



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



ANNE RAQUEL SOTILES

**ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS DA CAULINITA
PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
DO CORANTE TÊXTIL *C.I. REACTIVE BLUE 203***

Dissertação

Pato Branco, 2017

ANNE RAQUEL SOTILES

**ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS DA CAULINITA
PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
DO CORANTE TÊXTIL *C.I. REACTIVE BLUE 203***

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Professora Orientadora: Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Professora Co-orientadora: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Pato Branco, 2017



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 55

Título da Dissertação

“Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil C.I. *REACTIVE BLUE* 203”

Autora

Anne Raquel Sotiles

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia 21 de fevereiro de 2017, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz
UTFPR/PB
Presidente

Profa. Dra. Patrícia Teixeira Marques
UTFPR/PB
Examinadora

Prof. Dr. Fernando Wypych
UFPR/Curitiba
Examinador

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira
Vice Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos.

Aos meus pais, Ademir e Salete, a quem eu me espelhei e me incentivam a alcançar meus objetivos e ir sempre em frente. Agradeço pelo amor, carinho e pela força que me transmitem.

A minha tia Elizete e minha avó Gema, por sempre me motivarem e me incentivarem a nunca desistir.

A minha irmã Crys, meu cunhado Márcio e meus avós Adir e Eléa pelo apoio.

A minha orientadora Cristiane Regina Budziak Parabocz, pela orientação, apoio, dedicação e por todo conhecimento repassado, além dos conselhos e pela confiança em mim depositada.

A minha coorientadora Raquel Dalla Costa da Rocha, pela disposição em me auxiliar e orientar, pelo incentivo e pelos momentos de descontração.

A minha amiga Edenes, que sempre me apoiou, incentivou, me ouviu e me aconselhou. Agradeço por todos os conhecimentos e pela grande amizade, adquiridos desde a época da graduação.

Aos meus amigos Daniel, Chaiane e Everaldo, que souberam compreender os meus momentos de ausência durante a realização deste trabalho.

Aos amigos adquiridos ao longo da vida acadêmica, Aline, Adriana, Daiana, Rafael, Bruno, Elis, Otto, Jessica, Jéssica B., Eduarda, Letícia, Amália, Thariane, Geórgia, Caroline, Vagner e Cristian, pelo apoio, amizade, companheirismo e pelas risadas.

Ao professor Julio Cesar Klein das Neves, pela realização das análises de DRX e MEV.

Aos professores Liliam Cristina Angelo, Patrícia Teixeira Marques e Leandro Zatta pelas contribuições.

Aos estagiários do Laboratório de Química e da Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco.

A Capes e Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro.

“O Mestre na arte da vida faz pouca distinção entre o seu trabalho e o seu lazer, entre a sua mente e o seu corpo, entre a sua educação e a sua recreação, entre o seu amor e a sua religião. Ele dificilmente sabe distinguir um corpo do outro. Ele simplesmente persegue sua visão de excelência em tudo que faz, deixando para os outros a decisão de saber se está trabalhando ou se divertindo. Ele acha que está sempre fazendo as duas coisas simultaneamente” (Texto Budista).

RESUMO

SOTILES, Anne Raquel. Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil C.I. *Reactive Blue* 203. 2017. 98 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

A caulinita é um argilomineral empregado em diversos setores industriais e, em decorrência da elevada disponibilidades na crosta terrestre são realizadas modificações químicas para a obtenção de diferentes estruturas do material buscando ampliar sua utilização. Foram realizadas ativações com ácidos fosfórico e sulfúrico nas concentrações de 5 e 10 mol L⁻¹, e tratamentos térmicos em 850, 1100 e 1200 °C visando a aplicação deste argilomineral na adsorção do corante têxtil *Reactive Blue* 203. As amostras foram caracterizadas por Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nos espectros de FTIR das amostras calcinadas houve o desaparecimento das absorções características da hidroxila, além do surgimento de vibrações atribuídas a metacaulinita, que é formada a partir da calcinação da caulinita. Pelo DRX foi possível confirmar as alterações da estrutura, pois o difratograma apresentou característica de material amorfo quando calcinado em 850 °C, enquanto que nas temperaturas de 1100 e 1200 °C o material voltou a apresentar estrutura cristalina, devido a formação da mulita. Essas modificações também são evidentes na análise térmica, sendo que o evento ocorrido na curva termogravimétrica entre 420 °C e 700 °C refere-se à desidroxilação do material e conseqüentemente, à formação da metacaulinita. Já a análise térmica diferencial apresentou um pico exotérmico na região de 1000 °C, correspondendo à conversão da metacaulinita em mulita. Entretanto, a análise de MEV não demonstrou mudanças na morfologia do material. O ponto de carga zero obtido para a caulinita foi de 4,41, correspondendo ao valor de pH em que a carga superficial é zero, sendo que em valores de pH superiores a este a caulinita estará mais propícia a adsorver substâncias catiônicas e em valores de pH inferiores, aniônicas. A caulinita apresentou maior quantidade de sítios ácidos, uma vez que ambas as análises resultaram em valores de pH inferiores a 7, característicos de argilominerais com estrutura lamelar, devido a presença das hidroxilas internas e do alumínio, uma vez que trata-se de um aluminossilicato. No teste de adsorção com o corante têxtil *Reactive Blue* 203 a caulinita sem tratamento se sobressaiu perante as demais amostras, com melhor ajuste da isoterma de Sips e cinética de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos indicam que se trata de um processo espontâneo e endotérmico e evidenciam que ocorre uma adsorção química.

Palavras-chave: Cristalinidade, Modificação Química, Metacaulinita, Mulita, Cinética, Termodinâmica de Adsorção.

ABSTRACT

SOTILES, Anne Raquel. Study of different kaolinite treatments for the possible application as adsorbent of the textile dye C.I. *Reactive Blue* 203. 2017. 98 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

The kaolinite is a clay mineral used in several industrial sectors and, due to the high availability in the earth's crust, chemical modifications are made to obtain different structures of the material in order to expand its use. Activations were carried out with phosphoric and sulfuric acids at concentrations of 5 and 10 mol L⁻¹, and thermal treatments at 850, 1100 and 1200°C for the application of this clay in the adsorption of Reactive Blue 203 textile dye. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). In the FTIR spectra of the calcined samples, the characteristic hydroxyl absorptions disappeared, as well as the appearance of vibrations attributed to metacaulinite, which is formed from calcination of kaolinite. By XRD, it was possible to confirm the changes in the structure, since the diffractogram showed a characteristic of amorphous material when calcined at 850 °C, while in the temperatures of 1100 and 1200 °C the material returned to present crystalline structure, due to the formation of the mullite. These changes are also evident in the thermal analysis, and the event occurring in the thermogravimetric curve between 420 °C and 700 °C refers to the dehydroxylation of the material and, consequently, to the formation of metakaolin. The differential thermal analysis showed an exothermic peak in the region of 1000 °C, corresponding to the conversion of metacaulinite to mullite. However, SEM analysis did not show changes in material morphology. The zero charge point obtained for kaolinite was 4.41, corresponding to the pH value at which the surface charge is zero, and at pH values higher than that kaolinite will be more propitious to adsorb cationic substances and in values of pH lower, anionic. The kaolinite presented higher amount of acidic sites, since both analyzes resulted in pH values lower than 7, characteristic of clay minerals with lamellar structure, due to the presence of internal hydroxyls and aluminum, since it is an aluminosilicate. In the adsorption test with the Reactive Blue 203 textile dye, the untreated kaolinite stood out in the other samples, with better adjustment of the Sips isotherm and pseudo second order kinetics. The thermodynamic parameters indicate that it is a spontaneous and endothermic process and evidence that a chemical adsorption occurs.

Keywords: Crystallinity, Chemical Modification, Metakaolin, Mullite, Kinetics, Thermodynamics of Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da caulinita com identificação das lamelas.....	16
Figura 2 - Estrutura molecular do corante C.I. <i>Reactive Blue 203</i>	23
Figura 3 - Fluxograma das atividades	37
Figura 4 - Difratoograma da caulinita <i>in natura</i>	46
Figura 5 - Difratoogramas da caulinita <i>in natura</i> em comparação as amostras tratadas agrupadas de acordo com a temperatura de calcinação.....	47
Figura 6 - Espectro de Infravermelho da caulinita <i>in natura</i>	49
Figura 7 - Espectros de Infravermelho da caulinita <i>in natura</i> em comparação com os tratamentos realizados	50
Figura 8 – Curvas TG e DTA da caulinita <i>in natura</i> e das amostras tratadas com ácidos fosfórico e sulfúrico nas concentrações de 5 e 10 mol L ⁻¹	52
Figura 9 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas e da caulinita <i>in natura</i> com ampliação de 20 mil vezes.	54
Figura 10 - Determinação do ponto de carga zero da caulinita <i>in natura</i>	59
Figura 11 - Sítios ácidos e básicos da caulinita <i>in natura</i>	60
Figura 12 - Comportamento do processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> sobre a caulinita em diferentes valores de pH.....	61
Figura 13 - Comportamento do processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> sobre a caulinita com diferentes quantidades de adsorvente.....	62
Figura 14 - Dados cinéticos obtidos experimentalmente na adsorção do corante têxtil <i>Reactive Blue 203</i> em caulinita	63
Figura 15 – Modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem e (c) difusão intrapartícula para o corante <i>Reactive Blue 203</i>	64
Figura 16 - Isotermas Experimental, de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do corante têxtil <i>Reactive Blue 203</i> em caulinita	65
Figura 17 – Formatos principais de isotermas.....	67
Figura 18 – Comportamento da adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> na caulinita <i>in natura</i> em diferentes temperaturas versus quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (Q _e).....	68
Figura 19 - Gráfico de T versus ΔG para a adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em caulinita	69

Figura 20 - Gráfico de Arrhenius para a adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em caulinita	71
Figura 21 - Difrátogramas da caulinita <i>in natura</i> antes (AKST) e após (AKS ads) a adsorção.....	72
Figura 22 - Difrátogramas das amostras de caulinita com tratamento ácido e/ou térmico, comparando antes e após a adsorção (ads)	73
Figura 23 - Análise termogravimétrica comparando a caulinita <i>in natura</i> antes (AKST) e após (AKST ads) a adsorção do corantes <i>Reactive Blue 203</i>	74
Figura 24 – Análise espectroscópica na região do infravermelho da caulinita <i>in natura</i> antes (AKST) e após a adsorção (AKST ads).....	75
Figura 25 - Espectros de infravermelho das amostras de caulinita com tratamento ácido e/ou térmico comparando antes e após a adsorção (ads)	77
Figura 26 - Análise de PCA com o espectro de FTIR na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	78
Figura 27 - Análise de PCA dos espectros e FTIR nas regiões de a) 1300 cm^{-1} a 830 cm^{-1} , b) 830 cm^{-1} a 730 cm^{-1} , c) 730 cm^{-1} a 630 cm^{-1} e d) 630 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais grupos de corantes têxteis e suas aplicações	21
Tabela 2 - Propriedades do corante <i>Reactive Blue 203</i>	23
Tabela 3 - Identificação das amostras.....	38
Tabela 4 - Tabela de temperaturas e perdas de massa dos eventos ocorridos na análise térmica	53
Tabela 5 - Valores de área superficial obtidos pela análise textural por adsorção e dessorção de Nitrogênio	56
Tabela 6 - Teste de adsorção do corante têxtil <i>Reactive Blue 203</i> na caulinita <i>in natura</i> e nas amostras com diferentes tratamentos	57
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em caulinita <i>in natura</i>	64
Tabela 8 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> na caulinita <i>in natura</i>	66
Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> sobre a caulinita <i>in natura</i>	69

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Método de Brunauer, Emmet e Teller
C	Cristobalita
CI	Colour Index
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
ICDD	International Center of Diffraction Data
K	Caulinita
M	Mulita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mK	Metacaulinita
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial de Hidrogênio
TGA	Termogravimetria
UV-Vis	Espectrometria UV-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 CAULINITA.....	16
3.2 TRATAMENTO DA CAULINITA	17
3.3 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	18
3.4 CORANTES TÊXTEIS.....	19
3.4.1 Corante Reativo	21
3.4.1.1 <i>Reactive Blue 203</i>	22
3.5 IMPACTO AMBIENTAL DOS CORANTES	23
3.6 REMOÇÃO DE CORANTES	25
3.7 ADSORÇÃO	27
3.7.1 Tipos de adsorção.....	27
3.7.1.1 Adsorção Física.....	27
3.7.1.2 Adsorção Química	28
3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	28
3.8.1 Modelos Cinéticos	29
3.8.1.1 Pseudo-primeira ordem	29
3.8.1.2 Pseudo- segunda ordem	30
3.8.1.3 Difusão intrapartícula.....	31
3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
3.9.1 Isoterma de Langmuir.....	32
3.9.2 Isoterma de Freundlich.....	34
3.9.3 Isoterma de Sips	34
3.10 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	35
4 MÉTODOS	37
4.1 METODOLOGIA.....	37
4.1.1 Pré tratamento da caulinita.....	37
4.2 PONTO DE CARGA ZERO	39
4.3 DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS	39

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	40
4.4.1 Testes de pH e quantidade de adsorvente	40
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	41
4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	41
4.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	41
4.8 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO	42
4.8.1 Difractometria de Raios X (DRX)	42
4.8.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.8.3 Análise Térmica	43
4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.8.5 Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N ₂ - Brunauer, Emmett e Taller (BET)	44
4.9 ANÁLISE MULTIVARIADA DO ESPECTRO DE FTIR	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	46
5.2 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	49
5.3 ANÁLISE TÉRMICA	51
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	54
5.5 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ - BRUNAUER, EMMETT E TALLER (BET)	55
5.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	57
5.7 PONTO DE CARGA ZERO E SÍTIOS ÁCIDOS/BÁSICOS	58
5.8 TESTES DE PH E QUANTIDADE DE ADSORVENTE	61
5.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	62
5.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	65
5.11 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	68
5.12 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS A ADSORÇÃO	71
5.12.1 Difractometria de Raios X (DRX)	72
5.12.2 Análise Térmica	74
5.12.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	75
5.13 ANÁLISE MULTIVARIADA DO ESPECTRO DE FTIR	78
6 CONCLUSÃO	81
7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS	82
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Desde os tempos primórdios a humanidade faz uso das argilas para as mais diversas finalidades, pois são encontradas em abundância na crosta terrestre. Uma das mais utilizadas é a caulinita, um argilomineral constituído de folhas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio (BACCOUR; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2014). A estrutura lamelar confere um grande potencial de adsorção às argilas e para melhorar este potencial são realizados tratamentos ácidos, térmicos e mecanoquímicos, podendo assim, utilizá-las no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

A indústria têxtil é uma das principais responsáveis pela poluição das águas, afetando a vida aquática e as pessoas que vivem em torno dos rios e lagos e que usufruem desta água contaminada, pois os resíduos de corantes presentes são potencialmente tóxicos e em geral apresentam características carcinogênicas.

O consumismo exacerbado acarreta numa maior produção por parte desta indústria e, por consequência, há um aumento da quantidade de resíduos gerados. Em contrapartida, atualmente existe a preocupação com a escassez da água e o interesse no seu tratamento e reutilização.

Um dos processos realizados com a finalidade do tratamento de resíduos têxteis é a adsorção, que é o processo de transferência de um ou mais constituintes de um fluido para a superfície de um adsorvente (MELLO et al., 2011).

Desta forma, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar diferentes tratamentos aplicados na caulinita com a finalidade de aumentar sua área superficial e conseqüentemente seu potencial de adsorção, podendo assim, ser utilizada na remoção de corantes, viabilizando o tratamento dos efluentes da indústria têxtil ao se utilizar um material alternativo e de baixo custo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar diferentes tratamentos da caulinita para o aproveitamento como adsorvente de corantes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratar a caulinita com ácidos fosfórico e sulfúrico em diferentes concentrações, além da calcinação, de formas individuais e combinando o tratamento ácido e a calcinação;
- Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura, (MEV) e Análise Térmica;
- Verificar a área superficial e porosidade do material através de análise Brunauer, Emmett e Teller (BET);
- Testar a caulinita *in natura* e modificada quanto a capacidade adsorvente do corante têxtil *Reactive Blue 203*;
- Realizar o estudo da cinética de adsorção da amostra com maior eficiência de adsorção;
- Ajustar os dados experimentais de adsorção aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e de Sips;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção;
- Verificar a existência de material intercalado após o processo adsorvente e alterações no material, utilizando DRX e FTIR, respectivamente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CAULINITA

A caulinita é um argilomineral de fórmula molecular $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ amplamente encontrado na crosta terrestre, fazendo parte da constituição das mais variadas classes de solos, bem como de sedimentos e é produto da transformação de minerais primários e secundários, por exemplo, feldspatos (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013; SILVA E SILVA; SANTANA, 2013).

Possui estrutura do tipo 1:1 dioctaedral (dois terços dos sítios octaédricos estão ocupados por Al^{3+} ou Fe^{3+}) formada por folhas de tetraedros de silício e de octaedros de alumínio, que estão unidas por ligações covalentes realizadas pelo oxigênio. O empilhamento dessas folhas dá origem às lamelas, que são conectadas por interações de hidrogênio (Figura 1) (MADEJOVÁ et al., 1998; ZHOU; KEELING, 2013; BACCOUR; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2014; ZHANG et al., 2015; KUMAR et al., 2016; SEIFI et al., 2016).

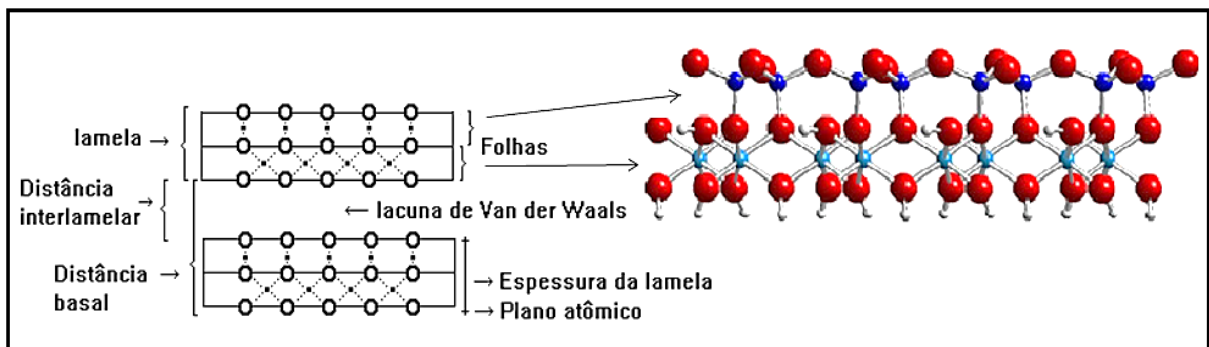


Figura 1 - Estrutura da caulinita com identificação das lamelas.
Adaptado de Marangon, 2008.

É uma das argilas naturais mais importantes e úteis sendo aplicada em muitas áreas como arte, medicina, agricultura, construção, engenharia ambiental, processamento mineral e engenharia biológica. Devido à sua boa estabilidade química e mecânica e sua estrutura lamelar, a caulinita é amplamente utilizada para fabricar diversos materiais, tais como borracha, plástico, papel, cerâmica, cosméticos, revestimento de papel, pintura e cimentos (SILVA E SILVA; SANTANA, 2013; PANDA et al., 2010; GAO et al., 2015; HOSSEINI; AHMADI, 2015).

Os argilominerais possuem área superficial específica elevada, estrutura lamelar, estabilidade química e mecânica, conferindo-os grande potencial de adsorção. Contudo, nem todos os argilominerais conseguem adsorver grandes quantidades de íons e, para melhorar ainda mais o potencial de adsorção, sua estrutura é frequentemente modificada para se adequar à diversas aplicações industriais (SILVA E SILVA; SANTANA, 2013; SILVA; GUERRA, 2013; GAO et al., 2016).

3.2 TRATAMENTO DA CAULINITA

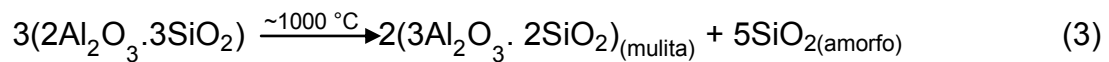
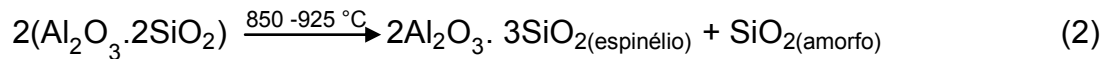
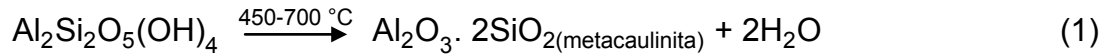
De acordo com Motta et al. (2011), o tratamento de materiais com reagentes químicos é conhecido como modificação química e pode ser realizado com o objetivo de melhorar a eficiência de retenção de adsorbatos e contribuir no estudo do mecanismo de adsorção e dos sítios ativos que contribuem para o processo.

Nas últimas décadas surgiram muitos estudos com o intuito de melhorar as argilas naturais, incluindo ativação mecanoquímica, intercalação, tratamento térmico, ativação química ou uma combinação destes métodos, atribuindo maior poder reativo e possibilitando que sejam aplicadas para diversas finalidades, tais como processos de adsorção, catálise, na produção de sensores e eletrodos e na utilização como bactericida. Os materiais lamelares modificados despertam grande interesse no meio científico e tecnológico, uma vez que apresentam características físico-químicas que possibilitam sua utilização nos mais variados setores (MELO et al., 2010; ZHANG et al., 2012; ZSIRKA et al., 2016).

Os tratamentos comumente realizados podem ser físicos, como a calcinação em diferentes temperaturas, ou químicos, que envolvem intercalação de materiais e ativação com ácidos sulfúrico, fosfórico e em alguns casos clorídrico e nítrico que visam modificar a superfície da caulinita (NOYAN; ÖNAL; SARIKAYA, 2007; PANDA et al., 2010; SALES et al., 2013; SHAFIQ et al., 2015).

A calcinação tem por objetivo tornar o material termicamente estável. As mudanças trazidas sobre este dependem da taxa de aquecimento e do grau de desordem da estrutura cristalina (SALES et al., 2013), mas na maioria dos casos o

comportamento térmico da caulinita segue as reações de 1 a 4 descritas por Santos et al. (2006); Ptáček et al. (2011).



A equação 1 apresenta o comportamento da caulinita em temperaturas superiores a 450 °C, onde ocorre a transformação em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), um composto amorfo obtido pela desidroxilação do material (LIMA et al., 2013; SHAFIQ et al., 2015). Já na equação 2, quando o aquecimento ultrapassa 850 °C, há a modificação da metacaulinita para um espinélio de composição $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ e em sílica amorfa (SANTOS et al., 2006), enquanto que em temperaturas próximas a 1000 °C (equação 3), inicia-se a nucleação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e a formação de sílica amorfa (FERRARI et al., 2000; PTÁČEK et al., 2011). Por fim, a equação 4 representa a conversão da sílica não cristalina em cristobalita (PTÁČEK et al., 2011).

A ativação com ácido causa a desagregação das partículas da caulinita, eliminação de impurezas minerais solúveis e dissolução das camadas externas. Como resultado, a estrutura de argilominerais é destruída e ocorre um aumento da atividade superficial e da porosidade da caulinita, transformando-a em um material com características adsorventes para a utilização no tratamento de efluentes da indústria têxtil (PANDA et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2011; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012; ZHANG et al., 2012).

3.3 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil compreende as etapas de fiação, a tecelagem, a malharia e o beneficiamento (tinturaria, estamparia, lavanderia etc.), cujo processo produtivo se inicia com a matéria-prima que é composta de fibras naturais e de filamentos

sintéticos e artificiais. A matéria prima é transformada em fios nas fábricas de fiação e segue para a tecelagem ou para a malharia e, por fim, o produto confeccionado é direcionado ao acabamento (BEZERRA, 2014).

O setor têxtil tem um papel importante na economia brasileira e mundial. Esse segmento industrial desempenha diversas funções até que o produto final chegue ao consumidor. Para que um artigo têxtil apresente características de enobrecimento, precisa passar pelo beneficiamento que envolve a utilização da água para lavagem, alvejamento, tingimento, estamparia e algum tipo de acabamento especial, porém, as principais fontes de poluição de águas residuais têxteis vêm dos processos de tingimento (CIONEK et al., 2014).

O efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição, pois utiliza grandes quantidades de corantes e um volume expressivo de água em cada etapa do processo de tingimento. Além desses fatores, ainda tem o efeito visual e também o efeito adverso dos corantes em termos de impacto de demanda química de oxigênio (DQO), pois muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (KANT, 2012; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

3.4 CORANTES TÊXTEIS

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é colorir fibras sob condições de processos pré-estabelecidos, de forma que a cor seja relativamente resistente à luz e tratamentos úmidos. Eles são adsorvidos, se difundem para o interior da fibra, impregnam o substrato têxtil e podem reagir com o material durante o processo de tingimento (SALEM, 2010; MENDA et al., 2011).

Esses corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos e diferentes tecnologias de aplicação. São compostos aromáticos e heterocíclicos e, a maioria é de difícil degradabilidade, além de terem sido projetados para serem resistentes à luz Ultra Violeta (BARCELLOS et al., 2009; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou por aplicação. A classificação pela estrutura química depende do grupo químico principal

como, por exemplo: azo, nitrofenol, nitrosfenol, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, triazina, vinilsulfônico, pirimidina, dentre outros (SALEM, 2010).

Entretanto, para a indústria têxtil, a classificação segundo sua aplicação é a mais importante, pois ao longo dos anos foram desenvolvidos muitos corantes sintéticos para assegurar os processos de tingimento (SALEM, 2010).

Tendo em vista que corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química, pois alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Sendo assim, a nomenclatura química raramente é usada e para que seja possível identificar os mesmos corantes comercializados com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index* (CI), publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos (ABIQUIM, 2012).

O CI registra mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Tal diversidade se justifica pelo sucesso comercial dos produtos têxteis, pois para atender a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes econômicos, com propriedades específicas, para obter boa fixação da cor nos tecidos, oferecendo alta resistência ao desbotamento (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Para cada tipo de fibra existe uma determinada categoria de corante e os critérios mais importantes para a seleção do corante envolvem a resistência à luz, à fricção e ao suor. No que tange a indústria têxtil, os principais grupos de corantes, classificados segundo o método de fixação à fibra têxtil são: corantes ácidos, azóicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos, à cuba, pré-metalizados e corantes branqueadores (Tabela 1) (MENDA et al., 2011; VELOSO, 2012).

Estes corantes estão divididos em aniônicos, catiônicos e não iônicos. Dentre os corantes aniônicos estão os do tipo direto, ácido e os reativos, enquanto que a classe dos catiônicos abrange todos os corantes básicos e na categoria dos não iônicos estão os corantes dispersos (MAHMOUD et al., 2016).

Tabela 1 - Principais grupos de corantes têxteis e suas aplicações

Tipo de Corante	Principais aplicações
Ácidos	Couro, papel, fibras sintéticas (<i>nylon</i> e elastoméricas) e fibras naturais de lã
Azoicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas
Diretos	Couro, papel fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster e <i>nylon</i>) e fibras artificiais de acetato de viscose
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão
à cuba	Fibras naturais de algodão
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, papel e couro.
Branqueadores	Fibras naturais, fibras artificiais, fibras sintéticas, plásticos, tintas e papel.

Fonte: VELOSO (2012).

Atualmente, mais de 90% dos corantes utilizados na indústria e comércio são substâncias sintéticas e, destes, o mais comuns é o corante reativo, sendo que sua utilização no Brasil responde por 57% do mercado, seguidos pelos corantes dispersos com 35%, poliamida com 3% e acrílico com 2% (ABIQUIM, 2012; MARIN et al., 2015).

3.4.1 Corante Reativo

Os corantes reativos possuem esse nome por reagirem quimicamente através de ligações covalentes com as hidroxilas da celulose, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. São utilizados em grande escala no tingimento de fibras celulósicas porque apresentam cores brilhantes, estabilidade na cor e facilidade de aplicação (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROSA, 2008; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Esses corantes reagem não só com o substrato, mas também são altamente solúveis em água devido a moléculas poliaromáticas, o que significa que sua aderência em sólidos é relativamente baixa, resultando assim, em um efluente com

teores maiores de corantes (ROSA; BAPTISTA; SANTANA, 2010; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Outro fator impactante é que os corantes reativos apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, podendo resistir por 50 anos em ambientes aquáticos, causando preocupações no que diz respeito aos aspectos ecológicos. Ademais, estão entre os maiores impactantes do ambiente, pois normalmente são recalcitrantes ou apresentam uma cinética de degradação extremamente lenta (GUARATINI; ZANONI, 2000; BORTOTI et al., 2016).

Os corantes reativos normalmente são caracterizados pela presença de grupos cromóforos do tipo azo (-N=N-) e anéis aromáticos. Geralmente são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos para os organismos vivos (VANAAMUDAN; SUDHAKAR, 2015). Além disso, a exposição prolongada a esses corantes é nociva, podendo desenvolver asma, rinite e dermatite de contato (NILSSON et al., 1993).

Os grupos químicos reativos destes corantes possibilitam ligações mais estáveis com a celulose. O princípio do tingimento consiste na adsorção do corante e na capacidade de formar uma ligação covalente com a fibra de celulose (KIMURA et al., 2000; SALEM, 2010).

De acordo com Salem (2010), a estrutura de um corante reativo contém três tipos de grupos funcionais:

- Grupo cromóforo: responsável pela cor.
- Grupos solubilizantes: são grupos sulfônicos, responsáveis pela solubilidade.
- Grupo reativo: são os que caracterizam o corante.

3.4.1.1 *Reactive Blue 203*

De nome comercial Azul Reativo BF - 5G, o *Reactive Blue 203* apresenta excelente comportamento tintório e boa penetração, sendo amplamente utilizado em processos de lavanderia industrial e tingimento têxtil (MARIN et al., 2015).

É um corante com caráter aniônico composto por um grupo cromóforo do tipo azo, responsável pela cor, e um grupo sulfonado, responsável pela solubilidade e apresenta o sulfatoetilsulfonila como grupo reativo (GUARATINI; ZANONI, 2000; ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; MARIN et al., 2015).

De acordo com Vimonses et al. (2009), os corantes aniônicos são os mais problemáticos devido à sua cor brilhante, propriedades reativas e caráter ácido. Além disso, existe pouca informação em relação a adsorção desses corantes em argila, pois a maioria dos trabalhos envolvem corantes catiônicos.

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do corante *Reactive Blue 203* e algumas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

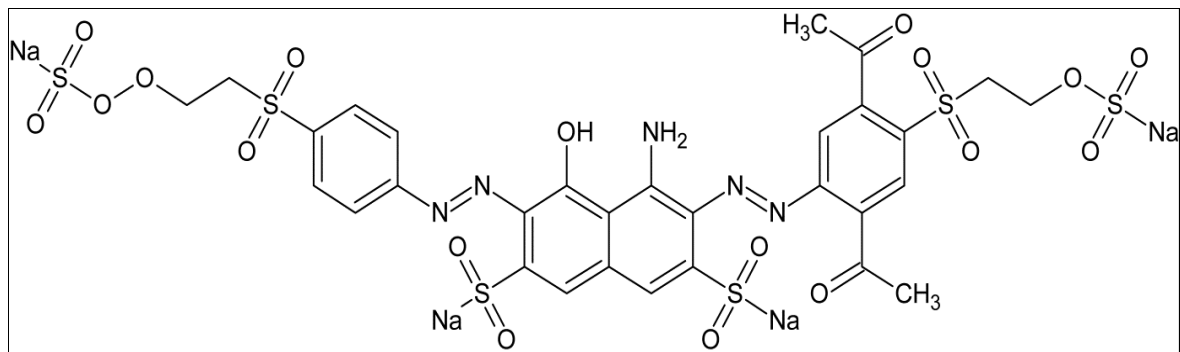


Figura 2 - Estrutura molecular do corante C.I. *Reactive Blue 203*

Fonte: Adaptado de Hohmann et al. (1997) apud Albornoz-Marín (2015).

Tabela 2 - Propriedades do corante *Reactive Blue 203*

Nome comercial	Azul Reativo BF - 5G
Aspecto	Pó escuro
Coloração	Azul esverdeado
Nomenclatura química	Tetrasódico-4-amino-6-[2,5-dimetóxi-4-(2-sulfóxi etilsulfonil) fenilazo]-5-hidróxi-3-(4-(2 sulfóxi etilsulfonil) fenilazo) naftaleno-2,7-dissulfonato
Fórmula molecular	(C ₃₀ H ₂₅ N ₅ O ₁₈ S ₆ .4Na)
Massa molar	815 g mol ⁻¹
Comprimento longitudinal	22,35 Å
Diâmetro médio	9 Å
Densidade	5 g L ⁻¹
pH em solução	6,5 - 8,5
Solubilidade a 25 °C	100 g L ⁻¹

Fonte: (LAMBRECHT et al., 2007; ERDEN et al., 2009; MARIN, 2013; ALBORNOZ-MARIN, 2015).

3.5 IMPACTO AMBIENTAL DOS CORANTES

O desenvolvimento industrial atrelado ao maior consumo de matérias primas, energia e aos grandes despejos industriais no ambiente, tem aumentado consideravelmente a preocupação com problemas ambientais nos últimos anos, especialmente os relacionados com a contaminação dos recursos hídricos (SALEM, 2010; DOMINGUINI et al., 2014).

A água é um recurso natural limitado, sinônimo de vida e desenvolvimento, extremamente necessário para a existência de vida na Terra e praticamente indispensável a todas as atividades. Com o domínio das técnicas da agricultura e da pecuária durante a pré-história, os nômades não mais se movimentavam de uma região para outra, em busca de água e alimentos. E sim, passaram a criar centros mais densamente habitados, como centros de comércio e defesa locais sempre em torno de rios e lagos, devido a necessidade de irrigação com domínio das técnicas agricultura e pecuária (DA SILVA et al., 2015). Entretanto, nos últimos anos, o crescimento acelerado das populações, os desenvolvimentos industriais e tecnológicos, vem comprometendo as fontes disponíveis, bem como a qualidade da água e, nesse contexto, a indústria têxtil se apresenta como um dos maiores contribuintes na contaminação das águas (BARCELLOS et al., 2009; FERRAZ; DA SILVA, 2015).

O problema da poluição das águas dos rios e dos mananciais está relacionado tanto ao volume de matéria orgânica lançada pelo esgoto doméstico, quanto pelas indústrias, que, por sua vez, contém grande índice de produtos tóxicos (TAKENAKA; DA CRUZ; CRUZ, 2015).

Atualmente os impactos ambientais causados pelas indústrias têxteis são bem expressivos, pois no decorrer dos processos industriais tem-se uma grande quantidade de efluentes que são lançados nos rios e lagos e afetam o ecossistema, agredindo desde a biodiversidade marinha até os próprios seres humanos (FARIAS et al., 2014). De acordo com Elmoubarki et al. (2015), estima-se que até 15% dos corantes sintéticos são perdidos durante as operações de tingimento na indústria têxtil.

Águas residuárias têxteis apresentam impactos de natureza estética, pois a coloração é visível até mesmo com baixas concentrações de corantes. Além disso, o efluente gerado a partir de diferentes estágios de processamento contém enorme

quantidade de poluentes que são muito prejudiciais para o ambiente se lançado sem tratamento adequado, principalmente porque o acúmulo de cor dificulta a penetração da radiação solar e afeta a atividade fotossintética, perturba o ecossistema e vários corantes tem revelado atividade tóxica, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio (ZANONI; CARNEIRO, 2001; KOPRIVANAC et al., 2005; ROSA, 2008; MATTAR; DA COSTA; BELISÁRIO, 2012).

Diante do problema da escassez de água, a legislação ambiental tem ficado mais rigorosa e o descarte de efluentes deve seguir um controle cada vez mais rígido de qualidade. Entretanto, a grande quantidade de normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos para controle de rejeitos coloridos tem gerado um grande impacto na indústria, além de ter criado grande confusão aos consumidores. Além disso, ainda há a falta de alguma regulamentação governamental específica de disposição desses corantes, o problema se mostra como a principal dificuldade em relação às atividades têxteis e o meio ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A economia de água vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem. Além do mais, com o crescimento da população e as exigências de consumo e qualidade da água nos mais diversos setores da sociedade, torna-se imprescindível a aplicação de tecnologias para a remoção dos corantes (BUSS et al., 2015; KUNZ et al., 2002).

3.6 REMOÇÃO DE CORANTES

O tratamento de efluentes têxteis contendo corantes é difícil porque os corantes de natureza sintética apresentam estruturas complexas, além de serem estáveis à luz e temperatura (BARRETO; ELBOUX; AFONSO, 2011).

Não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis, pois a grande diversidade e complexidade dos compostos presentes como corantes, surfactantes, sais, ácidos, álcalis, aditivos, dentre outros, atreladas às imposições da legislação que exigem tratamentos eficazes, têm levado ao

desenvolvimento de novas tecnológicas que buscam melhorias nos tratamentos dos compostos orgânicos tóxicos, levando em consideração os custos, tempo e eficiência dos processos que visam a descontaminação e reaproveitamento das águas industriais (KIMURA et al., 2000; BARCELLOS et al., 2009).

Muitos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos. Contudo, esses processos normalmente são caros e possuem baixa eficiência, além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento. Outro inconveniente é a alta produção de lodo e a necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo de tratamento e de aterros sanitários industriais para disposição final (HASSEMER; SENS, 2002; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Devido à quantidade de corantes existentes e suas diferentes propriedades, além das estruturas químicas complexas e diversificadas destes compostos, existem várias formas de tratar efluentes têxteis, como processos físicos, químicos e biológicos (LUNARDI et al., 2014).

Os métodos físicos incluem diferentes métodos de precipitação, incluindo coagulação, floculação e decantação, adsorção e biossorção. Os métodos químicos mais comuns são os processos oxidativos e os fotoquímicos (BARRETO; ELBOUX; AFONSO, 2011; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Entretanto, os corantes sintéticos geralmente são estáveis a estes tratamentos e esses métodos apresentam limitações, como alto custo no caso do químico, além da acumulação de lodo e resíduos de produtos químicos. Além disso, o tratamento biológico acaba sendo inviável, pois os corantes reativos são resistentes à degradação microbiana e os corantes que não apresentam toxicidade, podem ser biologicamente modificados para compostos tóxicos ou cancerígenos. Já no tratamento físico, a maior restrição está no fato de que os poluentes são somente transferidos para uma nova fase, ao invés de serem destruídos. Mas ainda assim, este tratamento acaba por ser o mais viável, uma vez que alguns materiais podem ser regenerados e utilizados inúmeras vezes, como é o caso de alguns materiais adsorventes (PERALTA-ZAMORA et al., 1999; CHERNICHARO et al., 2010; MARIN et al., 2015).

O processo de adsorção surge como uma técnica de grande significância para o tratamento de efluentes industriais a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente, principalmente devido à utilização de

adsorventes naturais, pela simplicidade da técnica, baixo custo, e elevada eficiência. Além disso, o uso de adsorventes de baixo custo e ecologicamente corretos vem sendo pesquisado como alternativa na substituição de métodos de tratamentos que apresentam custos mais elevados no que tange a remoção em corantes de águas residuais (GÖK; ÖZCAN; ÖZCAN, 2010; KARAOĞLU; DOĞAN; ALKAN, 2010; MARTINS et al., 2015; ORSOLETTA; ROCHA, 2015).

3.7 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de um fluido (adsorbato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas na superfície do adsorvente (MELLO et al., 2011).

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais como temperatura, pH e natureza do solvente. No caso dos corantes, o grau de adsorção varia conforme a estrutura do corante e o tempo de exposição. A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (SALEM, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

3.7.1 Tipos de adsorção

Com base na interação do adsorvente com o adsorbato e das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química (NASCIMENTO et al., 2014).

3.7.1.1 Adsorção Física

Na adsorção física ou fisissorção, a interação que ocorre entre as moléculas do fluido e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo, caracterizando-a assim pela rápida reversibilidade do processo (GUELFÍ; SCHEER, 2007).

3.7.1.2 Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção se dá quando na interação entre o adsorvente e o adsorbato, ocorre troca ou partilha de elétrons, formando uma ligação iônica ou covalente, alterando a estrutura da molécula adsorvida (GUELFÍ; SCHEER, 2007; NASCIMENTO et al., 2014). Em alguns casos, a adsorção química não é reversível.

3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção refere-se a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes da fase líquida para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al., 2014).

Inicialmente a cinética do processo é mais rápida, pois a adsorção ocorre principalmente na superfície externa do adsorvente. Já quando a adsorção fica mais lenta, o processo acontece na superfície interna do adsorvente, até atingir o equilíbrio (COELHO et al., 2014).

Os estudos de equilíbrio e o mecanismo de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção através das informações cinéticas e permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente

relacionada com as interações adsorvente/adsorbato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura (ANDIA, 2009).

Para isso, utiliza-se um procedimento padrão que consiste em misturar um volume de solução com uma quantidade conhecida de adsorvente, em condições controladas (tempo de contato, taxa de agitação, temperatura e pH). Em tempos pré-determinados, a concentração residual do corante em solução é medida e juntamente com a modelagem matemática, permitem a obtenção de parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio. Além disto, a utilização de modelos cinéticos auxilia na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na análise e interpretação de dados experimentais e na predição de respostas a mudanças de condições de operação (BORBA et al., 2012).

3.8.1 Modelos Cinéticos

As equações da taxa de cinética são utilizadas para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção. São funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie no adsorvente e são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem. Entretanto, quando o mecanismo do processo de adsorção não pode ser obtido por esses modelos, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula (BERTOLINI; FUNGARO, 2011; BORBA et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

3.8.1.1 Pseudo-primeira ordem

Uma das primeiras equações de taxa estabelecida para adsorção em sólidos foi a de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção do sólido (ANDIA, 2009).

O modelo matemático de pseudo-primeira ordem é descrito na equação 5.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

Sendo:

q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

K_1 é a constante de primeira ordem (min^{-1})

A equação pode ser descrita na forma linear:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (6)$$

Onde:

q_m é quantidade adsorvida calculada de corante no equilíbrio (mg g^{-1})

Construindo o gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t obtém-se a cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. O coeficiente linear $\log q_m$ e os valores da constante da taxa de adsorção k_1 são obtidos através da interceptação do gráfico (ALBORNOZ-MARÍN, 2015; COSTA et al., 2014).

3.8.1.2 Pseudo- segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também se baseia na capacidade de adsorção e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis (ANDIA, 2009; HO; MCKAY, 1998). Este modelo assume que o processo é de natureza química e envolve a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (COELHO et al., 2014).

A modelagem cinética de pseudo-segunda ordem é representada pela equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (7)$$

Em que:

K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_2 corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t é a quantidade adsorvida no instante de tempo t (mg g^{-1})

Após a integração, esta equação pode ser rearranjada para a forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 * q_2^2} \right) + \left(\frac{1}{q_2} \right) t \quad (8)$$

Construindo o gráfico $\frac{t}{q_t}$ versus t obtêm os valores de q_2 e interceptando se o gráfico é possível determinar K_2 (ALBORNOS-MARÍN, 2015; COSTA et al., 2014).

3.8.1.3 Difusão intrapartícula

Quando o mecanismo de adsorção não se ajusta pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utiliza-se o modelo intrapartícula, que considera que o adsorbato é transportado para o interior do adsorvente através da difusão (ANDIA, 2009; BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

A equação 9 é a utilizada neste modelo cinético.

$$q_t = Kt^{1/2} + C \quad (9)$$

Na qual:

q_t corresponde a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1})

K é uma constante de velocidade de difusão ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)

t corresponde ao tempo de agitação (min)

C pode ser obtido na intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0.5}$ (ANDIA, 2009; BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas, as quais permitem estudar a capacidade de adsorção e a força com a qual o adsorbato se liga a um determinado adsorvente. As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase líquida. A forma do gráfico da isoterma auxilia na determinação do mecanismo de adsorção, sendo possível determinar qual o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e adsorbato (HONORATO et al., 2015; MARTINS et al., 2015).

Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido (TAGLIAFERRO et al., 2011).

A fim de criar condições mais favoráveis no processo de adsorção para a eliminação de corantes em solução aquosa, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio. Uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção de equilíbrio é indispensável para a predição fiável dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas de adsorventes (GIMBERT et al., 2008).

Com o intuito de descrever o comportamento dos processos de adsorção, atualmente já são propostos diversos modelos para ajuste das isotermas de adsorção, tais como as isotermas de Langmuir, Freundlich e de Sips.

3.9.1 Isoterma de Langmuir

No modelo de adsorção de Langmuir algumas hipóteses são estabelecidas, tais como: os sítios de adsorção são uniformemente energéticos, forma-se uma monocamada do material adsorvido e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida. A afinidade iônica, independente da quantidade de material adsorvido, também considera que não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos (MELLO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2014; ELMOUBARKI et al., 2015).

A expressão matemática da isotérmica de Langmuir é dada pela equação 10:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Onde:

q_e é quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

C_e é concentração no equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1})

$q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1})

K_L é a constante de Langmuir, parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L mg^{-1}) (PINHEIRO et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Pinheiro et al. (2013), o grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável por meio da equação 11:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_H} \quad (11)$$

Em que

C_H é a concentração inicial de soluto mais alta.

O valor de R_L refere-se a classificação da isoterma em diferentes tipos: isoterma desfavorável, quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$ e favorável se $0 < R_L < 1$.

Já quando o resultado de RL for igual a zero, se trata de uma adsorção irreversível (MAHMOUD et al., 2016).

3.9.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 12) defende que não existe uma homogeneidade em toda a superfície do material e assume que a adsorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção, bem como a formação de múltiplas camadas do adsorbato (ELMOUBARKI et al., 2015).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

Em que:

K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção (mg L^{-1})
 n é a constante relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e do tamanho da molécula adsorvida.

3.9.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips (Equação 13) é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich em que, em concentrações baixas, a adsorção reduz se à isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorbato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, características da isoterma de Langmuir. É um modelo empírico que leva em consideração a heterogeneidade da superfície do adsorbente e as interações entre as moléculas adsorvidas (RIBAS; CANEVESI; SILVA, 2012; MARIANO; COUCEIRO, 2015).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (13)$$

Em que:

K_S é a constante de Sips $[(L \text{ mg}^{-1})^{1/\eta}]$.

3.10 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção é um dos critérios mais fortes para a definição da viabilidade do uso de um determinado material como adsorvente, além de permitir determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato (OLIVEIRA; FRANCA, 2009; OLIVEIRA et al., 2014).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização da natureza do processo de adsorção (fisissorção ou quimissorção) sendo que, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) está relacionada à espontaneidade do processo e se o processo global de adsorção apresentar uma variação de energia livre de Gibbs negativa, ele é termodinamicamente favorável, ou seja, a adsorção é espontânea e, portanto, viável. Quando o ΔG é superior a 0, há absorção de energia e as reações não são espontâneas quando $\Delta G = 0$, a quantidade dos produtos e dos reagentes é a mesma (COELHO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

Outros fatores são a variação de entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS). O primeiro indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e o segundo está relacionado com a ordem do sistema após o processo de adsorção. Além disso, a entalpia fornece dados sobre a natureza do processo, evidenciando se trata-se de adsorção física ou química (OLIVEIRA; FRANCA, 2009; COELHO et al., 2014).

A energia livre de Gibbs é a diferença entre a variação da entalpia e a variação da entropia, a uma temperatura constante e pode ser determinada conforme as Equações 14 e 15 (SARI et al., 2007; DOTTO et al., 2011).

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Em que:

K é a constante de equilíbrio termodinâmico ($L g^{-1}$)

R é a constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$)

T é a temperatura em Kelvin.

A equação de Van't Hoff (Equação 16) estabelece a relação entre $\ln K$, a entropia e a entalpia da adsorção (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (16)$$

A energia de ativação da adsorção é determinada pela equação de Arrhenius (Equação 17) (SISMANOGLU et al., 2004; OLIVEIRA; FRANCA, 2009):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

Em que:

k é a constante de velocidade do processo de adsorção

A é o fator pré exponencial correspondente a constante de Arrhenius

E_a é a energia de ativação ($J mol^{-1}$) que é obtida partir do gráfico de $\ln k$ versus $\frac{1}{T}$

4 MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA

A Figura 3 refere-se ao fluxograma das atividades relativas ao tratamento da caulinita e a adsorção de corantes.

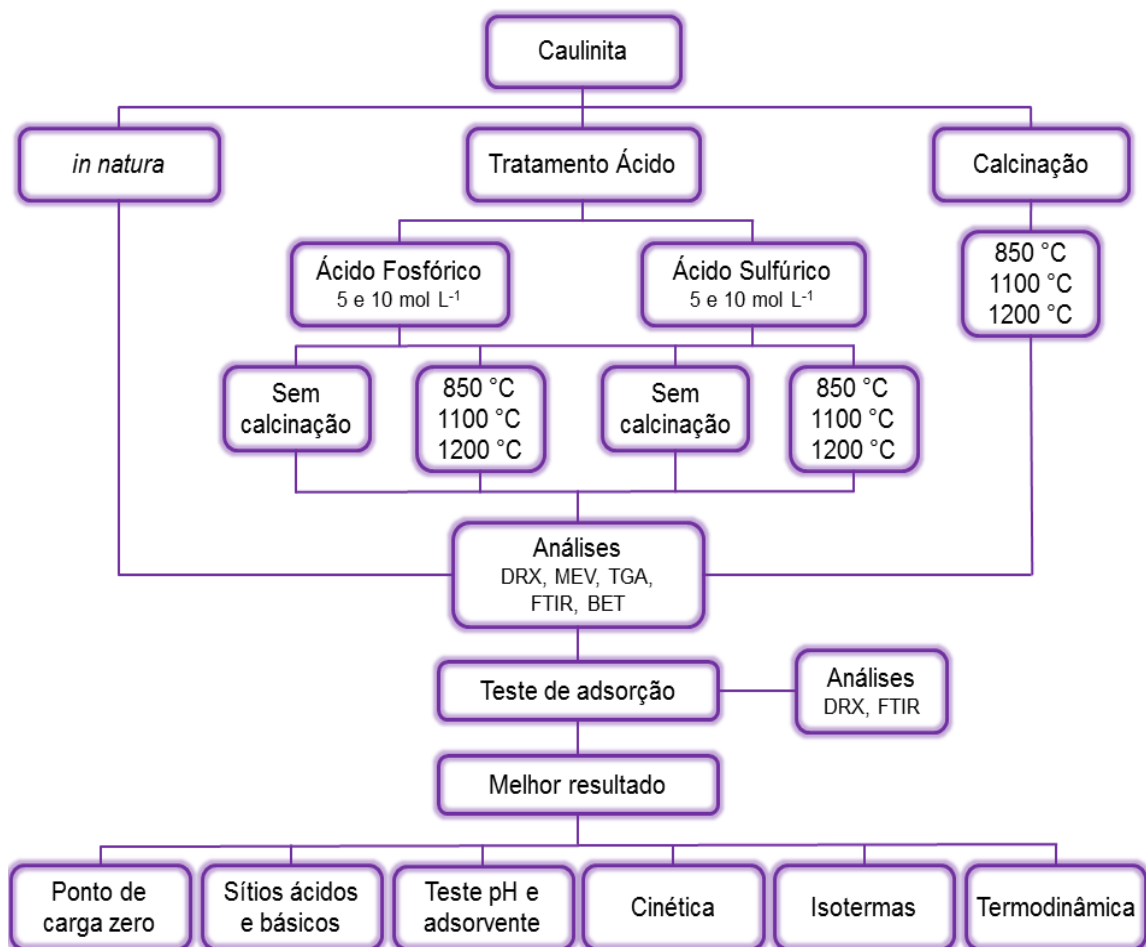


Figura 3 - Fluxograma das atividades

4.1.1 Pré tratamento da caulinita

A caulinita extraída do Rio Capim - Pará foi doada pela empresa Imerys Itatex e passa pelos processos de secagem, moagem e peneiração, apresentando

granulometria final de 325 Mesh, de acordo com a técnica de peneiração com agitador mecânico fundamentado no método de ensaio ME-6 descrito pela norma NBR 7181 de Dezembro/84, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Este argilomineral foi modificado com adaptação da metodologia de Panda (2010), cujo tratamento consiste na reação de 100 g de caulinita com 500 mL de solução de ácido fosfórico nas concentrações de 5 mol L⁻¹ e 10 mol L⁻¹ (Alphatec 85%) em temperaturas de 110 °C por um período de 4 horas em um condensador de refluxo. Utilizou-se a mesma metodologia para a solução do ácido sulfúrico (Alphatec 96%). A secagem foi realizada em estufa (Medclave – Modelo 5) a 110 °C por 24 horas. A calcinação ocorreu em forno tipo mufla (Cienlab - Modelo CE-800) com temperaturas de 850 °C, 1100 °C e 1200 °C (SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

A identificação das amostras ocorreu de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das amostras

Tratamento	Concentração (mol L⁻¹)	Calcinação (°C)	Amostra
Caulinita <i>In natura</i>	-	-	AKST
Calcinação	-	850	AKC850
Calcinação	-	1100	AKC1100
Calcinação	-	1200	AKC1200
Ácido Fosfórico	5	-	AKF5SC
Ácido Fosfórico	5	850	AKF5C850
Ácido Fosfórico	5	1100	AKF5C1100
Ácido Fosfórico	5	1200	AKF5C1200
Ácido Fosfórico	10	-	AKF10SC
Ácido Fosfórico	10	850	AKF10C850
Ácido Fosfórico	10	1100	AKF10C1100
Ácido Fosfórico	10	1200	AKF10C1200
Ácido Sulfúrico	5	-	AKS5SC
Ácido Sulfúrico	5	850	AKS5C850
Ácido Sulfúrico	5	1100	AKS5C1100
Ácido Sulfúrico	5	1200	AKS5C1200
Ácido Sulfúrico	10	-	AKS10SC
Ácido Sulfúrico	10	850	AKS10C850
Ácido Sulfúrico	10	1100	AKS10C1100
Ácido Sulfúrico	10	1200	AKS10C1200

4.2 PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente e a adsorção de ânions é favorecida, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície ficará carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. Este parâmetro permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro (DEOLIN et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

O pH_{PCZ} foi determinado pela metodologia conhecida por titulação de massas, cujo método consiste em uma solução de NaCl (Vetec 100%) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dividida em três e reguladas com diferentes valores de pH (3, 7 e 10) com adição de HCl (Vetec 37%), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH (Alphatec 99%) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para cada solução, adicionaram-se diferentes quantidades de material adsorvente (0,05 até 1,55 gramas) em frascos de Erlenmeyer contendo 10 mL da solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura ficou sob agitação constante (150 rpm) por 48 horas a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e após o processo as amostras foram filtradas e o pH final de cada solução aferido usando um pHmetro digital (Modelo:Tecnopon mPA 210 V7.1) (NOH; SCHWARZ, 1990).

4.3 DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS

A determinação dos grupos ácidos e básicos foi realizada a partir da metodologia de (BOEHM, 2002), que consiste na pesagem de 1,0 g de adsorvente em dois frascos de Erlenmeyer, sendo que um é utilizado para determinar sítios ácidos e o outro para os sítios básicos. Ao primeiro foram adicionados 50 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e no segundo 50 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As misturas foram mantidas a uma temperatura constante de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com agitação durante dois dias. Após este processo, uma alíquota de 10 mL de cada uma das soluções foi titulada

empregando as correspondentes soluções padrão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e NaOH, a titulação foi conduzida com auxílio de um medidor de pH digital.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O corante utilizado foi o Azul Reativo BF-5G fornecido pela indústria têxtil Texpal, correspondente ao *C.I. Reactive Blue 203* no *Colour Index*.

Foi preparada uma solução-estoque com concentração de 100 mg L^{-1} do corante. As demais concentrações foram obtidas pela diluição desta solução-estoque.

A caulinita *in natura* e as amostras oriundas de cada tratamento foram testadas quanto a sua capacidade adsorvente do corante *Reactive Blue 203* sob agitação constante de 125 rpm em Incubadora Shaker de bancada (Modelo: Shaker Mod MAQL-200) e temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 3 min. O pH inicial da solução foi $3,0 \pm 0,2$ e concentração dos corantes de 40 ppm. Utilizou-se 6,0 g do material para 1 L da solução de corante.

O pH das soluções dos corantes foi determinado por meio de leitura em pHmetro digital e as concentrações dos corantes após o processo de adsorção foram determinadas a partir de leituras em Espectrômetro UV/Vis (Thermo Fisher Scientific Evolution 60S), no comprimento de onda determinado por meio de varredura da solução, sendo este 603 nm (ALBORNOZ-MARÍN, 2015), a fim de verificar qual é a amostra que adsorve maior quantidade do corante, obtendo-se o melhor resultado entre as amostras.

4.4.1 Testes de pH e quantidade de adsorvente

O teste para verificar o comportamento do adsorvente no processo de adsorção com a variação do pH foi realizado com as condições descritas no teste de adsorção variando o pH de 2 a 10, com intervalos de 2. Em se tratando do

comportamento em relação a massa de adsorvente, esta foi verificada com a variação de 0,2 a 1,0 g com intervalos de 0,2 g.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A partir do teste de adsorção avaliou-se a relação entre a quantidade adsorvida do corante e o custo do processo, com o intuito de verificar se o processo de tratamento da caulinita é viável.

Para tal, utilizou-se 0,5 g de caulinita para 1 L de solução com 40 mg L⁻¹ e 80 mg L⁻¹ do corante sob agitação constante de 125 rpm em Incubadora Shaker de bancada e temperatura de 25 °C com pH inicial da solução de 3,0 ± 0,2. Em intervalos de tempo pré-determinados, foi retirada uma alíquota para análise da concentração da solução.

As curvas de cinética da adsorção foram ajustadas a modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem pseudo-segunda ordem e modelo intrapartícula.

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a medida das isotermas, foram utilizados 1,0 g de caulinita para 1 L de solução com concentração de corante variando de 10 a 100 mg L⁻¹, mantidos sob agitação de 125 rpm, temperatura de 25 °C e pH inicial da solução de 3,0 ± 0,2. As isotermas foram ajustadas a modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips.

4.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados sob as mesmas condições da cinética, mas para as concentrações de corante de 30 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 70 mg L⁻¹ e 90 mg L⁻¹, e nas temperaturas de 40 °C, 45 °C, 50 °C e 55 °C.

4.8 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV e Análise térmica, a fim de verificar as mudanças da estrutura da caulinita e, para conferir o aumento da porosidade do material utilizou-se a análise Brunauer, Emmett e Taller (BET).

4.8.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A difração é um fenômeno de interferência entre ondas que surge quando existe um objeto no caminho. Os raios X são gerados a partir da aceleração de elétrons até atingir velocidades muito altas e o feixe atinge um alvo metálico. Na difração de raios X, a amostra é pulverizada e espalhada sobre uma placa plana que é exposta a um feixe monocromático de raios X. A intensidade da difração é registrada pelo movimento do detector em diferentes ângulos e os resultados podem ser confrontados com uma base de dados (ATKINS; JONES, 2012).

Esta técnica tem a finalidade da avaliação do grau de cristalinidade do material e a presença de intercalados.

Para a análise foi utilizado Equipamento Shimadzu, modelo XRD 7000 do laboratório do Departamento de Mecânica da UTFPR, campus Curitiba. Foi utilizada fonte de Cobre $K\alpha$ com 30 KV e 30 mA, com varredura de 5 a 50 e passo de $0,02^\circ$ de 2θ .

4.8.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) é devida à interação da radiação com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente (FORATO, 2010). A radiação no infravermelho é a radiação de comprimentos de onda mais longos e baixa frequência do espectro eletromagnético (acima de 700 nm). A análise consiste

na absorção da radiação pelas moléculas que irão excitar-se e começar a vibrar. A frequência com que a molécula vibra depende da massa dos átomos e da força da ligação entre eles e, sendo assim, cada uma das ligações apresenta uma vibração específica que é visualizada em certa região do espectro de infravermelho. O espectro de infravermelho corresponde a impressão digital da molécula, que pode ser identificada por meio da comparação com uma base de dados (ATKINS; JONES, 2012).

A finalidade da técnica é a observação dos grupos funcionais presentes, as regiões de vibração e especialmente as modificações e o deslocamento do espectro das amostras de caulinita modificada em comparação com a *in natura* antes e após o processo de adsorção.

Os espectros de FTIR foram obtidos na Central de Análises da UTFPR/PB, empregando um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, por meio de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr contendo amostras nas proporções de 99mg:1mg, respectivamente.

4.8.3 Análise Térmica

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura. As técnicas utilizadas foram a termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A primeira se baseia na variação da massa da amostra em função da temperatura, enquanto que a segunda mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O objetivo principal desta análise é a avaliação da estabilidade térmica de cada material obtido a partir dos tratamentos realizados, juntamente com a verificação da ocorrência de alterações na temperatura de degradação e quais as transformações ocorridas nas temperaturas utilizadas para a calcinação.

A análise foi realizada na Central de Análises da UTFPR/PB, empregando o analisador da TA Instruments, modelo SDT Q-600. Para tal, utilizou-se porta amostra

de α -alumina em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, permitindo assim, eliminar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca do microscópio óptico convencional (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Por intermédio do MEV é possível comparar as características morfológicas da superfície da caulinita *in natura* e das amostras tratadas. Para tal, a análise foi realizada na UTFPR/Curitiba, utilizando equipamento Zeiss EVO/MA 15 Wave α -Max, realizando recobrimento das amostras com ouro e aplicando 20 KV e ampliação de 20 mil vezes.

4.8.5 Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N_2 - Brunauer, Emmett e Taller (BET)

O método baseia-se na adsorção de um gás (normalmente N_2) em superfícies sólidas a baixas temperaturas, originando uma equação que permite conhecer a forma da isoterma da adsorção e o volume de gás necessário para formar uma camada (CAMARGO et al., 2006). Este método é amplamente utilizado para determinação da porosidade e da superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos como cerâmicas, argilas, carvões e solos (PENA et al., 2008).

Esta caracterização foi realizada com o intuito de avaliar a área superficial e a porosidade da caulinita após os tratamentos. As isotermas de adsorção de N_2 foram obtidas em um analisador de sorção de gás Quantachrome, modelo Nova 2000e. As amostras foram degaseificadas à vácuo em temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por três horas e as análises foram conduzidas sob temperatura de nitrogênio líquido (77 K).

4.9 ANÁLISE MULTIVARIADA DO ESPECTRO DE FTIR

A técnica de análise de componentes principais (PCA) é um método de projeção utilizado com o objetivo de visualizar a estrutura de dados complexos, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (outliers) e dimensionar o conjunto de dados, no qual ocorre a decomposição da matriz de dados das amostras em um número de componentes principais que expliquem os dados em sua totalidade (DE SOUZA; POPPI, 2012; CALIANDRO; DI PROFIO; NICOLOTTI, 2013).

Os espectros de infravermelho das amostras foram analisados estatisticamente pela técnica de PCA utilizando o software Pirouette 4.0, com pré-processamento por meio da segunda derivada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

O difratograma de raios X da caulinita *in natura* é apresentado na Figura 4, evidenciando os picos característicos deste argilomineral, de acordo com a ficha cristalográfica número 01-078-2110 do ICDD (International Center of Diffraction Data).

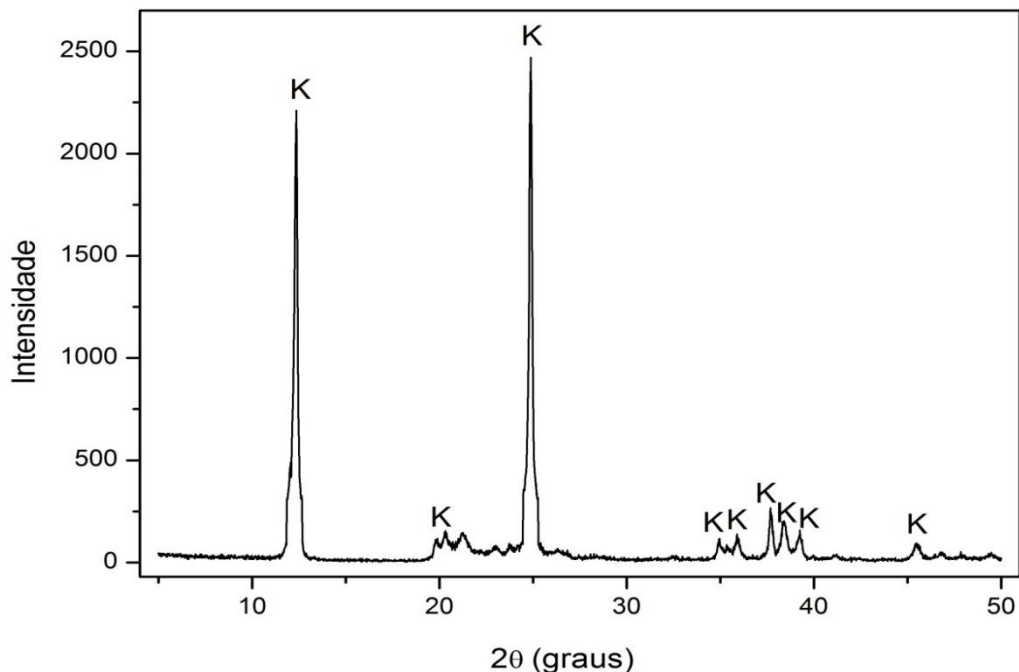


Figura 4 - Difratograma da caulinita *in natura*
*K corresponde a Caulinita.

Os picos característicos da caulinita *in natura* (AKST) são encontrados em 12° e 25° de 2θ e correspondem às reflexões do plano [001] e [002], respectivamente, enquanto que o sinal em aproximadamente 20° de 2θ refere-se ao plano [020]. Já os demais picos nos valores de 34-36° e 38-42° de 2θ também são característicos da caulinita *in natura*, mas variam para caulinitas de diferentes regiões, dependendo da sua composição (MORAES; MACHADO; PERGHER, 2003; DUDKIN et al., 2004; PANDA et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012; AYODELE, 2013).

Os demais difratogramas obtidos são apresentados em grupos de amostras de acordo com a temperatura do tratamento térmico realizado (Figura 5).

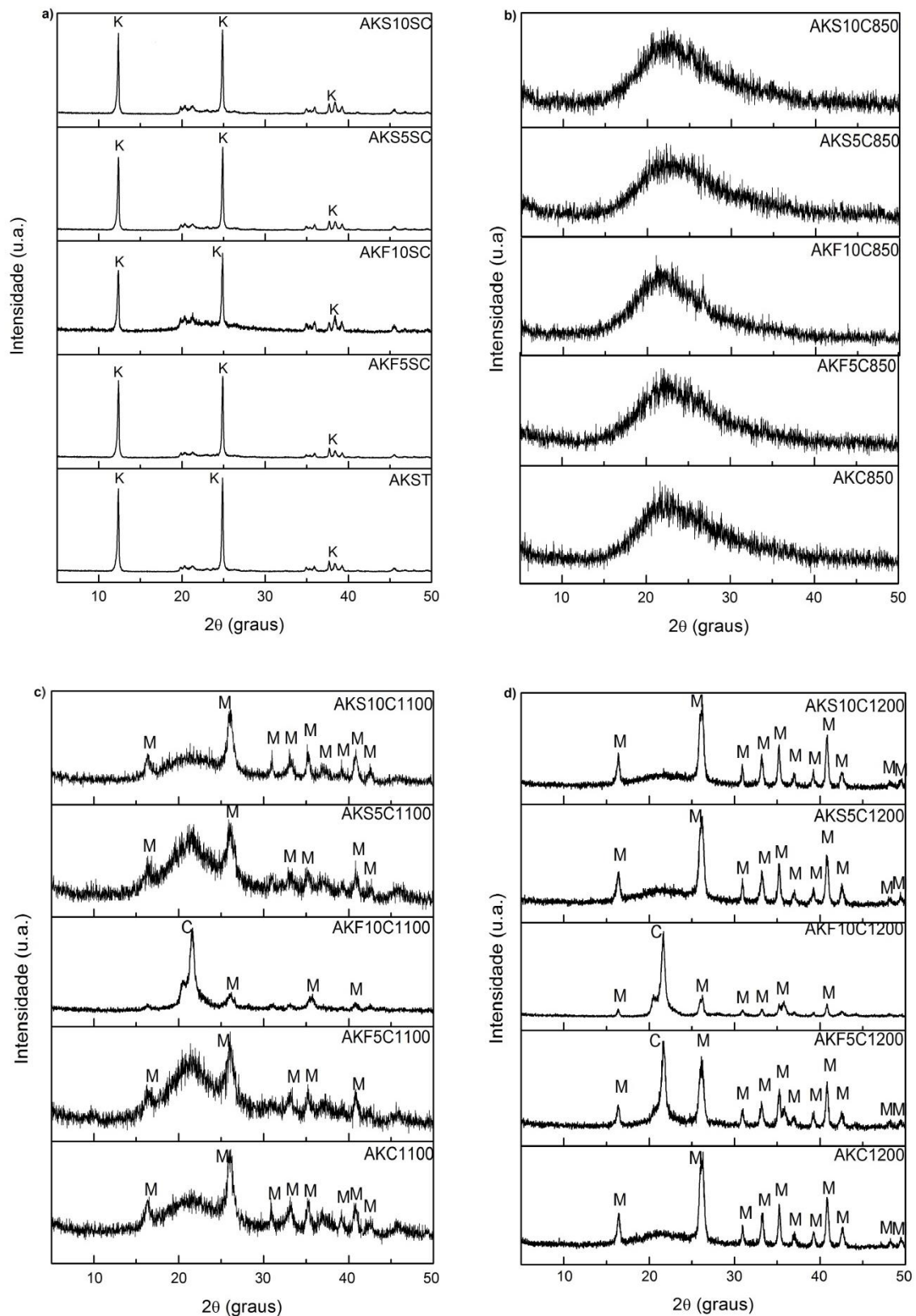


Figura 5 - Difratogramas da caulinita *in natura* em comparação as amostras tratadas agrupadas de acordo com a temperatura de calcinação

a) caulinita com ativação ácida, b) caulinita com ativação térmica a 850 °C, c) caulinita com ativação térmica a 1100 °C e d) caulinita com ativação térmica a 1200 °C. Onde: S5 e S10 - Tratamento com ácido sulfúrico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente, F5 e F10 - Tratamento com ácido fosfórico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente, K - caulinita, mk- metacaulinita, M - mulita e C - cristobalita.

As amostras tratadas com os ácidos fosfórico e sulfúrico sem a etapa de calcinação apresentaram o mesmo padrão de difratograma (Figura 5a). Entretanto, algumas modificações são visíveis, tais como no caso da amostra AKF10SC, onde o difratograma apresentou-se com mais ruído e menor resolução. Isso ocorreu devido à lixiviação da camada octaédrica.

Já nas amostras tratadas termicamente na temperatura de 850 °C, os sinais característicos da caulinita estão ausentes e o difratograma é típico de material amorfo, sem picos definidos, assim como os resultados observados por Lima; Scheller; Neves (2013), pois acima de 400 °C inicia-se a desidroxilação do argilomineral e a caulinita se transforma em metacaulinita. Já na temperatura do tratamento térmico realizado (850 °C), ocorre a transformação da caulinita em um “espinélio Al/Si” e em sílica não-cristalina (amorfa) (SANTOS et al., 2006).

Entretanto, o difratograma apresenta boa resolução em se tratando das amostras ativadas termicamente a 1100 °C e 1200 °C, uma vez que o material transforma-se em mulita (ICDD 01-082-1237), cuja mudança de fase pode ser visualizada nas análises de TGA/DTA. Todavia, nas amostras ativadas com ácido fosfórico 10 mol.L⁻¹, houve menor incidência dos picos característicos da mulita, pois nesta concentração, o ácido fosfórico eliminou as impurezas que são responsáveis pelo aumento na formação desta fase (FERRARI et al., 2000).

Nas amostras em que ocorreu a eliminação dessas impurezas que aumentam a fase mulita, antecipou a formação da cristobalita, cuja transformação da sílica amorfa em cristalina deveria ocorrer em temperaturas superiores a 1200 °C (CARNEIRO et al., 2003). Explicando o fato de que somente nas amostras ativadas com ácido fosfórico (AKF5C1200 e AKF10C1200) houve a incidência dos picos característicos da cristobalita (ICDD 01-82-0512). Isso também é explicado pelo fato de que o ácido fosfórico lixiviou parte das camadas octaédricas, restando maior quantidade de sílica para ser convertida em cristobalita.

5.2 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O espectro de FTIR da caulinita *in natura* (Figura 6) exibe bandas de absorção em 3697, 3669, 3651 e 3620 cm^{-1} que são características de grupamento OH.

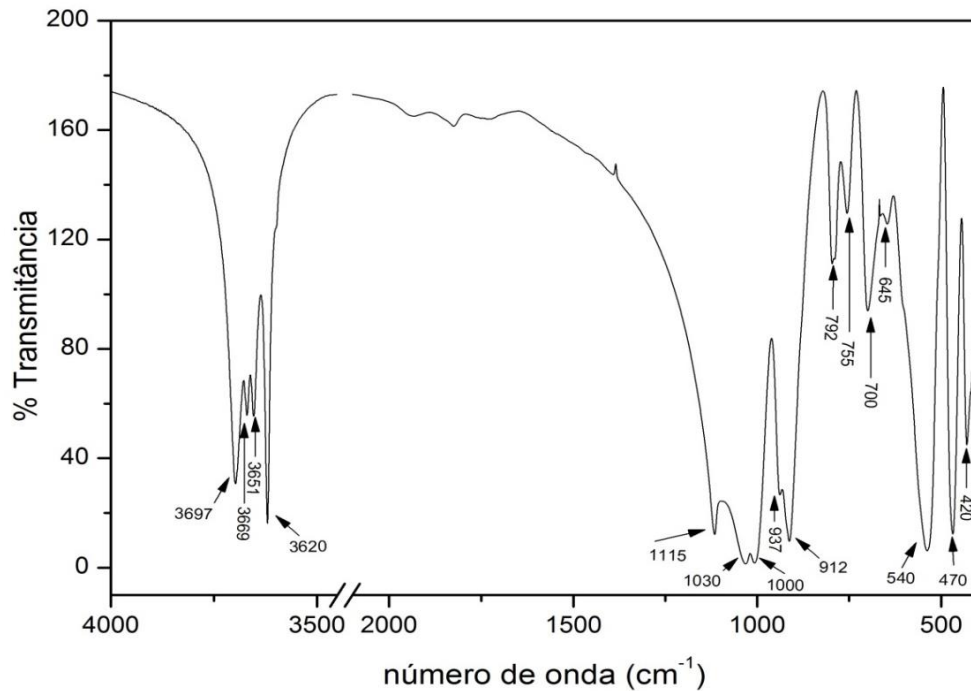


Figura 6 - Espectro de Infravermelho da caulinita *in natura*

Os sinais em 1115 cm^{-1} , 645 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico Si-O, enquanto que os sinais em 470 cm^{-1} e 420 cm^{-1} são característicos de deformação angular do plano Si-O. As bandas de absorção em 1030 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referem-se às vibrações de estiramento Si-O-Si enquanto que os sinais em 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} referem-se a ligação Si-O-Al (HIDALGO et al., 2010; KUTLÁKOVÁ et al., 2011; VASILIADOU et al., 2011; LIEW et al., 2012; SILVA E SILVA; SANTANA, 2013).

As bandas situadas em 937 cm^{-1} e em 912 cm^{-1} correspondem às hidroxilas internas e externas, respectivamente. Uma caulinita que possui alta ordem estrutural apresenta duas bandas de absorção em 792 cm^{-1} e 755 cm^{-1} que são atribuídas às deformações angulares das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

Os espectros obtidos por FTIR são apresentados na Figura 7, separados em grupos de amostras de acordo com os diferentes tratamentos realizados.

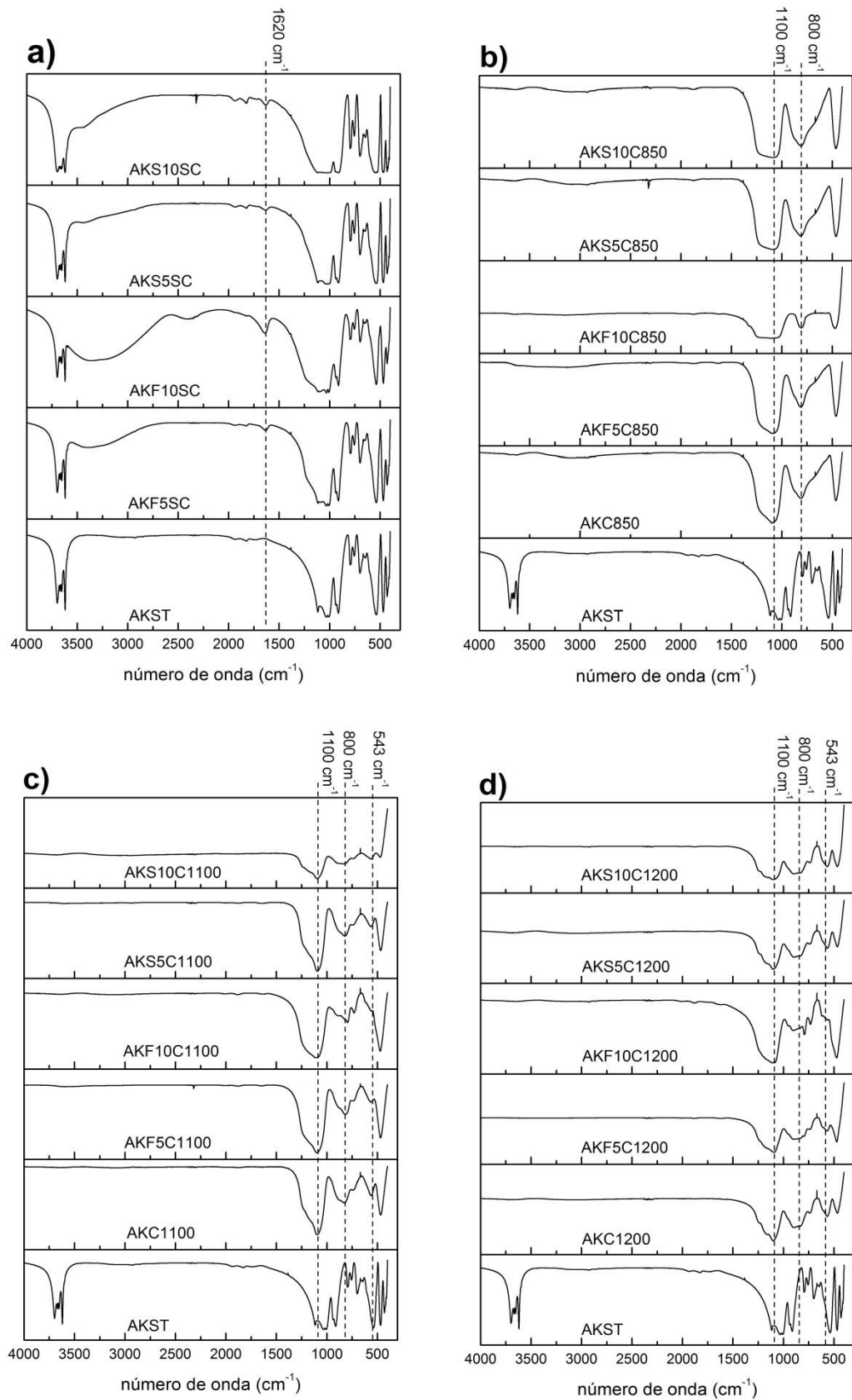


Figura 7 - Espectros de Infravermelho da caulinita *in natura* em comparação com os tratamentos realizados

a) caulinita com ativação ácida. b) caulinita com ativação térmica a 850 °C. c) caulinita com ativação térmica a 1100 °C. d) caulinita com ativação térmica a 1200 °C. Onde: S5 e S10 - tratamento com ácido sulfúrico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente, F5 e F10 - tratamento com ácido fosfórico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente.

A caulinita *in natura* e as amostras com ativação ácida apresentaram os mesmos padrões de espectro, enquanto que as maiores modificações ocorreram nas amostras tratadas termicamente.

Os espectros das amostras tratadas com os ácidos fosfórico e sulfúrico apresentaram sinais em aproximadamente 3300 cm^{-1} e em 1620 cm^{-1} , característicos da adsorção de água na superfície da caulinita e da vibração da água na superfície da sílica, respectivamente (PANDA et al., 2010).

Há alterações ocorridas nas regiões características de grupos OH (aproximadamente 3697 , 3669 , 3651 e 3620 cm^{-1}) e em 792 e 755 cm^{-1} que correspondem às vibrações das folhas da argila, quando a caulinita *in natura* (AKST) e as amostras tratadas só com ácido (Figura 7 a) são comparadas com as demais amostras que foram calcinadas. Isso ocorre devido à quebra das ligações entre as folhas da caulinita, pois em decorrência do aquecimento ocorre a desidroxilação do material (PANDA et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012; AYODELE, 2013).

As amostras calcinadas também apresentaram uma banda de absorção em aproximadamente 800 cm^{-1} que sobrepôs as demais absorções desta região. De acordo com Sales et al. (2013), o surgimento desta absorção refere-se a metacaulinita, formada a partir do aquecimento do material, pois essa banda é atribuída a vibração da ligação Al-O (Al_2O_3) (SILVA; OLIVEIRA; VIANA, 2012).

A absorção em 1100 cm^{-1} refere-se a sílica amorfa (Si-O do SiO_2). Já os sinais em aproximadamente 540 cm^{-1} e 460 cm^{-1} correspondem as vibrações de deformação Si-O-Al e O-Si-O (PANDA et al., 2010; SILVA; OLIVEIRA; VIANA, 2012).

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A caulinita *in natura* e as amostras tratadas com ácido foram avaliadas por intermédio da análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) para a verificação do comportamento térmico (Figura 8).

As amostras tratadas com ácidos fosfórico e sulfúrico, ambas na concentração de 5 mol L^{-1} (AKF5 e AKS5) tiveram uma perda inicial de massa até a temperatura atingir $110\text{ }^\circ\text{C}$, cuja variação da massa refere-se à desidratação do material (SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

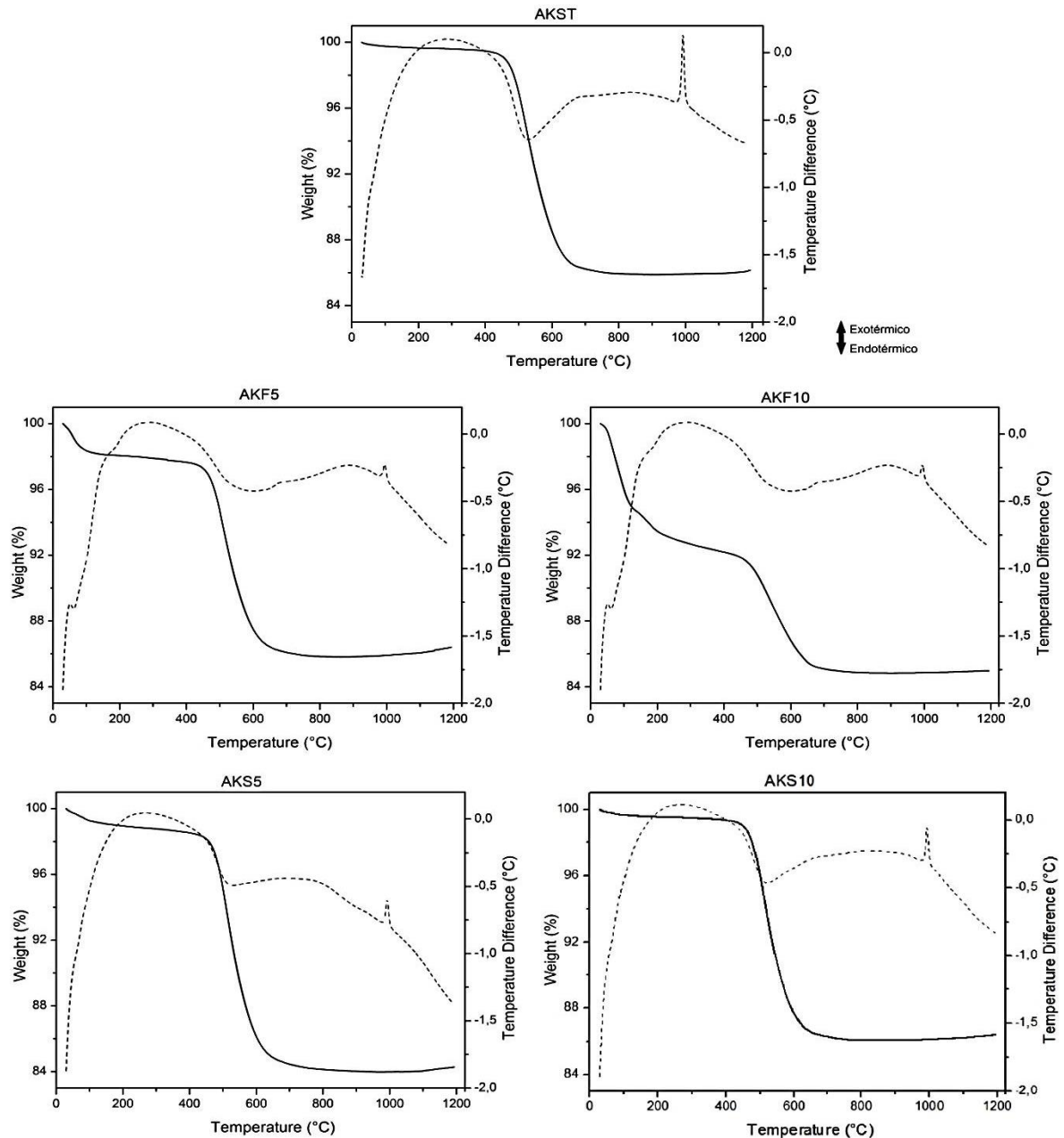


Figura 8 – Curvas TG e DTA da caulinita *in natura* e das amostras tratadas com ácidos fosfórico e sulfúrico nas concentrações de 5 e 10 mol L⁻¹

A caulinita *in natura* (AKST) e a amostra AKS10 apresentaram o mesmo padrão na curva de TGA, apresentando uma pequena perda de massa entre 30 e 85 °C, referente a desidratação. Na faixa de temperatura de 420 °C a 700 °C ocorreu um evento maior de perda de massa. Todas as demais amostras também apresentaram este mesmo evento aproximadamente nesta região, o qual representa a desidroxilação do material e o início da transformação em metacaulinita (CHENG et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

A amostra que apresentou um comportamento diversificado foi a AKF10, sendo possível perceber que até a temperatura de 330 °C ocorreu uma perda de

massa, seguido pelo evento característico da perda das hidroxilas que ligam as folhas da caulinita (420 °C a 700 °C). De acordo com Gardolinski; Martins Filho; Wypych (2003), essa perda de massa que ocorre até 300 °C refere-se à água adsorvida/absorvida na superfície da caulinita e à água presente entre as lamelas da caulinita. Os dados referentes à perda de massa das amostras estão na Tabela 4.

No que tange as curvas de DTA, todas as amostras apresentaram um pico exotérmico próximo a 990 °C, que é atribuído à cristalização da mulita, formada a partir da metacaulinita, corroborando com os resultados da análise de DRX. Já na temperatura de 1200 °C ocorre a formação da cristobalita, um mineral proveniente da sílica amorfa, também evidenciado por DRX (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; PTÁČEK et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

Observando os picos referentes à formação da mulita, percebe-se que nas amostras tratadas a intensidade foi menor do que para a caulinita *in natura*. Isso ocorreu devido à lixiviação da camada de alumina pelos ácidos fosfórico e sulfúrico. Pois como são necessárias a presença tanto de Al_2O_3 de SiO_2 para a formação da mulita, a corrosão da camada octaédrica diminuiu a nucleação desta fase, corroborando com os dados de DRX, no qual para as amostras tratadas com ácido fosfórico houve formação da cristobalita devido ao excesso de SiO_2 .

Tabela 4 - Tabela de temperaturas e perdas de massa dos eventos ocorridos na análise térmica

Amostras	Desidratação		Desidroxilação	
	Temperatura (°C)	% Massa	Temperatura (°C)	% Massa
AKST	30 – 100	0,14	360 – 750	13,52
AKF5	30 – 100	1,78	390 – 720	11,69
AKF10	30 – 330	7,82	420 – 710	8,27
AKS5	30 – 200	0,94	380 – 770	14,67
AKS10	30 – 100	0,31	390 – 720	13,25

Com a realização dos tratamentos ácidos houve diminuição no percentual de perda de massa referente à desidroxilação do material em relação a caulinita *in natura*. O mesmo ocorreu com o aumento da concentração de ácido, pois devido a lixiviação da camada de alumínio, a amostra fica levemente enriquecida de SiO_2 . A perda de massa foi menor nos tratamentos com ácido fosfórico, pois a reação de ácido fosfórico com alumínio reduz a quantidade de metacaulinita formada (SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de MEV foi realizada para a caulinita *in natura* e para os diferentes tratamentos realizados a fim de verificar as alterações morfológicas (Figura 9).

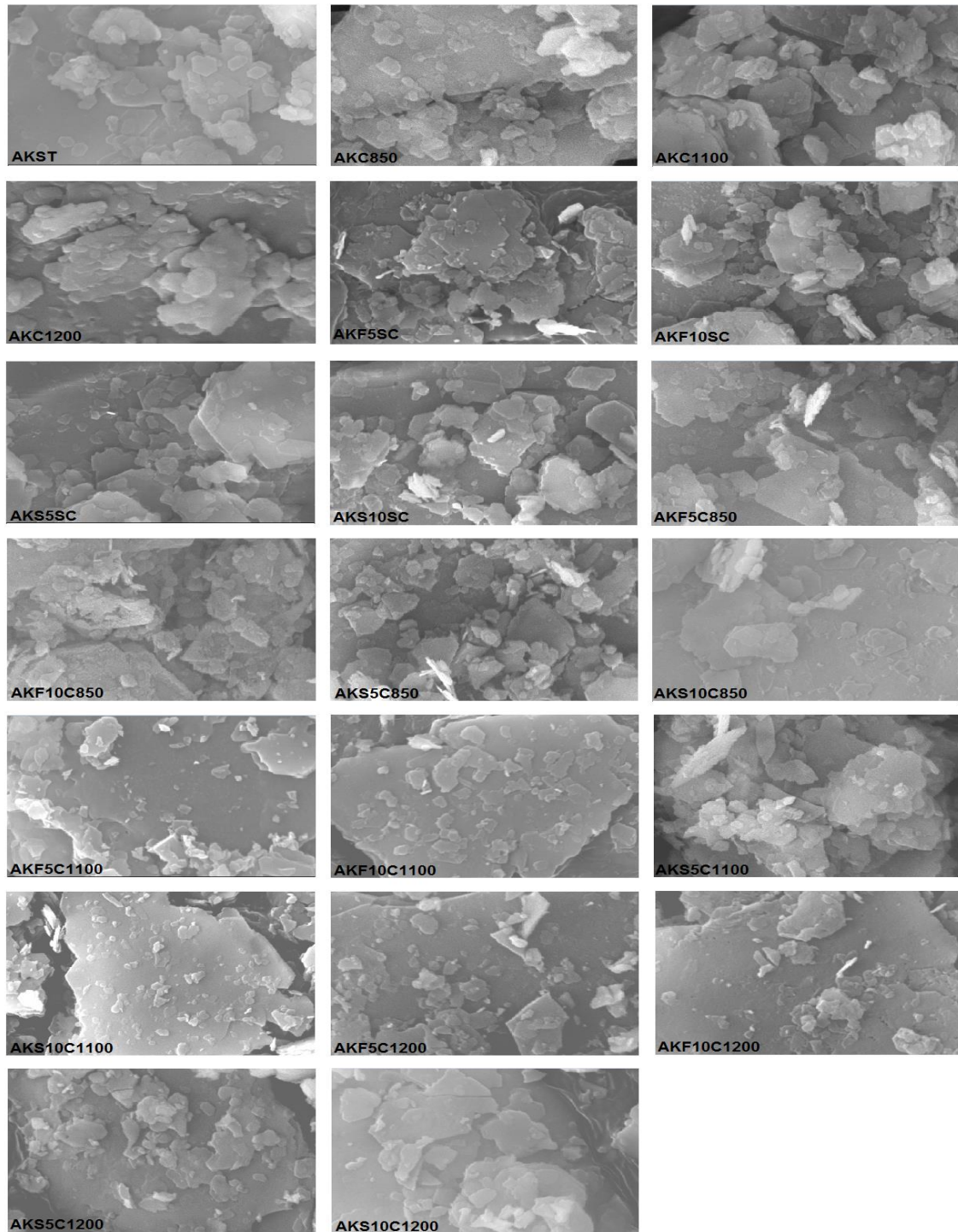


Figura 9 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas e da caulinita *in natura* com ampliação de 20 mil vezes.

A morfologia característica da caulinita é a sua apresentação na forma de cristais pseudo-hexagonais e em forma de lamelas com bordas irregulares (SILVA E SILVA; SANTANA, 2013). A microscopia eletrônica de varredura mostra que não houve alterações neste aspecto morfológico dos materiais obtidos a partir dos diferentes tratamentos realizados, na ampliação que foi utilizada.

5.5 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N₂ - BRUNAUER, EMMETT E TALLER (BET)

Mediante a análise textural por adsorção/dessorção de N₂ da caulinita *in natura* e das amostras tratadas termicamente e com ativação ácida, foram obtidos os parâmetros de área superficial, volume e tamanho de poro (Tabela 5).

O valor da área superficial específica encontrado para a caulinita *in natura* (7,01 m² g⁻¹) enquadra-se entre os valores de 2,03 e 23 m² g⁻¹ que são reportados na literatura (PANDA et al., 2010; ARAÚJO et al., 2012).

As análises mostram que houve variações na área superficial encontrada para as amostras tratadas, com valores inferiores e superiores ao da caulinita sem tratamento. Ayodele (2013) descreve resultados onde o ácido fosfórico nas concentrações de 5 mol L⁻¹ aumentou a área superficial em aproximadamente 2 vezes. Entretanto, nenhuma amostra seguiu esta regra. Algumas tiveram um aumento deste parâmetro, tais como AKF5C1100 que resultou em 9,23 m² g⁻¹, além das amostras AKF5SC (21,21 m²/g), AKF5C850 (21,31 m²/g), que apresentaram valores três vezes superiores ao da caulinita *in natura*. Já para a amostra AKF5C1200, este valor foi muito inferior (3,88 m² g⁻¹).

No tratamento realizado com H₃PO₄ 10 mol L⁻¹, a única amostra que apresentou elevada área superficial foi AKF10C850 (45,53 m² g⁻¹), não atingindo um aumento em aproximadamente 8,5 vezes, como o observado por Ayodele (2013). As demais amostras resultaram em valores inferiores aos da caulinita *in natura*.

Tabela 5 - Valores de área superficial obtidos pela análise textural por adsorção e dessorção de Nitrogênio

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Volume de poro (c ² /g)	Diâmetro de poro (nm)
AKST	7,01	0,04	1,57
AKC850	6,84	0,03	1,57
AKC1100	5,14	0,03	1,98
AKC1200	3,55	0,01	1,57
AKF5SC	21,21	0,07	1,77
AKF10SC	6,28	0,04	1,57
AKS5SC	10,50	0,05	1,99
AKS10SC	13,69	0,06	1,79
AKF5C850	21,31	0,07	1,76
AKF10C850	45,53	27,69	5,70
AKS5C850	10,51	0,04	1,79
AKS10C850	10,66	0,04	1,77
AKF5C1100	9,23	0,06	1,58
AKF10C1100	6,91	0,04	1,57
AKS5C1100	5,97	0,03	1,57
AKS10C1100	5,23	0,03	1,98
AKF5C1200	3,88	0,01	1,77
AKF10C1200	4,76	0,02	1,57
AKS5C1200	4,13	0,02	1,58
AKS10C1200	4,26	0,02	1,57

Panda et al. (2010), observaram um aumento da área superficial da caulinita tratada com ácido sulfúrico nas concentrações de 5 e 10 mol L⁻¹ de aproximadamente 4,5 e 6 vezes, respectivamente, mas nenhuma amostra apresentou este comportamento. As amostras tratadas com H₂SO₄ sem calcinação e calcinadas na temperatura de 850 °C apresentaram um relativo aumento na área superficial, enquanto que as calcinadas em 1100 °C e 1200 °C tiveram resultados inferiores aos 7,01 m²/g obtidos para a caulinita *in natura*. Em geral, as amostras não apresentaram o comportamento descrito na literatura. Este fato pode ser atribuído à amostra de caulinita, que varia de região para região.

No que tange o tamanho dos poros, todas as amostras apresentaram valores maiores do que diâmetro do poro da caulinita *in natura*. De acordo com Santos et al. (2016), os poros são classificados em microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (2

nm < diâmetro < 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) e, sendo assim, todos os tratamentos realizados resultaram em amostras microporosas, exceto a amostra AKF10C850, que apresenta mesoporos.

5.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Utilizando 0,6 g de adsorvente para 100 mL da solução do corante, verificou-se qual amostra apresentou maior capacidade de remoção (Tabela 6).

Tabela 6 - Teste de adsorção do corante têxtil *Reactive Blue 203* na caulinita *in natura* e nas amostras com diferentes tratamentos

Amostra	% Remoção	pH final
AKST	39,79	2,87
AKF5SC	10,89	2,93
AKF10SC	20,52	2,83
AKS5SC	29,64	3,07
AKS10SC	31,46	3,94
AKC850	3,85	3,93
AKF5C850	1,38	3,66
AKF10C850	0,00	3,44
AKS5C850	1,12	3,94
AKS10C850	0,00	3,92
AKC1100	0,00	2,83
AKF5C1100	0,00	3,17
AKF10C1100	13,23	3,30
AKS5C1100	0,00	3,13
AKS10C1100	0,21	3,12
AKC1200	1,25	2,80
AKF5C1200	0,60	2,94
AKF10C1200	5,03	3,11
AKS5C1200	2,81	3,14
AKS10C1200	1,25	3,11

De acordo com os dados obtidos, a amostra que apresentou maior eficiência na remoção (39,79%) do adsorbato foi a caulinita sem tratamento (AKST), sendo superior ao valor apresentado por Vimonses et al. (2009), que estudaram a adsorção do corante aniônico vermelho congo em caulinita, utilizando a proporção adsorvente/solução corante de 0,5 g/100 mL e obtiveram valores de remoção próximos a 20%.

No entanto, Nandi; Goswami; Purkait (2009) avaliaram a capacidade de adsorção do corante catiônico verde brilhante, encontrando aproximadamente 95% de remoção utilizando 0,4 g de caulinita para 100 mL da solução do corante com 40 mg.L⁻¹. Já Rida; Bouraoui; Hadnine (2013), descrevem que 0,3 g de caulinita removeu 96% do corante catiônico azul de metileno.

De acordo com Vimonses et al. (2009), na maioria dos casos, a capacidade de adsorção de corantes aniônicos é muito menor do que para corantes catiônicos, devido a interações fracas entre a carga negativa da superfície de argilominerais e as cargas aniônicas dos corantes.

A partir dos resultados obtidos quanto à capacidade de remoção do corante aniônico *Reactive Blue* 203, deu-se continuidade as demais análises referentes ao processo de adsorção somente com a caulinita *in natura*, uma vez que esta apresentou maior percentual de remoção deste corante.

5.7 PONTO DE CARGA ZERO E SÍTIOS ÁCIDOS/BÁSICOS

O PCZ da caulinita *in natura* é determinado a partir dos resultados da titulação das massas como o valor do pH onde as três curvas se encontram e, sendo assim, o valor foi 4,41 (Figura 10).

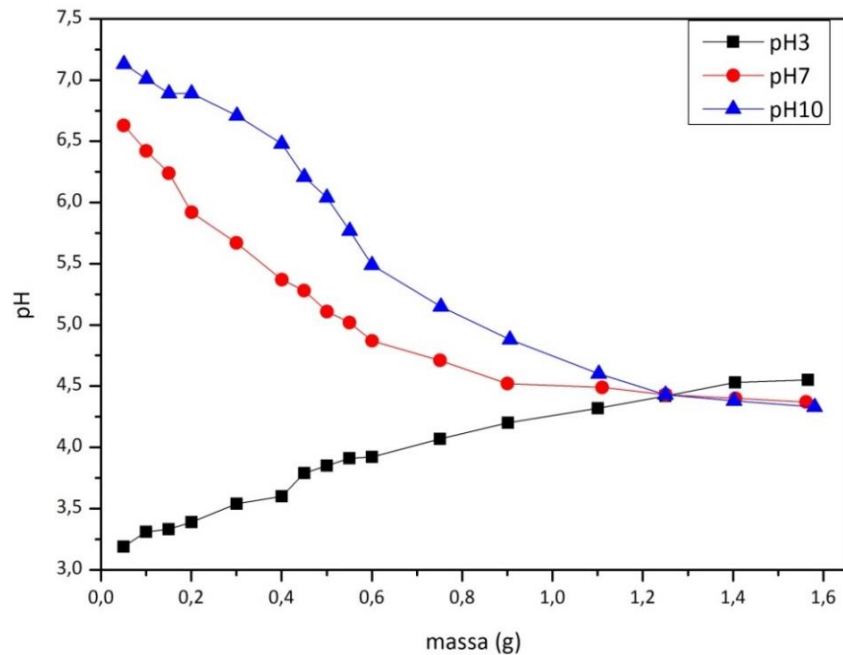


Figura 10 - Determinação do ponto de carga zero da caulinita *in natura*

Isto significa que neste valor de pH a carga total da superfície da caulinita *in natura* corresponde a zero, e conseqüentemente, a superfície do adsorvente se torna parcialmente carregada negativamente ou positivamente de acordo com o valor de pH. Ou seja, em valores de pH inferiores ao valor do PCZ (4,41), a superfície da caulinita será carregada positiva, favorecendo a adsorção de substâncias aniônicas. Já em valores de pH superiores ao valor do PCZ (4,41), a carga superficial será negativa, favorecendo a adsorção de substâncias catiônicas.

O PCZ obtido experimentalmente se enquadrou na faixa estabelecida por Schroth; Sposito (1997), que descreve que a caulinita apresenta valores entre 4 e 4,8, enquanto que para Appel et al. (2003), o valor para este parâmetro pode chegar a 5,0. O valor de PCZ da amostra corrobora com dados reportados por Porto (2013), que reporta que a caulinita apresenta superfície neutra quando o pH é 4,6.

O valor do ponto de carga zero pode ser confirmado pela determinação de sítios ácidos e básicos, cuja análise evidenciou que existem mais sítios ácidos do que básicos, uma vez que o pH em que as duas linhas se encontraram foi em 4,33, correspondente a um pH ácido (Figura 11).

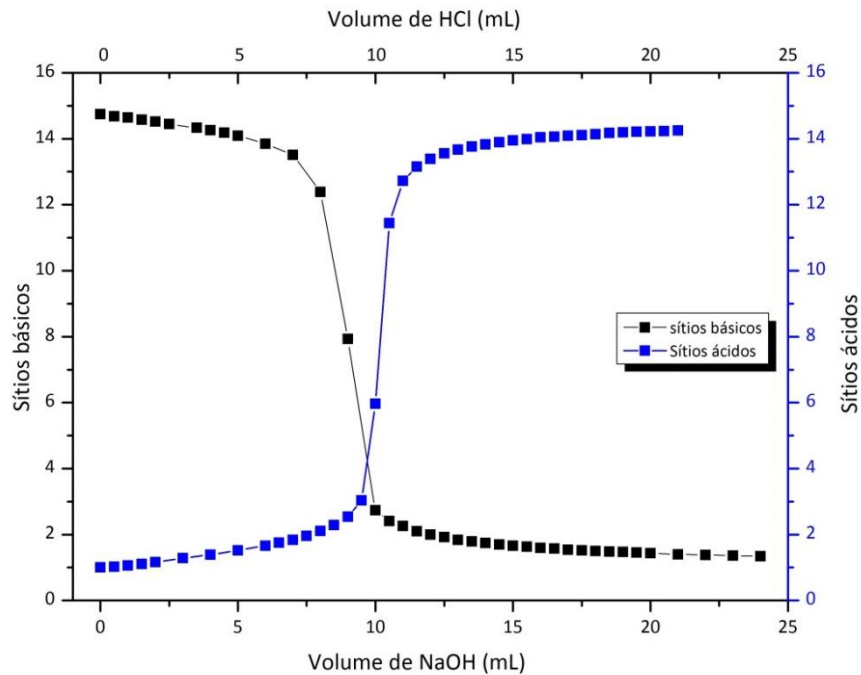


Figura 11 - Sítios ácidos e básicos da caulinita *in natura*

De acordo com Silva; Garla (1999), a superfície dos argilominerais pode ser fortemente ácida, sendo que os sítios ácidos são atribuídos às hidroxilas terminais e aos íons hidrogênio ligados aos átomos de oxigênio interlamelares. Além disso, os sítios ácidos também estão associados com a presença de alumínio, uma vez que a caulinita é um aluminossilicato (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Controlando-se o pH do meio é possível alterar as características de adsorção do adsorvente, tais como a carga de superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorção e a dissociação dos sítios ativos (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009; RIDA; BOURAOUI; HADNINE, 2013).

Ao ser dissociada, a caulinita forma os compostos silanol e aluminol. As propriedades ácidas e básicas são atribuídas a protonação e desprotonação desses dois grupos. Para baixos valores de pH, formam complexos catiônicos enquanto que em altos valores de pH ocorre a formação de complexos aniônicos. Porém, quando ocorre o rompimento das ligações O-H, resultando na presença de oxigênio, acarreta no aumento da negatividade da superfície. Entretanto, a caulinita é um ótimo adsorvente, pois na maioria dos casos, independentemente do valor de pH, a interação entre caulinita e os adsorbato é tão forte que apresenta características de quimissorção (SILVA E SILVA; SANTANA, 2013).

5.8 TESTES DE PH E QUANTIDADE DE ADSORVENTE

Os comportamento do adsorvente de acordo com o pH da solução e a massa utilizada são apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

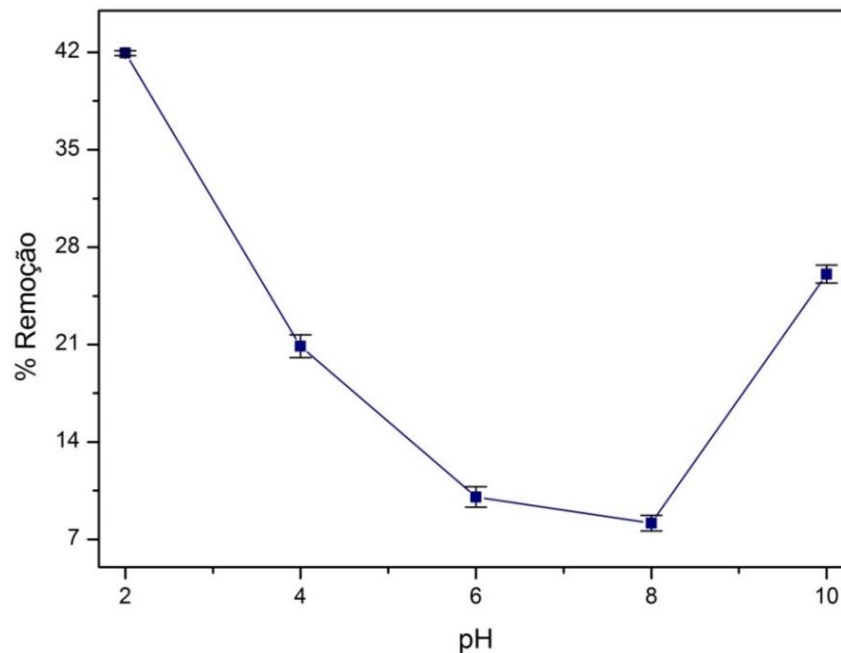


Figura 12 - Comportamento do processo de adsorção do corante Reactive Blue 203 sobre a caulinita em diferentes valores de pH

De acordo com os dados obtidos, é possível perceber que os melhores resultados encontram-se quando o pH é igual a 2 e em valores superiores a este ocorre um decréscimo na adsorção. Já quando o pH é superior a 8, ocorre novamente um aumento no potencial da adsorção. Resultados semelhantes foram obtidos por Gök; Özcan; Özcan (2010), que estudaram a adsorção do corante têxtil *Reactive Blue 19* no argilomineral bentonita.

Vimonses et al. (2009) descrevem que o pH da solução é o parâmetro que mais afeta o processo de adsorção de corantes sobre argilas. Sendo que geralmente o processo é estável sob condições de pH ácido devido a interação eletrostática entre a superfície da caulinita e molécula de corante.

Entretanto, em pH 10 houve um percentual de remoção superior ao obtido em pH 4. Isso ocorreu devido a presença de alumínio e das hidroxilas na estrutura da caulinita, apresentando maior quantidade de sítios ácidos, propiciando a adsorção de substâncias básicas.

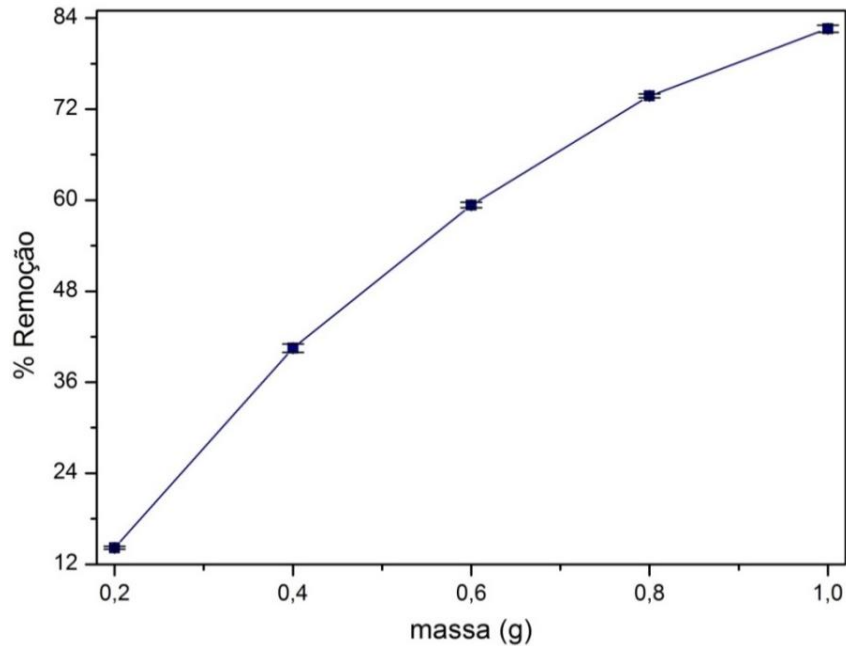


Figura 13 - Comportamento do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre a caulinita com diferentes quantidades de adsorvente

O comportamento em relação a massa foi o esperado, apresentando aumento no percentual de remoção em decorrência do aumento da quantidade de adsorvente. Isso ocorre, pois com maior quantidade de caulinita, há um aumento da área superficial e conseqüentemente a adsorção é maior, acarretando na redução da concentração do corante em solução. Além disso, este fato pode ser atribuído ao aumento na disponibilidade de sítios ativos (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009; VIMONSES et al., 2009).

5.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Após a realização da cinética de adsorção do corante *Reactive Blue 203* na caulinita *in natura* (Figura 14), o equilíbrio do processo foi estipulado em 360 minutos para ambas as concentrações (40 mg L⁻¹ e 80 mg L⁻¹).

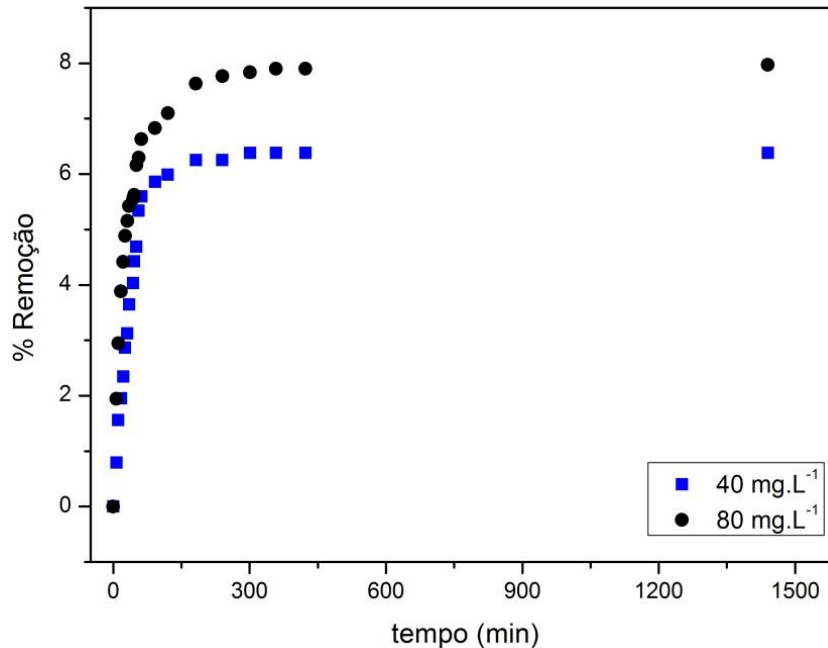


Figura 14 - Dados cinéticos obtidos experimentalmente na adsorção do corante têxtil *Reactive Blue 203* em caulinita

A porcentagem de remoção deste corante pela caulinita neste trabalho foi relativamente baixa (aproximadamente 8%), uma vez que estudos demonstram remoções de 97% para o azul de metileno (LEAL; DOS ANJOS; MAGRIOTIS, 2011), que é um corante catiônico e, até para o corante aniônico alaranjado G, a caulinita apresentou capacidade de remoção de 40% (ROSSI; MAGRIOTIS; SALES, 2011).

No que se refere ao corante têxtil *Reactive Blue 203*, este já foi adsorvido em outros materiais semelhantes como as argilas Brasgel e Chocobofe, com capacidade de adsorção de 75,84% e 91,73%, respectivamente em condições de pH próximos à 1 (CARVALHO et al., 2014b; LIMA; BARBOSA; RODRIGUES, 2016), enquanto que neste trabalho foi utilizado pH 3. De acordo com a curva do comportamento da adsorção em função do pH, é possível observar que quanto menor o pH, maior é a remoção.

Outro fator determinante foi a área superficial, pois enquanto a análise de BET da caulinita resultou em aproximadamente $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a argila Brasgel utilizada apresentou $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LIMA; BARBOSA; RODRIGUES, 2016).

Os dados cinéticos experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda e modelo de difusão intrapartícula (equações 5, 6 e 7, respectivamente), a fim de verificar qual melhor se adapta aos valores obtidos experimentalmente. Os resultados encontram-se na Figura 15.

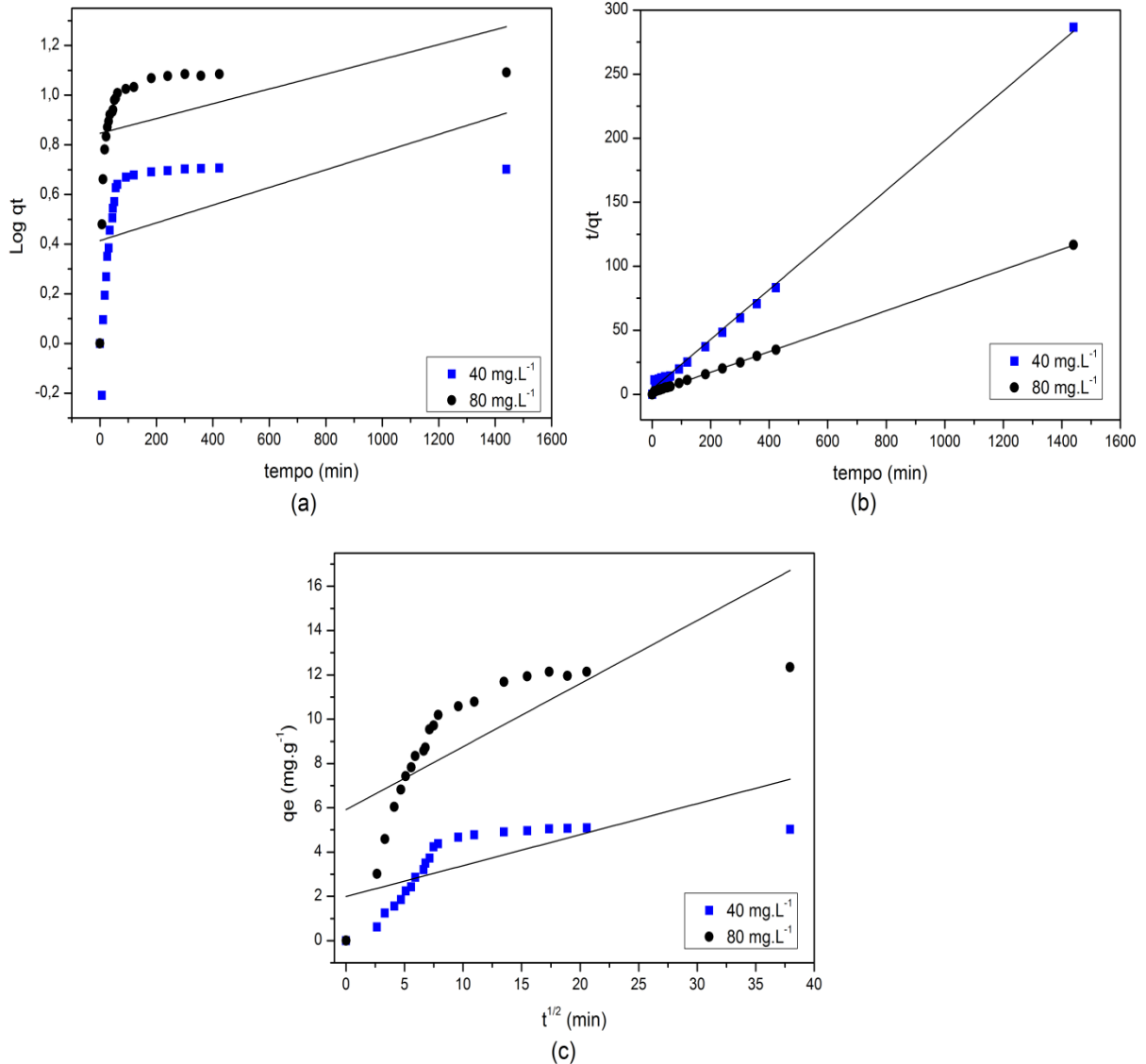


Figura 15 – Modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem e (c) difusão intrapartícula para o corante *Reactive Blue 203*

Por intermédio dos parâmetros referentes a cada modelo cinético (Tabela 7), foi possível determinar o que melhor se ajusta ao processo de adsorção deste corante no argilomineral.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em caulinita *in natura*

C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			Intrapartícula	
	q_e exp. (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K (mg.g ⁻¹ min ^{-0,5})	R^2
40	5,025	11,888	$6,909.10^{-4}$	0,202	5,163	$8,551.10^{-3}$	0,998	0,124	0,494
80	12,346	34,285	$4,606.10^{-4}$	0,167	12,531	$4,694.10^{-3}$	0,999	0,237	0,550

Dentre as três modelagens cinéticas, a que apresentou maiores valores de correlação foi a de pseudo-segunda ordem, além disso, os valores de q_e determinados por este modelo (5,163 e 12,531 mg.g^{-1}) são os que mais se aproximam dos valores obtidos experimentalmente (5,024 e 12,346 mg.g^{-1}). Sendo assim, o processo de adsorção deste corante na caulinita se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem, corroborando com os resultados de Nandi; Goswami; Purkait (2009), Vimonses et al. (2009), Fungaro; Borrely; Magdalena, (2010), Bertolini; Fungaro (2011) e Rida; Bouraoui; Hadnine (2013), que apresentam o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como o que melhor descreve a adsorção de corantes em aluminossilicatos em toda a faixa de tempo de contato.

5.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A capacidade da caulinita em adsorver o corante *Reactive Blue 203* foi avaliada pelos dados experimentais obtidos para o equilíbrio, que foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips (Figura 16).

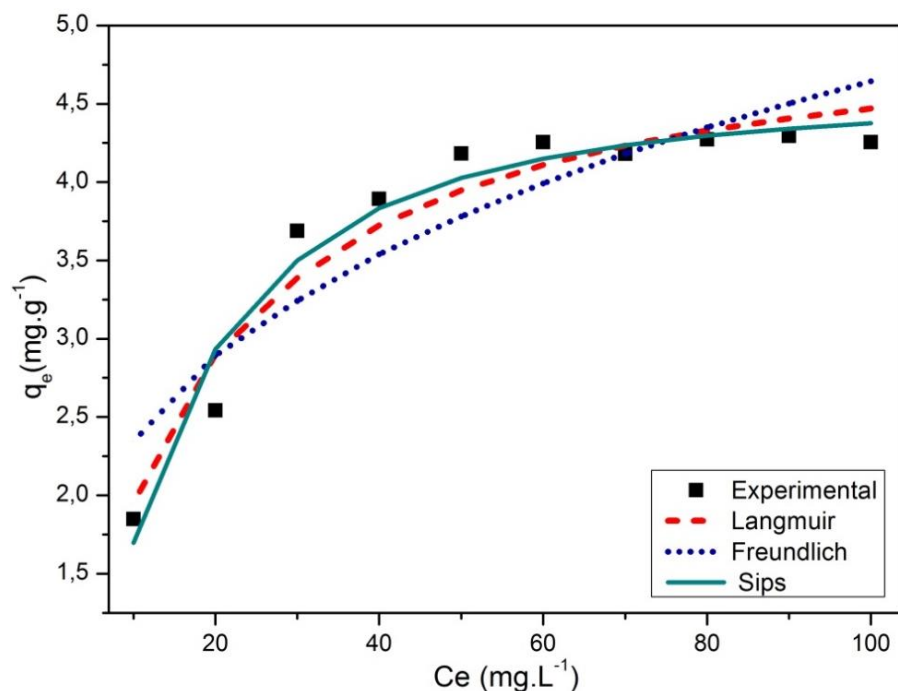


Figura 16 - Isotermas Experimental, de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do corante têxtil *Reactive Blue 203* em caulinita

Os parâmetros de equilíbrio determinados e os coeficientes de correlação para os modelos de isotermas aplicados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* na caulinita *in natura*

Langmuir			Freundlich			Sips			
$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	$q_{\text{máx}}(\text{mg.g}^{-1})$	R^2	$K_F(\text{mg.L}^{-1})$	n	R^2	$K_S[(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}]$	n	$q_{\text{máx}}(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
0,075	5,086	0,969	1,302	3,589	0,910	0,027	1,464	4,580	0,979

Analisando o coeficiente de correlação para os modelos de isotermas aplicados, é possível observar que a adsorção deste corante na caulinita é mais bem representada pela isoterma de Sips, pois o valor de correlação (0,979) foi superior ao das demais isotermas. Este modelo também foi o que melhor descreveu a adsorção de azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013) e a adsorção dos corantes *Reactive Blue 2* e *Reactive Blue 19* em bentonita (CHINOUNE et al., 2016). No que tange o estudo do *Reactive Blue 203*, o modelo de Sips se ajustou melhor quando este corante foi adsorvido em carvão ativado de osso (CARVALHO et al., 2014a).

O valor de n (1,464) para a isoterma de Sips indica que a superfície do bioissorvente é altamente heterogênea, pois Debrassi; Largura; Rodrigues (2011) afirmam que o sistema só é homogêneo e assume o modelo de Langmuir se $n = 1$. Para valores de n superiores a 1, significa que ocorre a formação de mais de uma camada de adsorbato no adsorvente e considera-se que há uma cooperatividade positiva. Isso significa que a adsorção em cada camada contribui para a adsorção das camadas seguintes por intermédio de interações laterais das moléculas. Já a cooperatividade negativa ocorre quando $0 < n < 1$ e não há contribuição das camadas já formadas (PRAUS; TURICOVÁ, 2007; RODRIGUES, 2015).

Utilizando a equação 11, foi verificado se a reação de adsorção era favorável ou não, por meio do cálculo do fator R_L , cujo resultado foi 0,117. Tanto esse valor do R_L quanto o valor de n calculado pela isoterma de Freundlich (3,589) evidenciam a favorabilidade da adsorção, pois de acordo com Nascimento et al. (2014), quando o valor de R_L está entre 0 e 1 e o valor de n de Freundlich é superior a 1, a adsorção é favorável e o adsorbato prefere a fase sólida à líquida.

A isoterma de Sips obtida é de forma convexa. De acordo com Coelho et al. (2014), isotermas desse tipo representam processos adsorptivos mais favoráveis, pois revelam que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. A parte inicial da isoterma indica que a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio e ainda existem sítios livres na superfície do adsorvente. A parte final da isoterma, quase na horizontal, corresponde aos valores mais elevados de concentração, no qual a superfície do material adsorvente já está saturada com o corante (COELHO et al., 2014).

O formato que a isoterma adquire varia em função da porosidade do material sólido. Existem diversas formas de isotermas conhecidas até hoje, contudo, todas são variações de seis tipos principais (Figura 17) (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

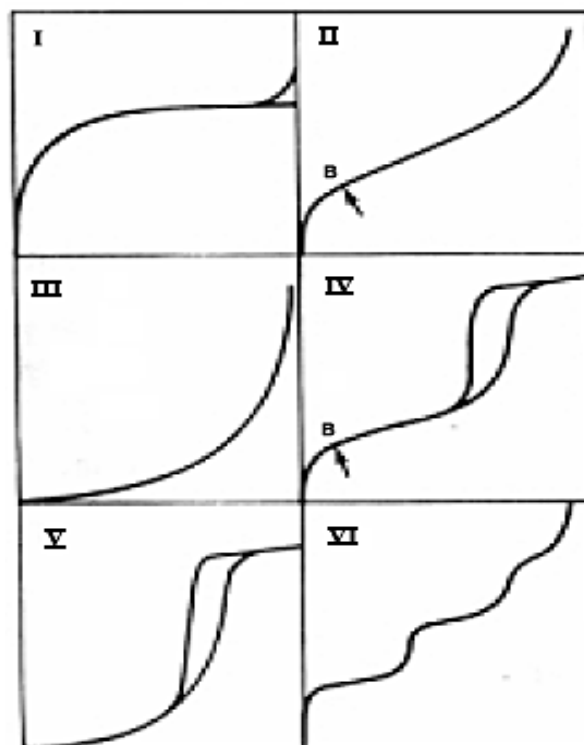


Figura 17 – Formatos principais de isotermas
Fonte: Teixeira; Coutinho; Gomes (2001).

De acordo com os modelos principais de isotermas, é possível perceber que a isoterma obtida na adsorção do corante *Reactive Blue 203* em caulinita se encaixa no primeiro modelo. Teixeira; Coutinho; Gomes (2001), afirmam que a isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade, confirmando os dados obtidos pela análise de BET, que evidenciou que a caulinita *in natura* apresenta microporos.

Além disso, Schmal (2009) descreve que a isoterma do tipo I representa um processo de quimissorção, corroborando com os dados obtidos nos parâmetros termodinâmicos.

5.11 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Com o aumento da temperatura há um relativo aumento na quantidade do corante adsorvido na superfície da caulinita (Figura 18). Isso ocorre, pois a temperatura influencia fortemente o processo de adsorção e o seu aumento pode causar um aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorbato. Além disso, pode ainda afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato e, sendo assim alterações na temperatura de processos adsorptivos acarreta em mudanças na capacidade de adsorção apresentada pelo material (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004; NASCIMENTO et al., 2014).

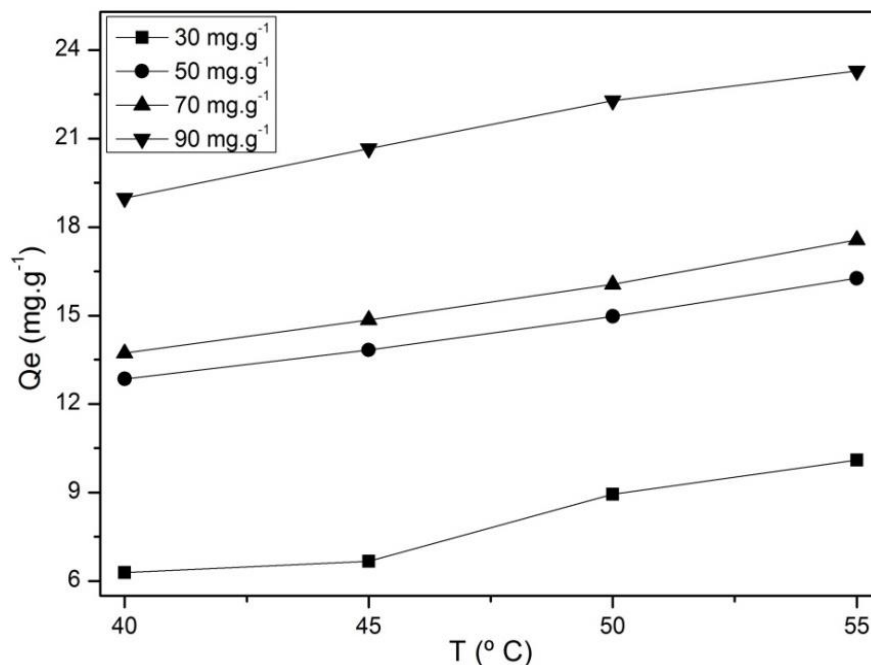


Figura 18 – Comportamento da adsorção do corante *Reactive Blue 203* na caulinita *in natura* em diferentes temperaturas versus quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (Q_e)

A elevação da temperatura acarreta na diminuição da viscosidade da solução e, conseqüentemente, aumenta a taxa de difusão do adsorbato. Outro fato

importante é que quando a temperatura aumenta, pode provocar a desobstrução dos poros presentes na estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Por meio dos resultados relativos ao efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em caulinita, foram determinados os parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 40, 45, 50 e 55 °C (Tabela 9), assim como o valor da energia livre de Gibbs para cada temperatura foi calculado pela Equação 14 e entropia e entalpia a partir da Equação 15 e do gráfico de T versus ΔG (Figura 19).

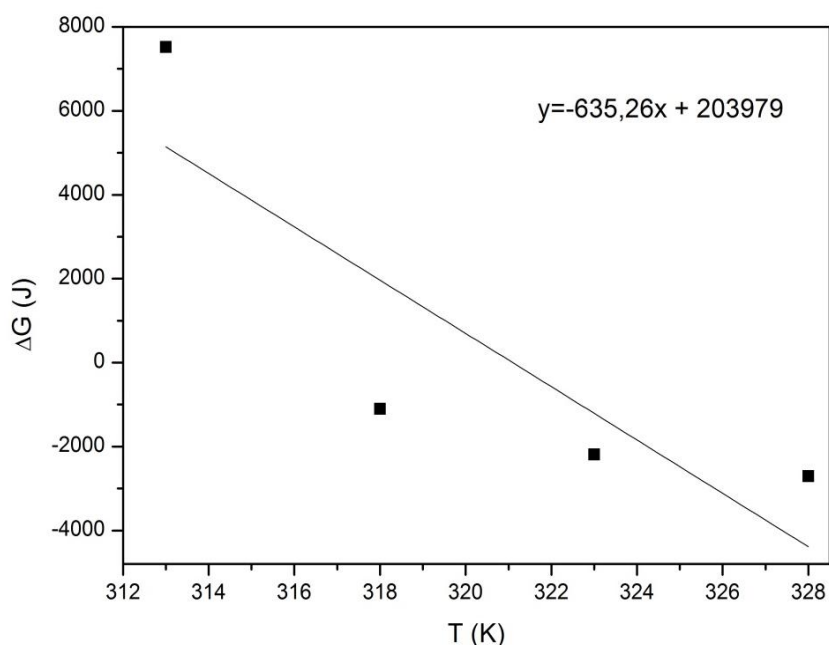


Figura 19 - Gráfico de T versus ΔG para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* em caulinita

Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre a caulinita *in natura*

Temperatura (K)	K (L g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
313	0,417	7,515		
318	1,261	-1,103		
323	1,977	-2,192	203,979	-0,635
328	2,386	-2,709		

A partir dos valores obtidos é possível observar que a energia livre de Gibbs (ΔG) apresenta, predominantemente, valores negativos. Isso significa que a reação

da adsorção ocorre de forma espontânea e é termodinamicamente favorável, evidenciando que o corante *Reactive Blue 203* apresenta afinidade com a caulinita. Araujo et al. (2009) também obtiveram resultados negativos para a energia de Gibbs na adsorção de zinco em argila bentonita e descrevem que processo de adsorção ocorre espontaneamente se $\Delta G < 0$. Ademais, quanto maior for o valor de ΔG em módulo, maior é o potencial para que a adsorção ocorra (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005). Entretanto, tal fato só ocorre em temperaturas mais elevadas, pois em 40 °C observou-se um valor positivo para ΔG , sugerindo a não favorabilidade termodinâmica da adsorção nesta temperatura.

O valor obtido para ΔH é positivo, indicando que se trata de um processo endotérmico. Em processos endotérmicos, um aumento na temperatura acarretará no aumento da constante de equilíbrio termodinâmico (K) e no aumento da eficiência da adsorção (DAWODU; AKPOMIE, 2014), como foi observado no experimento. Já quando o processo é exotérmico ocorre diminuição dessa constante quando a temperatura é elevada (ÖZER; ÖZER; ÖZER, 2004).

O alto resultado da entalpia (203,979 kJ mol⁻¹) revela que trata-se de um processo de adsorção química, pois de acordo com Şölenner et al. (2008), para ser caracterizado como fisiossorção, o valor precisa ser de até 80 kJ mol⁻¹, enquanto que para quimissorção deve estar na faixa de 80 a 420 kJ mol⁻¹. Além disso, Dawodu; Akpomie (2014) apontam que os mecanismos de adsorção química são descritos pela equação de pseudo-segunda ordem, corroborando com os dados obtidos na análise da cinética de adsorção para o corante *Reactive Blue 203* em caulinita. Pinheiro et al. (2013) também obtiveram resultados de quimissorção para a adsorção de Pb(II) no mesmo argilomineral.

A variação da entropia está relacionada com a variação de ordem-desordem do sistema de adsorção e quanto maior o valor de ΔS , mais aleatório é o sistema (ARAUJO et al., 2009). O resultado negativo encontrado para este parâmetro (-0,635 kJ mol⁻¹) indica que ocorre uma diminuição da aleatoriedade durante a adsorção do corante *Reactive Blue 203* na caulinita *in natura*.

A energia de ativação (E_a) da reação de adsorção foi determinada pela equação de Arrhenius (Equação 17), a partir do coeficiente angular obtido no gráfico $\ln K$ versus $1/T$ (Figura 20).

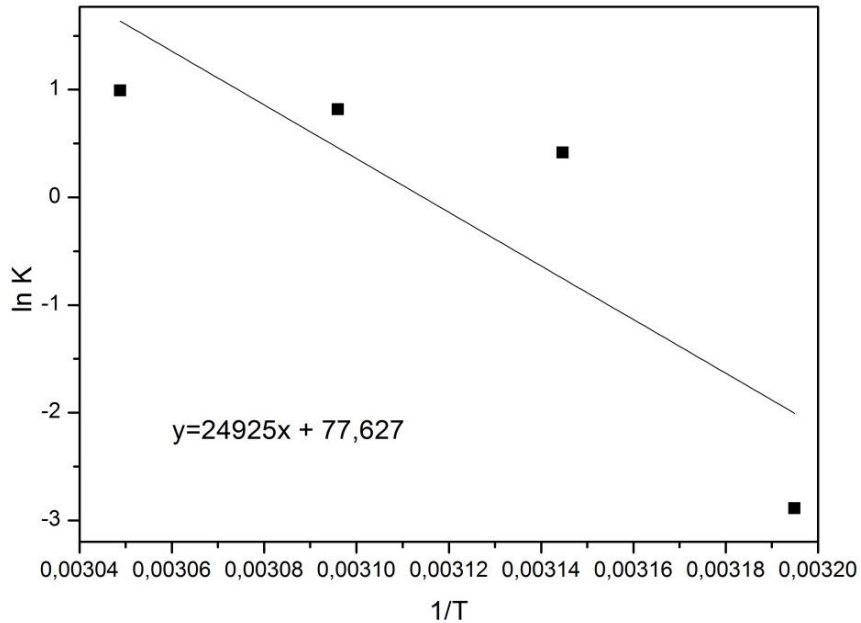


Figura 20 - Gráfico de Arrhenius para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* em caulinita

O valor de E_a calculado foi de $2,998 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o fator exponencial da constante de Arrhenius $5,164 \times 10^{33}$. Isso significa que para que ocorra a interação adsorvato com a superfície da caulinita, é necessário superar uma barreira energética de $2,998 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aksakal; Uzun (2010) relatam valores superiores para E_a ($8,904 \text{ kJ mol}^{-1}$) na adsorção do corante *Reactive Red 195* em *Pinus sylvestris*.

5.12 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS A ADSORÇÃO

Por apresentar melhor potencial de remoção dentre todas as amostras, a caulinita pura foi avaliada por DRX, FTIR e por análise térmica a fim de observar as modificações ocorridas após o processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203*. Já as demais amostras foram analisadas somente por DRX e FTIR.

5.12.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O principal objetivo dessa análise era avaliar a possível ocorrência de material intercalado entre as lamelas da caulinita. No entanto, é possível perceber que para a caulinita *in natura* não houve deslocamento dos picos característicos do material, indicando que não há intercalação do corante (Figura 21).

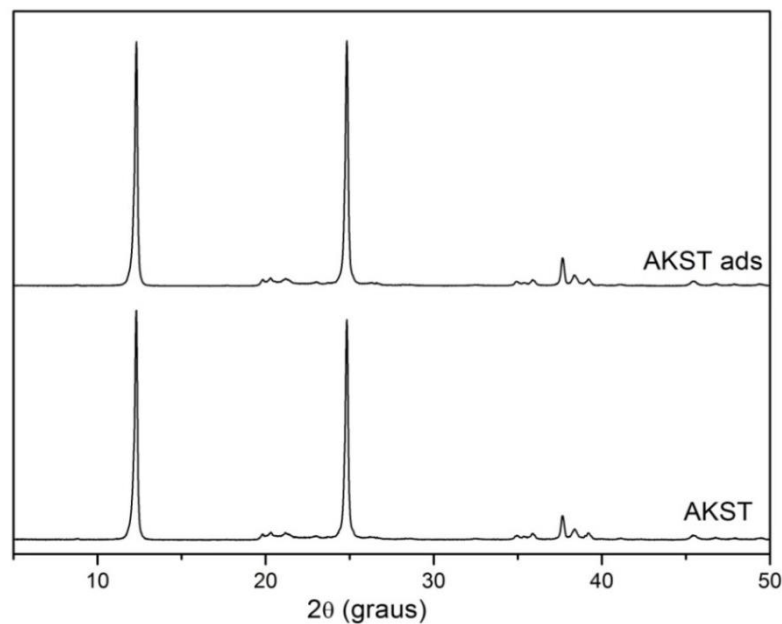


Figura 21 - Difrátogramas da caulinita *in natura* antes (AKST) e após (AKS ads) a adsorção

O mesmo ocorreu para a maioria das amostras tratadas com ácido e/ou termicamente (Figura 22). Entretanto, após a adsorção, as amostras AKF5SC, AKS5SC apresentaram uma diminuição da intensidade e a amostra AKS10SC apresentou ausência dos sinais em aproximadamente 20° de 2θ , referentes ao plano [020] da caulinita. Já a amostra AKS10C850 exibiu um difratograma com picos mais definidos quando comparado com o difratograma inicial.

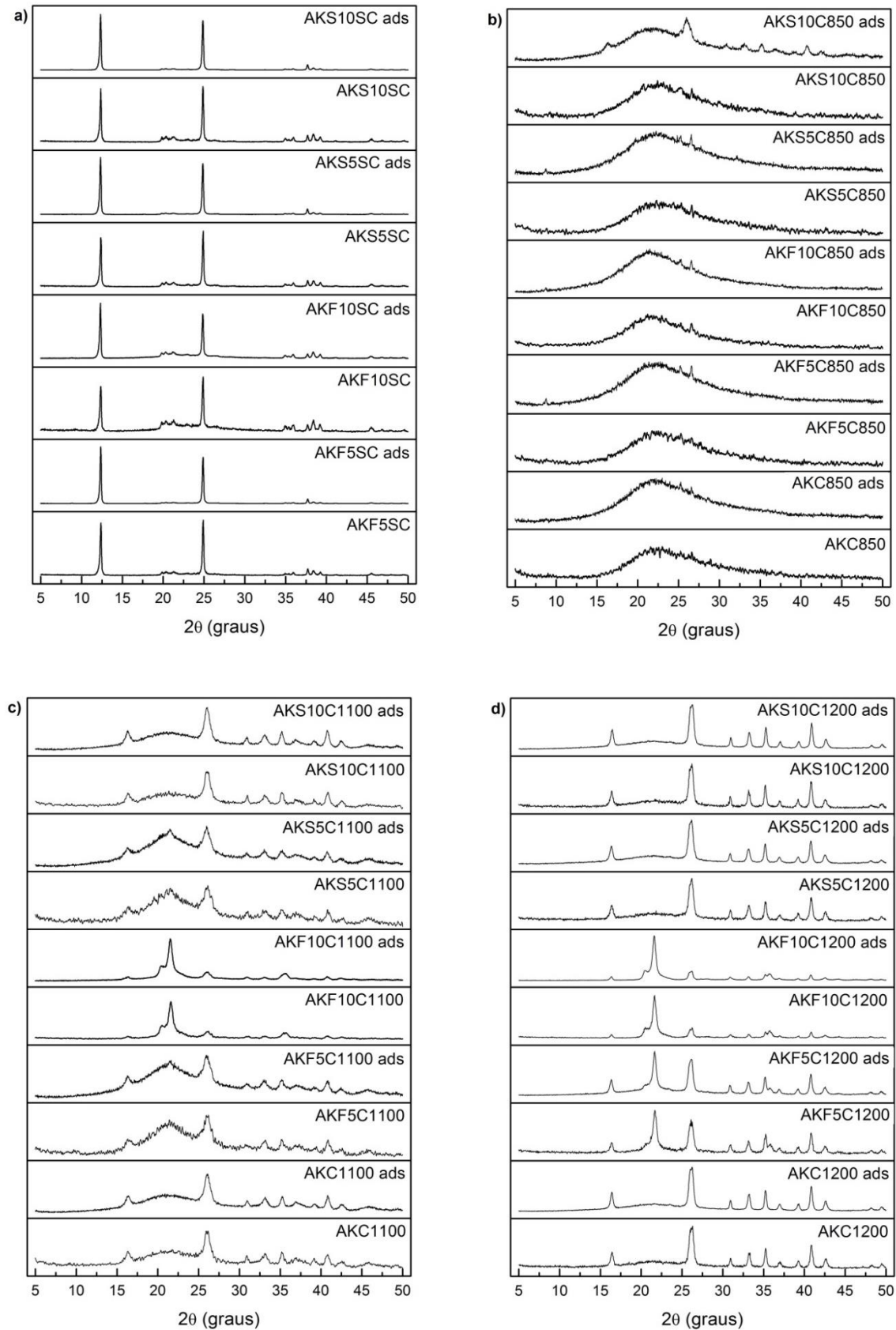


Figura 22 - Difratogramas das amostras de caulinita com tratamento ácido e/ou térmico, comparando antes e após a adsorção (ads)

*a) caulinita somente com ativação ácida, b) caulinita com ativação térmica a 850 °C, c) caulinita com ativação térmica a 1100 °C e d) caulinita com ativação térmica a 1200 °C. Onde: S5 e S10 - tratamento com ácido sulfúrico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente, F5 e F10 - tratamento com ácido fosfórico 5 e 10 mol L⁻¹.

5.12.2 Análise Térmica

A curva termogravimétrica da amostra após adsorção manteve o mesmo padrão da amostra *in natura*, mas apresentou massa final relativamente maior (Figura 23).

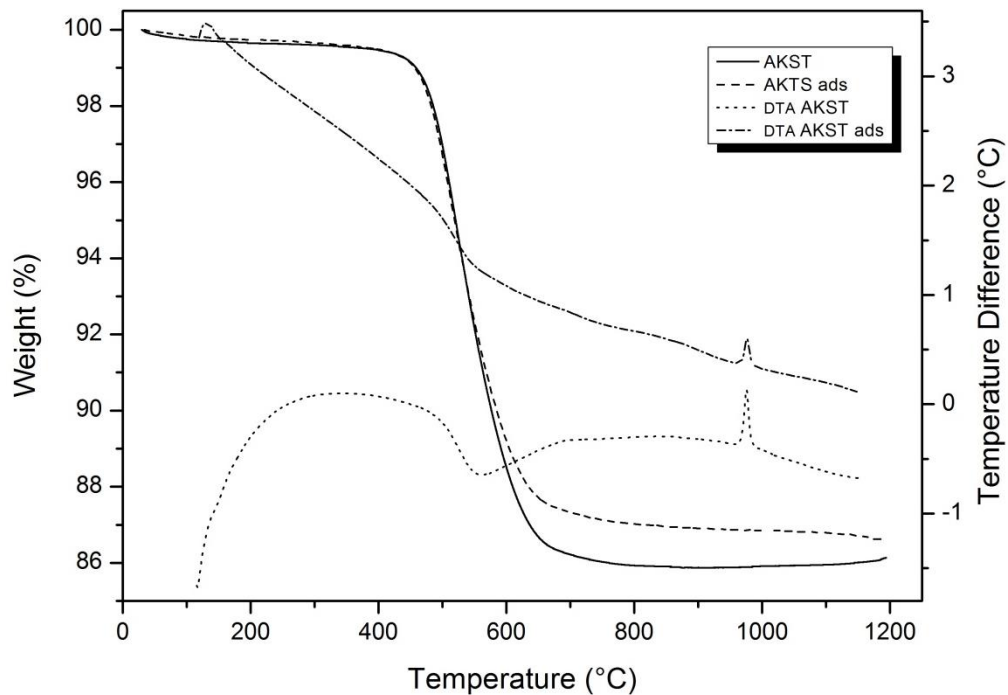


Figura 23 - Análise termogravimétrica comparando a caulinita *in natura* antes (AKST) e após (AKST ads) a adsorção do corante *Reactive Blue 203*

Como os corantes reativos são caracterizados pela formação de ligações covalentes com as fibras celulósicas, reagindo preferencialmente com grupos hidroxilas (KIMURA et al., 2000), provavelmente na adsorção a molécula do *Reactive Blue 203* ligou-se às hidroxilas da caulinita, acarretando na redução da perda de massa ocorrida no processo de desidroxilação (420 °C a 700 °C) do material. Além disto, para a curva da amostra com o corante adsorvido, a temperatura final desta etapa foi superior à da caulinita *in natura*, provavelmente em decorrência da elevada massa molecular do corante.

No que tange a curva DTA, como é a medida da diferença de temperatura entre a amostra e uma referência, houve grandes alterações nos resultados obtidos

para a caulinita antes e após o processo adsorativo devido à presença do corante na amostra.

5.12.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR da caulinita *in natura* após a adsorção (Figura 24) evidenciou alterações no espectro, tais como a diminuição da intensidade das bandas em 792 cm^{-1} e em 420 cm^{-1} , que são referentes às deformações das ligações Al-O-Si e Si-O. Além disso, o sinal em 645 cm^{-1} que é característico do estiramento Si-O, se mostrou menos definido.

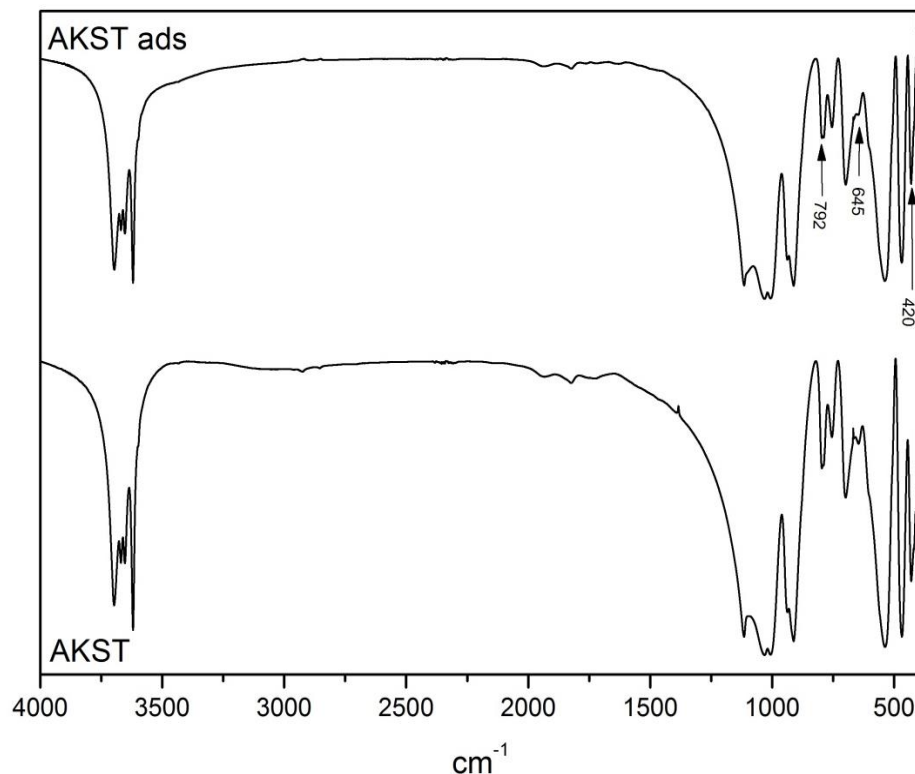


Figura 24 – Análise espectroscópica na região do infravermelho da caulinita *in natura* antes (AKST) e após a adsorção (AKST ads)

Essa diminuição da intensidade em 792 cm^{-1} também foi evidenciada nos espectros das amostras de caulinita tratada com ácido e sem calcinação (Figura 25 - a), assim como a alteração no sinal em 1115 cm^{-1} que é atribuído ao estiramento Si-O.

Já as amostras calcinadas a 1100 °C e 1200 °C (Figura 25 - b, c), após a adsorção do corante, apresentaram alteração na banda em 1100 cm^{-1} que é característica da ligação Si-O.

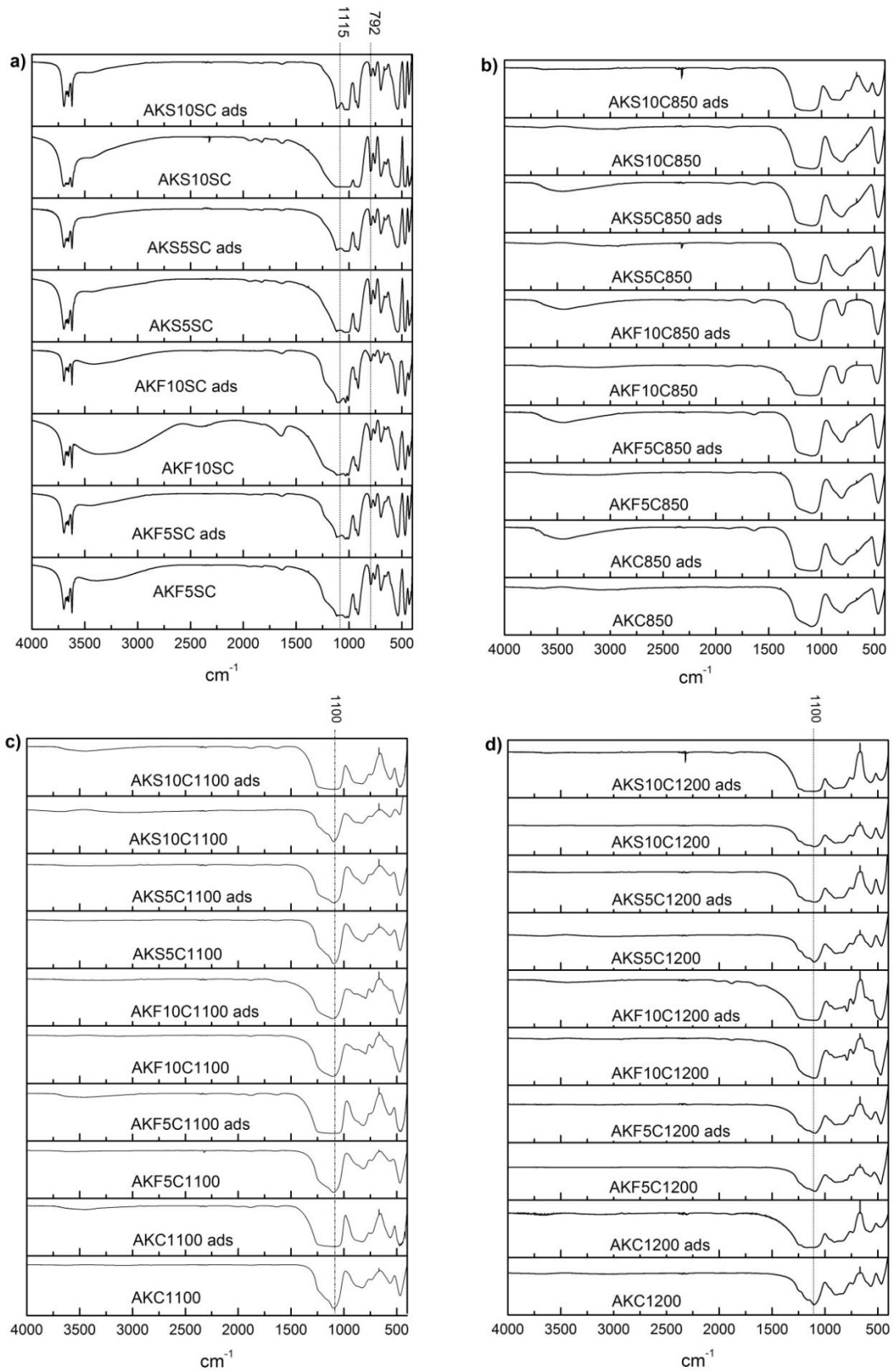


Figura 25 - Espectros de infravermelho das amostras de caulinita com tratamento ácido e/ou térmico comparando antes e após a adsorção (ads)

*a) caulinita somente com ativação ácida, b) caulinita com ativação térmica a 850 °C, c) caulinita com ativação térmica a 1100 °C e d) caulinita com ativação térmica a 1200 °C. Onde: S5 e S10 - tratamento com ácido sulfúrico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente, F5 e F10 - tratamento com ácido fosfórico 5 e 10 mol L⁻¹, respectivamente.

No que tange as amostras tratadas termicamente a 850 °C, a única a apresentar modificações espectrais foi a AKS10C850, que após adsorção apresentou duas bandas a mais. A primeira na região de 540 cm^{-1} e a outra em 755 cm^{-1} que são atribuídas às ligações Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente.

Tais alterações se devem à capacidade de ligação de corante *Reactive Blue* 203 com as hidroxilas da caulinita, uma vez que este argilomineral apresenta uma estrutura em camadas na forma Al-O-H...O-Si (KHAN; DAHIYA; ALI, 2012), além do fato de que os parâmetros termodinâmicos e a análise térmica realizada após o processo adsorptivo evidenciaram que ocorreu adsorção química.

5.13 ANÁLISE MULTIVARIADA DO ESPECTRO DE FTIR

Inicialmente realizou-se a análise de PCA com o espectro de FTIR em sua totalidade (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), mas houve somente a separação das amostras não calcinadas, enquanto que as demais ficaram sobrepostas (Figura 26).

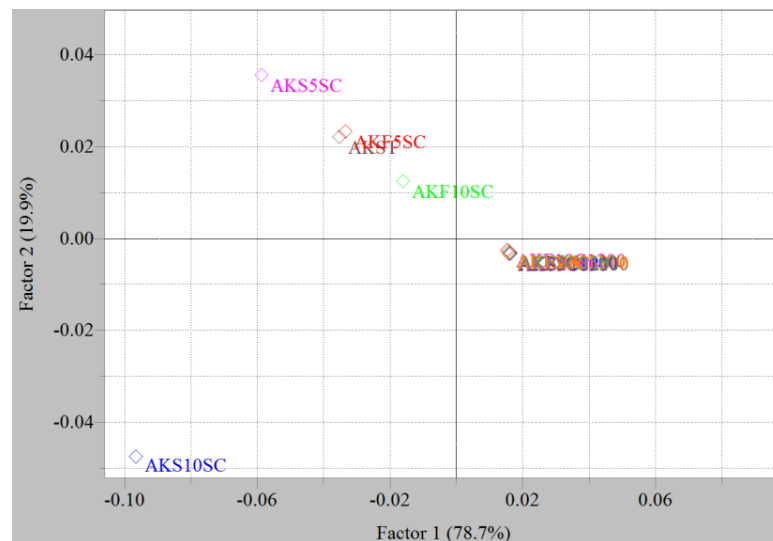


Figura 26 - Análise de PCA com o espectro de FTIR na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}

Entretanto, essa separação ocorreu em decorrência das bandas de absorção em 3697, 3669, 3651 e 3620 cm^{-1} que são características de grupamento OH. Tais bandas são visíveis somente nas amostras sem calcinação, pois com o tratamento

térmico ocorre a desidroxilação do material. A amostra AKS10SC ficou isolada, pois apresentou essas bandas com formato diferenciado das demais amostras não calcinadas.

Dessa forma, optou-se por fazer a análise com regiões específicas do espectro, tais como de 1300 cm^{-1} a 830 cm^{-1} (Figura 27 a), 830 cm^{-1} a 730 cm^{-1} (Figura 28 b), 730 cm^{-1} a 630 cm^{-1} (Figura 28 c) e 630 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Figura 27 d).

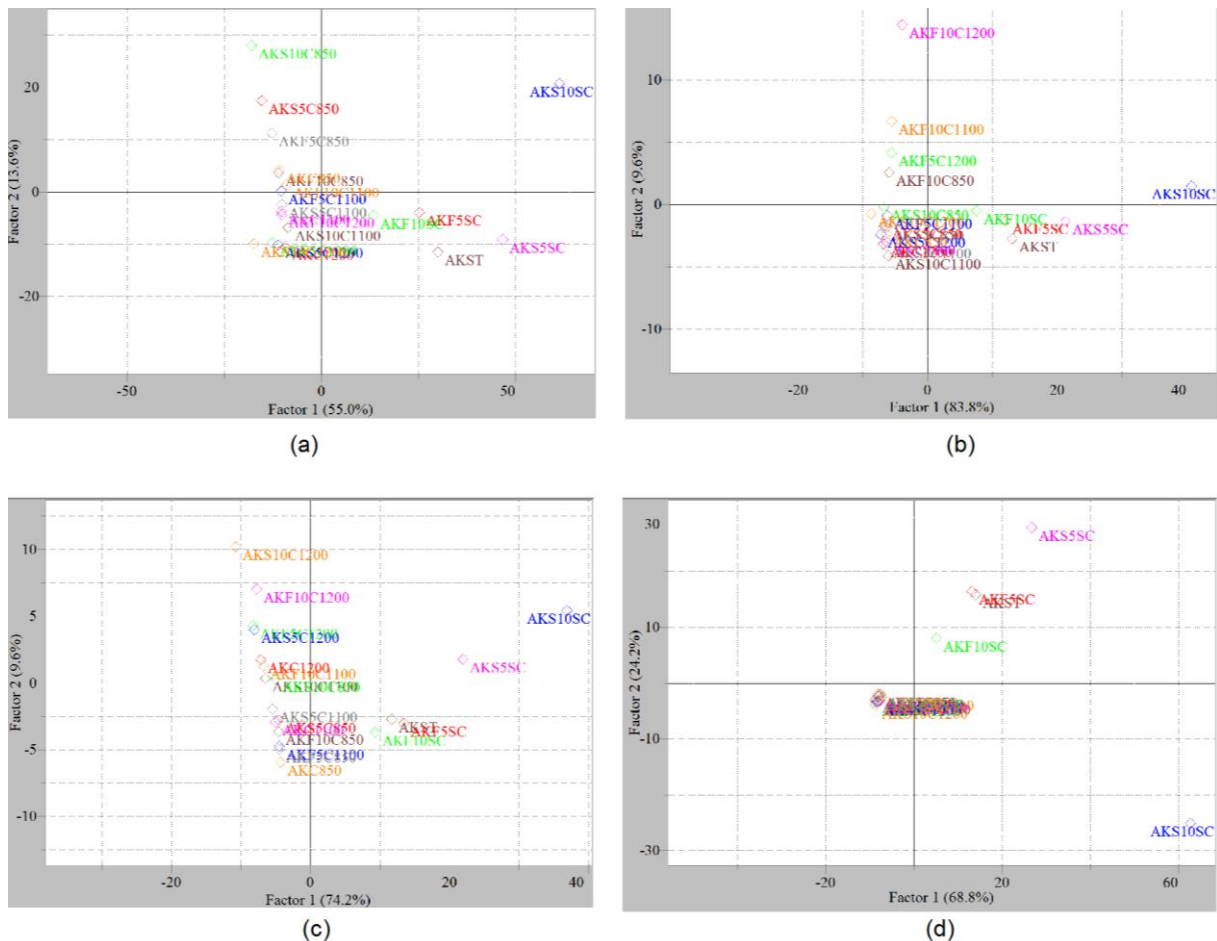


Figura 27 - Análise de PCA dos espectros e FTIR nas regiões de a) 1300 cm^{-1} a 830 cm^{-1} , b) 830 cm^{-1} a 730 cm^{-1} , c) 730 cm^{-1} a 630 cm^{-1} e d) 630 cm^{-1} a 400 cm^{-1}

É possível perceber que em todas as análises as amostras da caulinita sem calcinação ficaram separadas das demais. Isto está relacionado com o fato de que após o aquecimento, há o aparecimento de uma banda na região de 800 cm^{-1} e outra em 1100 cm^{-1} , características da metacaulinita e da sílica amorfa, que sobrepõem as demais bandas. Há também uma alteração na banda em 543 cm^{-1} , que corresponde as vibrações de deformação Si-O-Al.

Além disso, como o PCA separa as amostras em grupos de acordo com as semelhanças, percebe-se que justamente as sem calcinação, que aparecem

isoladas, foram as que apresentaram maior potencial de adsorção em relação às demais, evidenciando o fato de que a estrutura do material é extremamente importante no processo adsorptivo, uma vez que ocorre uma adsorção química do corante *Reactive Blue 203* com a caulinita.

6 CONCLUSÃO

Por intermédio das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras, evidenciou-se que com o tratamento térmico a 450 °C ocorre inicialmente a desidroxilação da caulinita, transformando-a em metacaulinita, um material amorfo. Enquanto que a temperaturas superiores a 1000 °C ocorre a cristalização da mulita. Não foi possível obter a fase cristobalita, uma vez que a temperatura não ultrapassou 1200 °C. Entretanto, nas amostras tratadas com ácido fosfórico houve a lixiviação da camada octaédrica, acarretando no enriquecimento de SiO₂, favorecendo a formação da cristobalita. Além disto, as análises térmicas evidenciaram a menor formação da fase mulita, em decorrência da redução das camadas de alumínio.

As modificações realizadas não aumentaram efetivamente área superficial da caulinita como era o esperado, e pelo teste de adsorção a caulinita *in natura* se sobressaiu perante as demais amostras, apresentando maior potencial de retenção do corante *Reactive Blue 203*.

As análises do ponto de carga zero (PCZ) e de sítios ativos demonstraram que devido a presença de alumínio e das hidroxilas em sua estrutura, a caulinita apresenta maior quantidade de sítios ácidos, propiciando a adsorção de substâncias básicas. No que tange o PCZ, o processo de adsorção pode ser controlado pelo pH do meio, estabelecendo a carga superficial da caulinita de acordo com o adsorbato. Em pH inferiores a 4,41 a caulinita reterá substâncias aniônicas, enquanto que em valores de pH superiores, a adsorção apresentará mais eficiência na retenção de cátions.

De acordo com a avaliação do processo adsorptivo, os dados experimentais foram mais bem ajustados no modelo cinético de pseudo-segunda ordem e dentre as isotermas testadas, a que se adequou melhor foi a de Sips, que é a mais utilizada para argilominerais.

Os parâmetros termodinâmicos demonstram que os valores negativos de ΔG e positivos de ΔG indicam que o processo de adsorção ocorre de forma espontânea e endotérmica. O elevado valor obtido para a entalpia corrobora com as técnicas de FTIR e análise térmica realizadas na caulinita após a adsorção e ressaltam que trata-se de um processo de quimissorção.

7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS

Para complementação do trabalho, sugere-se o estudo de dessorção do *Reactive Blue 203* na caulinita e a adsorção de outros corantes, além da possível aplicação deste argilomineral contendo o corante na elaboração de materiais cimentícios internos ou cerâmicos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181: Método de Ensaio: Solo- Análise granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984.

ABIQUIM. *Corantes e pigmentos*. Disponível em: <<http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 5 set. 2015.

AKSAKAL, Ozkan; UCUN, Handan. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 666–672, 2010.

ALBORNOZ-MARÍN, Sandra Liliana. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015. 158 p.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009. 43-58 p.

APPEL, Chip; MA, Lena Qiyang; RHUE, Roy Dean; KENNELLEY, Elizabeth. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77–93, 2003.

ARAUJO, Ana Lúcia Perteira; SILVA, Meuris Gurgel Carlos; GIMENES, Marcelino Luiz; BARROS, Maria Angelica Simões Dornellas. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita Bofe calcinada. **Scientia plena**, v. 5, n. 12, p. 1–6, 2009.

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca; YOKOYAMA, Lídia; TEIXEIRA, Luiz Alberto César. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.

ARAUJO, Isabella Oliveira; DE SOUZA, Antonio Gouveia, DOS SANTOS, Iêda Maria Garcia; NASCIMENTO, Marcelo Rodrigues. Caracterização química de caulins de Junco do Seridó-PB. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 2, p. 36–38, 2012.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1026 p.

AYODELE, Olumide Bolarinwa. Effect of phosphoric acid treatment on kaolinite

supported ferrioxalate catalyst for the degradation of amoxicillin in batch photo-Fenton process. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 74–83, 2013.

BACCOUR, Amina; SAHNOUN, Rym Dhouib; BOUAZIZ, Jamel. Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate-kaolin materials. **Powder Technology**, v. 264, p. 477–483, 2014.

BARCELLOS, Ivonete Oliveira; GIOVANELLA, Rafael Faria; CHIARELLO, Luana Marcele; BLOSFELD, Ana Maria. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Dynamis revista tecno-científica**, v. 15, n. 2, p. 1–6, 2009.

BARRETO, Wagner José; ELBOUX, Nathalia D; AFONSO, Renata. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: Um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 568–572, 2011.

BERTOLINI, Tharcila Colachite Rodrigues; FUNGARO, Denise Alves. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão**. 2011, São Paulo: 3rd International Workshop, 2011. p.10.

BEZERRA, Francisco Diniz. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, v. 8, n. 2, p. 1–37, 2014.

BOEHM, Hanns Peter. Surfaces Oxides on Carbon and Their Analysis a Critical Assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145–149, 2002.

BORBA, Carlos Eduardo; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; BORBA, Fernando Henrique; BASSI, André Fernandes; RIBEIRO, Caroline. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2012.

BORTOTI, Andressa Antunes; ROSA, Mauricio Ferreira; BARICCATTI, Reinaldo Aparecido; LOBO, Viviane da Silva. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 81–90, 2016.

BUSS, Marta Verônica; RIBEIRO, Edir Filipe; SCHNEIDER, Ivo André Homrich; MENEZES, Jean Carlo Salomé dos Santos. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de

tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 2, n. 1, p. 2–10, 2015.

CALIANDRO, Rocco; DI PROFIO, Gianluca; NICOLOTTI, Orazio. Multivariate analysis of quaternary carbamazepine-saccharin mixtures by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 78-79, p. 269–279, 2013.

CAMARGO, Vanessa Rodrigues; DIMIRAS, Alessandra Bortoletto; COLLINS, Carol Hollingworth; COLLINS, Kenneth Elmer. **Sílicas hidroxiladas através de isotermas cinéticas de adsorção**. Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Campinas, 2006.

CARNEIRO, Bruno Santana; ANGÉLICA, Rômulo Simões; SCHELLER, Thomas; CASTRO, Elton Anderson Santos de; NEVES, Roberto de Freitas. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237–244, 2003.

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de; FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana Carvalho De. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

CARVALHO, Dayane Samara de; CIONEK, Caroline Apoloni; BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas; ARROYO, Pedro Augusto. **Estudo da adsorção e dessorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

CARVALHO, Kellen Alves; MORAIS, Camila Jesieli Oliveira; SILVA, Marta Lígia Pereira da; MOTA, André Luis Novais; GOMES, Kalyanne Keyly Pereira. **Estudo da remoção de corantes reativos pelo processo de adsorção usando argila Chocobofe in natura**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

CHENG, Hongfei; YANG, Jing; LIU, Qinfu; HE, Junkai; FROST, Ray. Thermogravimetric analysis–massspectrometry(TG–MS) of selected Chinese kaolinites. **Thermochimica Acta**, v. 507-508, p. 106–114, 2010.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos; STUETZ, Richard Michael; SOUZA, Cláudio Leite; MELO, Gilberto Caldeira Bandeira. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 229–236, 2010.

CHINOUNE, Kheira; BENTALEB, Kahina; BOUBERKA, Zohra; NADIM, Abdelouahab; MASCHKE, Ulrich. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 64–75, 2016.

CIONEK, Caroline Apoloni; CARVALHO, Dayane Samara de; BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas; ARROYO, Pedro Augusto. **Avaliação de carvão ativado de Babaçu para a adsorção seletiva de corante reativo BF-5G**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, p. 1–8, 2014.

COELHO, Gustavo Ferreira; GONÇALVES JUNIOR, Affonso Celso; BRAGA DE SOUSA, Ricardo Felipe; SCHWANTES, Daniel; MIOLA, Alisson Junior; DOMINGUES, Caio Vinicius Ramires. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Science**, v. 3, p. 291–317, 2014.

COSTA, Marília Teodosio; QUINTELA, Daniel Uchôa; PEITER, Amanda Santana; MEILI, Lucas; SOLETTI, João Inácio; MARINHO, José Luis Gomes; CARVALHO, Sandra Helena Vieira; ALMEIDA, Flávia Bartira Pedro da Silva. Estudo da cinética de adsorção n tratamento de água de produção de petróleo utilizando bagacilho como agente adsorvente. **Revista de Ciências da Exatas**, v. 33, n. 1, p. 53–61, 2014.

DA SILVA, Larissa Fernandes; LEITE, Yáskara Fabíola de Monteiro Marques DE LIMA Raquel Bruna Chaves; DA SILVA, Tamires Elizabete Monte. **Análise da viabilidade de tratamento com solução coagulante orgânica da água do rio Apodi-Mossoró / RN . Ponto 3**. Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. Mossoró: Blucher Chemistry Proceedings, 2015.

DAWODU, Folasegun Anthony; AKPOMIE, Kovo Godfrey. Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn (II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p.129–141, 2014.

DE SOUZA, André Marcelo; POPPI, Ronei Jesus. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: UM tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura - aplicações e preparação de amostras -

Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)** p. 1–30 , 2007.

DEOLIN, Mara Helen da Silva; DEOLIN, Mara Helen da Silva; FAGNANI, Héliida Monique Cordasso; ARROYO, Pedro Augusto; BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas. **Obtenção do Ponto de carga zero de materiais adsorventes**. Maringá: Centro Universitário Cesumar, 2013. p. 2–5.

DOMINGUINI, Lucas; MENEGARO, Diana Aurélio; MIGUEL, Thainá Fortunato; DAL BÓ, Marcelo. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, p. 218–222, 2014.

DOTTO, Guilherme Luiz; VIEIRA, Mery Luiza Garcia; GONÇALVES, Janaína Oliveira; PINTO, Luiz Antônio de Almeida. 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.

DUDKIN, Boris; LOUKHINA, Inna Vladimirovna; AVVAKUMOV, Eugene Grigoryevich; ISUPOV, Vitaliy Petrovich. Application of mechanochemical treatment to disintegration of kaolinite with sulphuric acid. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 12, p. 327–330, 2004.

ELMOUBARKI, MAHJOURI, Fatima Zahra; TOUNSADI, Hanane; MOUSTADRAF, Jalal; ABDENNOURI, Mohamed; ZOUHRI, Abdeljalil; EL ALBANI, Abderrazak; BARKA, Noureddine. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 16–29, 2015.

ERDEN, Emre; UCAR, Meryem Cigdem; GEZER, Tekin; PAZARLIOGLU, Nurdan Kasikara. Screening for ligninolytic enzymes from autochthonous fungi and applications for decolorization of Remazole Marine Blue. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 40, p. 346–353, 2009.

FARIAS, Felipe Bruno Paiva de; PEREIRA, Jéssica Nayara Nunes; CARLOS, Thatita Adrielly Viana; SANTOS, Zilvam Melo; ROCHA, Maria Valderez Ponte. **Estudo do tratamento de efluentes utilizando resíduos agroindustriais**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Florianópolis, 2014.

FERRARI, Kátia Regina; FIGUEIREDO FILHO, Paulo Miranda; MACHADO, Luis Alberto; PASCHOAL, José Octávio Armani. Transformações das matérias-primas do

suporte durante a queima de revestimento cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 2, p. 53–58, 2000.

FERRAZ, Marshall Ferreira Almeida; DA SILVA, Evaristo Marcos. Estudo de Viabilidade de um Sistema de Tratamento para Reutilização de Água em Finalidades Domiciliares Diversas. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 702–712, 2015.

FORATO, Lucimara Aparecida. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 2010.

FUNGARO, Denise Alves; BORRELY, Sueli Ivone; MAGDALENA, Carina Pitwak **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante remazol vermelho RB sobre zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante.** Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Foz do Iguaçu, 2010.

GAO, Wei; ZHAO, Si-Qin; WU, Huisi; DELIGEER, Wang; ASUHA, Sin. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 98–106, 2016.

GAO, Zhenyu; LI, Xiaochun; WU, Huisi; ZHAO, Si-Qin; DELIGEER, Wang; ASUHA, Sin. Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 1–7, 2015.

GARDOLINSKI, José Eduardo; MARTINS FILHO, Harley Paiva; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30–35, 2003.

GIMBERT, Frédéric; MORIN-CRINI, Nadia; RENAULT, François; BADOT, Pierre Marie; CRINI, Grégorio. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34–46, 2008.

GÖK, Özer; ÖZCAN, Asiye Safa; ÖZCAN, Adnan. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5439–5443, 2010.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUELF, Luciano Robassa; SCHEER, Agnes de Paula. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**, 2007.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel; SENS, Mauricio Luiz. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1 e 2, p. 30–36, 2002.

HIDALGO, Claudia; ETCHEVERS, Jorge Dionisio; MARTÍNEZ-RICHA, Antonio; YEE-MADEIRA, Hernani; CALDERON, Héctor; VERA-GRAZIANO, Ricardo; MATUS, Francisco. Mineralogical characterization of the fine fraction (<2um) of degraded volcanic soils and tepetates in Mexico. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 4, p. 348–358, 2010.

HO, Yung Shwen; MCKAY, Gordon. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115–124, 1998.

HOHMANN, Kurt; MISCHKE, Peter; PELSTER, Gerd; MACH, Horst-Roland. **Prevention of fabric hand harshening on printing of dyeing cellulosic textiles**. United States, 1997.

HONORATO, Andressa Colussi; MACHADO, Jocasta Maqueij; CELANTE, Gizele; BORGES, Wesley G P; DRAGUNSKI, Douglas Cardoso; CAETANO, Josiane. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HOSSEINI, Mohammad Raouf; AHMADI, Ali. Biological beneficiation of kaolin: a review on iron removal. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 238–245, 2015.

JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012.

KARAOGLU, M. Hamdi; DOGAN, Mehmet; ALKAN, Mahir. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, v. 256, p. 154–165, 2010.

KHAN, Tabrez Alam; DAHIYA, Sarita; ALI, Imran. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 58–66, 2012.

KIMURA, Irene Yukiko; FÁVERE, Valfredo Tadeu De; LARANJEIRA, Mauro César Marghetti; JOSUÉ, Atche; NASCIMENTO, Amauri do. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1161–1166, 2000.

KOPRIVANAC, Natalija; KUŠIĆ, Hrvoje; VUJEVIĆ, Dinko; PETERNEL, Igor; LOCKE, Bruce R. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 113–119, 2005.

KUMAR, Naveen; ZHAO, Cunlu; KLAASSEN, Aram; ENDE, Dirk Van Den; MUGELE, Frieder; SIRETANU, Igor. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 175, p. 100–112, 2016.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; DE MORAES, Sandra Gomes; DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KUTLÁKOVÁ, Kutláková, Kateřina Mamulová; TOKARSKÝ, Jonáš; KOVÁR, Pavel; VOJTESKOVÁ, Silvie; KOVÁROVÁ, Alena; SMETANA, Bedřich; UKUTSCHOVÁ, Jana; CAPKOVÁ, Pavla; MATEJKA, Vlastimil. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 212–220, 2011.

LAMBRECHT, Rafael; BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas; COSSICH, Eneida Sala; SILVA, Edson Antonio; MATTA, Gleisy Kelly Lopes; STACHIW, Rosalvo. Adsorption of Reactive Blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. **Adsorption Science & Technology**, v. 25, n. 10, p. 741–749, 2007.

LEAL, Paulo Vitos Brandão; DOS ANJOS, Jeancarlo Pereira; MAGRIOTIS, Zuy Maria. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity** v. 2, n. 3, p. 38–42, 2011.

LIEW, Yun Ming; KAMARUDIN, Hussin; AL-BAKRI, Abdullah Mohd Mustafa; LUQMAN, Musa; NIZAR, Ismail Khairul; RUZAIDI, Che Mohd; HEAH, Cheng Yong. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials** v. 30, p. 794–802, 2012.

LIMA, Fernanda Siqueira; BARBOSA, Antoniely dos Santos; RODRIGUES, Meiry Gláucia Freire. **Tratamento de efluentes (corante reativo Azul BF-5G) utilizando argila Brasgel como adsorvente**. Anais do Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. Campina Grande, 2016.

LIMA, Paula Elisa Antônio; ANGÉLICA, Rômulo Simões; SCHELLER, Thomas; NEVES, Roberto Freitas. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. **Cerâmica**, v. 59, p. 317–325, 2013.

LUNARDI, Layane Martins; IKENO, Daniel Shuzo; SILVA, Livia Fernanda; CARVALHO, Karina Querne de; PASSIG, Fernando Hermes; KREUTZ, Cristiane. **Remoção de cor de solução aquosa por adsorção utilizando pó de serragem de Pinus sp.** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Florianópolis, 2014.

MADEJOVÁ, Jana; BUJDÁK, Juraj; JANEK, Marián; KOMADEL, Peter . Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 54, p. 1397–1406, 1998.

MAHMOUD, Mohamed; NABIL, Gehan; EL-MALLAH, Nabila; BASSIOUNY, Heba; KUMAR, Sandeep; ABDEL-FATTAH, Tarek Mohsen. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 156–167, 2016.

MARIANI, Filipe Quadros; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze Jaco. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 250 – 256, 2013.

MARIANO, Francisco Alexandre; COUCEIRO, Paulo Rogério. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2202–2220, 2015.

MARIN, Pricila; BORBA, Carlos Eduardo; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; OLIVEIRA, Silvia Priscila Dias; PASSAIA, Nathalia; FIGUEIREDO, Lucas Santos. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engvista**, v. 17, n. 1, p. 59–68, 2015.

MARIN, Pricila. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013. 92 p.

MARTINS, Wanessa Alves; OLIVEIRA, Andréa Maria Brandão; MORAIS, Carlos Eduardo Pereira de; COELHO, Luiz Fernando de Oliveira; MEDEIROS, Jeanne Freire. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96–102, 2015.

MATTAR, Maurício da Silva; DA COSTA, Helber Barcellos; BELISÁRIO, Marciela. Emprego de bioadsorventes na remoção de corante de efluentes provenientes de indústrias têxteis. **Analytica**, n. 60, p. 2–6, 2012.

MELLO, Ivani Souza; CARVALHO, Marcos Alberto; FERREIRA, Josane Nascimento; COGO, Jovana Marli; SILVA, Ricardo Aparecido Rodrigues; GUERRA, Denis Lima. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - Uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, v. 9, n. 1, p. 141–152, 2011.

MELO, José Daniel Diniz; DE CARVALHO COSTA, Tharsia Cristiany; DE MEDEIROS, Antonio Marcos; PASKOCIMAS, Carlos Alberto. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. **Ceramics International**, v. 36, p. 33–38, 2010.

MENDA, Mari; MARTINHO, Luiz Antonio Pereira; MONTEIRO, Airton; MASSABNI, Antonio. Carlos **Corantes e pigmentos**. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 14 set. 2015.

MORAES, Élide De Paula; MACHADO, Nádia Regina Camardo Fernandes; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 63–69, 2003.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico De. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MOTTA, Claudianara Veloso; ALMEIDA, Noriane Kaynna da Silva; ALMEIDA, Priscila Barros; LOBO, Viviane da Silva; MONTANHER, Silvana Fernandes. **Resíduos agroindustriais como materiais adsorventes**. Anais do Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. Toledo: UTFPR, 2011.

NANDI, Barun Kumar; GOSWAMI, Amit; PURKAIT, Mihir Kumar. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 387–395, 2009.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do; LIMA, Ari Clecius Alves De; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego De Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NASCIMENTO, Luís Adriano Santos; ANGÉLICA, Rômulo Simões; COSTA, Carlos Emmerson Ferreira; ZAMIAN, José Roberto; ROCHA FILHO, Geraldo Narciso. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 267–273, 2011.

NILSSON, Ralph; NORDLINDER, Rolf; WASS, Urban; MEDING, Birgitta; BELIN, Lars. Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 50, n. 1, p. 65–70, 1993.

NOH, Joong; SCHWARZ, James. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. **Carbon**, v. 28, n. 5, p. 675–682, 1990.

NOYAN, Hülya; ÖNAL, Müşerref; SARIKAYA, Yüksel. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. **Food Chemistry**, v. 105, p. 156–163, 2007.

OLIVEIRA, Luis Humberto; ARRAES, Dicelle Duarte; GOMES, Germano Elias; LIMA, Adriano Enrique de Oliveira; RAMOS, Paulize Honorato. **Estudo da adsorção do corante Rodamina B em argila natural**. Anais do X Encontro Brasileiro sobre adsorção. Guarujá, 2014.

OLIVEIRA, Silze Pires; SILVA, Weber Lara Lima da; VIANA, Rúbia Ribeiro. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338–344, 2013.

OLIVEIRA, Victor Freire; FRANCA, Adriana Silva. **Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (Cambre Abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante**. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.

ORSOLETTA, Gabriel Dall; ROCHA, Raquel Dalla Costa Da. Estudo do Potencial de remoção de corante em efluente sintético utilizando bagaço de cana-de-açúcar por meio de Planejamento Fatorial 2³. **Synergismus Scientifica UTFPR- Pato Branco**, v. 10, n. 1, p. 1–6, 2015.

ÖZER, Ahmet; ÖZER, Dursun; ÖZER, Ayla. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2183–2191, 2004.

PANDA, Achyut Kumar; MISHRA, Braja Gopal; MISHRA, Durgesh Kumar; SINGH, Raghubansh Kumar. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 363, n. 1-3, p. 98–104 , 2010.

PEIXOTO, Fabia Pinho; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 98–106, 2013.

PENA, Eloisio Queiroz; VIEIRA, Cláudio Batista; SILVA, Carlos Antônio da; SESHADRI, Varadarajan; ARAÚJO, Fernando Gabriel da Silva. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 4, p. 53–57, 2008.

PERALTA-ZAMORA, Patricio; GOMES DE MORAES, Sandra; PELEGRINI, Ronaldo; DE CAMPOS MOLEIRO, Patricia; REYES, Juan; DURÁN, Nelson. Degradation of reactive dyes - I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, p. 835–852, 1999.

PINHEIRO, Maria Helena Tavares; LEMOS, Vanda Porpino; DANTAS, Kelly das Graças Fernandes; VALENTIM, Taynara Lima. Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 272–278, 2013.

PORTO, Carlos Dionata Coelho. *Edafologia: Ponto de Carga Zero (PCZ) e reação do solo*. Disponível em: <<https://carlosdionata.wordpress.com/2013/12/31/edafologia-ponto-de-carga-zero-pcz-e-reacao-do-solo/>>. Acesso em: 22 maio 2016.

PRAUS, Petr; TURICOVÁ, Martina. A physico- chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 378–383, 2007.

PTÁČEK, Petr; KUBÁTOVÁ, Dana; HAVLICA, Jaromír; BRANDŠTETR, Jiří; ŠOUKAL, František; OPRAVIL, Tomáš. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, v. 501, p. 24–29, 2010.

PTÁČEK, Petr; ŠOUKAL, František; OPRAVIL, Tomáš; HAVLICA, Jaromír; BRANDŠTETR, Jiří. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**, v. 208, p. 20–25, 2011.

RIBAS, Marielen Cozer; CANEVESI, Rafael; SILVA, Edson Antonio Da. Estudo do equilíbrio e da dinâmica da biofixação do íon cádmio pela macrófita Lemna Minor em coluna de leito fixo. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 143–154, 2012.

RIDA, Kamel; BOURAOUI, Sarra; HADNINE, Selma. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 99–105, 2013.

RODRIGUES, Sara Lopes. **Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão**. Universidade Nova de Lisboa, 2015. 76 p.

ROSA, Jorge Marcos. Reativo ou tina? Vantagens e desvantagens no tingimento de fios de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas. **Química Têxtil**, v. 1, n. 93, p. 12 – 28, 2008.

ROSA, Jorge Marcos; BAPTISTA, Elesandro Antônio; SANTANA, José Carlos Curvelo. Reuso de efluentes têxteis gerados por tingimentos de algodão efetuados com corantes pretos. **Química Têxtil**, n. 101, p. 10 , 2010.

ROSSI, Marco Aurélio de Lima Silva; MAGRIOTIS, Zuy Maria; SALES, Priscila Ferreira de. **Estudo comparativo da cinética de adsorção dos corantes alaranjado G e azul de metileno em caulinita**. Anais da 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis, 2011.

SAHNOUN, Rym Dhouib; BOUAZIZ, Jamel. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 1–7, 2012.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil - Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Ltda., Edgard Blücher, 2010.

SALES, Priscila Ferreira De; MAGRIOTIS, Zuy Maria; ROSSI, Marco Aurélio de Lima Silva; TARTUCI, Leticia Gazola; PAPINI, Rísia Maria; VIANA, Paulo Roberto Magalhães. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 480–488, 2013.

SANTOS, Amanda Vitória; VIANA, Marcelo Machado; MEDEIROS, Fernando Henrique Alves; MOHALLEM, Nelcy Della Santina. O incrível mundo dos materiais porosos – características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.

SANTOS, Helena de Souza; KIYOHARA, Pedro; COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pésio de Souza. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. **Cerâmica**, v. 52, p. 125–137, 2006.

SARI, Ahmet; TUZEN, Mustafa; CITAK, Demirhan; SOYLAK, Mustafa. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SCHMAL, Martin. **Cinética e Reatores**. Rio de Janeiro: Synergia, 2009. 108 p.

SCHROTH, Brian; SPOSITO, Garrison. Surface charge properties of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 1, p. 85–91, 1997.

SEIFI, Sahar; DIATTA-DIEME, Marthe Tatiana; BLANCHART, Philippe; LECOMTE-NANA, Gisèle Laure; KOBOR, Diouma; PETIT, Sabine. Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 579–585, 2016.

SHAFIQ, Nasir; NURUDDIN, Muhd. Fadhil; KHAN, Sadaqat Ullah; AYUB, Tehmina. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 313–32, 2015.

SILVA E SILVA, Marcondes; SANTANA, Genilson Pereira. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n. 3, p. 54–70, 2013.

SILVA, Lindomar Roberto Damasceno; GARLA, Luis Carlos. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. **Química Nova**, v. 2, n. 2, p. 169–174,

1999.

SILVA, Ricardo Aparecido Rodrigues; GUERRA, Denis de Jesus Lima. Use of natural and modified kaolinite/illite as adsorbent for removal methylene blue dye from aqueous solution. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 1517–1519, 2013.

SILVA, Weber Lara Lima; OLIVEIRA, Silze Pires; VIANA, Rúbia Ribeiro. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. **Scientia Plena**, v. 8, n. 11, p. 1–8, 2012.

SISMANOGLU, Tuba; ERCAG, Ayse; PURA, Süheyla; ERCAG, Erol. Kinetics and isotherms of dazomet adsorption on natural adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 669–675, 2004.

SOARES, Marcio Roberto; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú; CASAGRANDE, José Carlos. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1014–1022, 2005.

ŞÖLENER, Musa; TUNALI, Sibel; ÖZCAN, A. Safa; ÖZCAN, Adnan; GEDIKBAY, Tevfik. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. **Desalination**, v. 223, n. 1, p. 308–322, 2008.

TAGLIAFERRO, Gerônimo Virginio; PEREIRA, Paulo Henrique Ferreira; ÁLVARES, Liana; LUCIA, MARIA; PINTO, Caetano. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TAKENAKA, Edilene Mayumi Murashita; DA CRUZ, Miguel Francisco; CRUZ, Érika Mayumi Kato. Tratamento de água e esgoto: estudo de caso em um município do interior paulista. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 3, n. 17, p. 162–175, 2015.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

VANAAMUDAN, Ageetha; SUDHAKAR, Padmaja P. Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite. **Journal**

of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 55, p. 145–151, 2015.

VASILIADOU, Ioanna; PAPOULIS, Dimitris; CHRYSIKOPOULOS, Constantinos; PANAGIOTARAS, Dionisios; KARAKOSTA, Eleni; FARDIS, Michael; PAPAVALASSILIOU, Georgios. Attachment of *Pseudomonas putida* onto differently structured kaolinite minerals: A combined ATR-FTIR and ¹H NMR study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, n. 2, p. 354–359, 2011.

VELOSO, Luana de Andrade. **Corantes e Pigmentos**. , Dossiê Técnico. Curitiba, 2012.

VIMONSES, Vipasiri; LEI, Shaomin; JIN, Bo; CHOW, Chris W. K.; SAINT, Chris Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 465–472, 2009.

ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patricia Alves. O descarte dos corantes têxteis. **Ciencia Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.

ZHANG, Ao Bo; PAN, Li; ZHANG, Hai Yan; LIU, Shu Ting; YE, Ying; XIA, Mei Sheng; CHEN, Xue Gang. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 182–188, 2012.

ZHANG, Shuai; LIU, Qinfu; CHENG, Hongfei; ZENG, Fangui. Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 234–240, 2015.

ZHOU, Chun Hui; KEELING, John. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3–9, 2013.

ZSIRKA, Balázs; HORVÁTH, Erzsébet; JÁRVÁS, Zsuzsa; DALLOS, András; MAKÓ, Éva; KRISTÓF, János. Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. **Applied Clay Science**, v. 124-125, p. 54–61, 2016.