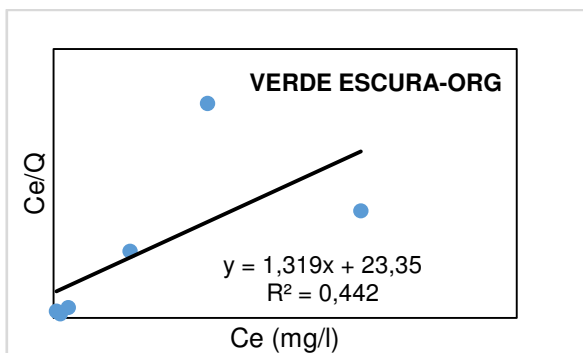
Isoterma de adsorção de Langmuir das interações das argilas estudadas



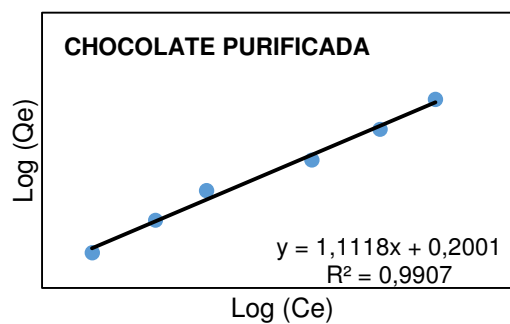
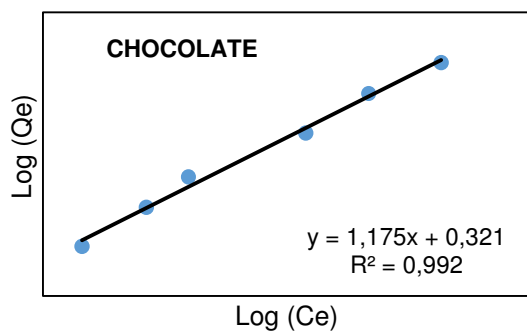
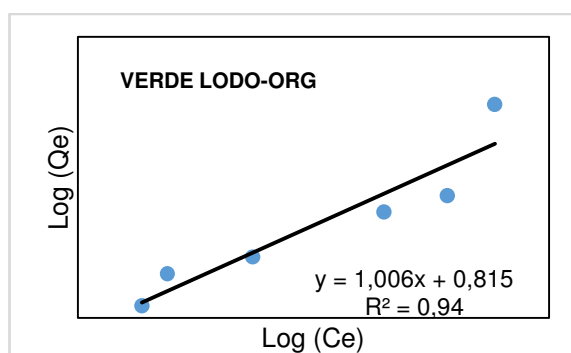
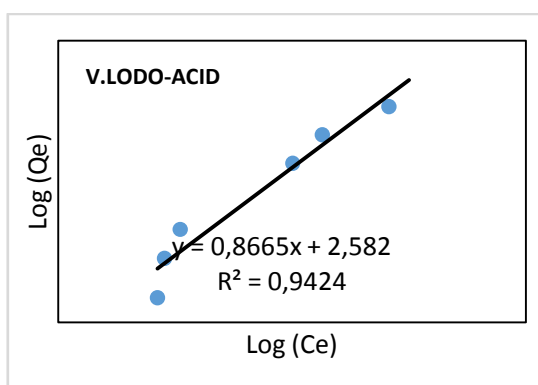
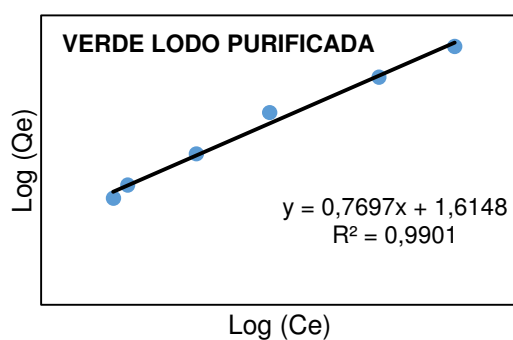
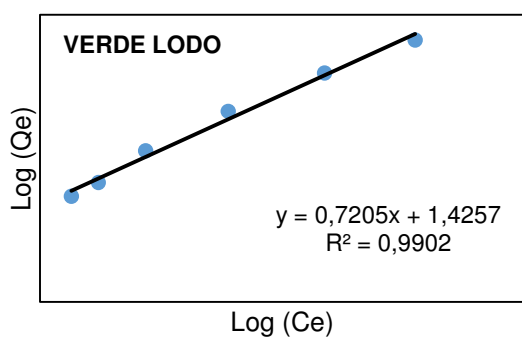


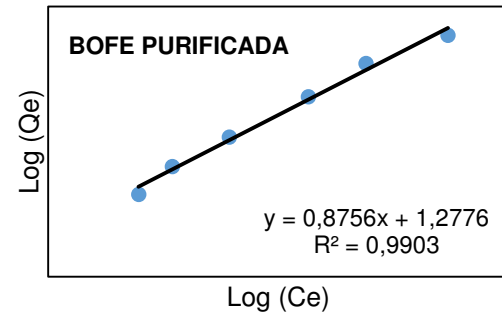
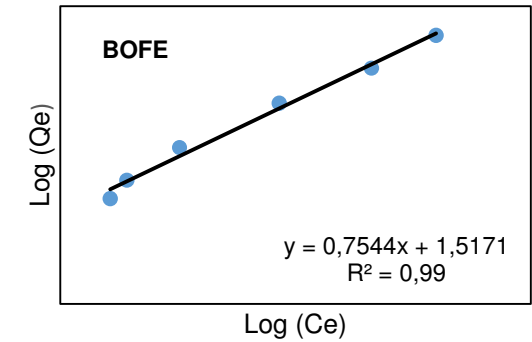
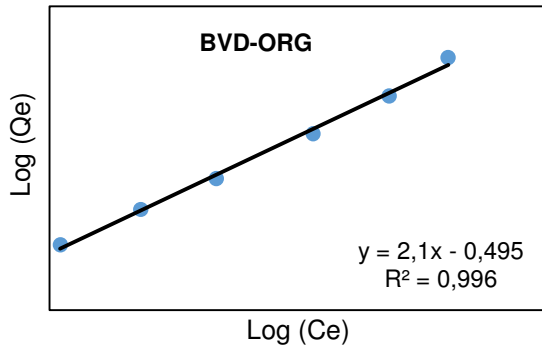
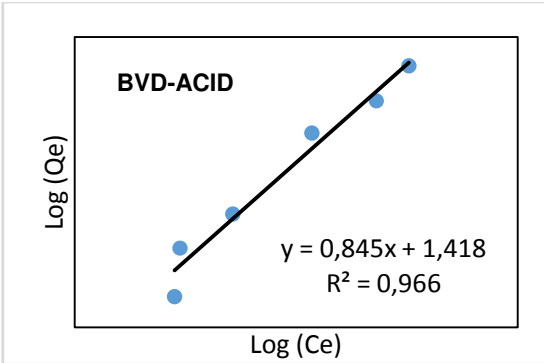
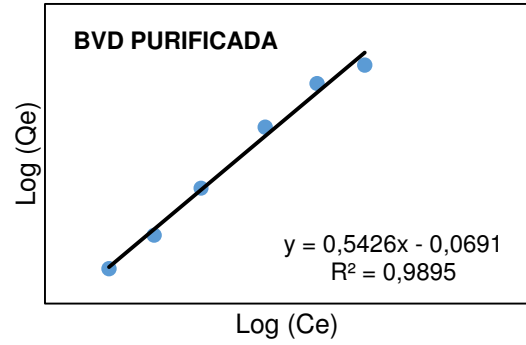
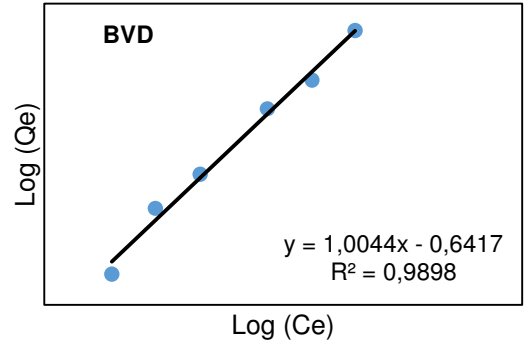
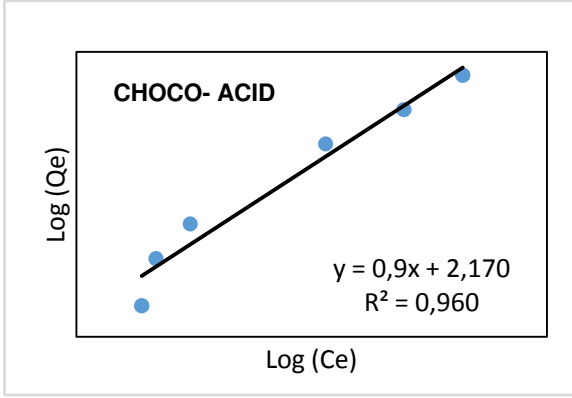
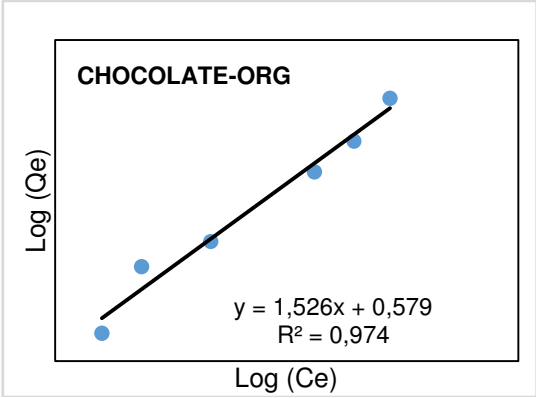


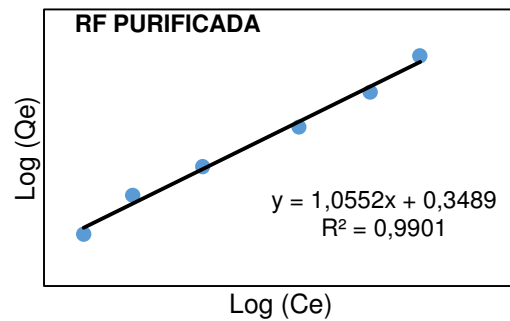
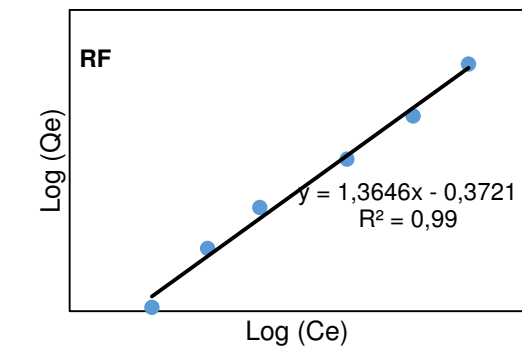
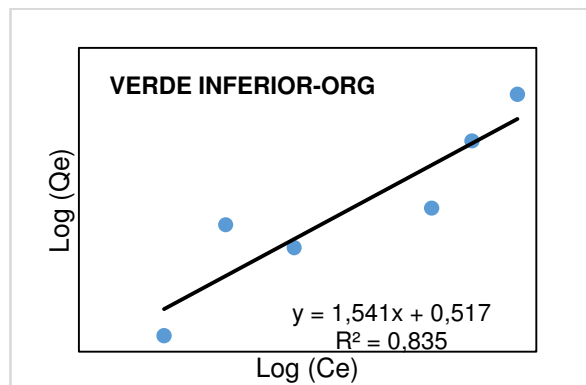
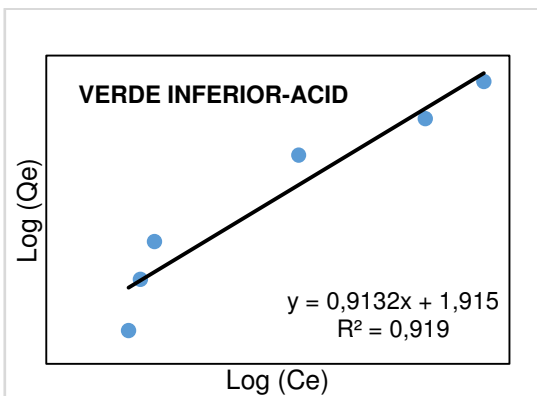
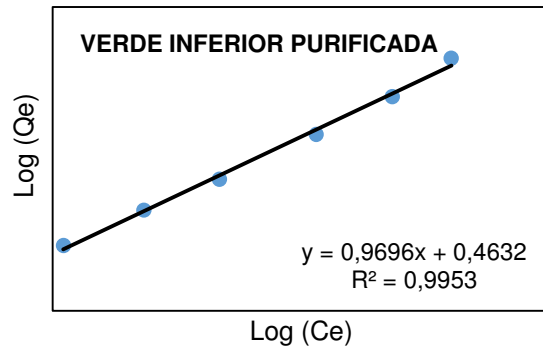
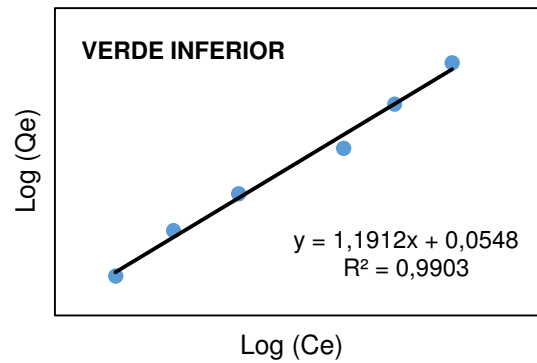
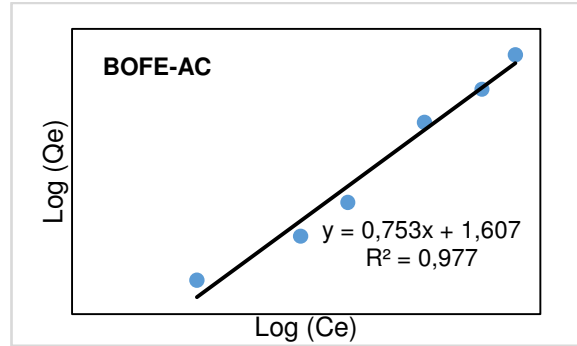
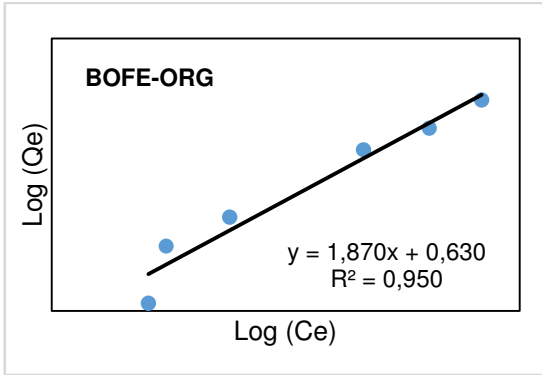


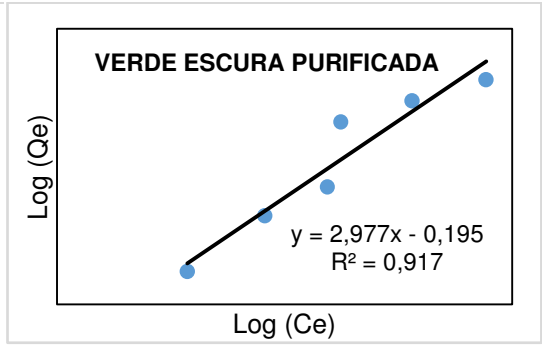
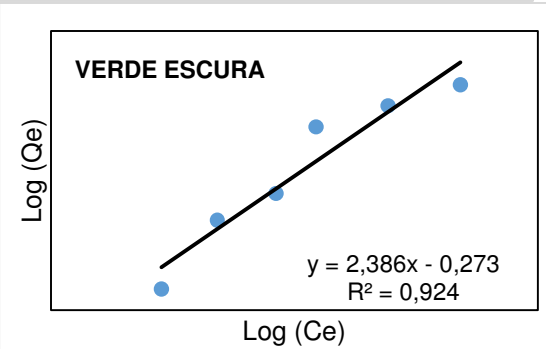
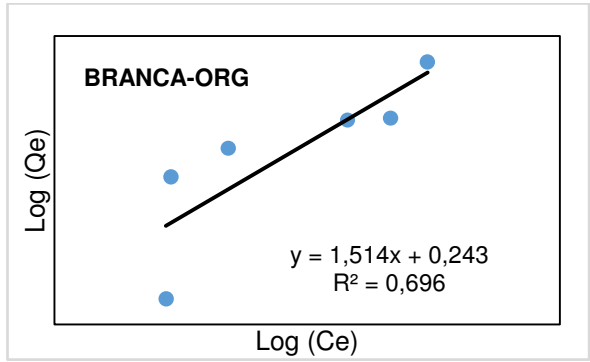
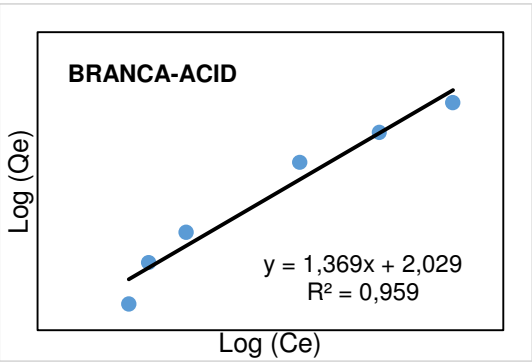
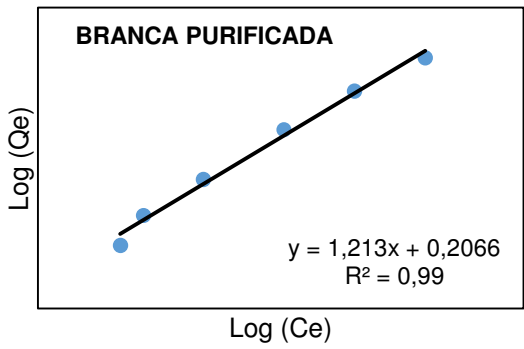
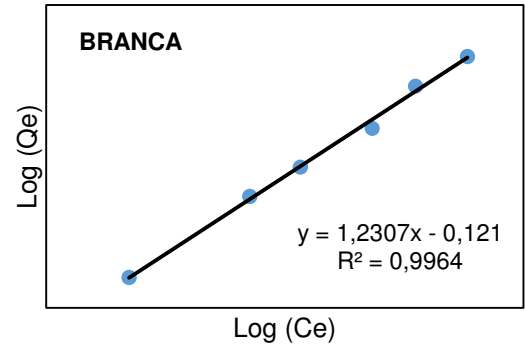
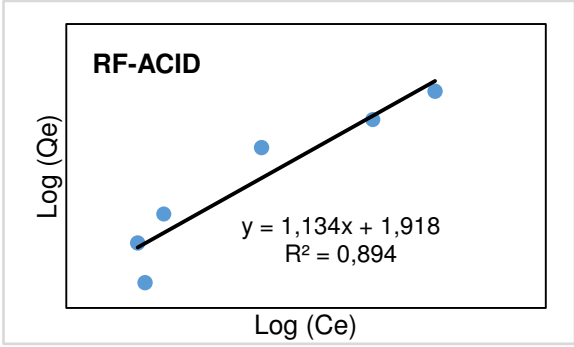
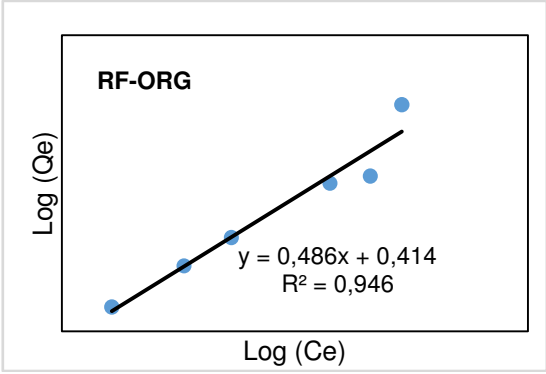


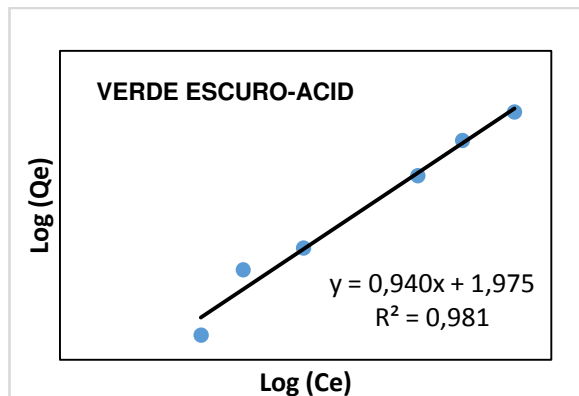
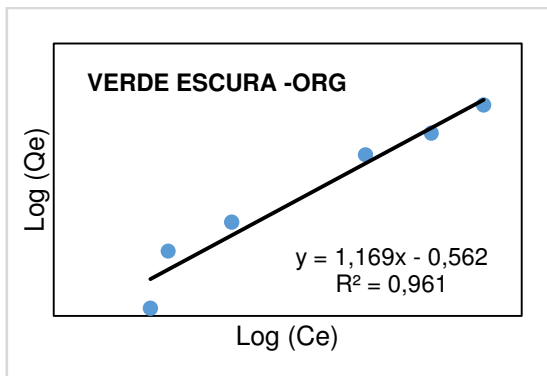
Isoterma de adsorção de Freundlich das interações das argilas estudadas



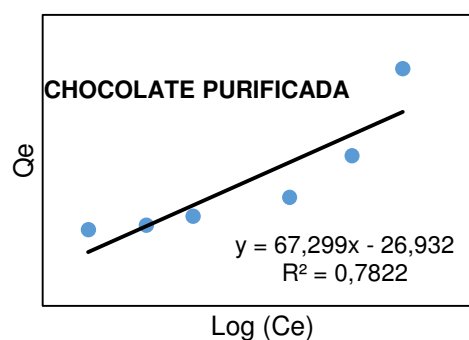
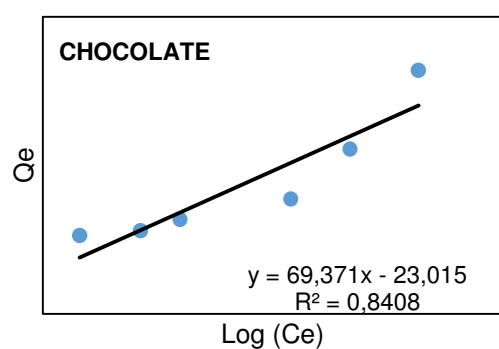
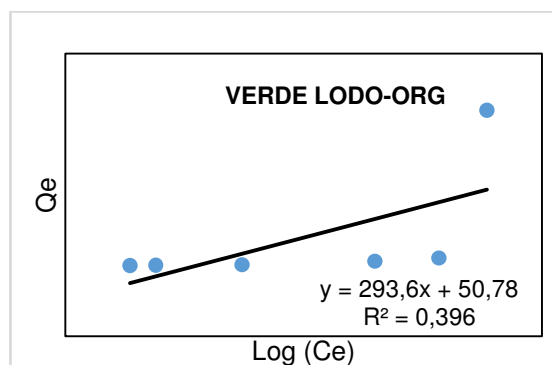
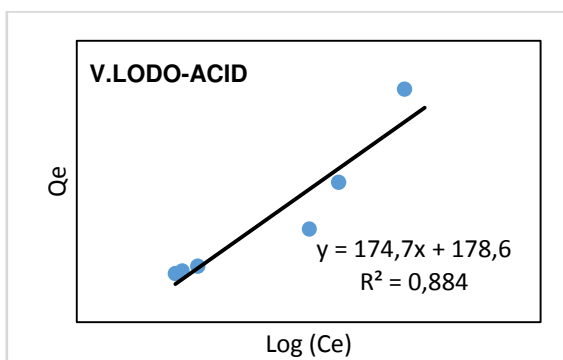
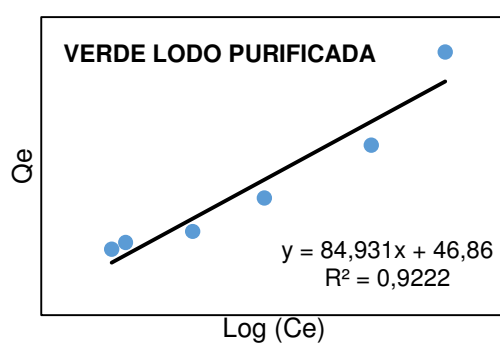
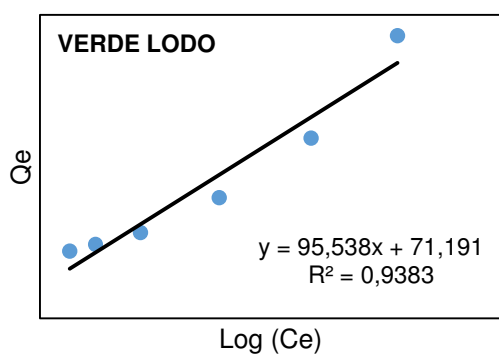


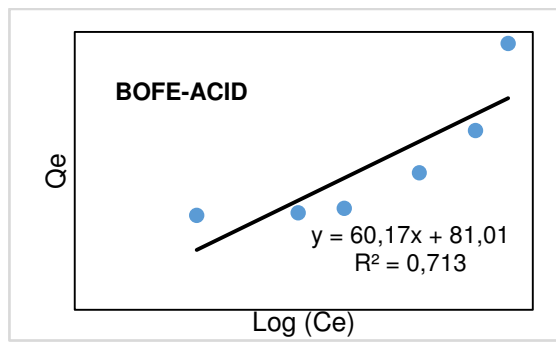
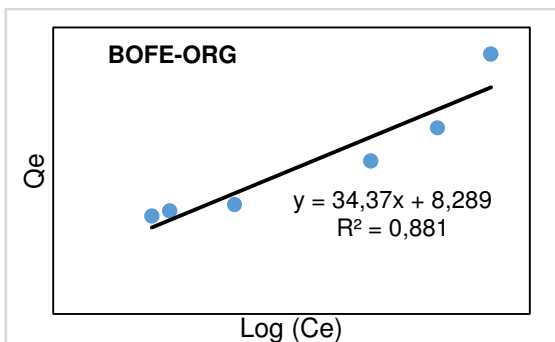
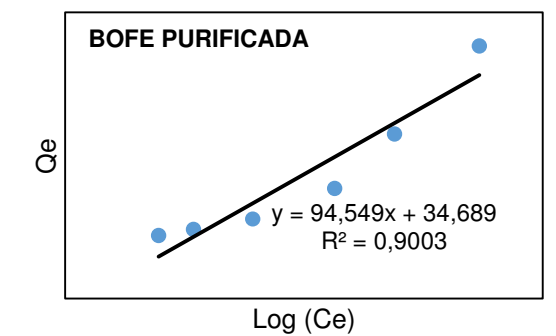
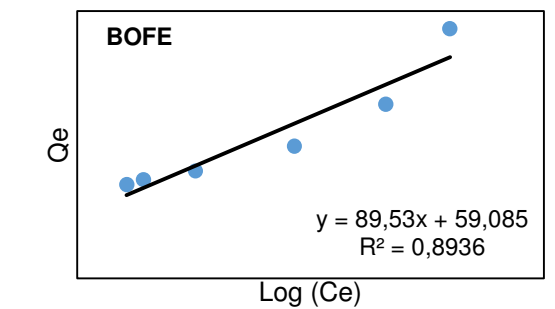
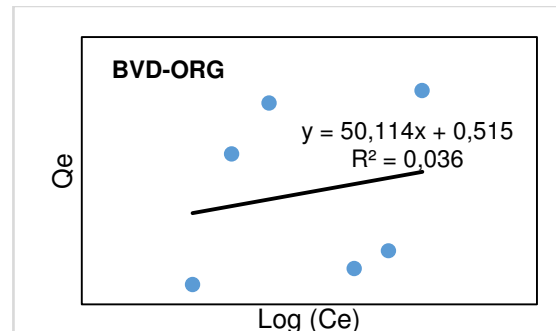
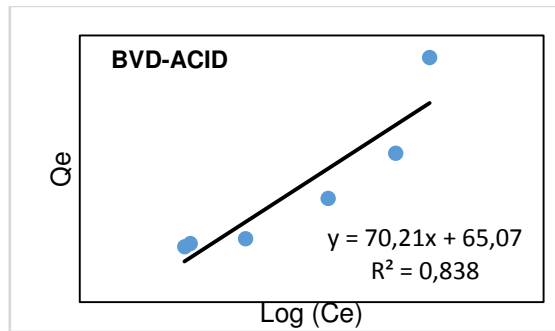
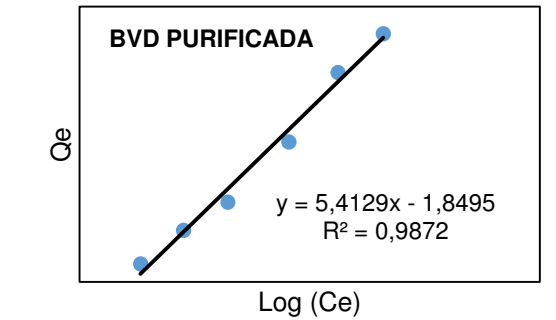
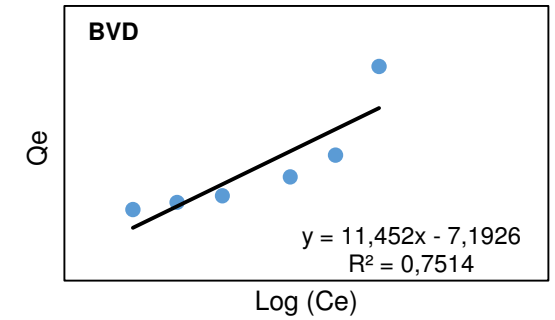
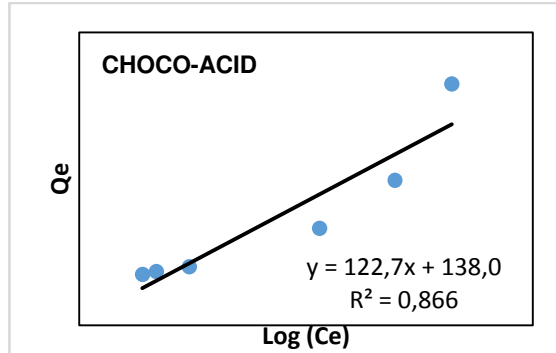
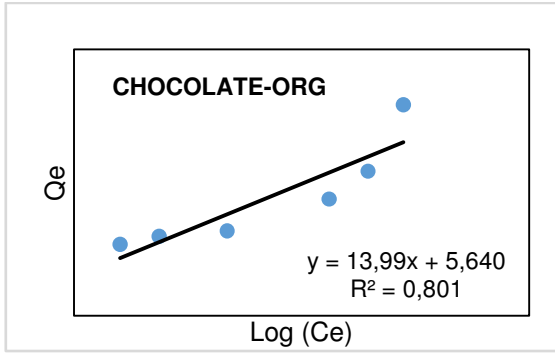


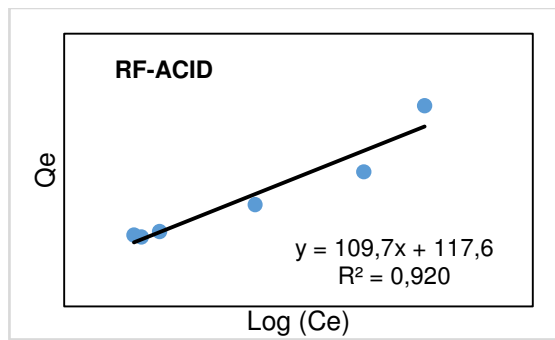
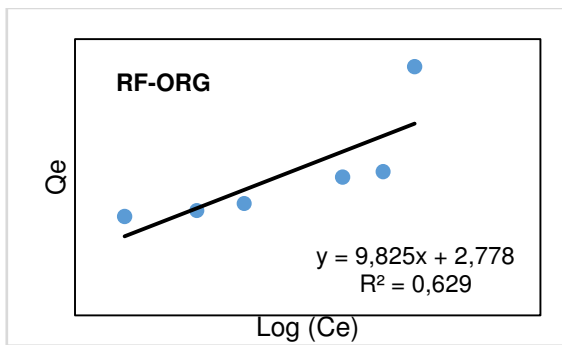
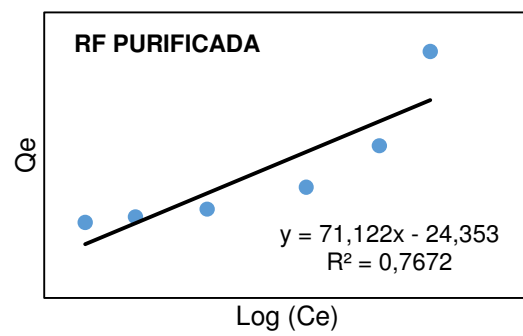
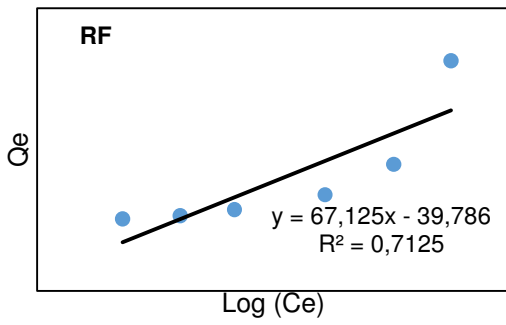
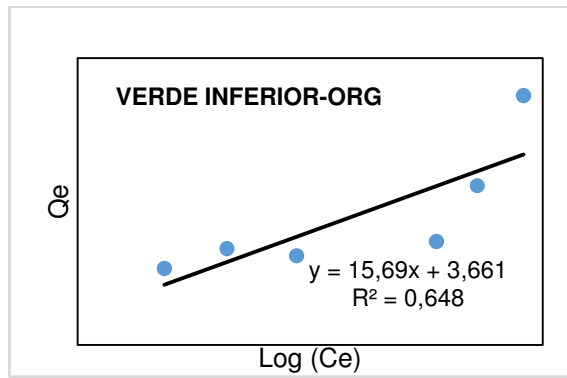
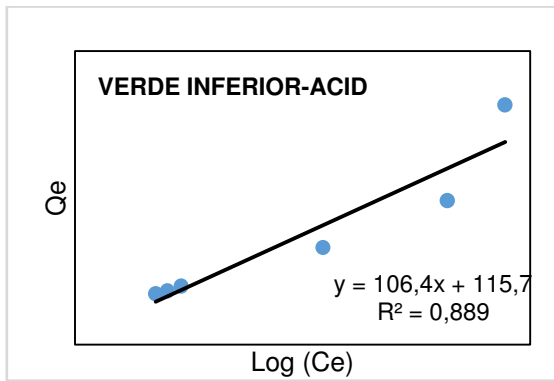
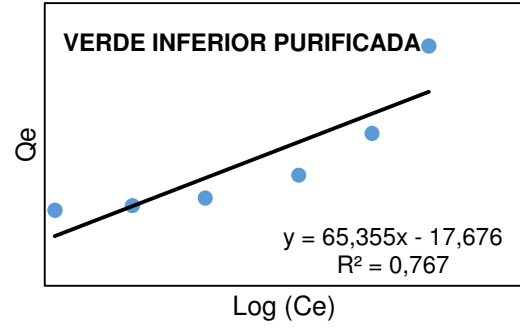
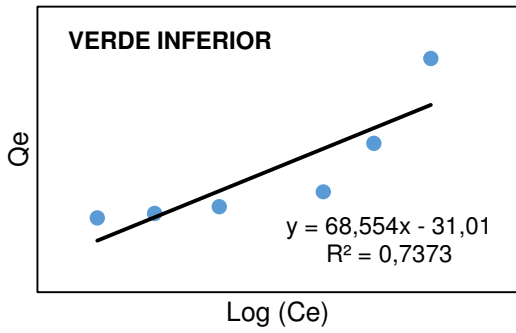


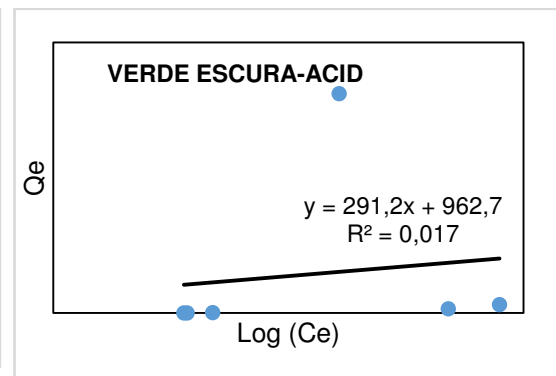
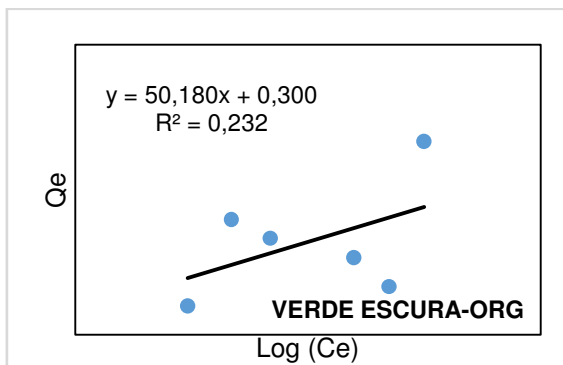
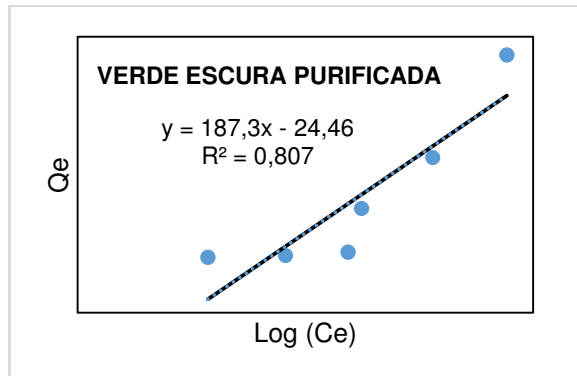
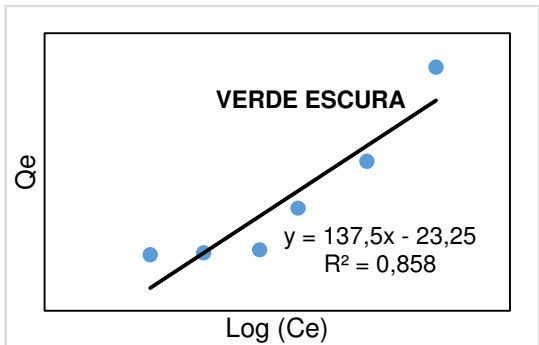
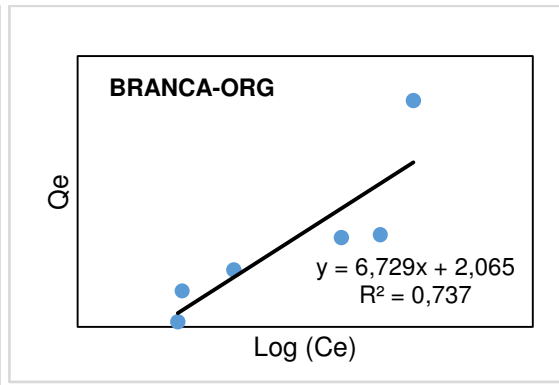
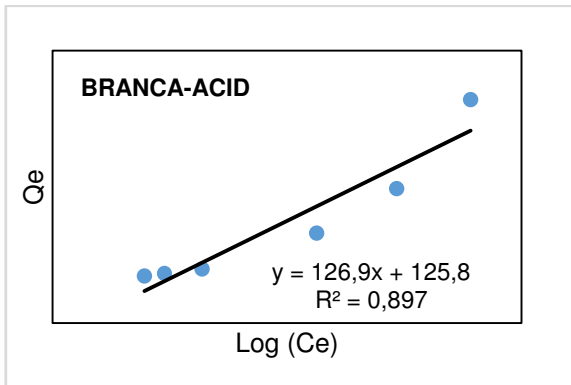
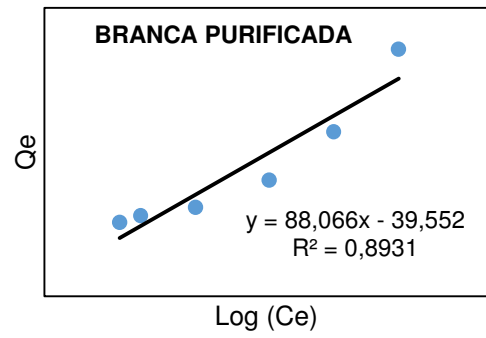
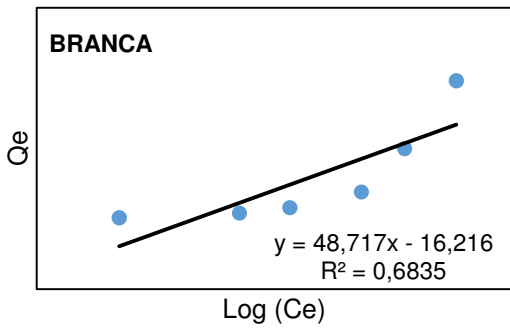


Isotermas de adsorção de Temkin das interações das argilas estudadas

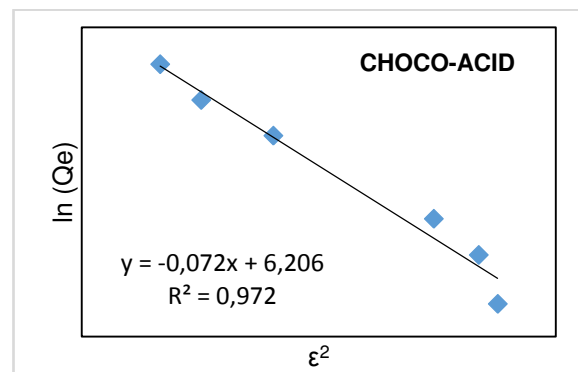
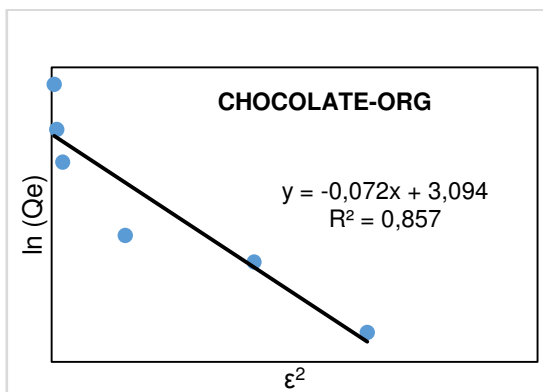
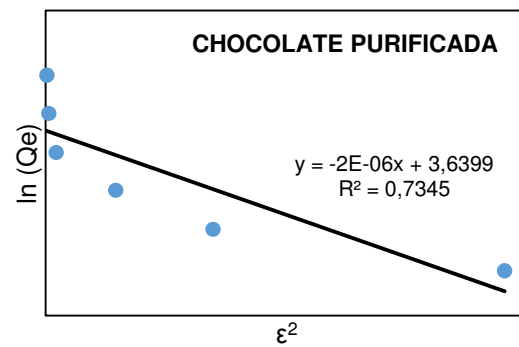
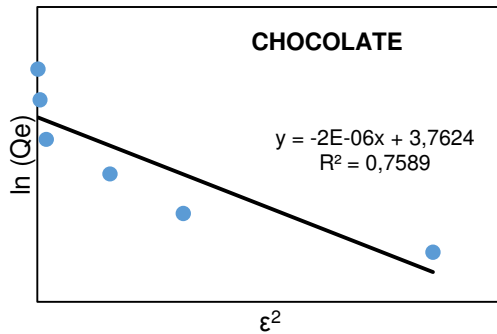
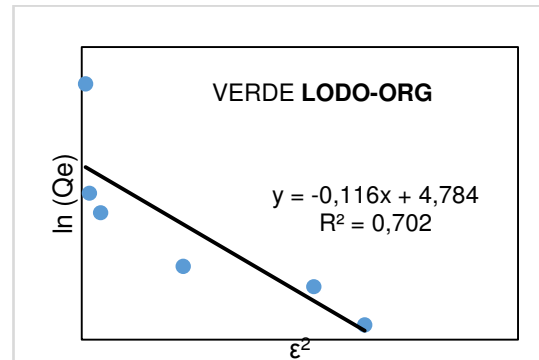
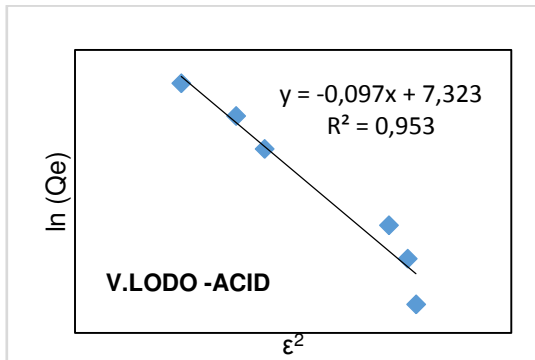
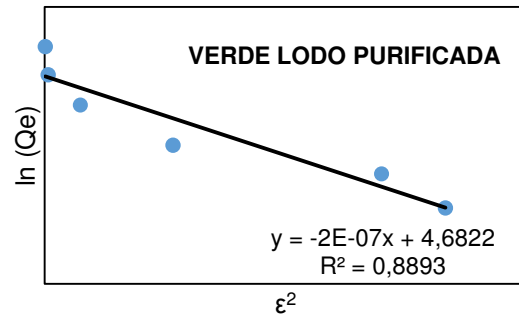
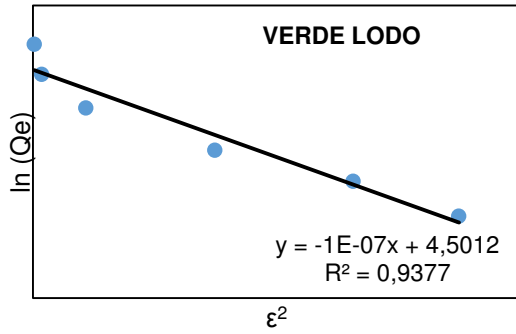


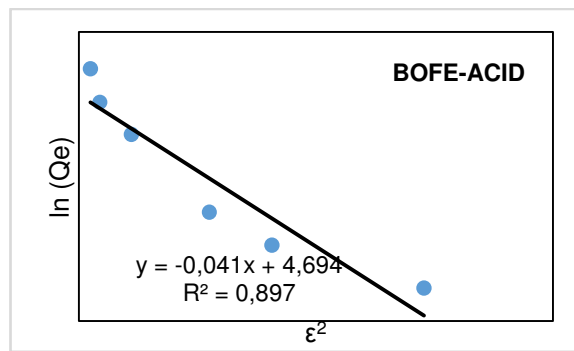
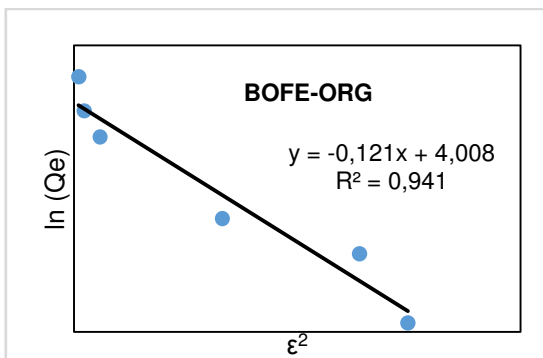
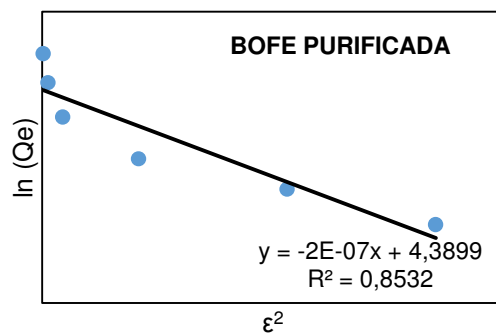
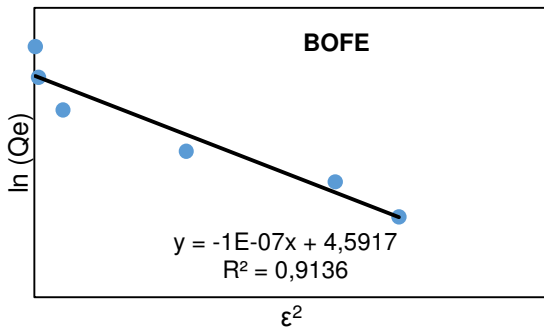
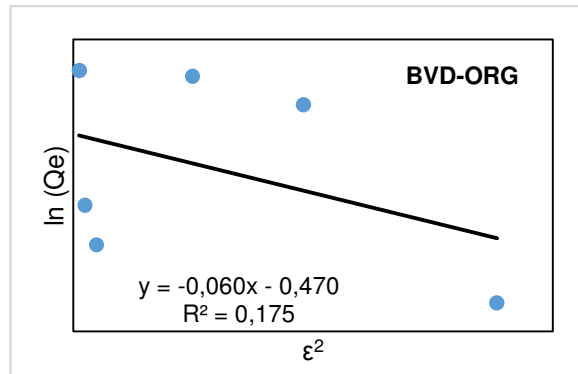
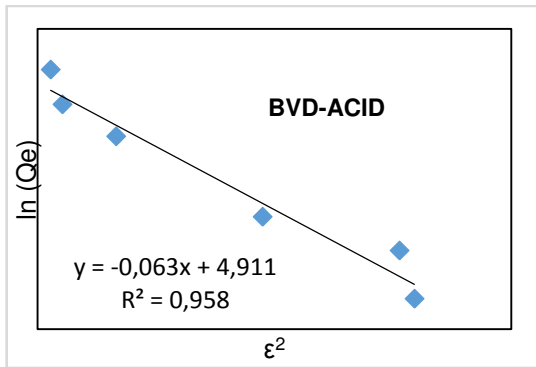
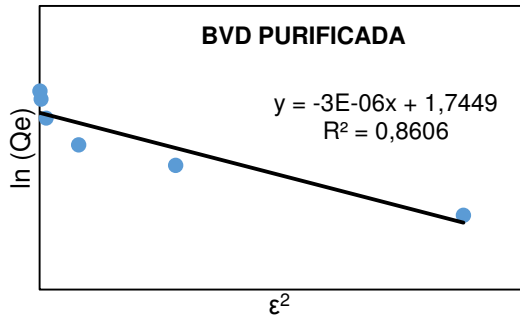
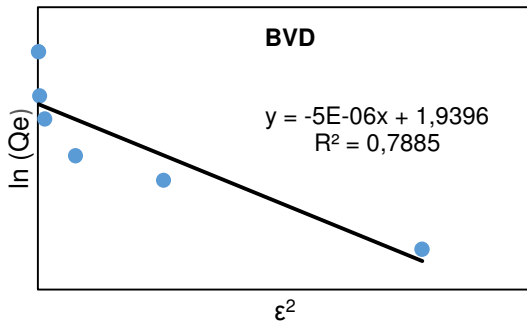


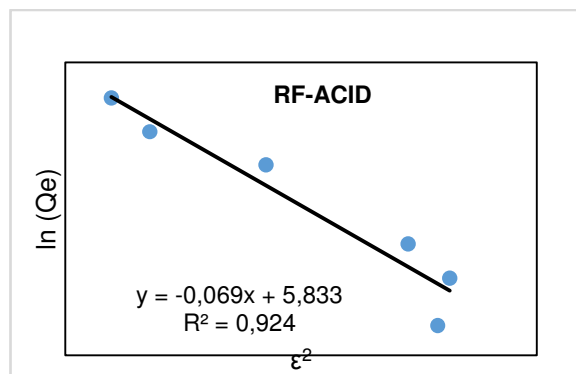
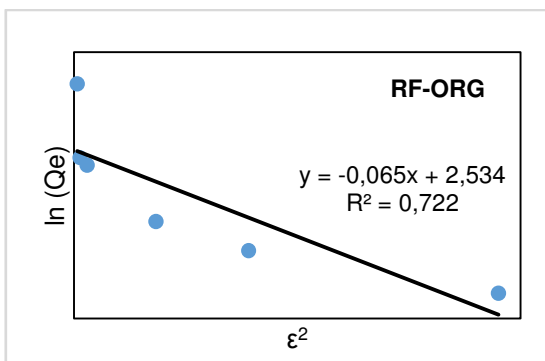
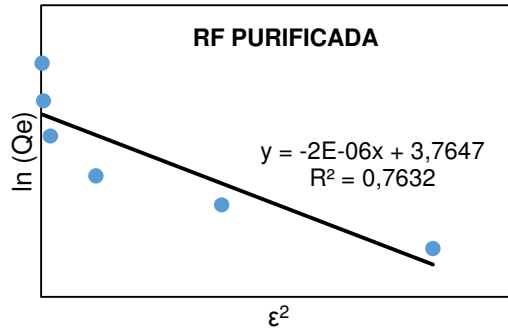
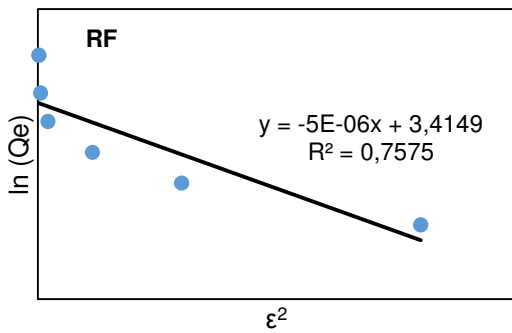
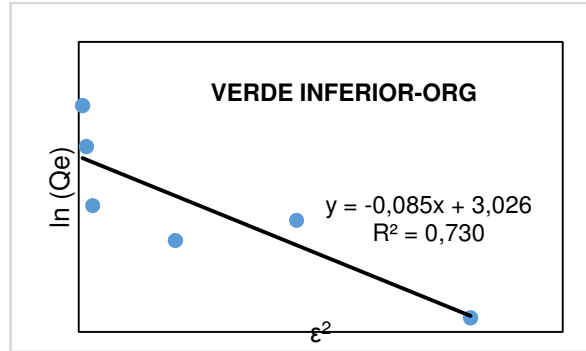
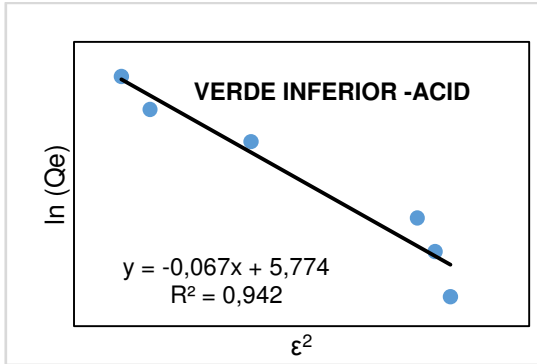
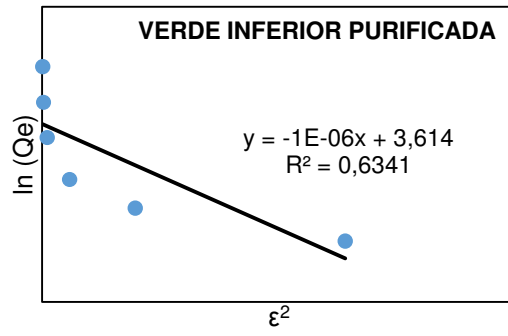
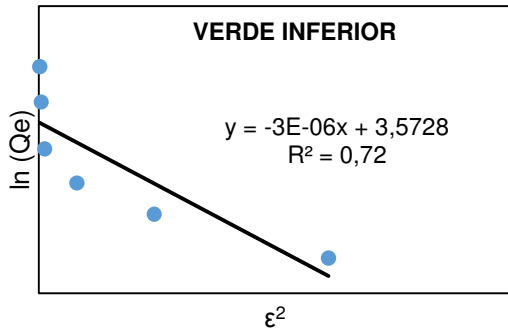


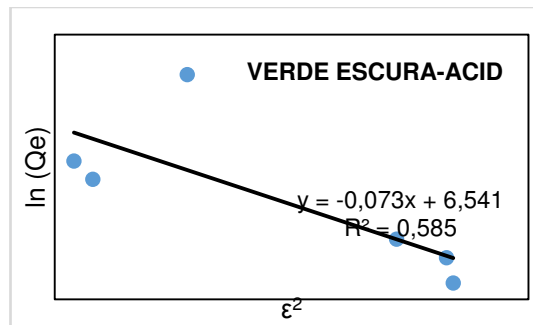
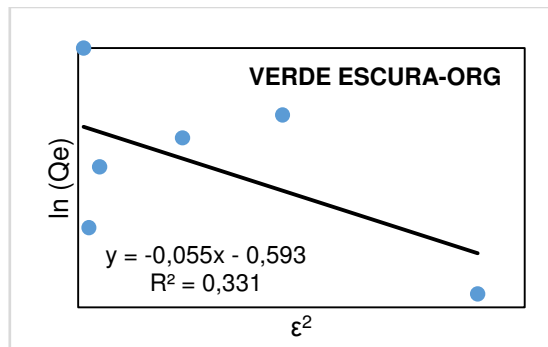
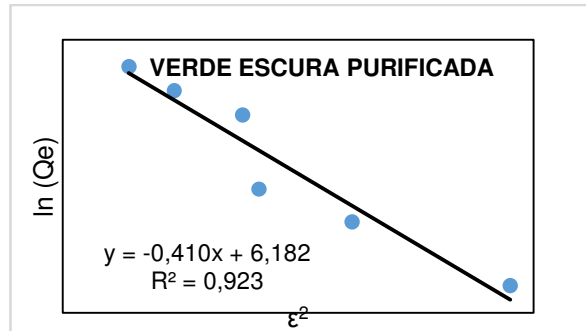
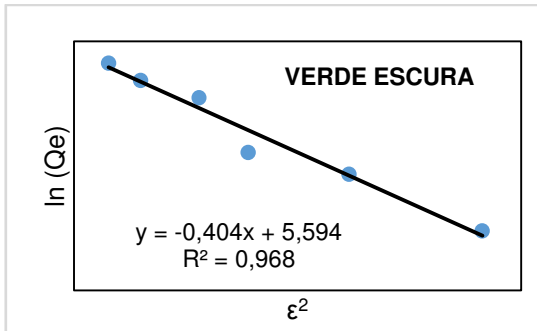
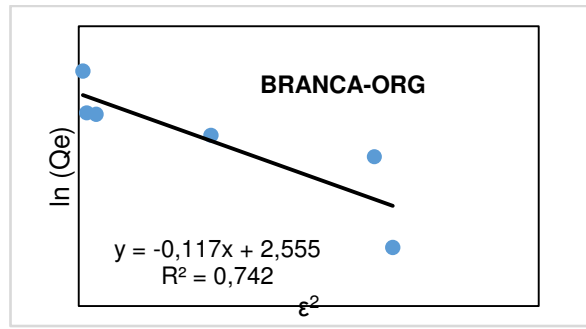
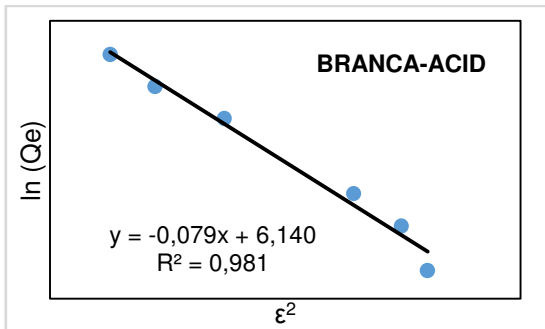
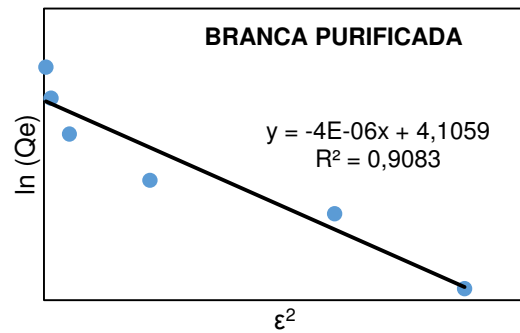
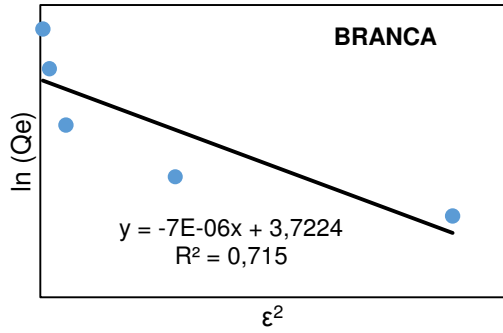


Isotermas de adsorção de D-R das interações das argilas estudadas





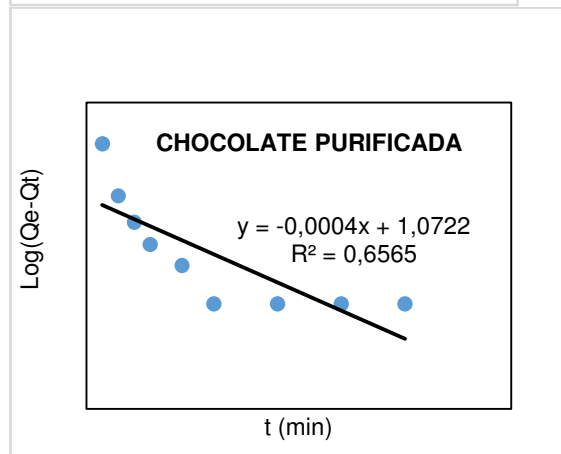
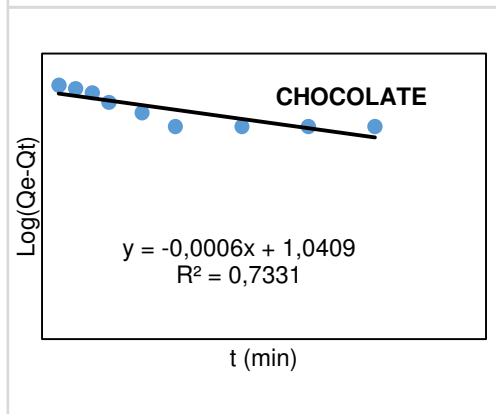
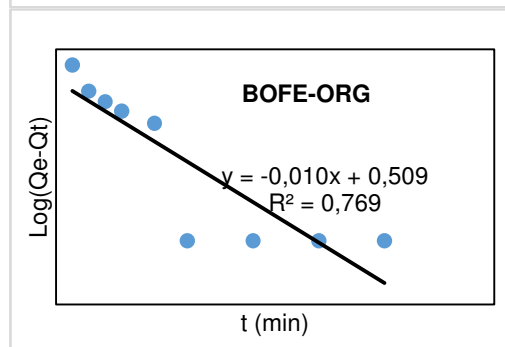
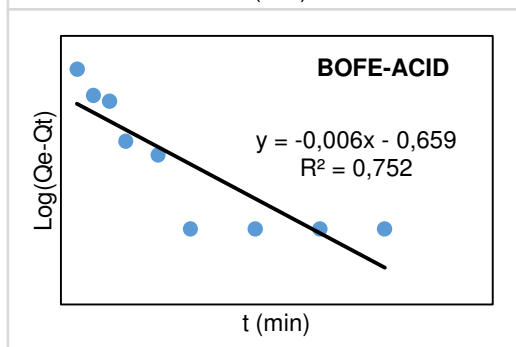
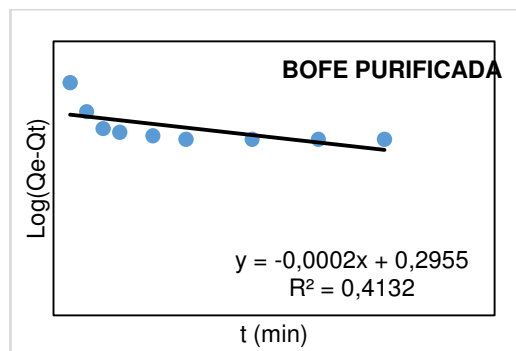
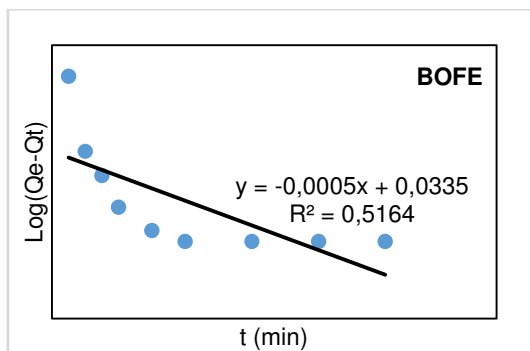


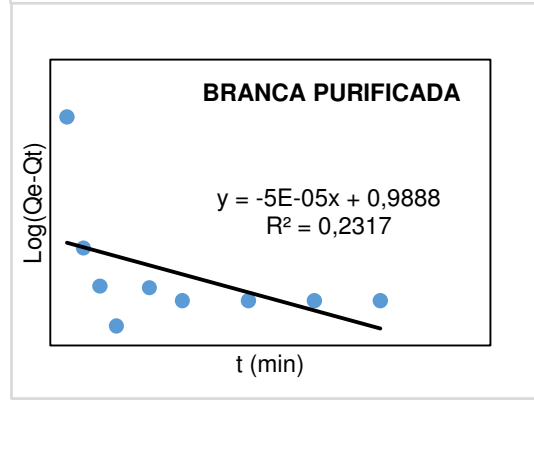
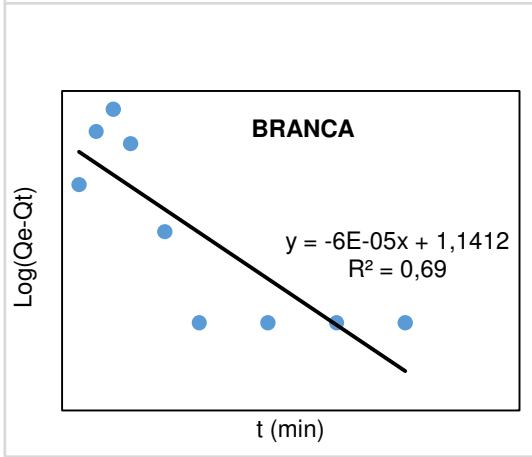
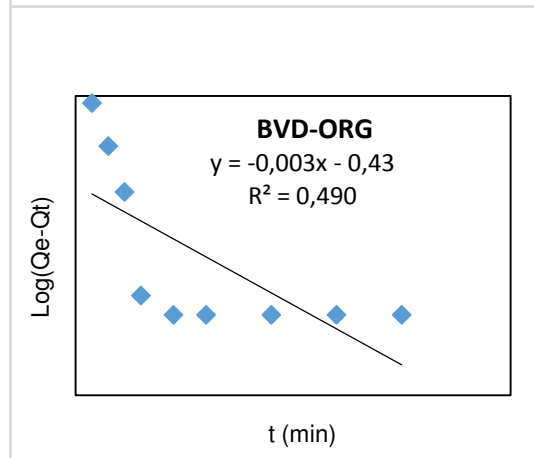
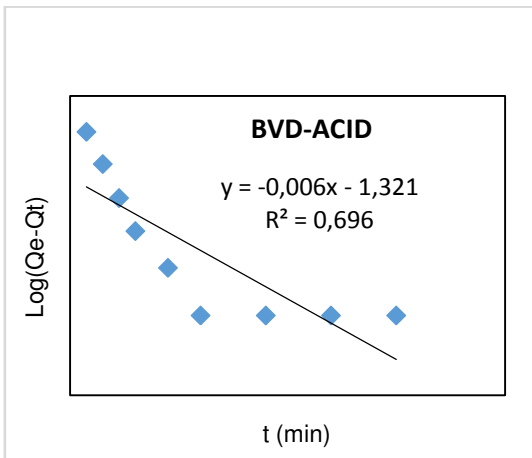
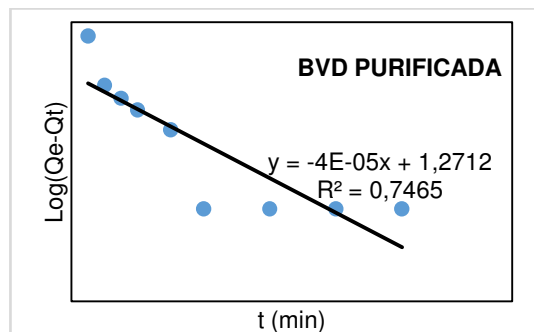
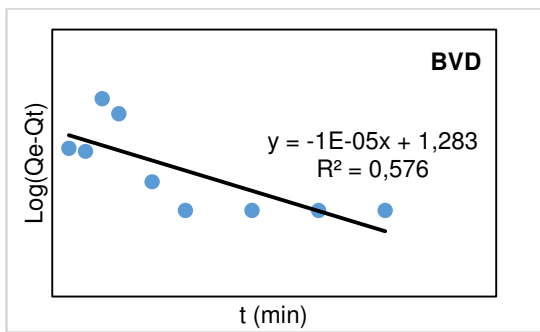
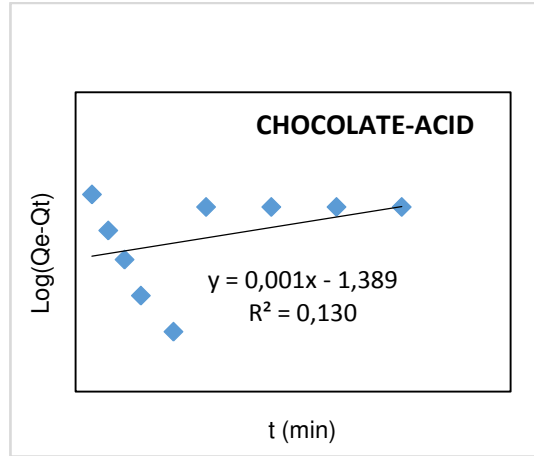
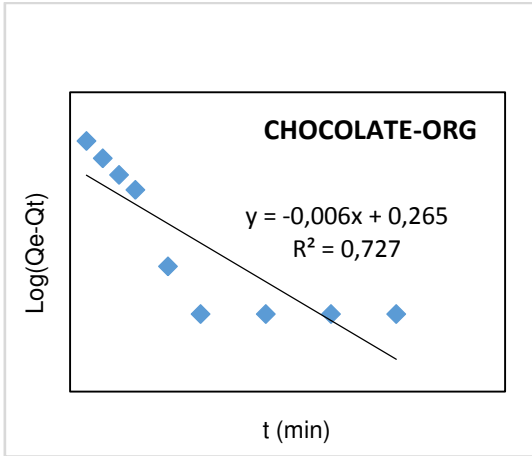


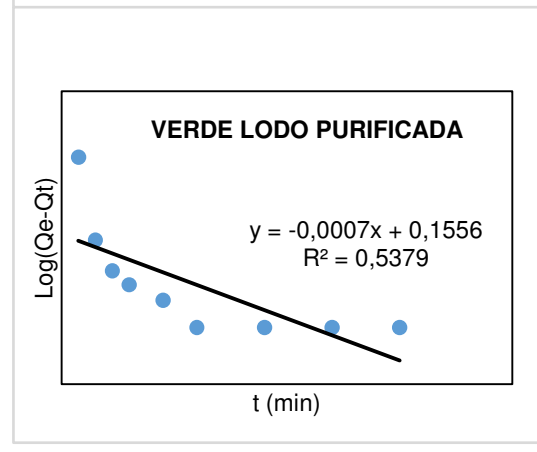
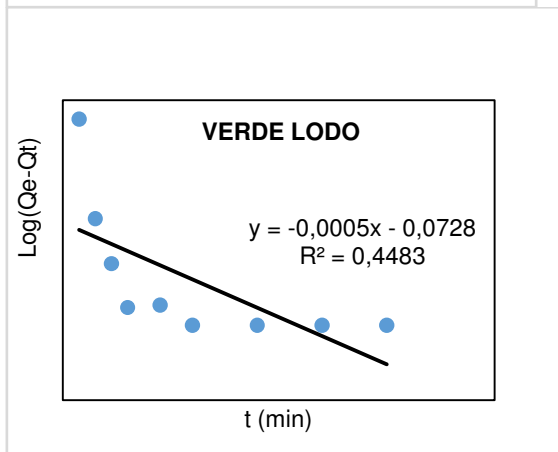
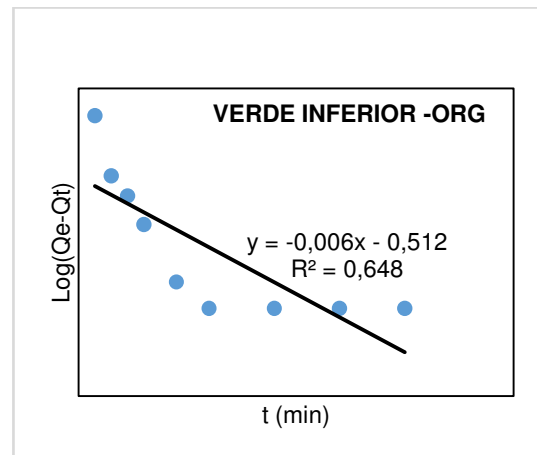
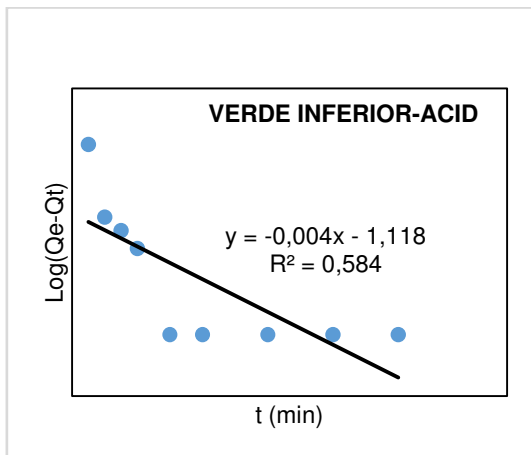
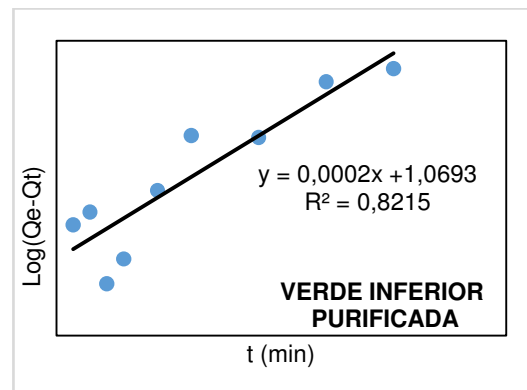
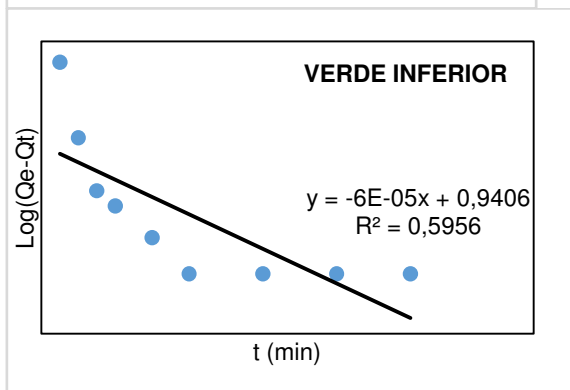
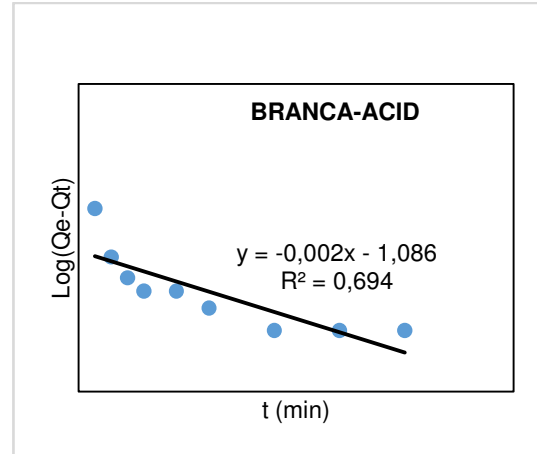
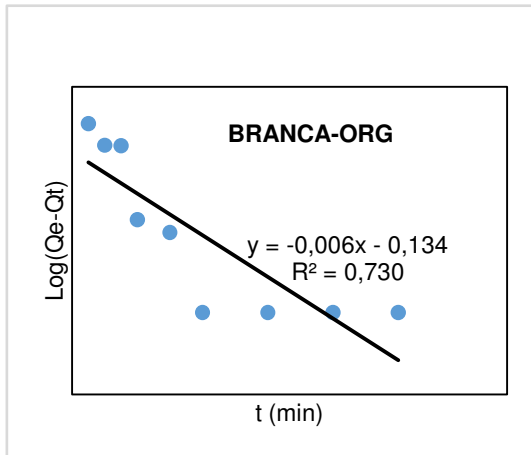
CINÉTICA DE ADSORSÃO

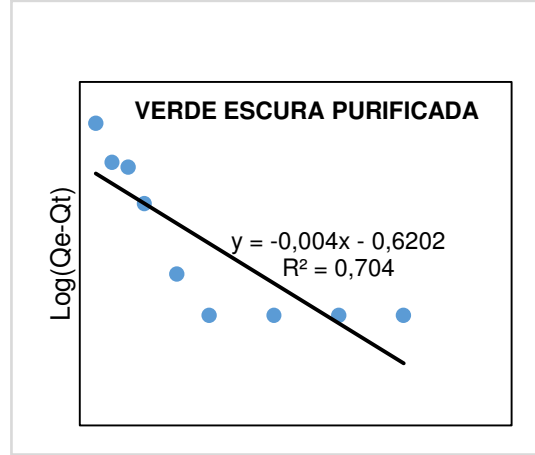
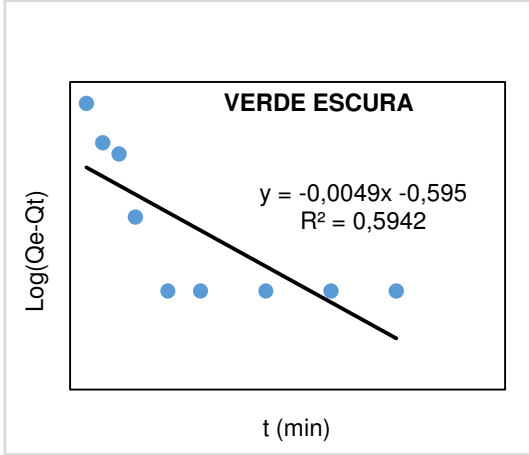
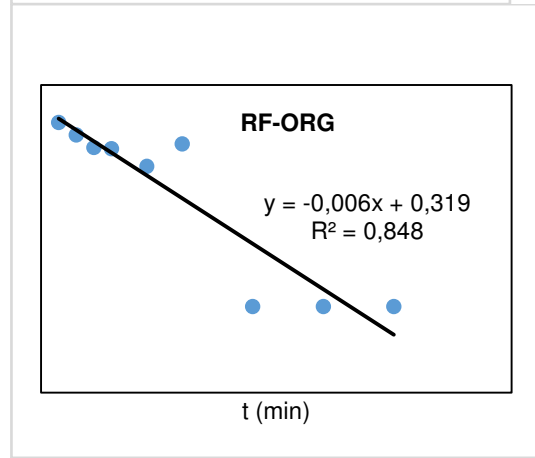
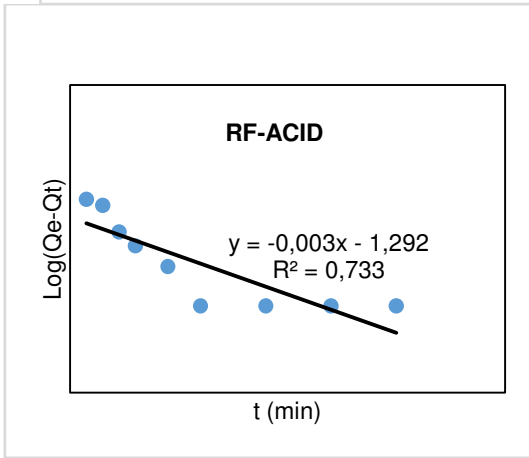
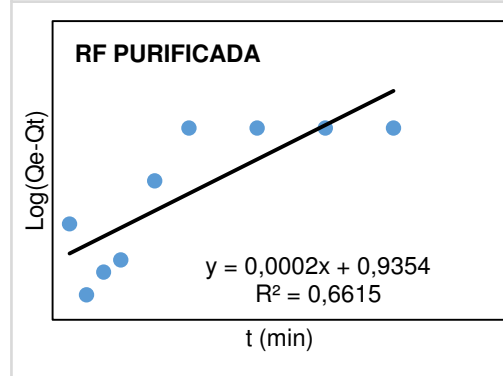
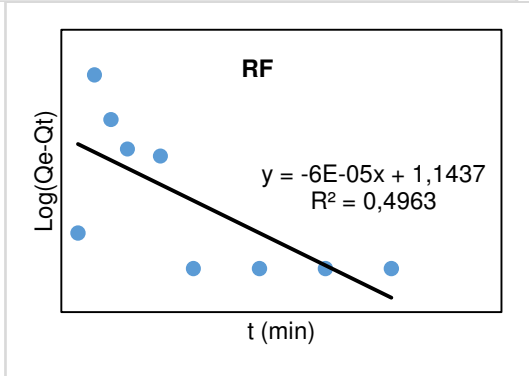
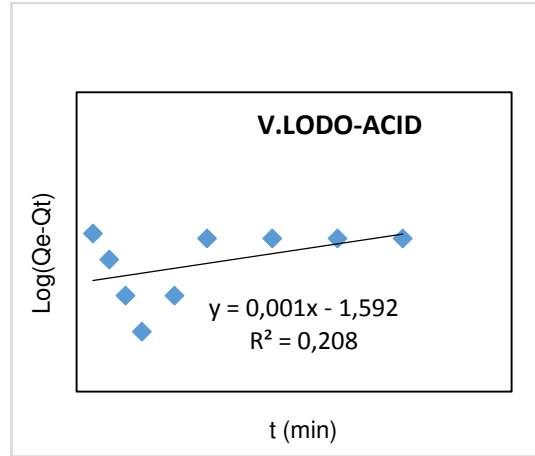
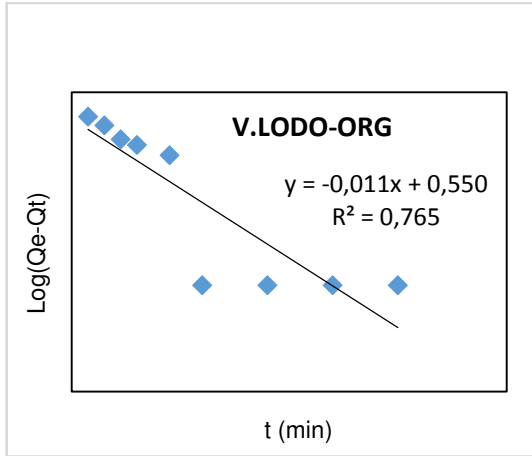
O estudo cinético foi realizado a partir dos gráficos abaixo, plotados seguindo as três equações-pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula.

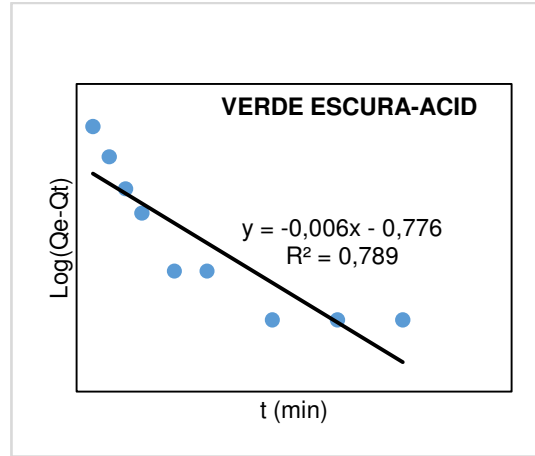
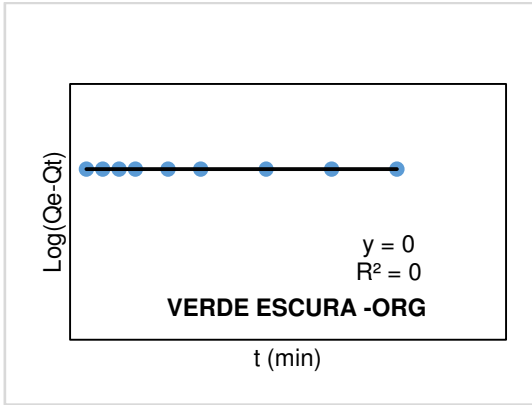
Modelo cinético Pseudo-primeira



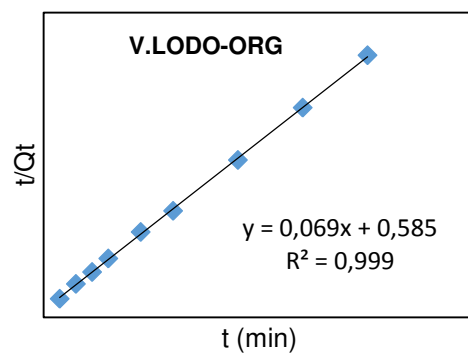
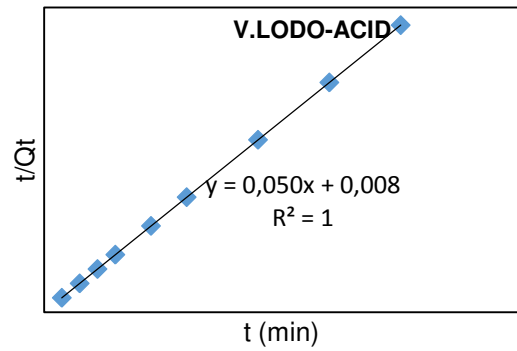
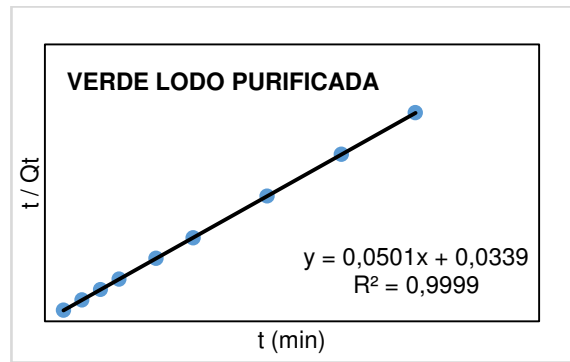
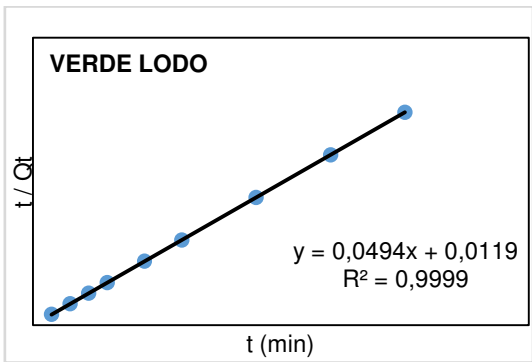


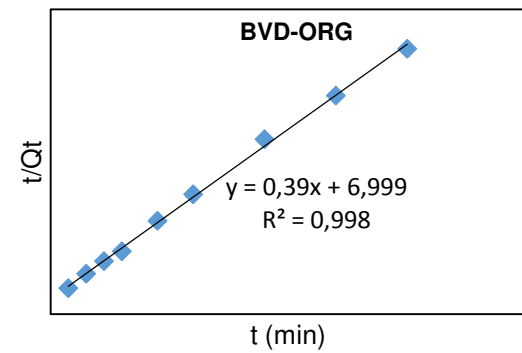
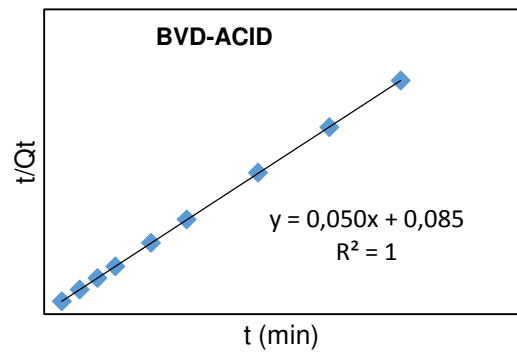
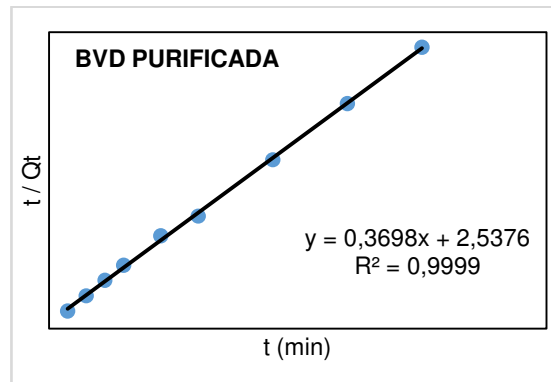
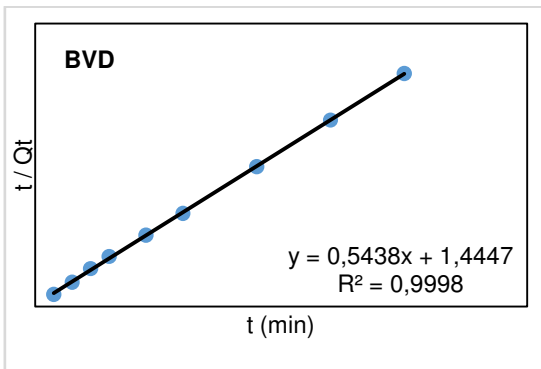
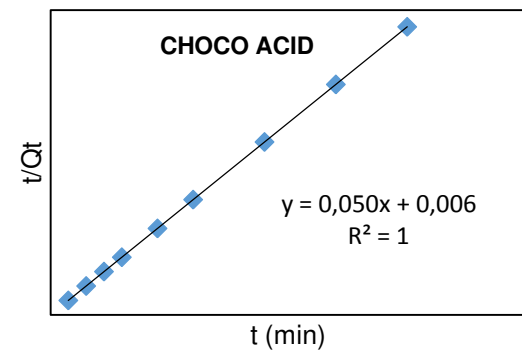
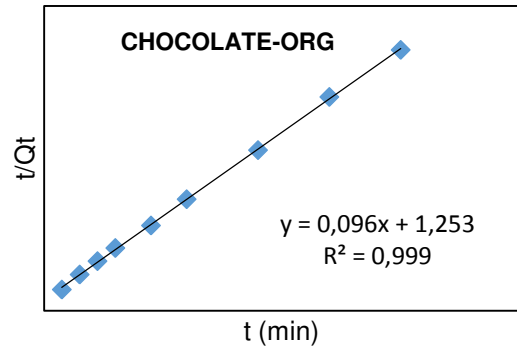
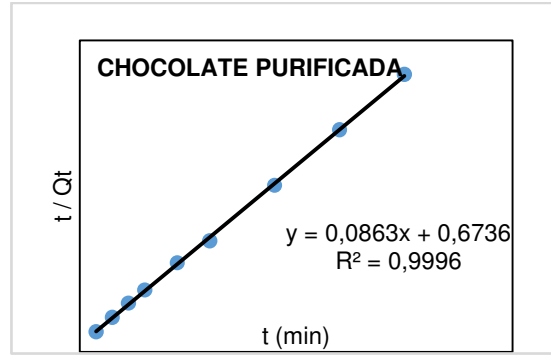
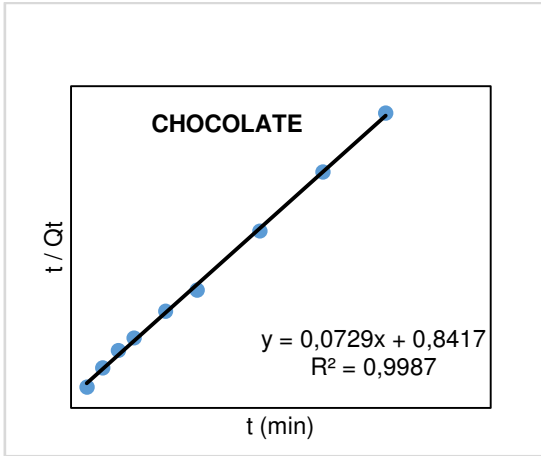


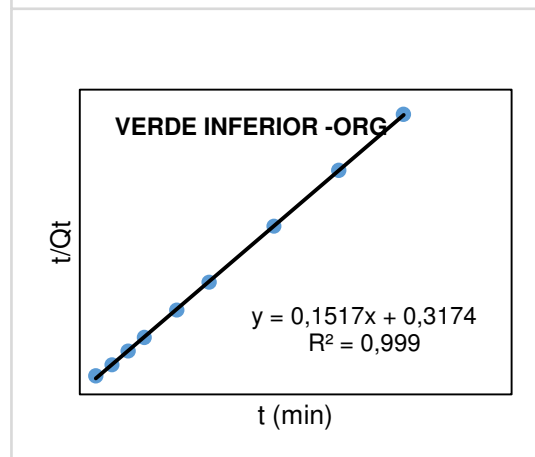
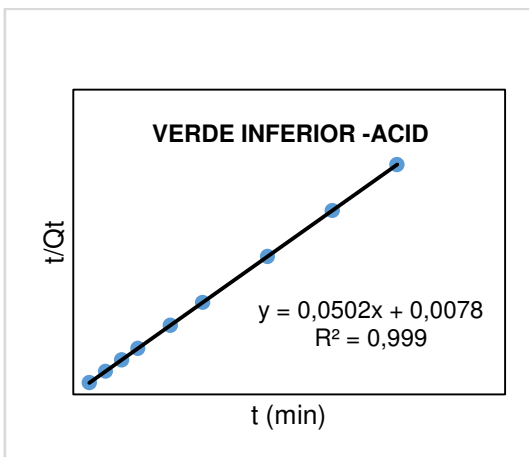
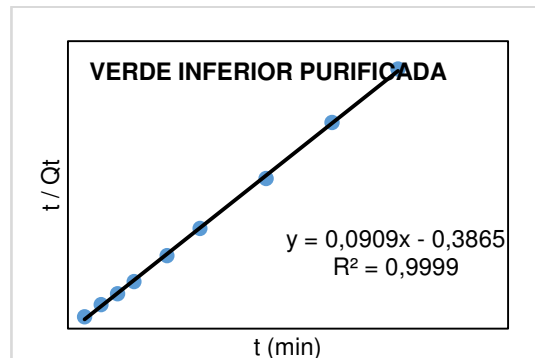
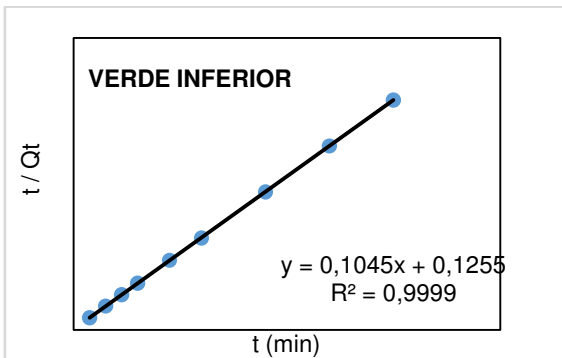
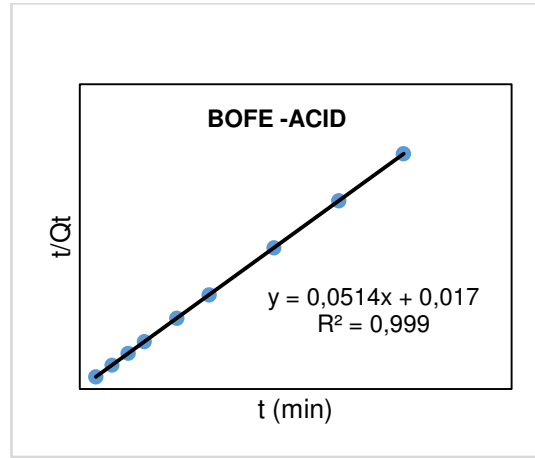
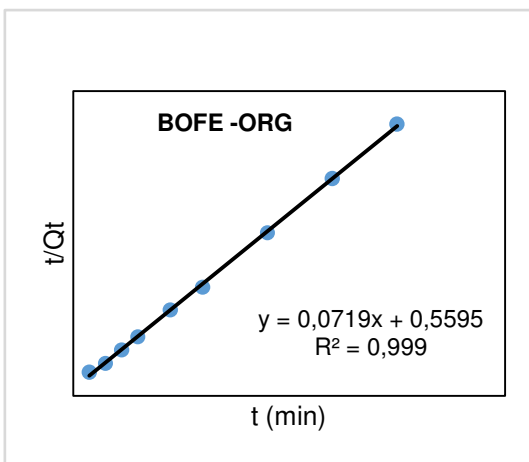
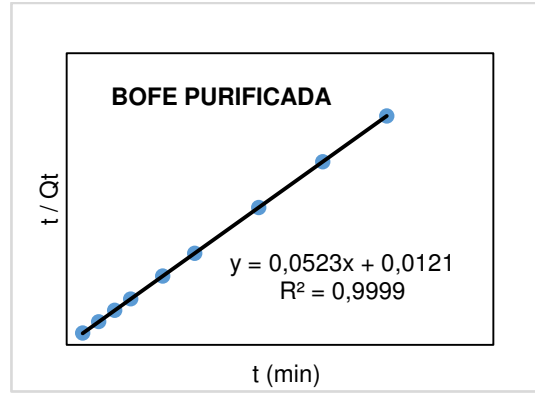
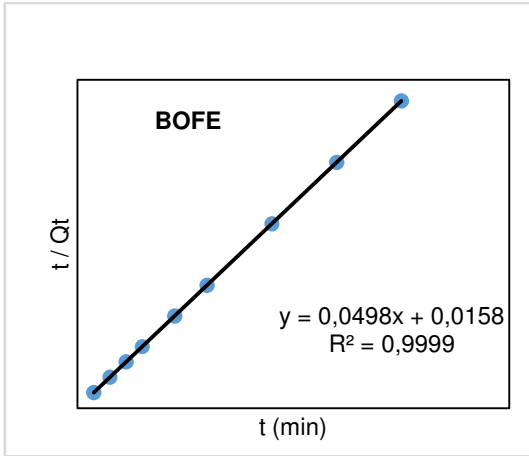


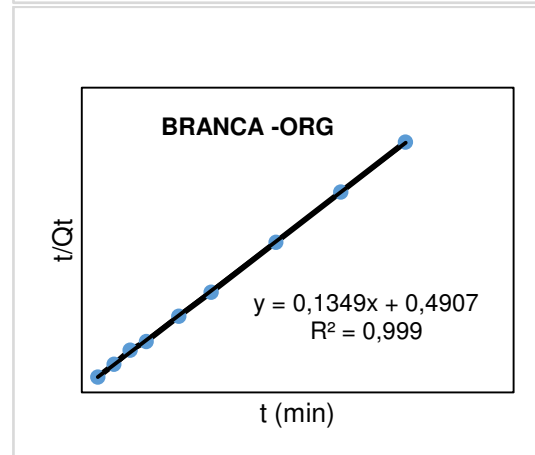
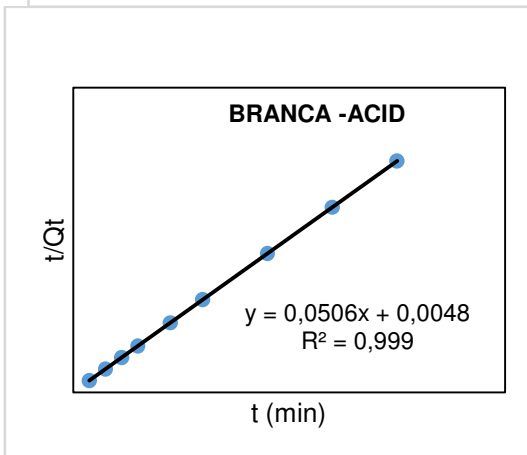
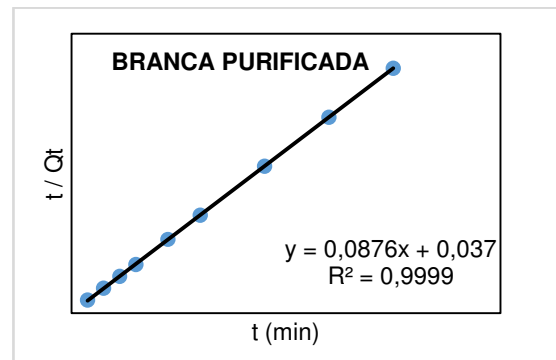
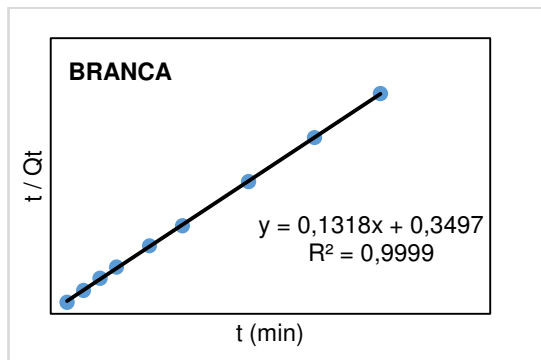
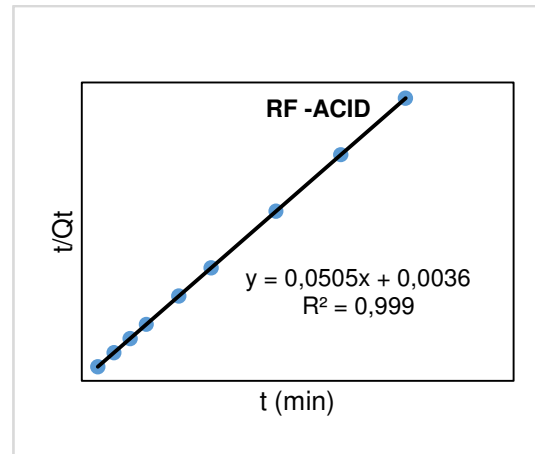
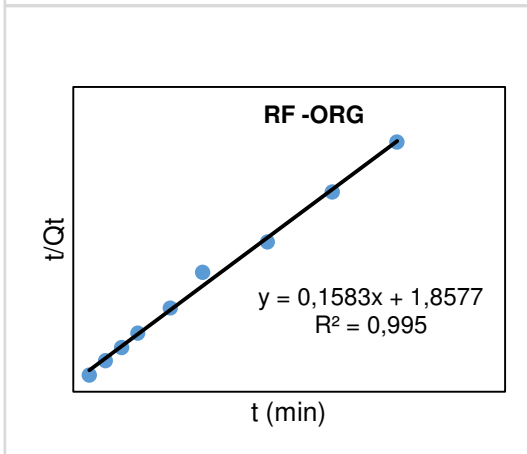
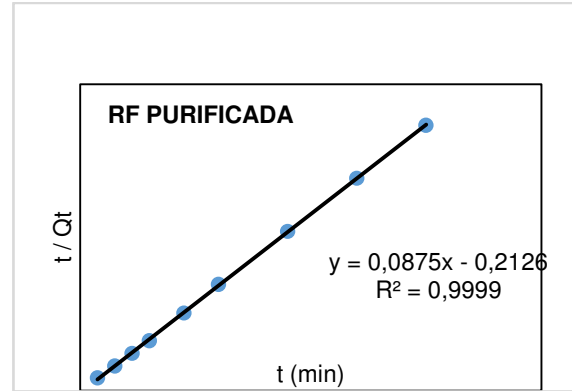
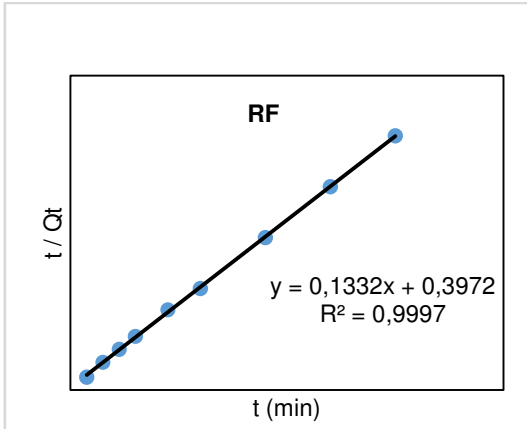


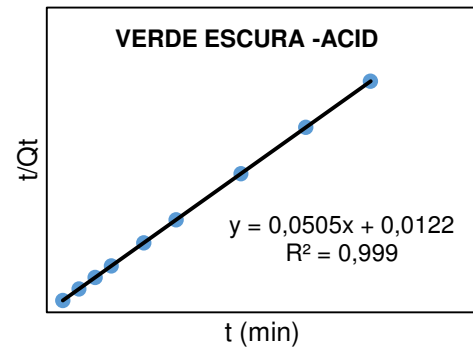
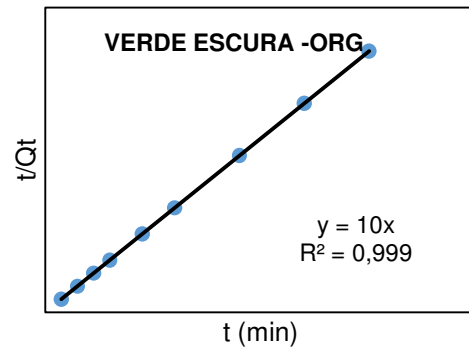
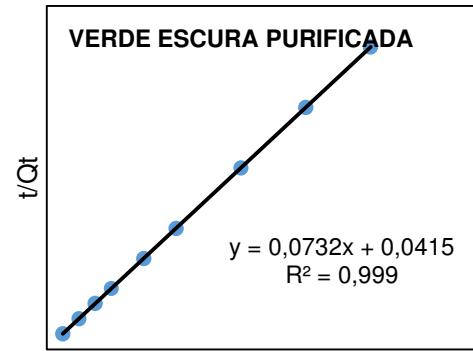
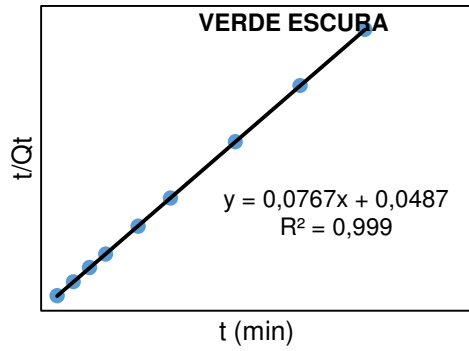
Modelo cinético Pseudo-segunda ordem











Modelo cinético Difusão Intra-Partícula

