UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

WESLEY KHALIL DO NASCIMENTO

ARGILITO PROVENIENTE DA REGIÃO DE PRUDENTÓPOLIS: MATERIAL ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO

Guarapuava

2020

WESLEY KHALIL DO NASCIMENTO

ARGILITO PROVENIENTE DA REGIÃO DE PRUDENTÓPOLIS: MATERIAL ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida.

Coorientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher.

Guarapuava

2020

Catalogação na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

Nascimento, Wesley Khalil do
N244a Argilito proveniente da região de Prudentópolis: material alternativo para remoção de azul de metileno por adsorção / Wesley Khalil do Nascimento. – – Guarapuava, 2020.
x, 49 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2020.

Orientador: Carlos Alberto Policiano Almeida
Coorientador: Nito Angelo Debacher
Banca examinadora: Rafael Marangoni, Thalita Grando Rauen

Bibliografia

1. Química. 2. Adsorção. 3. Remoção. 4. Esmectita. 5. Azul de metileno. 6. Corantes catiônicos. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

RESUMO

Nesse trabalho, um argilito encontrado na região de Prudentópolis/PR foi caracterizado e sua capacidade como adsorvente de um corante catiônico, azul de metileno (AM), foi estudada. As amostras de argilito foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), medida de potencial zeta, difratometria de raio-x (DRX), e área superficial total. Investigações foram feitas para determinar como a adsorção de AM é afetada por fatores como tempo de contato, concentração inicial de corante, concentração inicial de adsorvente, pH do meio reacional e temperatura, utilizando o método de adsorção por batelada. O argilito foi identificado como um argilomineral da classe das esmectitas, possuindo carga superficial negativa. Dos dois modelos utilizados, o modelo de isoterma de Langmuir descreveu os dados de equilíbrio melhor do que o de Freudlich, com a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio sendo q_e = 95 mg.g^{-1}. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que se adequou aos dados experimentais, com uma energia de ativação de 9,707 kJ mol^{-1}, enquanto os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo de adsorção endotérmico ($\Delta_{ads}H$ = 6,979 kJ mol^{-1}) e espontâneo ($\Delta_{ads}G$ = -28,9 to -33,8 kJ mol^{-1}).

Palavras-chave: Adsorção, remoção, esmectita, azul de metileno, corantes catiônicos.

ABSTRACT

In this study, an argillite found in Prudentopolis/PR was characterized and tested as an adsorbent for the removal of a cationic dye, methylene blue (MB). The clay samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with X-ray dispersive energy spectroscopy (EDX), FT-IR spectroscopy, zeta potential measurements, X-ray diffraction (XRD), and total surface area. Investigations were made to assess how the adsorption of MB was affected by factors such as contact time, initial MB concentration, initial adsorbent concentration, pH and temperature, using the batch adsorption technique. The argillite was identified as a smectite clay mineral, with a negative surface charge. Of the two models used, the Langmuir isotherm gave a better account of the equilibrium data than the Freundlich one, with the maximum amount adsorbed on equilibrium being q_e = 95.0 mg g^{-1}. The kinetics could be successfully replicated by a pseudo-second order model with an activation energy of 9.707 kJ mol^{-1}, while the thermodynamic parameters indicated an endothermic ($\Delta_{ads}H$ = 6.979 kJ mol^{-1}), spontaneous ($\Delta_{ads}G$ = -28.9 to -33.8 kJ mol^{-1}) adsorption process.

Keywords: Adsorption, Removal, Smectite Clay, Methylene Blue, Cationic Dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – AZUL DE METILENO 13

FIGURA 2 – AGITADOR MECANICO DE CINCO EIXOS (AM5E) 20

FIGURA 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE AM 21

FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DA ROTINA EXPERIMENTAL 22

FIGURA 5 – EFEITO DO pH NO POTENCIAL ZETA 26

FIGURA 6 – MEV DA AMOSTRA IN NATURA 27

FIGURA 7 – DIFRATOGRAMA DO ARGILITO PURO 29

FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DA ESPECIE ADSORVIDA E A ESPÉCIE PURA.....30

FIGURA 9 – ESPECTRO IV DO ADSORVENTE PURO (PRETO) E DO ADSORVENTE COM AM (AZUL) 31

FIGURA 10 – EFEITO DO TEMPO DE CONTATO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 60°C.....32

FIGURA 11 – QUANTIDADE ADSORVIDA EM FUNÇÃO DO pH 33

FIGURA 12 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AM À 60ºC NA ADSORÇÃO DE AM 34

FIGURA 13 – INFLUENCIA DA MASSA INICIAL DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE AM 36

FIGURA 14 – GRÁFICO DE ARRHENIUS.....38

FIGURA 15 – ISOTERMA LINEARIZADA DE LANGMUIR.....40

FIGURA 15 – ISOTERMA LINEARIZADA DE FREUDLICH.....40

FIGURA 18 – GRAFICO DE VAN’T HOFF PARA A ADSORÇÃO DO AM.....42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MASSA PERCENTUAL DE ELEMENTOS NO ARGILITO.....28

TABELA 2 – DADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....37

TABELA 3 – DADOS DE EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO.....39

TABELA 4 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO DE AM NO ARGILITO.....42

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO 4
2. OBJETIVOS 6
2.1 OBJETIVO GERAL 6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 6
3. REFERENCIAL TEÓRICO 7
3.1 ARGILITO 7
3.2 HISTÓRICO DA ADSORÇÃO 7
3.3 CONCEITOS PRINCIPAIS 8
3.4 ADSORVENTES ALTERNATIVOS EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DE CORANTES 9
3.5 CARGA SUPERFICIAL 9
3.6 EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO 10
3.6.1 Isoterma de Langmuir 10
3.6.2 Isoterma de Freundlich 11
3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO 11
3.8 PARAMETROS TERMODINÂMICOS 12
3.9 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO 13
3.9.1 Concentração inicial de adsorvato e tempo de contato 13
3.9.2 Temperatura 14
3.9.3 Área superficial do adsorvente 15
3.9.4 pH do sistema 15
3.10 AZUL DE METILENO 16
3.11 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 17
3.11.1 Medida da área superficial 17
3.11.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV 18
3.11.3 Espectroscopia de Infravermelho – IV 18

3.11.4 Espectrofotometria de UV-Vis 18
3.11.5 Potencial Zeta 19
3.11.6 Difratometria de Raios X - DRX 19
4. METODOLOGIA 21
4.1 MATÉRIA PRIMA 21
4.2 EQUIPAMENTOS 21
4.2.1. Agitador mecânico de cinco eixos 21
4.2.2. Espectrofotometro UV-Vis 22
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO 22
4.3.1 Soluções de AM 22
4.3.2 Procedimentos no processo de adsorção 23
4.3.2.1 Determinação do efeito do tempo de contato, concentração inicial de adsorvato e efeito da temperatura 25
4.3.2.2 Determinação do efeito do pH 25
4.3.2.3 Determinação do efeito da concentração inicial de adsorvente 25
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 26
4.4.1. Potencial Zeta 26
4.4.2 Difratometria de Raios X 26
4.4.3 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) 26
4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV) 26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL 27
5.1.1 Potencial Zeta 27
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) 28
5.1.3 Difração de Raios-X (DRX) 31
5.1.4 Espectro de Infravermelho (IV) 33

5.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AM NO ARGILITO 34
5.2.1 Efeito do tempo de contato 34
5.2.2 Efeito do pH na adsorção 35
5.2.3 Efeito da concentração inicial de corante 36
5.2.4 Concentração inicial de adsorvente 37
5.2.5 Estudo da cinética de adsorção 38
5.2.6 Energia de ativação 40
5.2.7 Isotermas de adsorção 41
5.2.8 Estudo termodinâmico 43
6. CONCLUSÃO 45
REFERÊNCIAS 46

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de corantes na indústria é algo indispensável, sendo a cor um fator de grande influência na compra, venda e percepção de qualidade dos produtos. Os corantes têm variada aplicação industrial, as quais vão desde o uso em cosméticos, como na coloração de papeis, materiais acrílicos, polímeros, remédios, produtos alimentícios, tecidos, entre outros.[1] Notavelmente, a indústria em geral utiliza grandes quantidades de água e corantes em seus processos, o que consequentemente gera efluentes contendo concentrações elevadas de corantes.

Existem mais de 100.000 corantes de uso comercial, e em torno de 7×10^5 toneladas são produzidas por ano, com uma quantidade considerável desse total sendo descartada diretamente na água.[2] A presença de corantes em água é algo de fácil observação; a presença de quantidades em torno de 1 ppm, para a maioria dos corantes, é altamente visível.[3]

Porém, não só a estética do ambiente é influenciada, mas também as formas de vida presentes na água que recebem o descarte sofrem seus efeitos. Diminuindo a transparência da água, os corantes modificam a forma com que a radiação solar penetra na água, causando impacto nos processos fotossintéticos das plantas aquáticas e, consequentemente, afetando toda a vida aquática e cadeia alimentar do ambiente que sofre o descarte.[4] Também, é reportado em literatura que alguns corantes têm atividade carcinogênica e mutagênica.[5]

Portanto, considerando os problemas causados pelo descarte de efluentes com corantes, é preferível que o tratamento seja feito antes do descarte. Entretanto, o tratamento prévio é problemático, pois os métodos convencionais demonstram ser pouco efetivos, devido principalmente ao fato de que a maior parte dos corantes sintéticos são compostos de estruturas aromáticas que possuem alta estabilidade físico-química, térmica e ótica.[1,6,7] Logo, os métodos mais comuns utilizados, como a digestão aeróbica e a utilização de agentes oxidantes, se provam pouco eficientes no contorno do problema, devido à baixa biodegradabilidade desses corantes.[6,7] Nesse contexto, outras metodologias do tratamento desses efluentes surgem como alternativas, sendo as mais notáveis os métodos de coagulação, fotocatálise, técnicas eletroquímicas e adsorção.[4]

O fenômeno de adsorção é conhecido desde o século 17, quando foi descoberto que materiais porosos eram capazes de sorver gases. Este processo é visto como um dos métodos

físico-químicos mais eficientes para tratamento de água, devido a simplicidade de operação.[8] O método de adsorção já é aplicado na indústria para o tratamento de efluentes, tanto na remoção de corantes, como na remoção de metais pesados, e impurezas orgânicas e inorgânicas.[1-3,6-10] O adsorvente mais utilizado industrialmente é o carvão ativado, devido a sua grande área superficial, tamanho de poros controláveis e alta capacidade de adsorção. Porém, o seu alto custo torna o uso limitado, fazendo com que se busque alternativas mais baratas e que sejam igualmente efetivas para a remoção de corantes. É preferível que o material utilizado não precise de tratamentos prévios para uso e seja encontrado em abundância.[1,2]

O uso de argilas como adsorvente aparece como uma alternativa viável para o tratamento de água e efluentes, devido ao fato de diferentes argilas serem encontradas em abundância, e serem simples de manusear.[1] Há pelo menos 70 tipos de argila reportados em literatura[1] (tanto puras, como modificadas), que apresentam capacidade notável de adsorção de corantes, sendo a variada carga, área superficial e tamanho dos poros, os fatores que influenciam a capacidade de adsorção deste material.[11,16,17]

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade do Argilito como adsorvente de corantes catiônicos, utilizando como modelo o Azul de Metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o adsorvente por meio de métodos instrumentais, os quais incluem:
  - Potencial Zeta;
  - DRX;
  - MEV/EDS;
  - FTIR;
  - B.E.T.

- Estudar os fatores que influenciam na capacidade e na velocidade de adsorção do material. Tais fatores são:
  - Tempo de contato do corante com o argilito;
  - Efeito do pH na adsorção;
  - Efeito da concentração inicial de corante;
  - Efeito da concentração inicial de adsorvente;
  - Efeito da temperatura na adsorção.

- Calcular os parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção, a partir dos resultados obtidos, entre eles:
  - Estudo da cinética de adsorção;
  - Energia de ativação;
  - Isotermas de adsorção;
  - Termodinâmica de adsorção: ΔH_{ads}, ΔS_{ads}, ΔG_{ads}.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ARGILITO

A argila é um material que pode ser definido como uma rocha finamente dividida, constituída de argilominerais cristalinos, matéria orgânica e impurezas, e é produto da alteração intempérica das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares.[18,19] A capacidade de adsorção das argilas é relacionada com a carga que possuem nos grãos contendo, em maioria, silicatos minerais, sendo assim, possível neutralizar essa carga com íons com carga contraria, como os corantes.[1] Um argilito é uma rocha sedimentar compactada, com grãos finos e laminados contendo argilominerais, quartzo, feldspato e clorita.[20]

Os argilominerais podem ser classificados como não expansivos, como a caolinita e a ilita, e expansivos, como o grupo das esmectitas.[18] As esmectitas são formadas de camadas condensadas de alumina [$AlO_3(OH)_3$ $^{6-}$] dispostas em folhas octaédricas, e também de silíca [SiO_4^{4-}] dispostas em folhas tetraédricas.[16,42] Essas camadas possuem carga negativa, devido a substituição isomórfica de cátions de tamanho equivalente, porém com carga menor. Essa carga então, é contrabalanceada por cátions hidratados nos espaços intralamelares do argilomineral.

Devido ao seu caráter expansivo, a distância entre as folhas condensadas pode variar em função da água contida na estrutura, a substituição de íons, e possivelmente, pelo caráter químico do material utilizado como adsorvente.[18] As esmectitas, quando secas, são caracterizadas por um espaçamento basal na faixa de 12 a 15 Å.[28,31,38]

3.2 HISTÓRICO DA ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, onde foi observado em 1773 por G.W Scheele que, uma grande quantidade de substancias contento poros eram capazes de absorver gases. Inicialmente, estudos em sistemas contendo um sólido e gases foram efetuados e, posteriormente, em 1785, foi observado por Lowitz que a adsorção também ocorria em sistemas contendo soluções.[12]

3.3 CONCEITOS PRINCIPAIS

A adsorção é o fenômeno de acumulo de espécies químicas na superfície ou em uma interface. Os sistemas de adsorção sempre são compostos de duas fases, elas podendo ser liquido-liquido, líquido-gás, líquido-sólido, sólido-gás. O fenômeno oposto é chamado de dessorção, e ocorre nas condições limite de temperatura, pH e pressão da adsorção.[13,14]

Em um sistema sólido-líquido, a adsorção ocorrerá com a transferência de uma espécie da solução para a superfície sólida, sendo a espécie denominada adsorvato, e o sólido, adsorvente. Para que esse processo ocorra, as espécies em solução devem ser atraídas para a superfície sólida do adsorvente, devido a interações diversas. Essas interações podem ocorrer de duas formas diferentes, sendo elas a fisissorção e/ou quimissorção.[13,14]

A adsorção física ou fisissorção é observada quando as espécies interagem com a superfície ou interface, através de forças intermoleculares. Nesse tipo de interação, o calor de reação é baixo, podendo ser comparado com o calor de processos de condensação (menores que 20 kJ mol^{-1}). Devido a essa energia ser insuficiente para o rompimento de ligações, as moléculas adsorvidas por esse processo mantêm a identidade. A fisissorção não é específica, e pode ocorrer em qualquer combinação sólido-líquido e sólido gás, em condições apropriadas de temperatura e pressão. O processo de dessorção é geralmente lento, devido a difusão das espécies nos poros do material.[13,14]

A adsorção química ou quimissorção é observada quando as espécies formam ligações químicas com a superfície do adsorvente. Nesse caso, a energia envolvida é na mesma grandeza da energia de formação de ligações (>80 kJ.mol^{-1}). A quimissorção é específica, pois ocorre por meio da reação direta entre a espécie e grupos reativos na superfície do sólido. Na quimissorção, a dessorção é mais difícil, por envolver a quebra de ligações químicas.

Em sistemas cujas fases são sólida e líquida, as interações são geralmente mais complexas que os sistemas contendo as fases sólida e gasosa, e são fundamentais em muitos processos químicos que ocorrem nas superfícies. A adsorção muda propriedades da superfície, como a sua reatividade, e influencia em processos como catálise, fotocatálise, precipitação, processos redox e etc.[13,14]

3.4 ADSORVENTES ALTERNATIVOS EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DE CORANTES

O adsorvente mais popularmente empregado industrialmente é o carvão ativado[1-3,6-10,12,14,16], com a área superficial deste material podendo atingir a faixa de 1600 m^2 g^{-1}, a qual varia entre uma ampla faixa de tamanho de poros. Entretanto, o alto custo e a constante necessidade de regeneração deste material incentiva a busca por alternativas mais baratas e de equivalente facilidade de operação.

Materiais como resíduos industriais e de agricultura, como o sabugo de milho[39,40], serragem[47,48] e bagaço de cana[48], ou também encontrados diretamente na natureza, como a turfa[6,41] e argilominerais[1,9,10,12], ou ainda, fabricados para esse propósito, como compósitos de carvão ativado/celulose,[50] podem ser aplicados como adsorventes. Idealmente, os materiais empregados no processo adsortivo devem ser encontrados com abundancia no ambiente, e necessitem de pouco ou nenhum tratamento prévio para estar apto a aplicação.

3.5 CARGA SUPERFICIAL

A maioria dos corantes forma ânion e/ou cátion quando colocados em solução, e a adsorção desses corantes é diretamente influenciada pela carga da superfície do adsorvente. A carga da superfície é, então, diretamente influenciada pelo pH da solução utilizada. A tendência de uma superfície se tornar positivamente ou negativamente carregada com a mudança no pH é tomado como referência por meio do valor necessário de pH para que a superfície tenha carga superficial líquida igual a 0, o chamado ponto de carga zero, pH_{zpc}.[13,15,16]

A superfície carregada de um material atrai íons de carga oposta e repele íons de carga igual, provocando uma distribuição iônica na região próxima à superfície do adsorvente, tendo como consequência a formação de uma dupla camada elétrica. Essa dupla camada é composta de forma difusa no meio pelos íons atraídos pela superfície, os contra-íons de carga oposta e a carga da própria superfície, formando um potencial elétrico que se inicia na superfície, e decai até um valor constante. O estudo desse efeito é importante na compreensão de alguns fenômenos da adsorção no sistema estudado.[13,15,16]

3.6 EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO

Em um sistema de adsorção, o equilíbrio é estabelecido quando a concentração de adsorvato na solução e a concentração de adsorvato no sólido não variam em função do tempo. Esse equilíbrio, então, demonstra a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente em determinadas condições.[13-16]

Esse equilíbrio é representado termodinamicamente pelas isotermas de adsorção, as quais relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido na fase sólida (q_e em mol g^{-1}), em equilíbrio com a quantidade de adsorvato que permanece na fase líquida (C_e em mol L^{-1}), em uma temperatura constante. As isotermas mais utilizadas em trabalhos de adsorção, são as de Langmuir e Freudlich,[13,16,17] onde o melhor ajuste dos dados é avaliado aplicando-se os dados nas equações e posteriormente comparando o valor do coeficiente de correlação R^2, sendo o valor mais próximo de 1 o indicativo do modelo que melhor descreve o sistema.

3.6.1 Isoterma de Langmuir

Segundo a teoria de Langmuir para sistemas sólido/líquido, é considerada a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente com um número finito de sítios iguais, homogeneamente distribuídos, e com mesma energia de adsorção. A isoterma de Langmuir é representada pela equação 1:

$$q_e = \frac{QK_LC_e}{1+K_LC_e} \quad \text{sendo a forma linearizada:} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_LQ} + \frac{C_e}{Q} \qquad (1)$$

Onde q_e (mol g^{-1}) e C_e (mol L^{-1}) são as concentrações de equilíbrio de adsorvato na fase sólida e na fase líquida, respectivamente. A constante K_L (L g^{-1}) está relacionada a adsortividade do adsorvato, e a constante a_L (L mol^{-1}) está relacionada com a energia de adsorção. Essas constantes são obtidas através da forma linear da equação de Langmuir, calculando-se os coeficientes angular e linear, respectivamente.

3.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi proposta através de observações empíricas, admitindo a adsorção infinita de um adsorvente sobre a superfície do adsorvato, e considerando que as energias de superfície são heterogêneas. A isoterma de Freundlich é representada pela equação 2:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \text{ sendo a forma linearizada: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (2)$$

Onde K_F (L g^{-1}) mede aproximadamente a capacidade de adsorção do adsorvente, sendo que, quanto maior o seu valor, maior a capacidade de adsorção. A constante 1/n tem um valor entre 0 e 1, e está relacionada com a heterogeneidade da superfície, onde quanto mais próxima de 0, mais heterogênea a superfície. Essas constantes são obtidas através da forma linear da equação de Freundlich, calculando-se os coeficientes angular e linear, respectivamente.

3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção de sistemas sólido-líquido é, geralmente, composta de quatro etapas, onde qualquer uma delas, ou mais de uma, pode ser a etapa determinante de velocidade. As etapas são: (a) A difusão das moléculas da fase líquida para as imediações da fase sólida; (b) Difusão das moléculas na interface, e a adsorção das mesmas na superfície externa; (c) Difusão das moléculas entre os poros da fase sólida; (d) Adsorção das moléculas nos poros do sólido.[16,17]

A etapa determinante da velocidade de adsorção pode ser parcialmente determinada através do estudo da energia de ativação, e pelos efeitos da temperatura na velocidade. Com esse objetivo, alguns modelos cinéticos são empregados nesse estudo, onde os mais comuns em literatura são os modelos de pseudoprimeira ordem de Lagergren, pseudosegunda ordem de Ho e o modelo de difusão intrapartículas.[13-17]

Os dados experimentais obtidos foram estudados através do ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren[16,28,34,36], e pseudo-segunda ordem de Ho[16,28,35,36]. O modelo de Lagergren é demonstrado a seguir, na equação 3:

$$ln\,(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (3)$$

Onde q_e e q_t são a quantidade de corante adsorvido, por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$), em equilíbrio e por tempo, respectivamente. t é o tempo (h), e k_1 é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), determinada traçando o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t.

O modelo de pseudo-segunda ordem de Ho é demonstrado a seguir, na equação 4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$) em equilíbrio e por tempo, respectivamente. t é o tempo e k_2 é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem ($g\,mg^{-1}\,h^{-1}$), determinada traçando o gráfico de t/q_t versus t.

3.8 PARAMETROS TERMODINÂMICOS

A transferência de calor envolvida no processo de adsorção, é chamada de entalpia de adsorção, ΔH^o_{ads}, e pode ser calculada utilizando a equação de van't Hoff, sabendo a constante K_L de Langmuir em temperaturas definidas. A equação de van't Hoff é representada pela equação 5:

$$\frac{d \ln K_L}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{\Delta H^\circ ads}{R} \quad (5)$$

Onde K_L é a constante de Langmuir, ΔH^o_{ads} (J mol^{-1}) é a entalpia de adsorção, T é a temperatura e R é a constante ideal dos gases. Sabendo o valor de K_L e de ΔH^o_{ads}, é possível também obter ΔG^o_{ads} (variação da energia livre de Gibbs na adsorção) e ΔS^o_{ads} (variação de entropia na adsorção), por meio das relações termodinâmicas de $\Delta G^o_{ads} = \Delta H^o_{ads} - T\Delta S^o_{ads}$, e $\Delta G^o_{ads} = -RTlnK_L$.

3.9 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO

Uma variedade de fatores pode afetar o fenômeno de adsorção, e entre os mais comuns estão a temperatura, pressão, área superficial do adsorvente, quantidade inicial de adsorvato, pH, composição do adsorvente, e velocidade de agitação.[13-18] Alguns desses fatores são descritos a seguir.

3.9.1 Concentração inicial de adsorvato e tempo de contato

É possível determinar a concentração máxima de corante que o adsorvente é capaz de adsorver, fixando a massa de adsorvente enquanto varia a concentração inicial de adsorvato. Quando a concentração de corante não varia mais na solução, é estabelecido um equilíbrio dinâmico, onde moléculas de corante são adsorvidas na superfície do material na mesma quantidade e velocidade que outras são dessorvidas.

Para observar o efeito da concentração inicial de adsorvato, é traçado o gráfico da massa adsorvida de corante versus o tempo de adsorção. Frequentemente, um aumento na concentração inicial de adsorvato, implica em um maior tempo para o sistema atingir o equilíbrio.[13-15]

3.9.2 Temperatura

A temperatura pode causar diferenças expressivas na capacidade de adsorção de um material devido a diferentes fatores. Dentre eles, a diminuição da viscosidade da solução com o aumento da temperatura facilita o transporte de massa de adsorvato até a superfície e poros do adsorvente. Frequentemente o aumento da temperatura também, provoca uma desobstrução dos poros dos adsorventes ou um aumento de espaços intralamelares, tornando possível a entrada de mais moléculas de adsorvato, ou moléculas maiores. [16,42]

A temperatura tem influência direta na velocidade na maioria dos processos químicos e físicos. É observado, com frequência, um aumento na velocidade desses processos, em função do aumento da temperatura. Na adsorção, a influência desse parâmetro é observada através da constante de velocidade calculada através dos modelos cinéticos. Utilizando as constantes obtidas, é calculada a energia de ativação (E_a) utilizando a equação de Arrhenius (Eq.6), demonstrada a seguir:

$$ln\ k = lnA - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

onde k é a constante de velocidade; A o fator de frequência de Arrhenius; E_a a energia de ativação; R a constante dos gases ideais (8,31447 J mol^{-1} K^{-1}) e T a temperatura (K). A inclinação da reta de *ln* k versus 1/T fornece o valor de $–E_a/R$. Valores de E_a na faixa de 5 – 40 kJ mol^{-1} são considerados como sendo de adsorção física, e na faixa de 40 – 800 kJ mol^{-1}, adsorção química.[14-18]

3.9.3 Área superficial do adsorvente

A capacidade de adsorção de um material é diretamente proporcional a área superficial que ele tem. Quanto maior a área superficial especifica, ou seja, a porção especifica da área total onde a adsorção ocorre, maior será a quantidade de moléculas de adsorvato adsorvidas por grama de adsorvente. Portanto, quanto mais finamente dividido e poroso for o material, maior será a capacidade de adsorção.[16,43]

3.9.4 pH do sistema

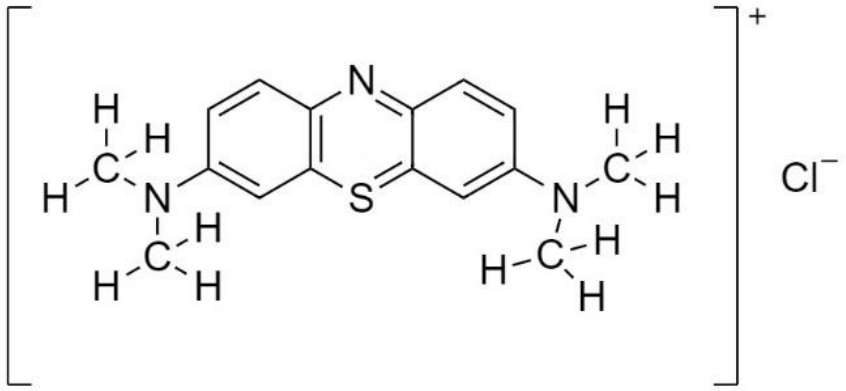
O pH do meio reacional pode influenciar diretamente na carga superficial do adsorvente, tornando-a mais positiva ou mais negativa em função da acidez ou basicidade do meio. A carga superficial sofre esse efeito principalmente devido a ionização de grupos –OH na superfície do material, especialmente grupos S-OH, encontrados na maioria dos argilominerais.[1,18-20]

Também, o pH influencia no grau de ionização do corante utilizado como adsorvato. Em corantes catiônicos, a adsorção pode aumentar em função do aumento em módulo da carga negativa da superfície do adsorvente, geralmente atingido em um pH maior que o pH_{zpc}. Já para corantes aniônicos, esse efeito é inverso, e se soma a dificuldade inserida devido a competição pelos sítios de adsorção com íons OH^- no meio [1,9,10,13-16]

3.10 AZUL DE METILENO

O azul de metileno tem formula $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$; é também chamado de azul básico 9 trihidratado e seu *color index* é 52015. É um corante orgânico solúvel em água, e tem massa molar 373,90 g mol^{-1}. A sua estrutura é apresentada na Figura 1:

FIGURA 1 – AZUL DE METILENO.



FONTE: O autor (2019).

O azul de metileno é um corante catiônico que contém uma carga positiva decentralizada, e é encontrado em forma monomérica em soluções de concentrações menores que $1x10^{-5}$ mol L^{-1}.[16] Esse corante é fortemente adsorvido por fases sólidas, o que faz com que seja utilizado largamente como modelo nos estudos de adsorção para adsorventes de argila.[1,16,17]

3.11 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.11.1 Medida da área superficial

A área superficial de adsorventes pode ser medida através do método B.E.T.[1,12,14,16] Esse método assume que a fisissorção de moléculas de N_2 na superfície de um sólido é função da pressão. Esse método foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, no qual foi formulada uma equação que generaliza a isoterma de adsorção de Langmuir, em relação a formação de multicamadas. O método B.E.T calcula o volume necessário de gás para a formação de uma monocamada sobre a superfície sólida. O volume, V_m, necessário para a formação da monocamada é calculado através da equação 7, demonstrada a seguir:

$$\frac{\chi}{V(1-\chi)} = \frac{1}{V_m C} - \frac{(C-1)\chi}{V_m} \tag{7}$$

Onde χ é a pressão relativa, P/P0, de um gás adsorvido com volume V. P e P_0 são, respectivamente, a pressão do gás e a pressão de vapor saturado na temperatura do sistema. V_m é o volume do gás necessário para formar monocamada sobre o adsorvente em uma determinada temperatura e C é uma constante.

Sabendo V_m, é possível calcular a área da monocamada de gás adsorvido no sólido através da equação 8, demonstrada a seguir:

$$A = N_0 N_m V_m \tag{8}$$

Onde N_0 é o número de Avogrado e N_m é o número de mols de gás nitrogênio adsorvido. A área A tem unidade $m^2\ g^{-1}$.

3.11.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, é utilizada para a visualização da estrutura e morfologia do material de estudo. Características como homogeneidade, porosidade, arranjo espacial, e orientação cristalográfica dos componentes da amostra podem ser observados através de uma imagem de MEV. Quando acoplado a uma microssonda de energia dispersiva (EDS), também é possível obter uma análise química elementar da superfície do material.[16,44]

3.11.3 Espectroscopia de Infravermelho – IV

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier analisa a absorção da radiação incidente no comprimento da faixa do infravermelho pelos átomos do material. Essa incidência promove mudanças nos modos vibracionais dos átomos envolvidos, causando uma variação no momento de dipolo elétrico das substancias, os quais geram os espectros de infravermelho. Esses espectros, por sua vez, são característicos de cada substância, e por isso são usados na identificação dos compostos e suas interações. O feixe de luz que incide na amostra possui comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}.[44,45]

3.11.4 Espectrofotometria de UV-Vis

A espectrofotometria de UV-Vis é fundamentada na absorção de luz ultravioleta ou luz visível por uma variedade de moléculas, onde a intensidade dessa absorção é dependente da concentração de moléculas em solução. Através dessa análise, é possível acompanhar a concentração da solução de corante utilizada no sistema de adsorção, em qualquer etapa do experimento.

A Lei de Beer-Lambert (Eq. 9) demonstra a relação diretamente proporcional da absorbância com a concentração da solução, e com o comprimento do caminho ótico da luz incidente.[16,36,44] Essa relação é demonstrada a seguir:

$$A = a.b.c \quad (9)$$

onde A é a absorbância medida; *a* é a absortividade da amostra medida em L mg^{-1} cm^{-1}; b é o caminho ótico da luz em cm, e c é a concentração da amostra em mol L^{-1}.[44]

3.11.5 Potencial Zeta

A medida do potencial zeta é importante na determinação da carga superficial do material adsorvente. Essa medida ajuda também no controle da estabilidade de suspensões e emulsões que formam coloides. Uma suspensão é considerada estável quando as partículas se repelem o suficiente para que não formem coloides na solução. Para que isso ocorra, o potencial zeta deve estar fora da faixa de +30mV a -30mV.[22-24]

Essa análise é importante também para a determinação do pH ideal para o favorecimento do processo adsortivo através da determinação do $pH_{zpc,}$ onde esse ponto é determinado estudando o potencial zeta do material em função do pH. Sabendo a carga superficial em função do pH, é possível saber quando ocorre a adsorção de substâncias catiônicas ou aniônicas.[16,22-24]

3.11.6 Difratometria de Raios X - DRX

A difratometria de raios-x é uma técnica utilizada para a determinação das fases cristalinas de sólidos. Essa avaliação é possível devido ao fato de que a maioria dos sólidos possui um arranjo cristalino onde os planos têm uma distância entre si na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios x. Portanto, ao se incidir um feixe de raios x, o fenômeno de difração é observado, e através do âng

ulo dos feixes difratados é possível identificar quais os possíveis cristais que compõem a amostra, determinar o arranjo cristalino do material e a distância entre tais planos.[16,38,46]

Os espaçamentos basais e ângulos de difração são característicos de cada tipo de cristal, tornado assim a difratometria de raios x especialmente apropriada para a identificação e

determinação da estrutura de argilominerais.[38,46] A identificação dos minerais que compõem a amostra é feita através da comparação do difratograma obtido, com padrões catalogados de minerais conhecidos. Esses padrões podem ser encontrados em plataformas de instituições que compilam esse tipo onde informação, como por exemplo o *Joint Commitee on Powder Diffraction Standards – JCPDS.*[18,38]

Esse método é fundamentado através da lei de Bragg (Eq. 10), a qual relaciona a distância característica dos planos cristalinos do material, com o ângulo de difração do feixe incidente, o qual é função dessa distância:

$$n\lambda = 2d\ sen\ \theta \tag{10}$$

onde n é um número inteiro de comprimentos de onda; λ é o comprimento de onda dos raios x incidentes; d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de difração.[46]

4. METODOLOGIA

4.1 MATÉRIA PRIMA

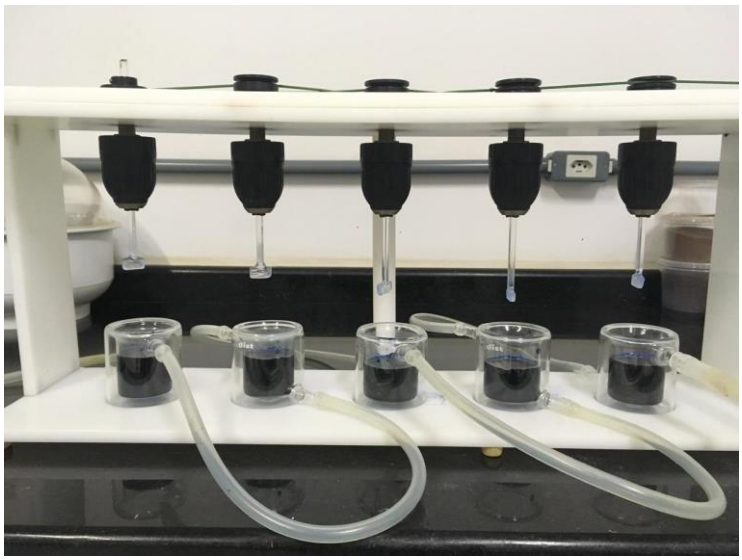
O material utilizado como adsorvente nos estudos de adsorção é um argilito, encontrado na região de Prudentópolis/PR. Foi coletado no local de origem, e submetido a um tratamento, o qual consiste de uma lavagem do material para retirar materiais particulados extras que são coletados junto com a amostra do argilito, e a maceração e peneiração do mesmo, para que o objeto de estudo tenha, em média, sempre a mesma granulometria. Para a peneiração, foi utilizada uma peneira de 100 mesh.

4.2 EQUIPAMENTOS

4.2.1. Agitador mecânico de cinco eixos

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em um agitador mecânico de cinco eixos (AM5E), onde cinco soluções são agitadas simultaneamente em frascos acoplados a um termostato. O equipamento é demonstrado na figura 2:

FIGURA 2 – AGITADOR MECANICO DE CINCO EIXOS (AM5E)



FONTE: O autor (2019).

4.2.2. Espectrofotometro UV-Vis

As medidas de absorvância foram feitas no espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto modelo 800XI, utilizando o comprimento de onda máximo de 665 nm para o AM. Uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm e volume 3,5 mL, foi utilizada no aparelho.

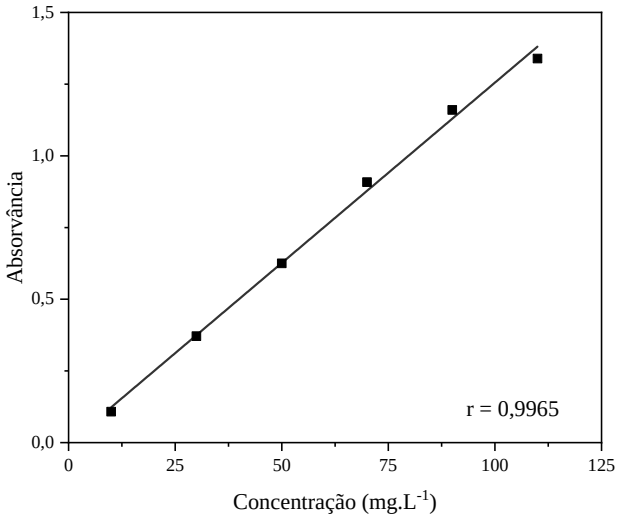
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.3.1 Soluções de AM

A partir de uma solução estoque de concentração 1100 mg L^{-1} do corante AM preparada com água ultrapura, foram feitas diluições de 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg L^{-1} e a solução de 1100mg L^{-1} também foi utilizada. As soluções se mantiveram sem tamponamento.

Para a solução estoque, foi construída uma curva de calibração de acordo com a equação da lei de Beer-Lambert. A curva de calibração é demonstrada na figura 3, utilizando várias concentrações diluídas a partir da solução estoque, na qual o comprimento de onda mais intenso utilizado foi λ_{max}= 665. A absortividade obtida através da curva foi a = 0,125643 L mg^{-1} cm^{-1}.

FIGURA 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE AM.



Fonte: O autor (2019)

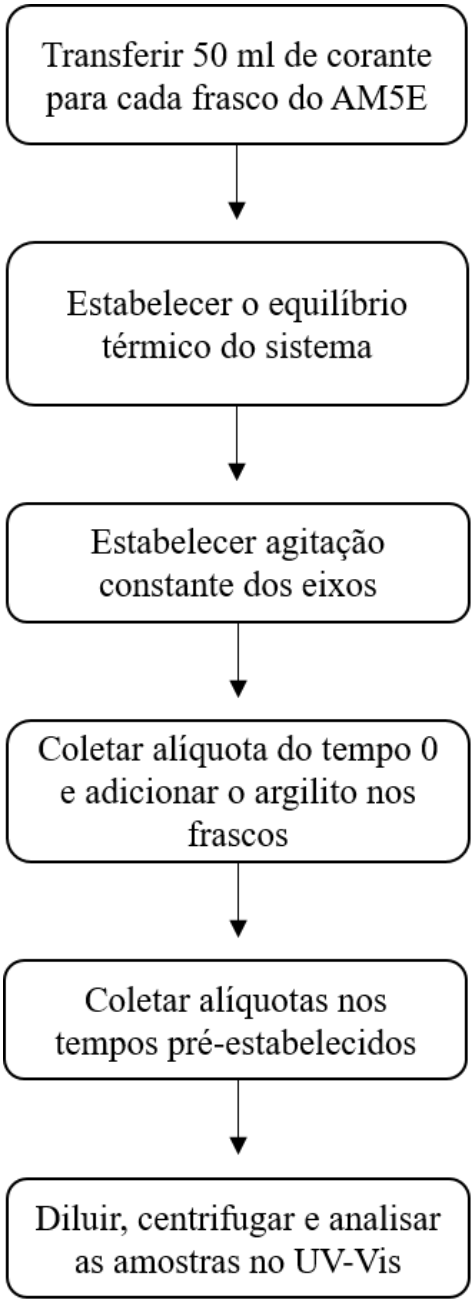
4.3.2 Procedimentos no processo de adsorção

Inicialmente, foram transferidas soluções de 50 mL da solução de corante para cada um dos frascos do AM5E. Em seguida, o termostato é ligado e se aguarda o equilíbrio térmico das soluções, sob agitação constante de cada eixo. Após a estabilidade térmica das soluções nos frascos, se acrescenta o adsorvente em cada solução. Com exceção do estudo do efeito do pH, o pH das soluções de todos os experimentos foi mantido o natural das soluções de AM, o qual varia entre 6 e 6,5.

Alíquotas de 0,1 mL foram retiradas de cada uma das soluções em uma razão de tempo pré-estabelecida, em seguida diluídas em tubos de ensaio, homogeneizadas e centrifugadas a 2500 rpm por 5 minutos, com o experimento todo durando um período máximo de 3h. Em seguida, a absorbância das amostras foi medida no espectrofotômetro UV-Vis.

As soluções do experimento foram posteriormente descartadas em frascos apropriados, e as amostras de argilito com corante adsorvido foram separadas para análises futuras. A rotina dos experimentos de adsorção é ilustrada a seguir, pelo fluxograma da figura 4.

FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DA ROTINA EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2019).

Essa rotina experimental foi utilizada para o estudo de todos os fatores propostos que influenciam na adsorção do corante no argilito, sendo eles a temperatura, pH, e concentração inicial de adsorvato, variando um fator de cada vez e mantendo os demais constantes.

4.3.2.1 Determinação do efeito do tempo de contato, concentração inicial de adsorvato e efeito da temperatura

O estudo desses fatores foi feito de forma simultânea, onde soluções de concentração 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 mg.L^{-1} são colocadas no sistema, e posteriormente é adicionado 0,1 g de adsorvente. A adsorção é acompanhada pelo procedimento descrito no fluxograma, nas temperaturas de 20, 40 e 60°C. Todas as soluções foram usadas sem tamponamento, as quais possuem pH na faixa de 6-6,5. Os experimentos mantiveram a duração de 3h.

4.3.2.2 Determinação do efeito do pH

Foram feitas cinco soluções a partir da solução estoque, cada uma com a concentração de 500 mg L^{-1}. Em seguida, o pH de cada uma foi ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10, utilizando soluções de NaOH 0,1 mol L^{-1} e HCl 0,1 mol L^{-1}. As soluções ajustadas foram então mantidas sob agitação e temperatura constante de 20ºC. Após retirar alíquotas do tempo 0, foi adicionado 0,1 g de adsorvente em cada solução, e alíquotas de cada solução foram retiradas em tempos pré-estabelecidos, e suas absorvâncias foram medidas.

4.3.2.3 Determinação do efeito da concentração inicial de adsorvente

Para o estudo desse fator, foram utilizadas 5 massas diferentes de adsorvente: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9 g. Para cada uma delas, foi utilizado 50 mL da solução estoque de 1100 mg L^{-1} de AM, sem tamponamento e com a temperatura mantida constante em 25 ºC. A adsorção é estudada através do procedimento descrito no fluxograma da figura 4.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1. Potencial Zeta

Para análise do potencial zeta foi feita uma suspensão do argilito puro em solução, e o potencial foi medido no ZetaSizer Nano SZ90 da Malvern-UK, situado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia – CCMN, na Unicentro.

4.4.2 Difratometria de Raios X

As medidas de DRX foram feitas no difratômetro da Bruker, modelo D2 Phaser, cátodo de cobre (λ = 1,5418 Å), potência de 30 kV, corrente de 10 mA, situado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia – CCMN, Unicentro. Tanto o material puro como o com corante adsorvido foram analisados.

4.4.3 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A medida de MEV/EDS foi feita na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME. O equipamento utilizado foi o microscópio JEOL JSM-6390LV, acoplado com EDS. A magnificação utilizada foi de 20.000 e 50.000x.

4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A medida de IV foi feita na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento utilizado foi o espectrômetro Cary 660 FTIR, da Agilent Technologies. O espectro foi medido no número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}. Tanto o material puro como o com corante adsorvido foram analisados.

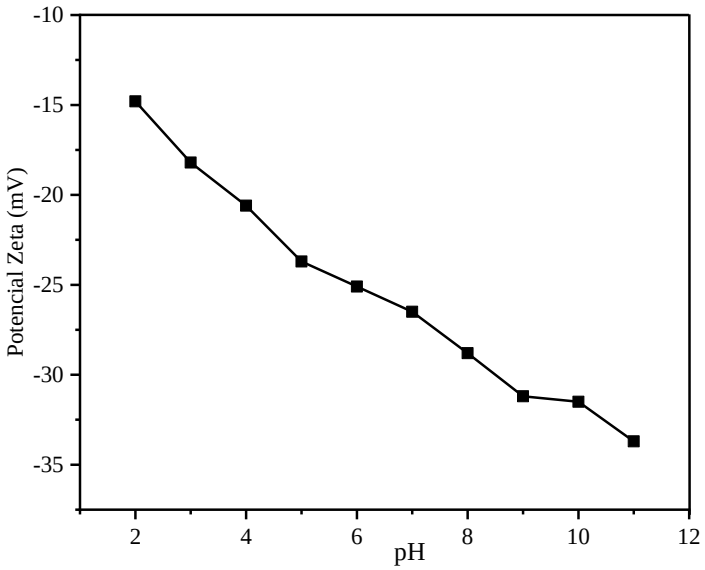
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

5.1.1 Potencial Zeta

A medida de potencial zeta é feita para se obter informações sobre a carga superficial do material, e para a determinação da estabilidade eletrostática das partículas do material quando colocadas em suspensão. Esses dados fornecem informações sobre a influência desses parâmetros na adsorção.[22,23] Foram feitas medidas de potencial zeta no intervalo de pHs entre 2 – 11. A análise é demonstrada no gráfico da figura 5.

FIGURA 5 – EFEITO DO pH NO POTENCIAL ZETA



Fonte: O Autor (2019).

O potencial zeta se manteve negativo em toda a faixa de pHs estudados, indicando que a carga superficial do material é negativamente carregada. Não é observado um ponto isoelétrico (pH_{zpc}), o qual seria o pH onde o número de cargas positivas e negativas se igualam, tornando a superfície do material neutra, com carga líquida zero.[22] Assim, a superfície do material tem uma grande afinidade por cátions em toda a faixa de pH estudada.

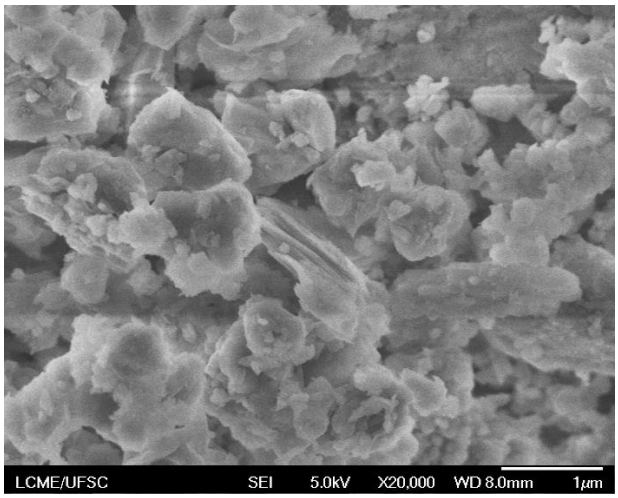
É possível observar uma diminuição do módulo do potencial em função do aumento da acidez do meio. Esse comportamento pode ser explicado pela maior disponibilidade de íons H^+ nas soluções mais ácidas, os quais são adsorvidos na superfície do argilito, diminuindo a repulsão eletrostática na suspensão.[22,23]

No estudo do argilito, o potencial zeta da faixa de pH de 9 a 11 ficou além da faixa de potencial que configura instabilidade na dispersão, reportada na literatura.[22-24] Isso pode ser explicado pela maior disponibilidade de grupos negativos na superfície do argilito em meios básicos, maximizando a repulsão eletrostática entre as partículas na suspensão, consequentemente diminuindo a formação de coloides.

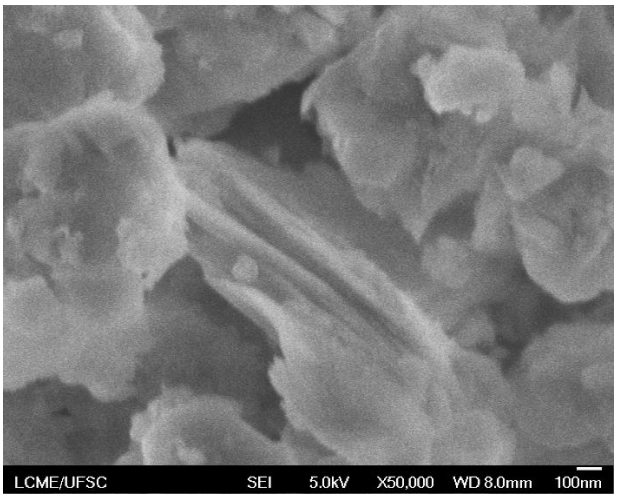
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Analisando o MEV da amostra *in natura* demonstrado na Figura 6, não é observado regularidade morfológica na estrutura, sendo apenas possível observar diferentes formas de arranjo espacial. Particularmente, é possível observar agregados lamelares na figura 6a e 6b e o arranjo cristalino do quartzo nas figuras 6c e 6d, ambos comuns em diferentes argilominerais que contém filossilicatos.[49,50,53]

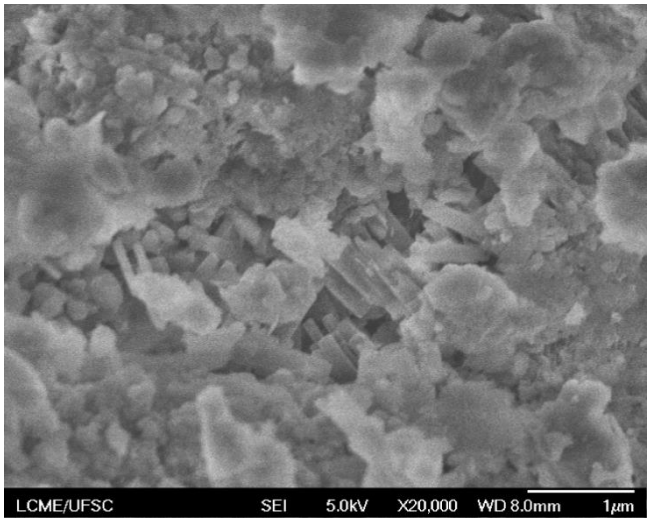
FIGURA 6 – MEV DA AMOSTRA DE ARGILITO *IN NATURA*.



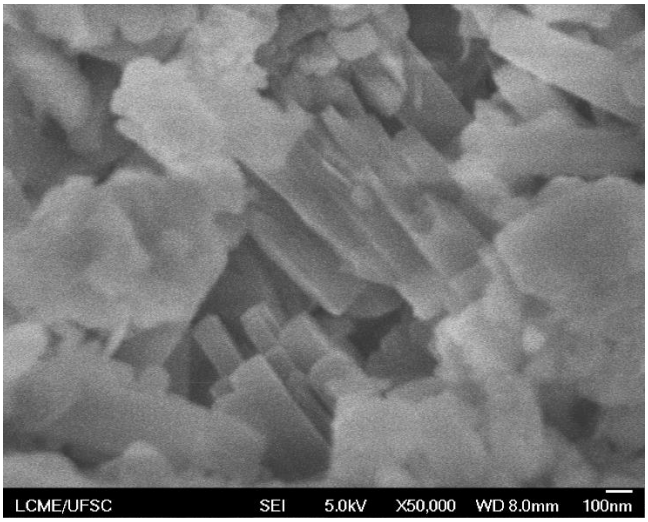
(a)



(b)



(c)



(d)

FONTE: O autor (2018).

Foram coletadas amostras em 4 regiões diferentes do terreno onde o material desse estudo é encontrado, e a medida de EDS foi feita para cada uma. O espectro gerado foi similar para as 4 amostras, onde a composição percentual predominante foi a de oxigênio, silício e magnésio. Pequenas quantidades de cálcio, magnésio e potássio também foram identificadas. A composição percentual das amostras em massa, é demonstrada na Tabela 1.

TABELA 1 – MASSA PERCENTUAL DE ELEMENTOS NO ARGILITO.

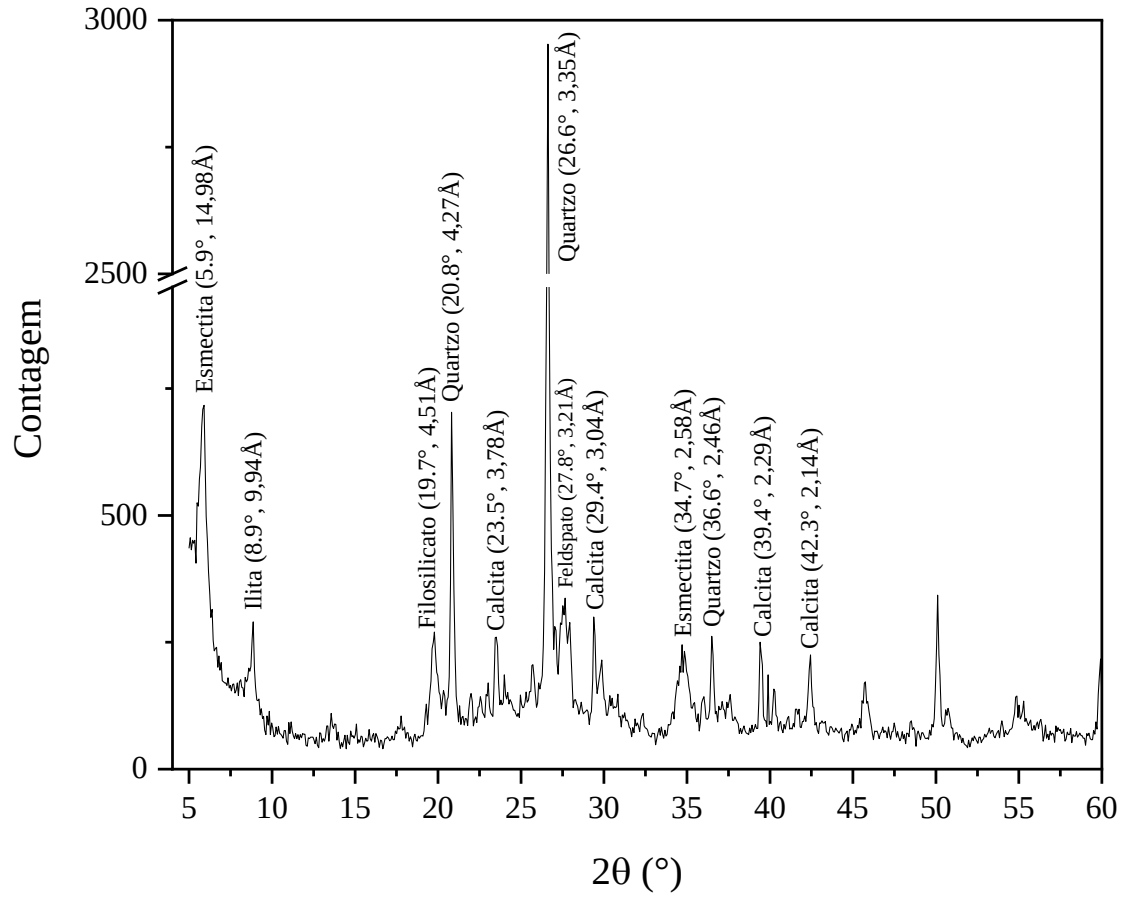
ELEMENTO	%
O	53.91
Mg	1.07
Al	10.99
Si	30.61
K	0.80
Ca	2.63
TOTAL	100.00

FONTE: O autor (2019).

5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Na figura 7 é apresentado o difratograma da argila *in natura*, onde os minerais e seus grupos foram identificados utilizando as cartas cristalográficas do banco de dados ICSD e resultados de caracterizações encontrados na literatura. Os ângulos e distancias foram calculados através da lei de Bragg.

FIGURA 7 – DIFRATOGRAMA DO ARGILITO PURO

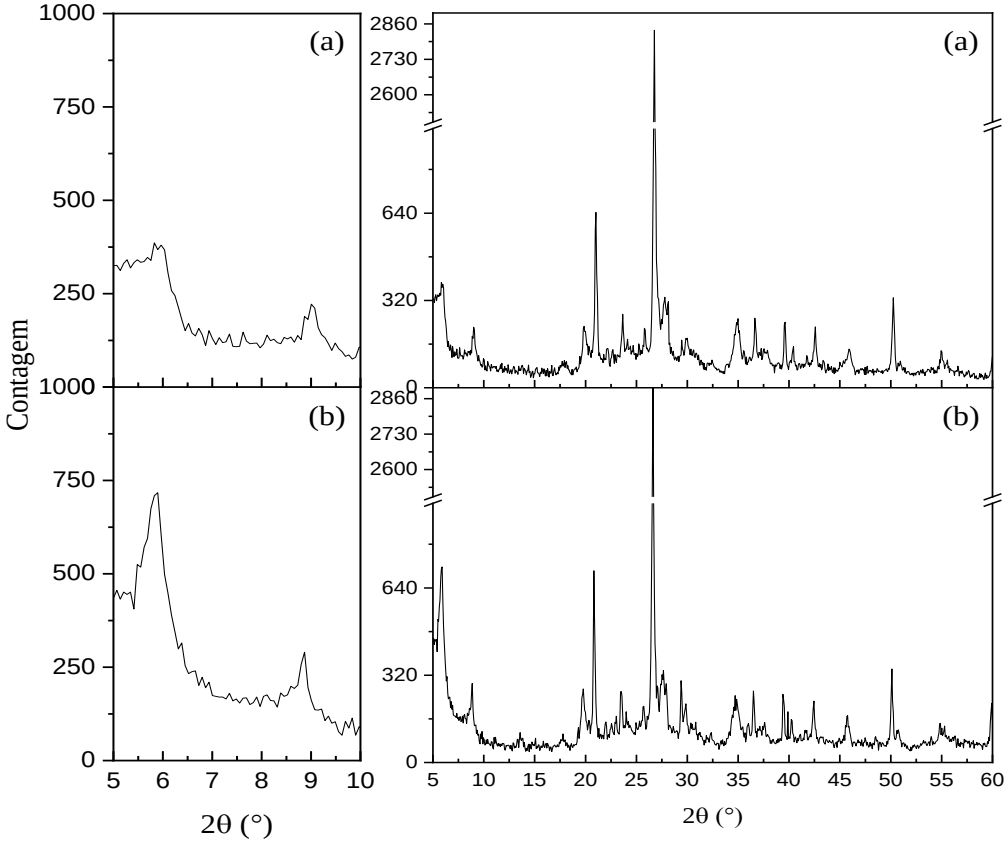


FONTE: O autor (2019).

Foram identificados picos dos minerais do grupo das esmectitas, o principal sendo o pico característico em torno do angulo 5°- 6°, com d entre 14 -15 Å. Esses minerais contêm oxigênio, silício, cálcio, alumínio e magnésio na composição, corroborando com os resultados de EDS. Essa composição também está presente no grupo dos filosilicatos e no mineral Calcita, também identificados no difratograma. Especificamente, foi observada a presença de um pico intenso no ângulo 26,6° referente ao quartzo, forma cristalina do dióxido de silício (SiO_2). [28-31]

Em seguida, foi feita uma comparação entre o difratograma do argilito puro e do argilito com AM adsorvido. Os difratogramas são semelhantes, onde foi observada diferença somente no primeiro pico correspondente a esmectita, sofrendo uma diminuição de intensidade. A comparação é mostrada na Figura 8, onde o material com corante adsorvido é o difratograma (a) e o material puro é o difratograma (b).

FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DA ESPECIE ADSORVIDA (a) E A ESPÉCIE PURA (b).



FONTE: O autor (2019).

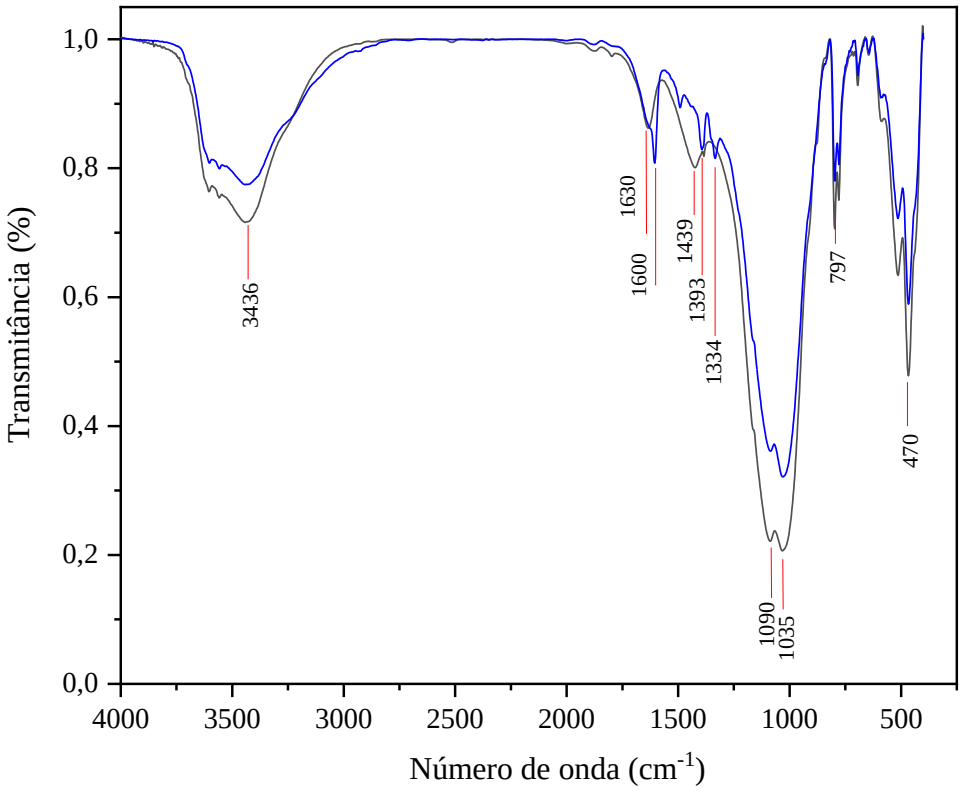
A diminuição da intensidade do pico da esmectita sugere que houve a introdução de adsorvato nos espaços interlamelares da argila. Isso é possível devido ao fato da esmectita ser um argilomineral expansivo, ou seja, pode sofrer modificação na distância basal, em função do que é composto o preenchimento dos espaços interlamelares, causando então, uma modificação direta na medida do DRX.[18, 20, 37,38]

5.1.4 Espectro de Infravermelho (IV)

Na figura 9 é demonstrado o espectro de infravermelho do argilito *in natura* (em preto) e com AM adsorvido (em azul). Na argila pura, a banda em 3436 é correspondente ao alongamento H-O-H da água, e a banda em 1600 também corresponde a deformação OH da água. Em 1439 há uma banda característica do mineral calcita, e a banda em 1035 é correspondente ao alongamento Si-O encontrado em argilas desse grupo. Em 797 é encontrada a banda característica do dobramento Si-O do quartzo, e em torno de 770 é encontrada a banda característica da deformação Si-O-Si.[28,31,32]

Após a adsorção de AM no argilito é possível observar uma variação significativa na região em torno de 1300 e em 1600 cm^{-1}. O novo pico em 1600 corresponde as vibrações C=C e C=N do heterocíclo do AM. Em 1393, o pico observado é atribuído as vibrações simétricas e assimétricas dos grupos funcionais CH_3 do AM. Em 1334, é observado o pico de estiramento dos grupos C-N saturados.[16,52]

FIGURA 9 – ESPECTRO IV DO ADSORVENTE PURO (PRETO) E DO ADSORVENTE COM AM (AZUL).



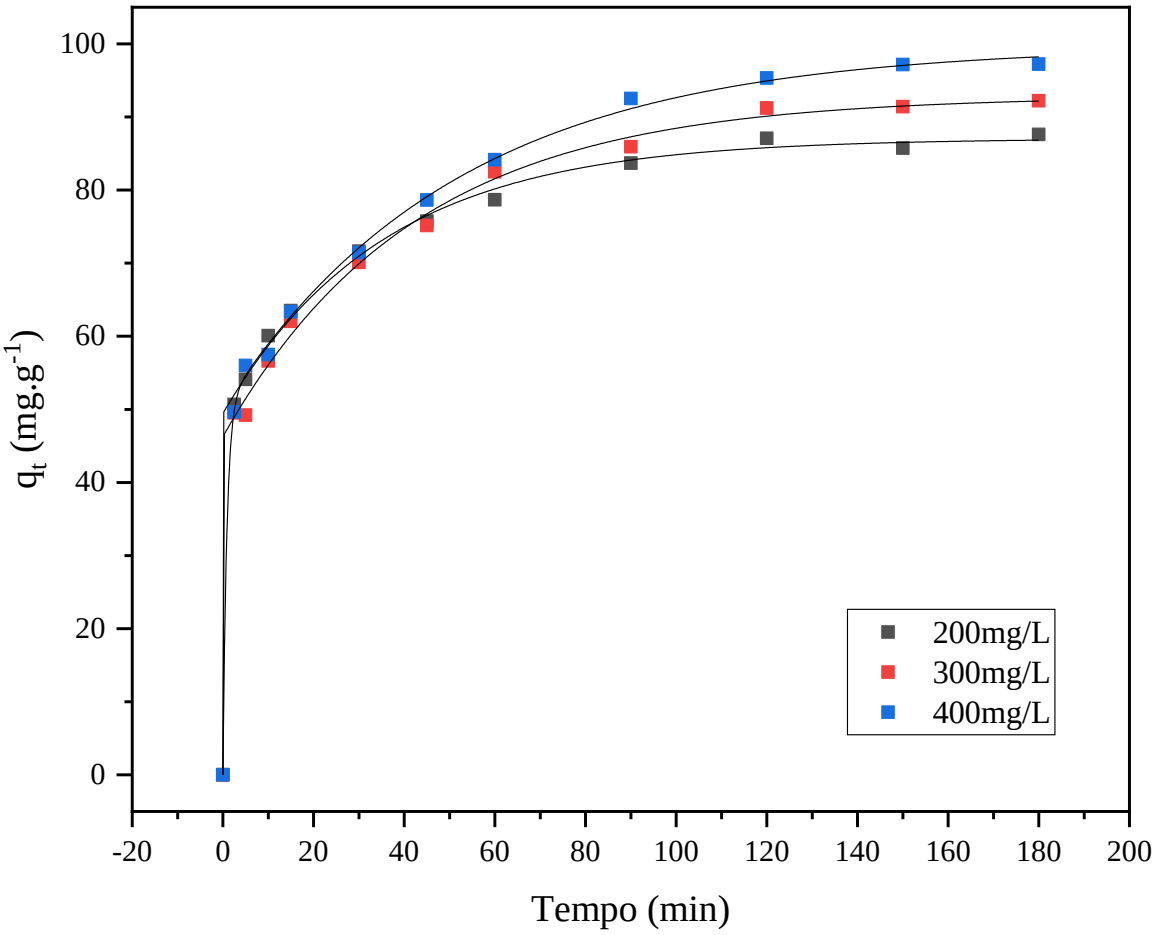
FONTE: O autor (2019).

5.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AM NO ARGILITO

5.2.1 Efeito do tempo de contato

O tempo de contato do corante com o argilito não teve influência significativa no processo de adsorção, onde a maior parte ocorreu nos primeiros 60 minutos, com o sistema entrando em equilíbrio em torno de 90 minutos em todas as concentrações. Resultados semelhantes foram obtidos nas três temperaturas de trabalho. A figura 10 demostra o efeito do tempo de contato à 60ºC em algumas concentrações.

FIGURA 10 – EFEITO DO TEMPO DE CONTATO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 60°C

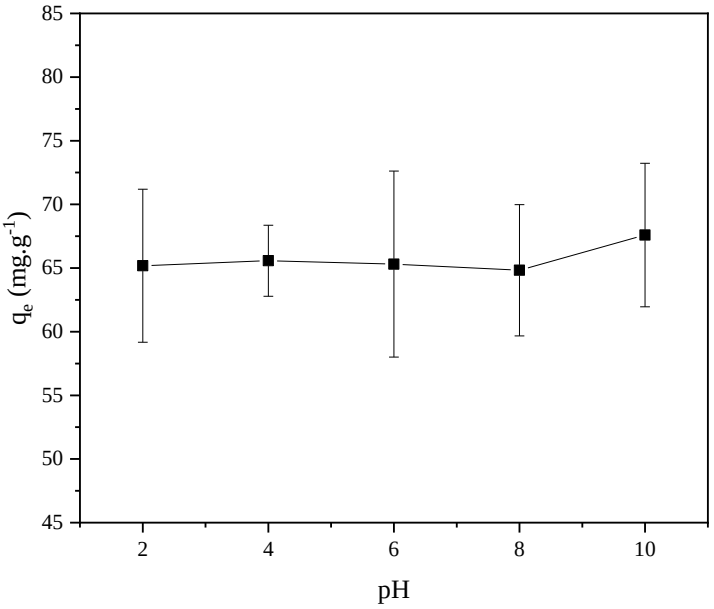


FONTE: O autor (2019).

5.2.2 Efeito do pH na adsorção

O pH da solução na qual a adsorção ocorre é considerado importante nos estudos de adsorção, devido a influência direta que ele pode ter sobre as cargas da superfície do adsorvente.[1,9,10,13-15.] A influência do pH na quantidade adsorvida é demonstrada a seguir, no gráfico da figura 11.

FIGURA 11 – QUANTIDADE ADSORVIDA EM FUNÇÃO DO pH



FONTE: O autor (2019).

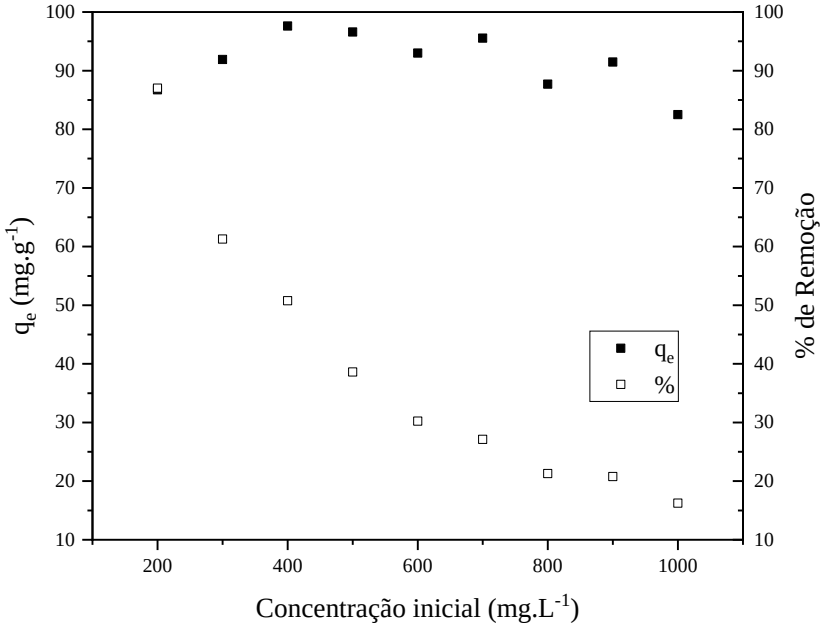
Com esse experimento foi possível observar que para esse adsorvente, o pH não tem influência significativa. Como demonstrado com o potencial zeta, a superfície é negativamente carregada na faixa de pH de 2 a 11, portanto, tendo afinidade para a adsorção do corante catiônico independente do pH. O leve aumento da quantidade adsorvida no pH 10 pode ser considerado dentro do erro, mas também pode ser explicado pela observação feita através do potencial zeta na página 26, onde nesse pH a suspenção do argilito em solução é estável e está menos propensa a formação de colóides, assim facilitando a aproximação das moléculas do adsorvato nas partículas do adsorvente. Também, em pH's básicos a quantidade de grupos químicos desprotonados na superfície do argilito é maior, aumentando a quantidade de sítios de ligação disponíveis.[9,14]

5.2.3 Efeito da concentração inicial de corante

A quantidade de AM adsorvido foi semelhante entre as concentrações de 200 a 600 mg L^{-1}; a partir de 700 até 1100 mg L^{-1} a quantidade adsorvida sofreu um decréscimo. Esse efeito pode ser explicado pelo impedimento estérico causado entre as moléculas de AM em altas concentrações. Em baixas concentrações de AM, as moléculas do corante sofrem uma menor competição entre os sítios de ligação da superfície e poros do argilito, resultando em uma adsorção mais efetiva. Porém, a medida que os sítios vão sendo ocupados, as moléculas restantes sofrem dificuldade de alcançar os sítios restantes e competem entre si. Também, a aglomeração e dimerização mais frequente das moléculas de AM em altas concentrações contribui para o impedimento estérico.[6,9,10]

A capacidade máxima de adsorção do argilito foi em torno de 95 mg g^{-1} à 60°C, até a concentração inicial de 600 mg L^{-1}, indicando que a saturação dos sítios de adsorção do argilito ocorre nessa concentração. A porcentagem de remoção de AM sofreu um decréscimo com o aumento da concentração inicial. Resultados semelhantes foram observados para 20°C e 40°C, com uma diferença na capacidade máxima de adsorção. A quantidade adsorvida e a porcentagem de remoção a 60°C podem ser observadas no gráfico da figura 12.

FIGURA 12 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AM À 60ºC NA ADSORÇÃO DE AM.



FONTE: O autor (2019).

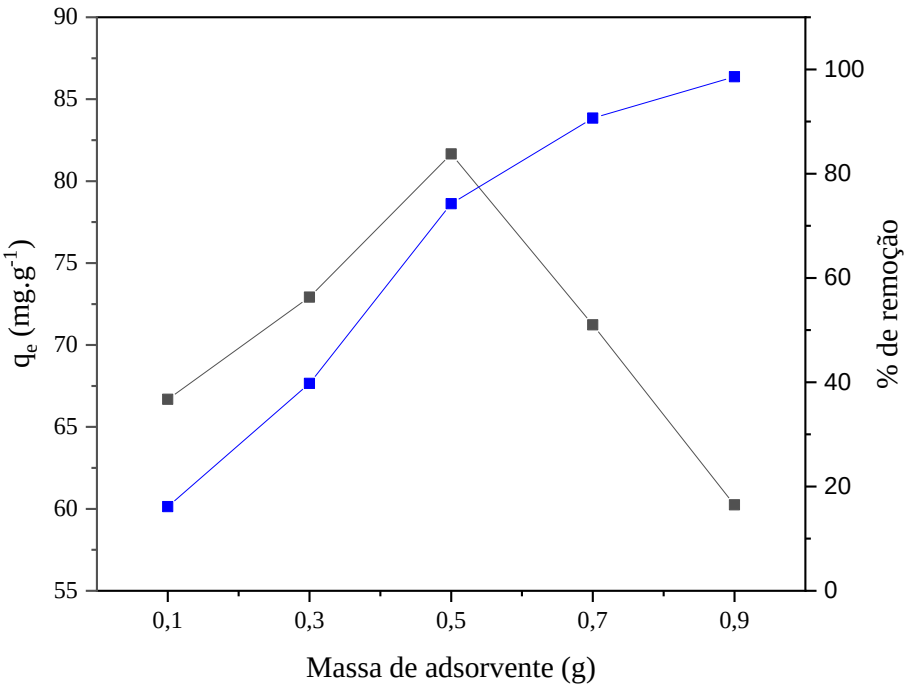
5.2.4 Concentração inicial de adsorvente

Na figura 13 é demonstrado o gráfico da quantidade adsorvida de corante no equilíbrio e porcentagem de remoção do corante, em função da quantidade de argilito adicionado no sistema.

É possível observar um aumento na quantidade adsorvida a partir de 0,1 até 0,5 g de argilito. Isso indica que até aproximadamente 0,5 g as partículas em suspensão do adsorvente estão desagregadas o suficiente para que seus sítios de ligação estejam disponíveis, resultando em um aumento na quantidade de AM adsorvida por grama de argilito, com o aumento da quantidade de adsorvente. A partir de 0,5 g, as massas seguintes de 0,7 g e 0,9 g sofrem uma diminuição na quantidade adsorvida por grama de adsorvente. Em função da maior quantidade de adsorvente por mL de solução, as partículas possivelmente formam agregados, os quais diminuem área superficial total do adsorvente, resultando na diminuição da massa de corante adsorvida por grama de adsorvente.[36,54,55] A formação desses agregados pode ser explicada pela discussão da sessão 5.1.1 para o potencial zeta, onde é observado que no pH utilizado nesse experimento, o sistema se encontra dentro da faixa de instabilidade demonstrada na página 26, indicando a possível formação de coloides.

É observado o aumento na porcentagem de remoção em função do aumento da quantidade de adsorvente. Um aumento na quantidade de adsorvente implica em um aumento na área superficial total disponível para a adsorção do corante, resultando em uma maior porcentagem adsorvida.[9,10,12]

FIGURA 13 – INFLUÊNCIA DA MASSA INICIAL DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DO AM.



FONTE: O autor (2020).

5.2.5 Estudo da cinética de adsorção

Foram utilizadas as equações 3 e 4, as quais se referem aos modelos de primeira e segunda ordem, respectivamente, para o estudo da cinética de adsorção do AM no argilito. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2, nas três temperaturas estudadas.

TABELA 2 – DADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.

			Modelo Cinético			
			Pseudo 1ª Ordem		**Pseudo 2ª Ordem**	
T (°C)	**C_0 (mg.L^{-1})**	**q_e (mg.g^{-1})**	**k_1 (h^{-1})**	**r_1**	**10^{-2} k_2 (g.mg^{-1}.h^{-1})**	**r_2**
20	200	73,0787	1,31638	0,98103	8,804761905	0,99822
	300	69,635	2,12219	0,96752	21,01084329	0,99927
	400	83,1296	0,79648	0,96126	4,778102662	0,98974
	500	71,1262	0,87617	0,95181	12,63788435	0,99677
	600	72,3995	0,52199	0,67039	24,77915019	0,9881
	700	69,3718	1,3106	0,79674	20,16000971	0,99754
	800	69,9943	0,69351	0,70402	8,028358407	0,99345
	900	72,326	0,67945	0,72778	41,17123031	0,99761
	1000	70,1762	1,65114	0,91007	6,834188462	0,99736
	1100	60,3452	0,71212	0,67025	84,84520757	0,99192
40	200	76,3685	2,40229	0,88502	7,273557692	0,998
	300	79,9264	1,76976	0,94166	6,187342723	0,99854
	400	80,6029	0,67027	0,81332	7,604676301	0,99176
	500	83,4362	2,72913	0,9098	3,638897163	0,99622
	600	81,5369	1,20635	0,89325	5,562482759	0,99677
	700	87,1723	1,59579	0,9319	4,743859649	0,99734
	800	84,3079	1,39401	0,77383	11,04469531	0,98789
	900	87,8205	1,28407	0,91996	2,103280285	0,98528
	1000	80,1359	0,39895	0,38852	9,014777778	0,99098
	1100	92,5417	1,65483	0,94572	17,18433675	0,99257
60	200	86,7402	1,46209	0,99027	9,14743609	0,99922
	300	91,9072	1,86491	0,96045	5,369554404	0,99904
	400	97,6061	1,171387	0,97974	3,849562771	0,99941
	500	96,5874	0,96707	0,82802	9,955652174	0,99782
	600	92,98815	0,97446	0,93326	7,364236842	0,99936
	700	95,5348	1,28853	0,91227	6,474105263	0,99824
	800	87,70515	0,78049	0,75337	12,9141509	0,99904
	900	91,4601	1,70099	0,93371	5,620162011	0,99714
	1000	82,5071	1,01242	0,86362	4,430204698	0,99592
	1100	95,0255	1,66487	0,98001	2,38006426	0,99201

FONTE: O autor (2019).

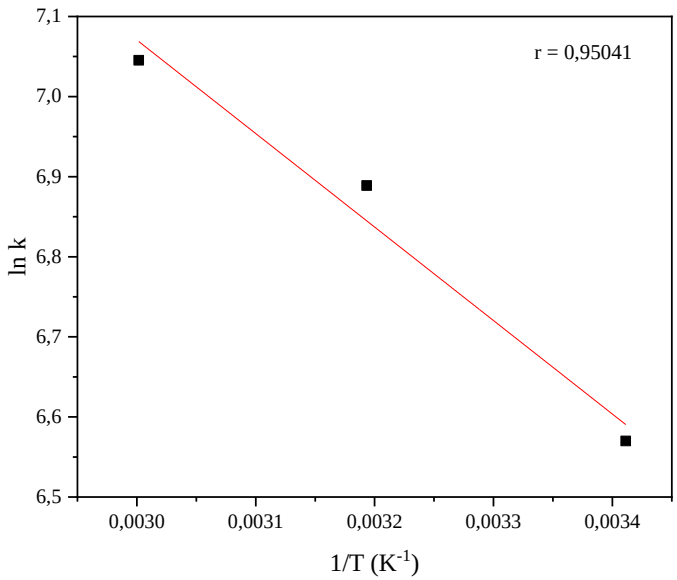
Através desse estudo, foi possível determinar que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se adequa aos dados experimentais, onde o r_2 se encontra na faixa de 0,98 – 0,99, e r_1 na faixa de 0,67 – 0,97.

O modelo de segunda ordem é frequentemente associado na adsorção como um processo controlado por fenômenos na superfície do adsorvente, onde a ordem é dois em relação ao número de sítios de adsorção disponíveis para a reação de troca de íons no processo adsortivo.[60] O significado da constante de taxa de pseudo-primeira ordem é entendida como uma proporcionalidade direta entre a taxa de adsorção e a distância do sistema do equilíbrio. Porém, não há consenso sobre o significado físico da constante de taxa do modelo de pseudo-segunda ordem, apenas é reconhecido que k_2 é diretamente influenciado pela concentração inicial de soluto, pH do meio e temperatura.[56,57,58,59,60]

5.2.6 Energia de ativação

A energia de ativação foi calculada utilizando a equação 5, de Arrhenius. O valor obtido para E_a foi de 9,707 kJ mol^{-1}, configurando mais uma evidência de que a adsorção é física. O gráfico obtido para esse experimento é mostrado a seguir, na figura 14.

FIGURA 14 – GRÁFICO DE ARRHENIUS



FONTE: O autor (2019)

5.2.7 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção têm a função de obter informações sobre o mecanismo do processo de adsorção do sistema, e como ocorre a interação entre adsorvente e adsorvato. Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram usados para a determinação das constantes de equilíbrio K_L e K_F e os coeficientes de correlação r, através das formas linearizadas das equações, onde ambas consideram os valores dos coeficientes de correlação próximos a 1, o ideal.[14,16,21] Os dados obtidos são demonstrados na tabela 3.

TABELA 3 – DADOS DE EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO

Modelo	**Dados de Equilíbrio**	20°C	40°C	60°C
Langmuir	**K_L (L.mg^{-1})**	0,363846153	0,443410275	0,524526469
	Q (mg.g^{-1})	70,47	83,96	92,59
	r	0,99864	0,9909	0,99612
	R_L	0,0025 - 0,0145	0,002-0,0115	0,0017-0,0094
Freundlich	**K_f (L.g^{-1})**	88,8749	63,9895	90,0928
	1/n	0,0338	0,04459	0,00303
	r	0,09541	0,49801	0,12064

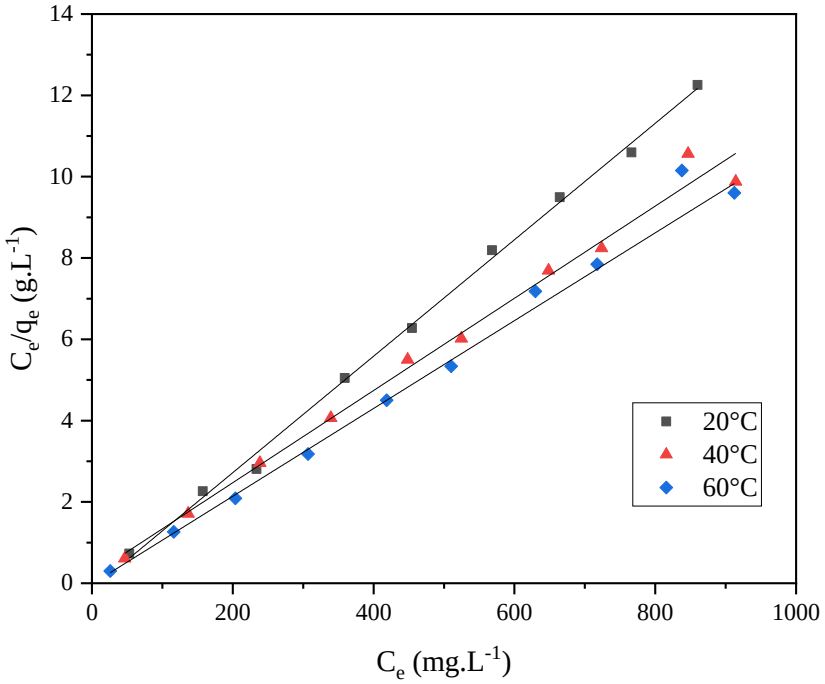
FONTE: O autor (2019).

Os dados experimentais foram melhor adequados ao modelo de Langmuir nas 3 temperaturas. Esse modelo assume que cada sítio de ligação é independente, onde só adsorve uma molécula de adsorvato por sítio e elas não interagem entre si. Também, indica que os sítios de adsorção têm uma distribuição regular na superfície do argilito.[13-17,21] O valor crescente das constantes de Langmuir indica que a afinidade da superfície do adsorvente com as moléculas do adsorvato aumenta com o aumento da temperatura. Isso pode ser observado também no valor de Q (quantidade máxima de adsorção), que também é crescente em função da temperatura.

O grau de desenvolvimento de adsorção (R_L), é usado para determinar a natureza da isoterma, onde ela pode ser irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$). Todos os valores de R_L em todas as temperaturas e concentrações estão

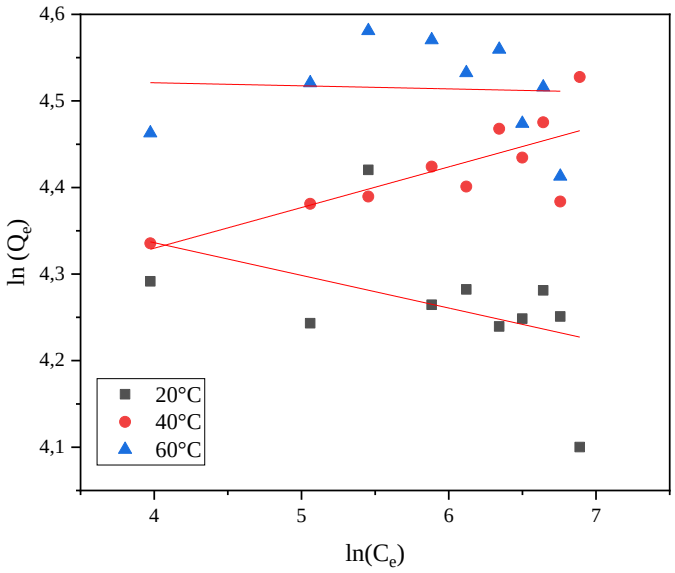
entre 0 e 1, indicando a natureza favorável da adsorção do AM no argilito. O gráfico das isotermas de Langmuir e Freundlich linearizadas são mostrados a seguir, na figura 15 e 16, respectivamente.

FIGURA 15 – ISOTERMA LINEARIZADA DE LANGMUIR.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 16 – ISOTERMA LINEARIZADA DE FREUNDLICH.



FONTE: O autor (2019)

5.2.8 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para a avaliação e interpretação dos efeitos que a variação de temperatura tem no processo de adsorção. Esses parâmetros podem ser obtidos através da forma linear da equação de Van't Hoff, onde os coeficientes angular e linear da reta *ln* K_L versus 1/T, fornecem a entalpia (ΔH_{ads}) e entropia (ΔS_{ads}) de adsorção, respectivamente. A forma linear é demonstrada a seguir, na equação 11:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (11)$$

onde K_L é a constante de Langmuir, R é a constante dos gases ideais (8,31447 J K^{-1}.mol^{-1}) e T a temperatura (K).

Foram obtidos valores positivos de entalpia e entropia, indicando que o processo é de natureza endotérmica, e que ocorre um aumento no grau de liberdade na interface sólido-líquido. Com esses parâmetros, também foi possível calcular a energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}), através da equação 12, onde os valores negativos obtidos demonstraram que a adsorção ocorreu através de um processo espontâneo.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (12)$$

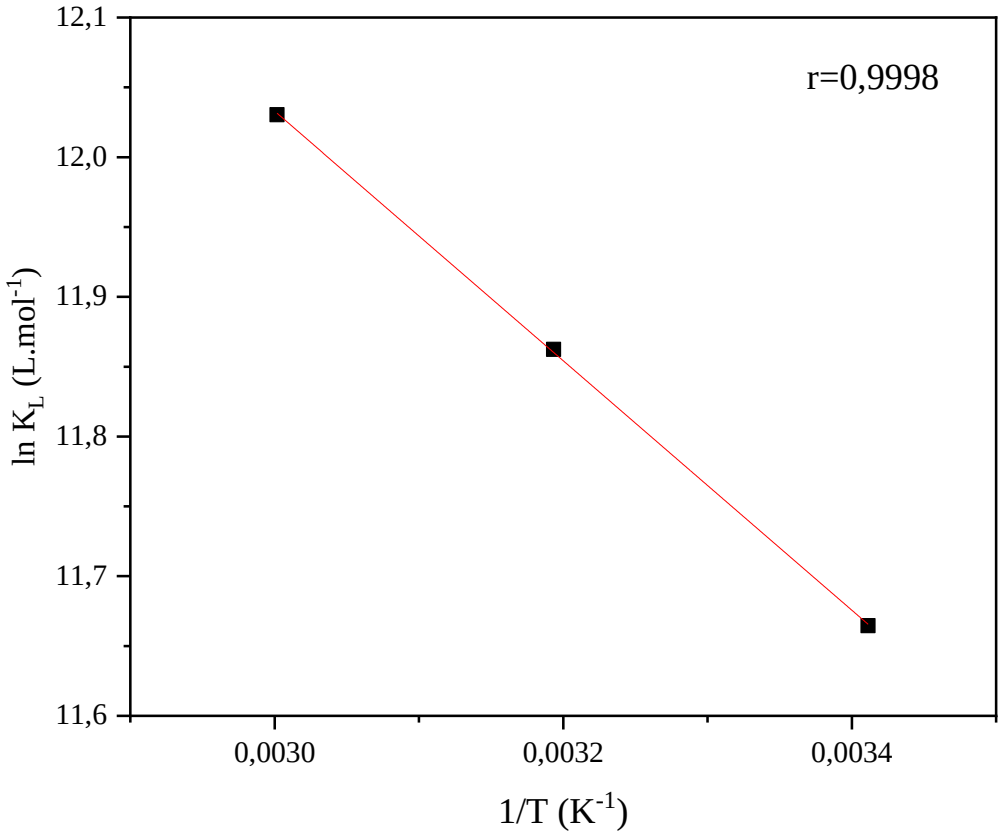
Os dados obtidos são demonstrados a seguir na tabela 4, e o gráfico de Van't Hoff é demonstrado na figura 16.

TABELA 4 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO DE AM NO ARGILITO

Temperatura (°C)	**K_L (L mol^{-1})**	**ΔH_{ads}**	**ΔS_{ads}**	**ΔG_{ads}**
20	$1{,}163761.10^5$			-28,882 kJ mol^{-1}
40	$1{,}418247.10^5$	6,979 kJ mol^{-1}	122,33 J $mol^{-1}K^{-1}$	-31,329 kJ mol^{-1}
60	$1{,}677697.10^5$			-33,775 kJ mol^{-1}

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 17 – GRAFICO DE VAN'T HOFF PARA A ADSORÇÃO DO AM



FONTE: O autor (2019).

O aumento da entropia no sistema pode ter diferentes explicações, entre elas, a liberação de cátions inorgânicos hidratados da superfície da argilito após a adsorção, resultando em um aumento de entropia geral.[9,16,26] Também, é possível que esse aumento seja reflexo da entropia translacional extra obtida das moléculas de solvente dessorvidas da superfície do material, em função da adsorção do corante, também resultando em um aumento de entropia geral na interface.[9,16,27]

Valores de ΔG_{ads} que estiverem na faixa de 0 a -80 kJ.mol^{-1} indicam adsorção física, e - 80 a -400 kJ.mol^{-1}, indicam adsorção química.[9,14,16] Como os valores obtidos vão de – 28,9 até – 33,8 kJ.mol^{-1} com o aumento da temperatura de 20°C até 60°C, é possível afirmar que o processo de adsorção é físico.

6. CONCLUSÃO

A partir da análise do potencial zeta, foi determinado que a carga superficial do argilito é negativa na faixa de pH de 2 a 11. Através da análise do difratograma de raio-x (DRX) e espectro de infravermelho (IV), em conjunto com os resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi possível determinar que o argilito é composto majoritariamente de silicatos e se adequa ao grupo de minerais das esmectitas, devido a picos e bandas característicos desse grupo terem sido observados. Um estudo mais aprofundado dessas caracterizações e analises futuras devem ser feitas para elucidar quais minerais desse grupo são encontrados, e adicionar outras informações estruturais.

A aplicação do argilito como adsorvente do corante catiônico Azul de Metileno (AM) em meio aquoso foi investigada, onde foi observado que: O tempo de contato não teve influência significativa, com o sistema em todas as concentrações e temperaturas atingindo o equilíbrio em torno de 90 minutos. O pH do meio não teve influência significativa na quantidade adsorvida, provavelmente devido a superfície da argila manter a carga negativa independente do pH, como evidenciado pelo potencial zeta. A quantidade inicial de adsorvato não teve influência na velocidade de adsorção, porém teve efeito na quantidade adsorvida, onde a saturação dos sítios de adsorção ocorreu com a concentração em torno de 600 mg L^{-1} sendo a capacidade máxima de adsorção em torno de 95 mg g^{-1} a 60 °C. Acima dessa concentração de corante, a quantidade adsorvida sofre um decréscimo.

No estudo da cinética de adsorção, foi determinado que os dados experimentais se adequam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem de Ho, com os coeficientes de correlação próximos a 1,00. No estudo das isotermas de adsorção, foi observado através dos coeficientes de correlação que os dados se adequam melhor ao modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção ocorre de forma homogênea, e as moléculas de adsorvato não interagem entre si. Através da equação de Van't Hoff e a equação de Gibbs, foi determinado que a entalpia de adsorção é +6,979 kJ mol^{-1} caracterizando o processo como endotérmico, em concordância com o que foi observado na quantidade adsorvida em função da temperatura. A entropia de adsorção determinada foi +122,33 J mol^{-1}. Com esses resultados, a energia de Gibbs foi calculada, contendo valores de -28,887 a -33,775 kJ mol^{-1}, demonstrando que o processo de adsorção é espontâneo, e a adsorção é física.

REFERÊNCIAS

1. KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, Faisalabad, v. 256, p. 395-407, 2018.

2. MOHANTY, K. et al. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. **Industrial & engineering chemistry research**, Kharagpur, v. 45, n. 14, p. 5165-5171, 2006.

3. BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review (vol 58, pg 217, 1996). **Bioresource Technology**, Al-Ain, v. 61, n. 1, p. 103-103, 1997.

4. AKAR, T. et al. Biosorption potential of Neurospora crassa cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Eskisehir, v. 81, n. 7, p. 1100-1106, 2006.

5. ANTUNES, L. M. G.; ARAÚJO, M. C. P.; Mutagenicidade e Antimutagenicidade dos Principais Corantes para Alimentos. **Rev. Nutr**, Ribeirão Preto, v. 13, n. 2, p. 81-88, 2000.

6. FERNANDES, A. N. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. **Journal of hazardous materials**, Florianópolis, v. 144, n. 1-2, p. 412-419, 2007.

7. DOĞAN, M. et al. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Balikesir, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, 2006.

8. GUPTA, V. K. et al. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. **Journal of Colloid and Interface Science**, Roorkee, v. 293, n. 1, p. 16-26, 2006.

9. ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, Florianópolis, v. 332, n. 1, p. 46-53, 2009.

10. ALMEIDA, C. A. P.; MACHADO, C.; DEBACHER, N. A. Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco as an alternative adsorbent for color removal. **Surface and Colloid Science**, Florianópolis, v. 128, p. 278-282, 2004.

11. SRINIVASAN, R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. **Advances in Materials Science and Engineering**, Temple, v. 2011, 2011.

12. MCKAY, G. (Ed.). **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Florida: Wiley Interscience, 1996.

13. STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. California: John Wiley & Sons, 2012.

14. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

15. SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. London: Butterworth-Heinemann, 1994.

16. ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do Lutito Barro Branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo.** 179 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

17. HIEMENZ, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2. ed. Nova York: M. Dekker, 1986.

18. SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher. 1989.

19. VICENZI, J. **Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha.** 153 f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

20. LEINZ, V.; AMARAL, S. E. **Geologia Geral**, 1. Ed. São Paulo: Editora Nacional, 1998.

21. MOHEBALI, S.; BASTANI, D.; SHAYESTEH, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (Apium graveolens). **Journal of Molecular Struture**, v. 1176, p. 181-193, jan. 2019.

22. HUNTER, Robert J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. Academic press, 2013.

23. DOS SANTOS, A. et al. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. **Journal of hazardous materials**, v. 355, p. 136-144, 2018.

24. CAMPOS, W. N. S; LEITE, A. E. T.; SONEGO, D. A.; ANDRADE, M. A.; PIZZINATTO, F. D.; MARANGONI, V. S.; ZUCOLOTTO, V.; NAKAZATO, L.; COLODEL, E. M.; SOUZA, R. L. Synthesis and characterization of gold nanoparticles combined with curcumin and its effects on experimentally induced osteoarthritis. **Ciência Rural**, v. 47, p. 1-7, 2017.

25. TUNALI, Sibel et al. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. **Journal of hazardous materials**, v. 135, n. 1-3, p. 141-148, 2006.

26. JOHNSON, David Arthur; JOHNSON, Eric Ed. **Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry**. CUP Archive, 1982.

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

28. CHAARI, Islem et al. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672-677, 2019.

29. DANNER, Tobias; NORDEN, Geir; JUSTNES, Harald. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 391-402, 2018.

30. MUKHOPADHYAY, Raj et al. Comparison of properties and aquatic arsenic removal potentials of organically modified smectite adsorbents. **Journal of hazardous materials**, v. 377, p. 124-131, 2019.

31. D'ASCANIO, Vito et al. The role of geological origin of smectites and of their physico-chemical properties on aflatoxin adsorption. **Applied Clay Science**, v. 181, p. 105209, 2019.

32. ŞAHIN, Ömer; KAYA, Mustafa; SAKA, Cafer. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 116, p. 46-53, 2015.

33. HAMZA, Wiem et al. Sono-assisted adsorption of cristal violet dye onto tunisian smectite clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 163, p. 365-371, 2018.

34. LAGERGREN, S. Kung. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handingarl**, v. 24, p. 1-39, 1898.

35. HO, Y. S.; MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. **Journal of Environmental Science & Health Part A**, v. 34, n. 5, p. 1179-1204, 1999.

36. SANTOS, A. **Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactantes aplicadas na adsorção do azul de metileno e p-nitrofenol em solução aquosa**. 97f. Dissertação (Mestre em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010.

37. NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 1, p. 43-48, 2006.

38. MOORE, Duane Milton; REYNOLDS, Robert C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford: Oxford university press, 1989.

39. NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R.; McHALE, A. P.; McMULLAN, G. **Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues**. Bioresource Technology, v. 72, p. 219-226, 2000.

40. ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAN, P. Effect of pretreatments of three waste

residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 119-124, 2002.

41. HO, Y. S.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal,** v. 70, p. 115-124, 1998.

42. DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal.** Turkey, v. 124, p. 89-101, Aug. 2006.

43. WEBER, W. J. **Physicochemical Processes for water quality control.** New York: John Wiley & Sons, 1972.

44. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; Crouch, S. R.; **Princípios de Análise Instrumental**, 6a ed., Bookman: Porto Alegre, 2009

45. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; Morrill, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 5a Ed. New York: John Wilwy & Sons, Inc. 1991.420p.

46. ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

47. RODRIGUES R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental,** v. 11, n.1, p. 21-26, 2005.

48. ALBERTINI, Silvana; CARMO, LF do; PRADO FILHO, LG do. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.

49. THIEN, B. et al. Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 135-141, 2010.

50. GÓRNIAK, Katarzyna et al. Smectite-, silica-and zeolites-bearing raw materials (Hliník nad Hronom bentonite, Slovakia)-A new approach using integrated petrographic and mineralogical studies. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 180-191, 2017.

51. SOMSESTA, Noppon; SRICHAROENCHAIKUL, Viboon; AHT-ONG, Duangdao. Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122221, 2020.

52. OVCHINNIKOV, Oleg V. et al. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 181-189, 2016.

53. BALCERZAK, Mateusz, et al. Adsorption of dimeric surfactants in lamellar silicates. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,** v. 364, p. 108-115, 2015.

54. RAO, B.V.V.; RAO, S. R. M. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash. **Chemical Engineering Journal**, India, v. 116, p. 77-84, Sep. 2005

55. ARSHAD, M.; ZAFAR, M. N. YOUNIS, S.; NADEEM, R.. The use of Neem biomass for the biosoption of zinc from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Pakistan, v.157, p.534-540, Jan.2008.

56. MIYAKE, Y., et al. Theoretical analysis of the pseudo-second order kinetic model of adsorption. Application to the adsorption of Ag (I) to mesoporous silica microspheres functionalized with thiol groups. **Chemical engineering journal**, v.218, p.350-357, 2013.

57. TIEN, C.; RAMARAO, B. V. Further examination of the relationship between the Langmuir kinetics and the Lagergren and the second-order rate models of batch adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p.303-308, 2014.

58. REGAZZONI, A. E. Adsorption kinetics at solid/aqueous solution interfaces: On the boundaries of the pseudo-second order rate equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p.585, 2020

59. AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, p.47-52, v.276.1, 2004.

60. PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances in colloid and interface science,** ,: p.2-13, v.152.1-2, 2009.