



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

MATEUS HENRIQUE GOMES

**UTILIZAÇÃO DE CAULINITA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO
CORANTE VERMELHO BF-3RS**

JOÃO PESSOA – PB

2022

MATEUS HENRIQUE GOMES

**UTILIZAÇÃO DE CAULINITA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO
CORANTE VERMELHO BF-3RS**

Trabalho de final de curso apresentado à
Universidade federal da Paraíba, como parte
das exigências do programa de graduação em
Engenharia Química para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr.º Genaro Zenaide Clericuzi

JOÃO PESSOA – PB

2022

G633uu Gomes, Mateus Henrique.

Utilização de caulinita como adsorvente na remoção do corante vermelho BF-3rs / Mateus Henrique Gomes. - João Pessoa, 2022.

46 f. : il.

Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi.

TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. adsorção. 2. remoção. 3. caulinita. 4. corantes.
I. Clericuzi, Genaro Zenaide. II. Título.

UFPB/CT/BSCT

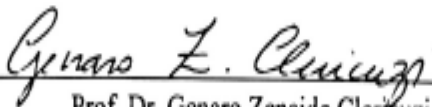
CDU 66.01(043.2)

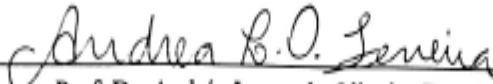
MATEUS HENRIQUE GOMES

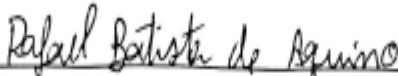
UTILIZAÇÃO DE CAULINITA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE
VERMELHO BF-3RS.

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia Química
da Universidade Federal da Paraíba como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

APROVADO EM: 22/06/22


Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi


Prof. Dr. Andréa Lopes de Oliveira Ferreira


Me. Rafael Batista de Aquino

A Deus, por ter concedido bençãos e por permitir a realização desse sonho.

A minha família que sempre me deu suporte e me apoiou em todos os momentos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela permissão de realização desse objetivo.

Aos meus pais, por sempre me apoiarem, estarem presentes e dedicarem esforços para a conclusão dessa etapa da minha vida.

Ao meu irmão, pelo companheirismo e união que me ajudaram a chegar até aqui.

A minha namorada, que esteve comigo em todos os momentos, e me deu forças para continuar.

A meu Orientador Genaro Zenaide Clericuzi, pelos ensinamentos e por estar sempre disposto a ajudar.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, que contribuíram para minha formação profissional.

Aos técnicos dos Laboratórios de Fenômenos de Transporte (LFT) e Operações Unitárias (LOP), pela disponibilidade e ajuda na utilização dos equipamentos.

A todos que contribuíram na minha trajetória, para conclusão dessa graduação.

RESUMO

O crescente avanço industrial e populacional, aliado a uma grande exploração de recursos ambientais, tem causado fortes impactos em relação a sustentabilidade de ecossistemas naturais, seja por má qualidade hídrica ou pela poluição atmosférica. Dito isto, as indústrias buscam soluções para o tratamento dos seus efluentes, dentre eles, os corantes. Para isso, são desenvolvidos vários estudos e processos para remoção desses efluentes. Assim, pode-se destacar o processo de adsorção, que apresenta alta eficiência e baixo custo. Nesse contexto, o adsorvente escolhido, na forma natural e submetida a tratamento térmico, foi a caulinita, um argilomineral abundante na natureza, que possui um alto potencial de adsorção. Primeiramente, as amostras foram caracterizadas, a partir de técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia na região do infravermelho e Ponto de carga zero, com isso foi possível identificar as alterações oriundas do tratamento térmico, partindo de uma estrutura cristalina, para uma fase amorfa da caulinita. Os resultados obtidos, foram mais satisfatórios para a caulinita natural, pois apresentou percentual de remoção acima de 90% para uma determinada concentração, e pH ajustados, a partir da análise do ponto de carga zero, enquanto a tratada termicamente obteve percentual de remoção próxima aos 25%, e capacidades de adsorção inferiores. Posteriormente, foi feito um estudo cinético, com o objetivo de identificar qual modelo se adequou mais aos resultados obtidos, e o de pseudo-segunda ordem melhor descreveu o processo. Por fim, os valores obtidos demonstram que a caulinita na sua forma natural, possui grande potencial na remoção do corante vermelho BF-3rs, quando a concentração e pH são controlados, e que não há exigência de tratamento térmico, para obter bons resultados.

Palavras-chave: adsorção; remoção; caulinita; corantes.

ABSTRACT

The growing industrial and population advance, combined with a great exploitation of environmental resources, have caused strong impacts in relation to the sustainability of natural ecosystems, whether due to poor water quality or atmospheric pollution. That said, industries are looking for solutions for the treatment of their effluents, including dyes. For this, several studies and processes are developed to remove these effluents. Thus, we can highlight the adsorption process, which has high efficiency at low cost. In this context, the chosen adsorbent, in its natural form and subjected to heat treatment, was kaolinite, an abundant clay mineral in nature, which has a high adsorption potential. First, the samples were characterized using X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy and Zero-charge point techniques. of kaolinite. The results obtained were more satisfactory for natural kaolinite, as it presented a removal percentage above 90% for a given concentration, and adjusted pH, from the analysis of the zero-charge point, while the thermally treated one obtained a removal percentage close to the 25%, and lower adsorption capacities. Subsequently, a kinetic study was carried out, with the objective of identifying which model best suited the results obtained, and the pseudo-second order model best described the process. Finally, the values obtained demonstrate that kaolinite in its natural form has great potential in removing the red dye BF-3rs, when the concentration and pH are controlled, and that there is no requirement for heat treatment to obtain good results.

Keywords: adsorption; removal; kaolinite; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da caulinita	15
Figura 2 - Tipos de isothermas de Adsorção	17
Figura 3 - Mufla, utilizada para o tratamento térmico da caulinita	22
Figura 4 - Espectrofotômetro utilizado na leitura das absorbâncias	25
Figura 5 - Mesa agitadora orbital utilizada para os experimentos sob agitação	27
Figura 6 - Difratoograma de raios-X Caulinita natural e caulinita tratada	30
Figura 7 - Espectro na região do infravermelho da caulinita natural e tratada	32
Figura 8 - Ponto de Carga Zero da caulinita	33
Figura 9 - Isothermas de Langmuir e Freundlich para Caulinita Natural	35
Figura 10 - Isothermas de Langmuir e Freundlich para Caulinita Tratada	35
Figura 11 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da caulinita natural	38
Figura 12 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da caulinita tratada	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de corantes com suas principais aplicações	13
Tabela 2 - Dados da isoterma de adsorção da caulinita natural e tratada	34
Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a caulinita natural e tratada termicamente.....	36
Tabela 4 - Resultados experimentais de cinética de adsorção	37
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da caulinita natural e tratada termicamente	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difractometria de Raios-X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

PCZ – Ponto de Carga Zero

pH – Potencial de Hidrogênio

UV-Vis – Espectrometria UV-Visível

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

k_L – Constante de Langmuir

k_F – Constante de Freundlich

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	<i>12</i>
2.2	<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>12</i>
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	<i>Corantes.....</i>	<i>13</i>
3.2	<i>Argilominerais.....</i>	<i>14</i>
3.3	<i>Caulinita.....</i>	<i>14</i>
3.4	<i>Adsorção</i>	<i>15</i>
3.4.1	<i>Isotermas de adsorção</i>	<i>16</i>
3.4.1.1	<i>Modelo de Langmuir.....</i>	<i>17</i>
3.4.1.2	<i>Modelo de Freundlich.....</i>	<i>18</i>
3.4.2	<i>Cinética de adsorção</i>	<i>19</i>
3.4.2.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	<i>19</i>
3.4.2.2	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	<i>20</i>
4	METODOLOGIA	22
4.1	<i>Preparação do adsorvente</i>	<i>22</i>
4.2	<i>Caracterização do adsorvente</i>	<i>23</i>
4.2.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	<i>23</i>
4.2.2	<i>Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)</i>	<i>24</i>
4.2.3	<i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	<i>24</i>
4.3	<i>Preparação do efluente sintético.....</i>	<i>25</i>
4.4	<i>Curva de calibração</i>	<i>25</i>
4.5	<i>Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio.....</i>	<i>26</i>
4.6	<i>Isoterma de adsorção</i>	<i>27</i>
4.7	<i>Cinética de adsorção.....</i>	<i>28</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29

<i>5.1 Caracterização do adsorvente</i>	29
5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	29
5.1.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)	31
5.1.3 Ponto de Carga Zero.....	33
<i>5.2 Estudo de isotermas de adsorção</i>	34
<i>5.3 Estudo da cinética de adsorção</i>	36
6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

Com grande importância nas indústrias, especialmente a têxtil, os corantes apresentam larga produção para suprir a demanda crescente desse setor, porém seus resíduos gerados apresentam elevados riscos ao meio ambiente. Assim, são potencialmente tóxicos e apresentam taxa de degradabilidade baixa (PEIXOTO, MARINHO & RODRIGUES, 2013). Dessa forma, é de extrema relevância o tratamento desse efluente industrial, antes do seu descarte na natureza, evitando os danos que podem ser causados pela exposição desse material (HUNGER, 2003).

Nesse contexto, métodos de remoção de corantes de forma eficaz e viáveis economicamente são estudados. Dentre eles, a adsorção, processo em que ocorre a transferência de constituintes de um fluido para superfície de um adsorvente (MELLO *et al.* 2011). Ela apresenta vantagens quando comparada a outros métodos de purificação, devido ao baixo custo, qualidade considerável e produção de substâncias não tóxicas. (CECHETTI, *et al.* 2010).

Os argilominerais, são amplamente disponíveis na natureza, além de apresentar alto potencial de aplicação como adsorvente. Por isso, utilizam-se com frequência nos processos de adsorção. A caulinita, um dos mais abundantes minerais de solo, destaca-se como material promissor na remoção de cátions em meio aquoso, tanto pela sua área específica, quanto pelo excesso de cargas negativas superficiais. (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2008).

Dito isto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção da caulinita tratada termicamente, para consequente avaliação do seu potencial e estudar a viabilidade na remoção de corantes, por ser um composto de alternativo de custo baixo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar a capacidade da caulinita como adsorvente na remoção de corante vermelho BF-3rs.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar tratamento térmico na caulinita e observar a influência na capacidade adsorvente do corante vermelho BF-3rs;
- Caracterização da caulinita *in natura* e tratada termicamente, pelas análises de Difração de Raios-X (DRX), Ponto de Carga Zero (PCZ) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich e definir o que melhor se ajusta a curva de remoção do corante vermelho BF-3rs, utilizando como adsorvente a caulinita *in natura* e tratada termicamente;
- Estudar a caulinita *in natura* e tratada termicamente, quanto ao seu percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção de equilíbrio (q_{eq});
- Realizar o estudo da cinética de adsorção de corante vermelho BF-3rs.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Corantes

São compostos orgânicos que apresentam estruturas diversificadas, em consequência de diferentes grupos cromóforos e formas de aplicação. Sua maioria é de difícil degradação, devido seu arranjo aromático e heterocíclico, e são feitos para resistirem à luz ultra violeta (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Os corantes se dividem em aniônicos, não iônicos e catiônicos. Dentre essa classificação, os aniônicos se subdividem em ácidos, diretos e reativos, já os corantes básicos estão contidos nos catiônicos, enquanto os corantes dispersos estão nos não iônicos (MAHMOUD et al., 2016). A Tabela 1, apresenta os tipos de corantes e suas aplicações.

Tabela 1 - Relação de corantes com suas principais aplicações

Tipo de corante	Principais aplicações
Ácidos	Couro, papel, fibras sintéticas (nylon 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 nylon) e fibras artificiais de acetato de viscose
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão
Á 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).

Segundo Kunz et al., (2017), a molécula de um corante se divide em duas partes fundamentais, um grupo cromóforo e uma estrutura responsável pela fixação na fibra. Atualmente, a família dos azocorantes que se caracterizam por grupamentos -N=N- ligados a anéis aromáticos, são o grupo cromóforo mais utilizado nos corantes á fibra. Afirmam também, que os corantes reativos (são chamados assim, devido sua capacidade de formar ligações covalentes junto a

fibra), são os mais utilizados, pelas suas características de serem estáveis quimicamente e de bom tingimento.

O corante vermelho BF-3rs, utilizado neste trabalho, é classificado como um corante aniônico, portanto o processo de adsorção é favorecido, quando o pH for ajustado para abaixo do ponto de carga zero (PCZ), aonde a carga na superfície do adsorvente torna-se carregada positivamente.

3.2 Argilominerais

Desde o início do século XX, que o estudo dos argilominerais apresentou um desenvolvimento mais intenso, através de pesquisas e aplicações em meios industriais e acadêmicos, devido à versatilidade nas mais diversas áreas e aplicações dos mais diversos argilominerais (MARANGON, 2008).

Pertencentes ao grupo dos filossilicatos, constituem-se de silicatos de alumínio hidratados, do tamanho inferior a um grão de 2 μm , que contribui para o aumento da área superficial, e ainda possuem alta porosidade, o que permite uma maior interação com o meio (KLEIN; DUTROW, 2012).

Ao longo do tempo, foram desenvolvidas diversas técnicas para o aprimoramento dos argilominerais, como ativação térmica, ácida e pilarização, com o objetivo de aumentar a área superficial, reatividade e capacidade de adsorção de íons, que podem ser utilizadas como catalisadores nas remoções dos corantes e um ganho nas propriedades do argilomineral (ZHANG et al. 2020; MACEDO, 2022).

3.3 Caulinita

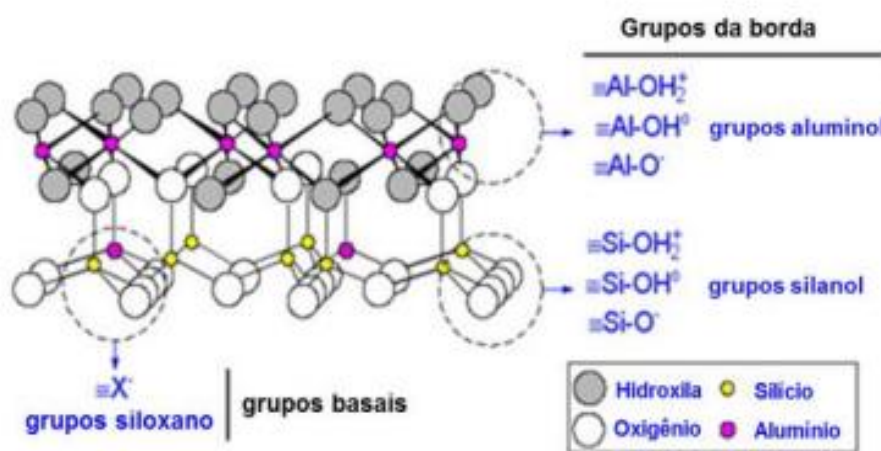
É um argilomineral encontrado abundantemente na natureza, forma-se a partir de um processo natural de sedimentação de rochas ou através do intemperismo, na maioria das vezes é encontrado misturado a outros minerais como, a mica, óxidos de ferro, quartzo e feldspato (KLEIN; DUTROW, 2012).

A caulinita (figura 1) possui uma característica única, em relação ao argilominerais lamelares, pois possui folhas assimétricas e eletricamente neutras, de um lado ânions de OH^- e do outro lado O^{2-} do outro lado das folhas 1:1. Portanto,

sua estrutura cristalina assume características hidrofílicas ou lipofóbicas (COELHO et al., 2007).

Formada por uma folha tetraedral, de silício coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO_4), além de outra folha octaedral, de alumínio coordenados octaedramente a oxigênio e grupamentos OH (CAGLAR et al., 2013).

Figura 1 - Estrutura da caulinita



Fonte: GU e EVANS (2008).

A fórmula química da caulinita é expressa por $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Devido à presença das hidroxilas, a caulinita tem uma grande relação, quanto a variação do pH, quando é elevado, há um aumento nas cargas negativas, pela desprotonação dos íons H^+ , e consequentemente quando decrescido o valor desse pH, diminui a presença de cargas negativas, o que influencia na adsorção dos íons presentes na solução (ZHANG et al., 2020).

3.4 Adsorção

A adsorção é um processo que ocorre transferência de massa de um ou mais componentes de uma fase, líquida ou gasosa, para uma superfície sólida porosa (BARROS, 2004). Quando há encontro das fases, o constituinte líquido difunde-se na fase sólida, e a força motriz existente, se deve ao fato da diferença de concentração entre o sólido e o soluto (SOARES, 2019).

Vários fatores influenciam no processo de adsorção, dentre eles a natureza do adsorvente (parte sólida), do adsorbato (parte fluida) e das condições operacionais como pH e temperatura. O grau de adsorção dos corantes, varia principalmente pela sua estrutura e o tempo exposto ao adsorvente. Um fator fundamental na adsorção é a natureza físico-química do adsorvente, pois a capacidade de adsorção depende da porosidade, da área superficial específica, além dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

As forças envolvidas neste processo, geram dois tipos de adsorção, a física e a química. A física, envolve forças intermoleculares fracas, como Van der Waals, e tem características que sugerem sua identificação, geralmente ocorre em toda superfície do adsorvente e não há necessidade quanto a especificidade da natureza do adsorbato, pode ainda ocorrer a formação de multicamadas, e após a dessorção, uma molécula fisicamente adsorvida mantém as características químicas existentes, antes da interação (ROUQUEROL et al., 2014).

A adsorção química, ou quimissorção, as moléculas se unem à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas, geralmente covalentes ou iônicas. Por possuir interações de forças de valência dos átomos da superfície, uma molécula adsorvida quimicamente, pode ser decomposta, o que não acontece na adsorção física (ATKINS; DE PAULA, 2012).

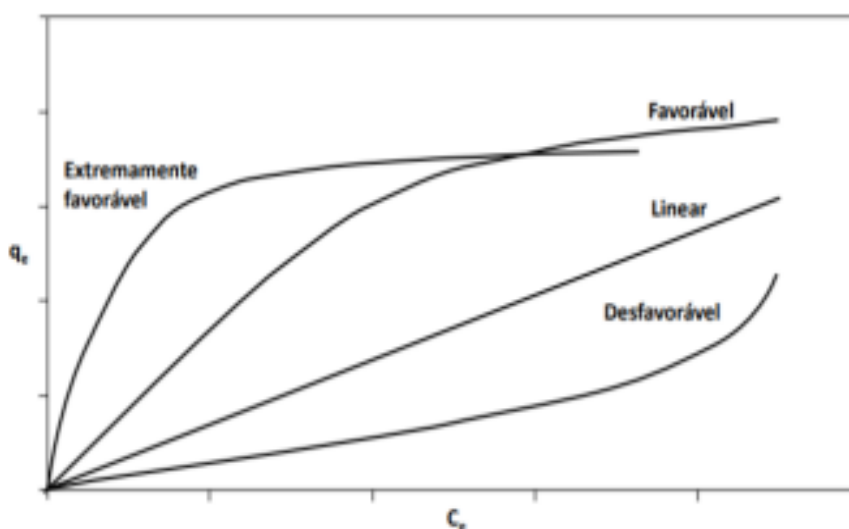
3.4.1 Isotermas de adsorção

É fundamental, estudar as isotermas de adsorção para determinação da capacidade de adsorção, como também, compreender a forma que a adsorção está ocorrendo entre o adsorvente e a solução contendo o adsorbato. Com os dados da capacidade de adsorção e da concentração do adsorbato no equilíbrio, é possível construir as isotermas de adsorção. O gráfico formado de capacidade de adsorção versus concentração do adsorbato, é muito importante para a análise do processo de adsorção (OLIVEIRA, 2012).

As isotermas são favoráveis quando a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta em relação a baixas concentrações do adsorbato na solução. Quando essa relação é proporcional a isoterma é linear, e por último, quando a massa do adsorbato retida é baixa mesmo para concentrações altas do

adsorvato em solução, a isoterma é desfavorável (NASCIMENTO, 2019). Na figura 2, há uma representação gráfica dos tipos de isotermas.

Figura 2 - Tipos de isotermas de Adsorção



Fonte: adaptado de Moreira, 2018.

Baseando-se em ajustes dos dados obtidos, são modeladas as curvas. E, dentre os modelos mais usados na literatura, estão as isotermas de Langmuir e Freundlich, que foram utilizadas no presente trabalho.

3.4.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é baseada, na premissa que a adsorção máxima ocorre quando existe uma camada única saturada das moléculas do soluto presente na superfície do adsorvente, assim ela é apropriada para processos de adsorção que acontecem em monocamada sobre uma superfície na qual possuam sítios idênticos em números finitos (KUMAR et al., 2010).

A isoterma de Langmuir pode ser representada a partir da equação 1:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde,

q_e : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

C_e : Concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg/L);

q_m : Capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : Constante de Langmuir (L/g).

A isoterma de Langmuir, possui um indicativo bastante usado, que equivale ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, o parâmetro R_L , um fator de separação, que pode ser calculado pelos resultados de K_L e q_m . Definido pela equação 2:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Quando $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável, prefere fase sólida à líquida, quando $R_L > 1$, é desfavorável, ou seja, prefere a fase líquida à sólida e se $R_L = 1$, isoterma linear (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.1.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, difere-se da isoterma de Langmuir, no sentido de descrever processos de adsorção com multicamadas e superfícies mais heterogêneas (FIGUEIREDO, 2014).

Consiste em uma equação exponencial, onde a heterogeneidade é representada pelo fator $1/n$. Sendo descrita da forma a seguir:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde,

k_F : Constante de Freundlich;

C_e : Concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg/L);

q_e : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$1/n$: Constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

Quando um processo de adsorção é favorável, o valor de n , tende a ser maior que 1, e menor que 10, quanto maior o seu valor mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Diferentemente de quando o valor de $1/n$ for maior do que da unidade, no qual assume uma maior afinidade pelo solvente, sendo desfavorável ao processo de adsorção (DELLE-SITE, 2001).

3.4.2 Cinética de adsorção

Em um processo de adsorção é fundamental que seja realizado um estudo cinético, pois a partir das informações sobre a velocidade em que as reações ocorrem e das interações que acontecem na interface adsorvato-adsorvente, há um maior subsídio de fatores que influenciam na eficiência desse processo (CRINI e BADOT, 2008).

Pode-se definir a cinética de adsorção, como a taxa de remoção do adsorvato em fase fluída relacionando-o com o tempo. Envolve transferência de massa, de componentes da fase líquida para o interior da partícula do adsorvente, que migram através dos macroporos em direção as regiões mais interiores (NASCIMENTO et al., 2014).

Existem vários modelos cinéticos para relacionar dados experimentais, os quais auxiliam nos mecanismos que controlam o processo e na interpretação dos dados experimentais. Usualmente são utilizados na literatura os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

3.4.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Um dos modelos pioneiros na cinética de adsorção, com sua equação fundamentada num sistema líquido/sólido, baseando-se na capacidade do sólido, e

muito difundido na literatura em diversos estudos (CEPEDA VIEIRA, 2009). A expressão matemática está descrita na equação 4.

$$\frac{dx}{dt} = K_1(X - x)dt \quad (4)$$

Onde,

K_1 : Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

X : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

x : Capacidade de adsorção no equilíbrio em um tempo t (mg/g).

Definindo a equação na forma não linear, pode ser expressa pela equação 5:

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

Onde,

K_1 : Constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_t : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg/g).

3.4.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem se baseia na capacidade de adsorção, mas descreve o comportamento do processo durante a faixa de tempo de contato. Enquanto o modelo de pseudo-primeira ordem é aplicável para alguns minutos após o início do processo de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem admite que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado dos sítios disponíveis (ANDIA, 2009).

6. A expressão matemática que descreve este modelo está descrita na equação

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde,

k : Constante de taxa de adsorção ($g/mg \text{ min}$);

q_e : Concentração no equilíbrio (mg/g);

q_t : Concentração em um tempo t (mg/g).

Ajustando a equação 6, ela pode ser descrita como:

$$q_t = \frac{K_2 q_e t}{1 + K_2 t q_e^2} \quad (7)$$

Onde,

K_2 : Constante de velocidade de modelo de pseudo-segunda ordem ($g/mg \text{ min}$)

4 METODOLOGIA

O trabalho foi realizado nos Laboratórios de Fenômenos de Transporte (LFT) Laboratório de Operações Unitárias (LOP), Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) ambos localizados no Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

4.1 Preparação do adsorvente

A preparação do adsorvente, caulinita, foi iniciada no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT), a amostra foi seca em estufa a 110° por 12 horas, para eliminação da umidade.

Após esse procedimento, a amostra foi peneirada em uma peneira de granulometria 200 mesh, e foi separada para realização de tratamento térmico.

A calcinação obtida pelo tratamento térmico tem a finalidade de tornar o material termicamente estável, dependendo da taxa de aquecimento e da desordem na estrutura cristalina, ocorrem mudanças significativas (SALES et al., 2013).

O tratamento consistiu na calcinação da caulinita a 650° por 4 h, na mufla da Figura 3, aonde ocorreu a transformação em metacaulinita, um composto amorfo obtido através da desidroxilação da amostra (LIMA et al., 2013).

Figura 3 - Mufla, utilizada para o tratamento térmico da caulinita



Fonte: Autoral, 2022.

4.2 Caracterização do adsorvente

A amostra de argila, caulinita *in natura* e a tratada termicamente, foram caracterizadas por análises de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Ponto de Carga Zero (PCZ), que estão descritos nas sessões 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X possibilita uma análise material a nível atômico, utilizando o espalhamento de radiação eletromagnética, advinda da interação entre os elétrons dos átomos da amostra e o feixe de raios-X que incide sobre ela. É fundamental quando se deseja observar estruturas cristalinas do material, composição e fases, pois os átomos se organizam em planos separados entre si, por distâncias de mesma ordem de grandeza, dos comprimentos de onda dos raios-X. (SOARES et al, 2019)

A difração ocorre com a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que originaram, que possuem características próprias para cada fase cristalina. (ALBERS et al, 2002):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

Onde,

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

As amostras obtidas da caulinita *in natura* e tratada termicamente, foram caracterizadas por meio de DRX, utilizando o equipamento Shimadzu XRD 6000, com fonte de radiação CuK α , na faixa de 2θ de 5° a 90°, com velocidade de varredura de 2°/min.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

O espectro vibracional na região do infravermelho, ocorre devido a interação da radiação com a matéria, por meio do acoplamento do campo elétrico da vibração molecular e o da radiação incidente (FORATO,2010).

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) é amplamente utilizada na identificação de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos.

O objetivo da técnica é observar os grupos funcionais presentes, as regiões de vibração, como também as modificações e o deslocamento do espectro das amostras da caulinita tratada termicamente em relação a *in natura*, antes e após o processo de adsorção.

Os espectros de infravermelho foram obtidos pelo método de discos de KBr em espectrofotômetro, por meio de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . A análise foi feita nas amostras *in natura* e tratada termicamente.

4.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de Carga Zero (PCZ) indica o valor de pH que o sólido apresenta carga eletricamente nula na sua superfície. O método utilizado para sua determinação foi descrito em DEOLIN et al., 2013 com adaptação apenas na quantidade de pontos analisados. O Procedimento consiste em adicionar 20 mg do adsorvente (caulinita), em uma solução aquosa de cloreto de sódio 0,1 mol/L, em diferentes pH iniciais, partindo do pH 2 até o pH 11, com intervalo de 1 entre cada ponto. Os ajustes no pH foram feitos a partir de soluções de NaOH e HCl, na concentração de 0,1 mol/L, após isso iniciou-se uma agitação constante de 200 rpm, por um intervalo de 24 horas em mesa agitadora. Posteriormente as amostras foram filtradas e partiram para medição do pH final, onde foi construída a curva relacionando o pH inicial versus pH final.

Esse parâmetro permite uma previsão da carga na superfície do adsorvente em função do pH, assim, avalia o porquê de uma adsorção ocorrer com mais eficiência em uma faixa de pH do que nas demais (NASCIMENTO et al., 2014)

4.3 Preparação do efluente sintético

Inicialmente, foi preparada 1L de solução aquosa do corante vermelho BF-3rs na concentração de 100 mg/L ou 100 ppm, com o objetivo de obter outras concentrações, por meio de diluição. Então, a partir das diluições desta solução, foram preparadas soluções de 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, e 10 ppm, a fim de construir a curva de calibração, e posteriormente para os ensaios das isotermas de adsorção.

4.4 Curva de calibração

A curva de calibração, é fundamental para a análise quantitativa de remoção da cor do efluente pelo seu adsorvente, por meio do método espectrofotômetro, onde mede-se a absorbância em cada um dos ensaios, determinando a quantidade de cor nas soluções.

Através da relação das concentrações com a absorbância, constrói-se a curva de calibração. Na realização deste trabalho, ela foi feita a partir de dez pontos distintos de concentração do efluente sintético com suas respectivas absorbâncias, medidas a partir do espectrofotômetro UV-Visível, representado na Figura 4, por meio da leitura no comprimento de onda fixado em 540 nm, obtido através de uma varredura feita anteriormente.

Figura 4 - Espectrofotômetro utilizado na leitura das absorbâncias



Fonte: Autoral, 2022.

Por fim, para a realização do cálculo de concentração final dos ensaios, utilizou-se a equação da reta, obtida a partir da curva de calibração, que apresenta a forma de $y = ax + b$, como pode ser vista na equação 9, e o gráfico obtido que relaciona concentração e absorbância fornece uma reta, em que sua equação o y corresponde a absorbância, x a concentração, e **a** e **b**, os coeficientes angulares e inclinação da reta respectivamente (SOARES et al., 2019). Assim:

$$\text{Concentração final } \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{Absorbância final} - b}{a} \quad (9)$$

4.5 Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio

O percentual de remoção ($\%Rem$) foi obtido a partir da equação 10, a qual realiza uma comparação entre a remoção da cor com e sem a presença do adsorvente, enquanto a capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada por meio da equação 11.

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (10)$$

Onde,

C_0 : Concentração inicial da solução (mg/L)

C_{eq} : Concentração no equilíbrio (mg/L)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (11)$$

Onde,

V : Volume do efluente sintético (L)

m : Massa do adsorvente (g)

C_{eq} : Concentração no equilíbrio (mg/L)

4.6 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas através dos ensaios, que foram realizados em duplicata, em que se utilizou 25 mL do efluente sintético, com o pH ajustado para $5 \pm 0,2$, alcançado pelo ponto de carga zero, e em diferentes concentrações, variando de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm e 0,5 g do adsorvente. O ensaio foi sob constante agitação, feito em mesa agitadora orbital, apresentada na Figura 5, a 200 rpm durante um período de 240 minutos, após esse tempo, filtrou-se as amostras e o sobrenadante foi submetido à leitura de absorbância no espectrofotômetro UV-Visível. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 5 - Mesa agitadora orbital utilizada para os experimentos sob agitação



Fonte: Autoral, 2022.

4.7 Cinética de adsorção

Os ensaios foram realizados em duplicata, para cada adsorvente (caulinita in natura e tratada termicamente). Foi utilizado 25 mL do efluente sintético, com o pH $5 \pm 0,2$, para 0,5g do adsorvente na concentração que apresentou a maior taxa de remoção advindo do resultado das isotermas de adsorção. Para a realização do estudo cinético os intervalos de tempo escolhidos foram: 4, 8, 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos, para obter a curva de concentração em função do tempo. O ensaio foi feito a agitação constante de 200 rpm por 5 h. Os modelos aplicados foram o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

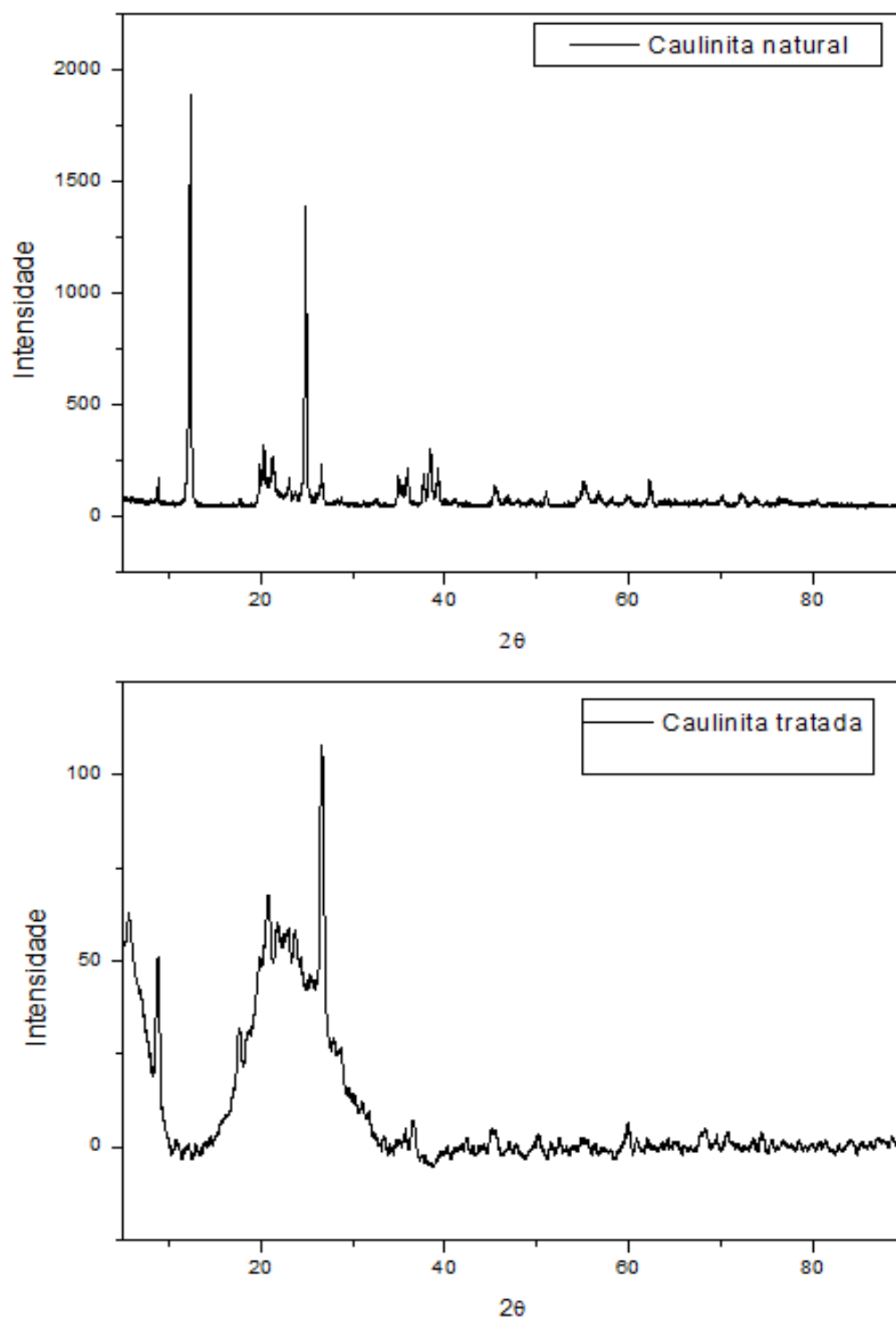
As amostras do adsorvente foram caracterizadas utilizando as análises de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na Região do infravermelho (FT-IR) e Ponto de Carga Zero (PCZ).

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X da caulinita natural e tratada termicamente estão mostrados na Figura 6. É possível identificar picos característicos na amostra natural na região de 12° e 25° de 2θ de alta intensidade, evidenciando a cristalinidade do argilomineral. Além de picos menores, mas também característicos da caulinita em 20° , e entre $34-36^\circ$ e $38-42^\circ$, que podem variar dependendo da região onde é encontrada (PANDA et al., 2010; BOUAZIZ, 2012).

Enquanto que, na amostra tratada termicamente a 650°C , não há presença dos picos característicos da caulinita, há apenas um pico alargado entre 15° e 30° de 2θ , porém de intensidade baixa, que também foi observado em Lenarda et al (2007) e Macedo (2022), o que corrobora para a presença de características amorfas, pois em temperaturas acima de 400°C ocorre uma desidroxilação do argilomineral e transformação em metacaulinita, um composto amorfo (SANTOS et al., 2006).

Figura 6 - Difratoograma de raios-X Caulinita natural e caulinita tratada



Fonte: Autoral, 2022.

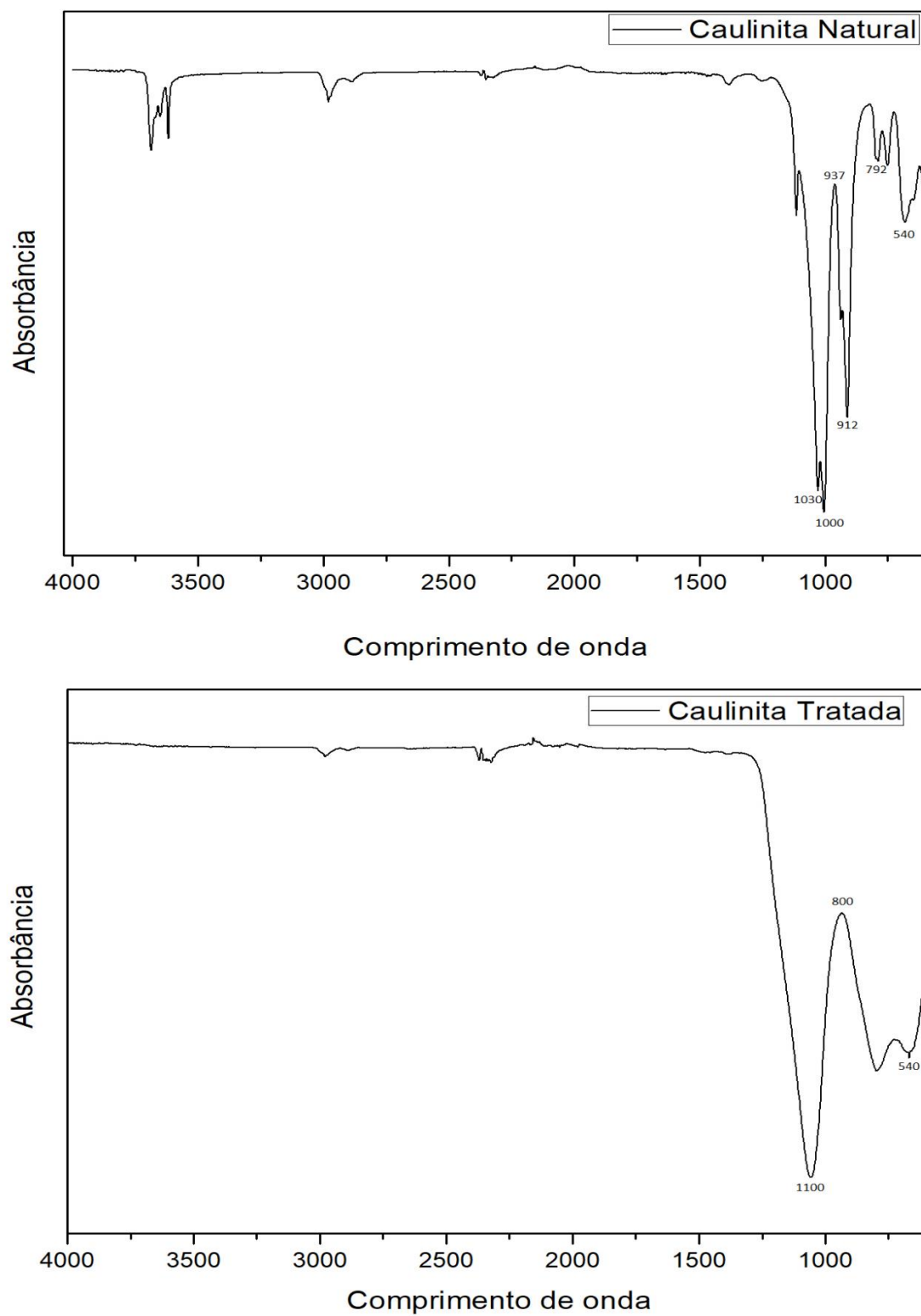
5.1.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

A representação do espectro na região do infravermelho da caulinita natural e tratada está apresentada na figura 7, aonde observa-se na caulinita natural, bandas de absorção na região entre 3600 e 3700 cm^{-1} , características de grupamento OH, o que não ocorre na caulinita tratada termicamente, pois quando calcinada acontece uma quebra de ligações entre as folhas da caulinita, devido ao aquecimento e uma consequente desidroxilação do material (PANDA et al., 2010; SOTILES, 2017).

Na região da banda de adsorção de 1000 cm^{-1} , refere-se as vibrações de estiramento Si-O-Si, já entre 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} , são atribuídos a ligação Si-O-Al (HIDALGO et. al, 2010; SANTANA, 2013; SOTILES, 2017).

Pode-se observar no espectro da amostra tratada termicamente, a formação da metacaulinita, na banda de absorção de 800 cm^{-1} , que sobrepõe as outras que tinham sido formadas na amostra natural, devido o aquecimento, já que a banda corresponde a vibração da ligação Al-O, como também a banda de 1100 cm^{-1} , refere-se a sílica amorfa, corroborando mais uma vez, a perda da cristalinidade do material (SILVA; OLIVEIRA; VIANA, 2012; SOTILES, 2017).

Figura 7 - Espectro na região do infravermelho da caulinita natural e tratada



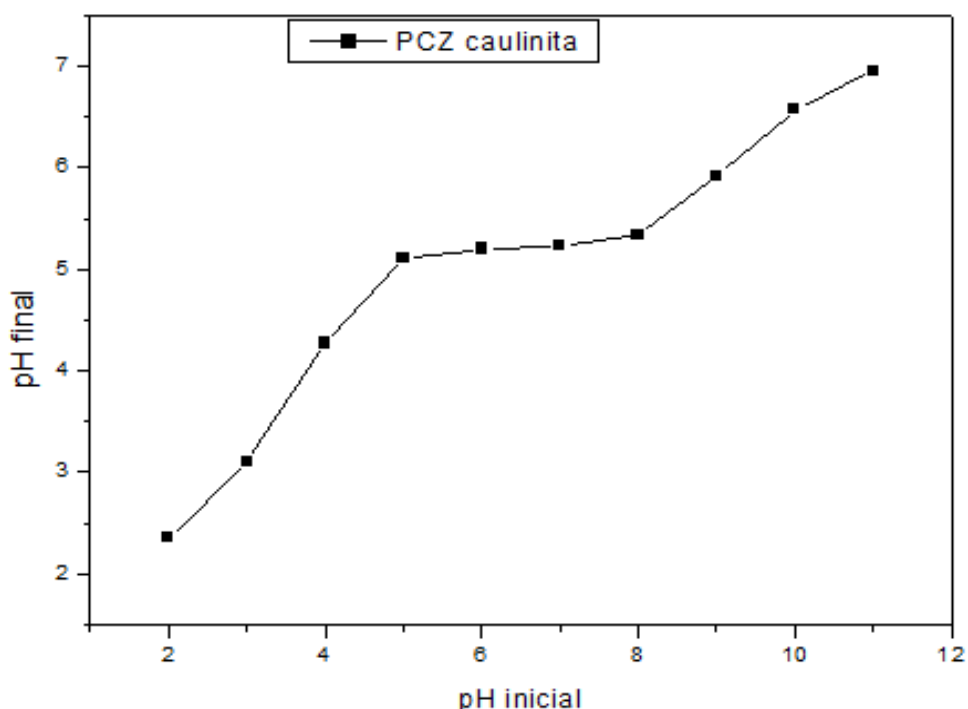
Fonte: Autoral, 2022

5.1.3 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) obtido para caulinita está representado pela figura 8. A partir do gráfico que relaciona o pH inicial em função do pH final, após 24 horas. O valor do PCZ, foi obtido por meio da média dos valores mais próximos de pH final, e foi de 5,2, o que indica que nesse valor a carga total na superfície da caulinita é equivalente a zero, e consequentemente, a superfície torna-se parcialmente carregada positivamente quando o PH for inferior ao PCZ (5,2), e parcialmente carregada negativamente quando o PH for superior ao PCZ (5,2).

O resultado obtido se aproxima do PCZ obtidos na literatura, como Appel et al. (2003), onde o valor desse parâmetro foi de 5,0, confirmando a determinação obtida experimentalmente.

Figura 8 - Ponto de Carga Zero da caulinita



Fonte: Autoral, 2022.

5.2 Estudo de isotermas de adsorção

A capacidade da caulinita em adsorver o corante vermelho BF-3rs, foi avaliada pelos dados experimentais mostrados na Tabela 2, e ajustados as isotermas de Langmuir e Freundlich.

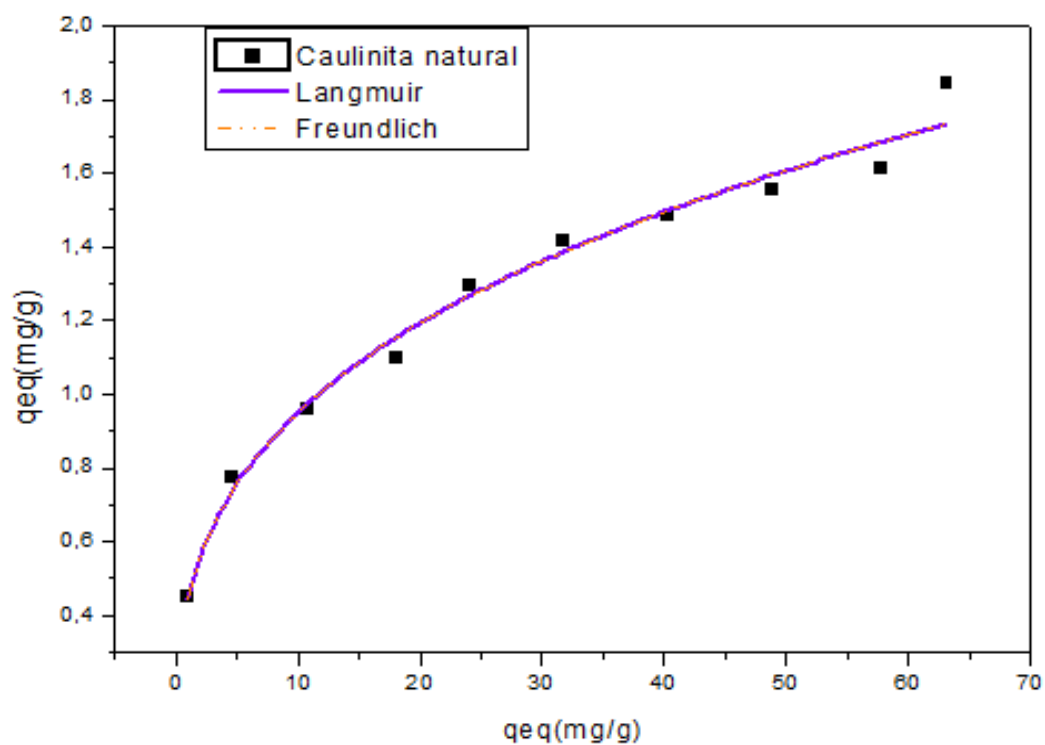
Tabela 2 - Dados da isoterma de adsorção da caulinita natural e tratada

Co (ppm)	Ceq (ppm) in natura	Ceq (ppm) tratada	% Rem in natura	%Rem tratada	qeq in natura	qeq tratada	Desvio Padrão
10	0,98	7,54	90,25	24,63	0,451	0,123	0,012
20	4,54	15,29	77,31	23,56	0,773	0,236	0,023
30	10,79	23,79	64,04	20,71	0,961	0,311	0,019
40	18,04	30,60	54,91	23,50	1,098	0,470	0,016
50	24,10	38,54	51,80	22,93	1,295	0,573	0,041
60	31,66	47,73	47,23	20,46	1,417	0,614	0,033
70	40,35	56,16	42,36	19,77	1,483	0,692	0,005
80	48,91	63,91	38,86	20,11	1,554	0,804	0,043
90	57,79	69,16	35,79	23,15	1,611	1,042	0,032
100	63,16	78,41	36,84	21,59	1,842	1,079	0,018

Fonte: Autor,2022

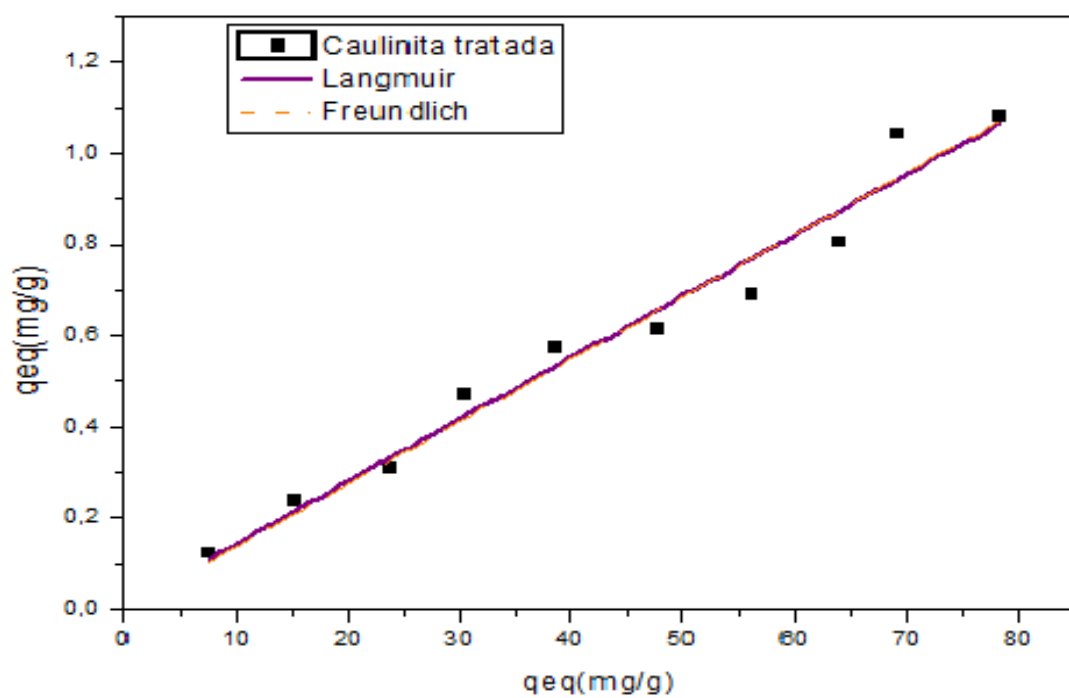
Diante dos dados apresentados, observa-se que a concentração inicial de 10 ppm apresenta uma porcentagem de remoção do corante de 90,25%, acima das demais concentrações, então os ensaios cinéticos foram realizados com esta concentração.

Figura 9 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para Caulinita Natural



Fonte: Autoral, 2022.

Figura 10 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para Caulinita Tratada



Fonte: Autoral, 2022.

Realizando uma análise dos gráficos apresentados nas Figuras 9 e 10, observa-se que as isotermas de adsorção da caulinita natural, apresentam um comportamento côncavo, indicando que a capacidade de remoção do adsorvato é alta, mesmo em pequenas concentrações. Enquanto que nas isotermas da caulinita tratada termicamente, assumem um comportamento mais linear, o que não indica uma capacidade máxima para a remoção.

A partir da equação 2, é verificado se a adsorção é favorável através do cálculo do parâmetro R_L , e o resultado obtido, foi de 0,68 e 0,91 para as isotermas da caulinita natural e caulinita tratada, respectivamente. Como o valor de R_L , ficou entre 0 e 1, e o valor de n calculado pela isoterma de Freundlich foi maior que 1, corroboram para uma adsorção favorável. Ambas as isotermas, da caulinita natural e tratada termicamente, descrevem bem o processo de adsorção, ademais a isoterma de Freundlich, leva uma pequena vantagem no ajuste dos parâmetros experimentais obtidos.

Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a caulinita natural e tratada termicamente

	Natural	Tratada
Langmuir		
K_L (L/mg)	0,00464	0,000926
q_m (mg/L)	97,18	148,56
R^2	0,979	0,966
Freundlich		
K_F (mg/g)	0,449	0,015
n	3,07	1,02
R^2	0,982	0,968

Fonte: Autoral, 2022.

5.3 Estudo da cinética de adsorção

Os modelos cinéticos aplicados aos dados da Tabela 4, foram os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a partir da concentração inicial de 10 ppm, e os gráficos obtidos, estão representados nas Figuras 11 e 12.

Pode-se observar uma coerência nos valores obtidos, pois a concentração do corante vermelho BF-3rs, decai ao longo do tempo, e a porcentagem de remoção em conjunto com a capacidade de adsorção no equilíbrio aumentam até atingirem um certo equilíbrio ao final.

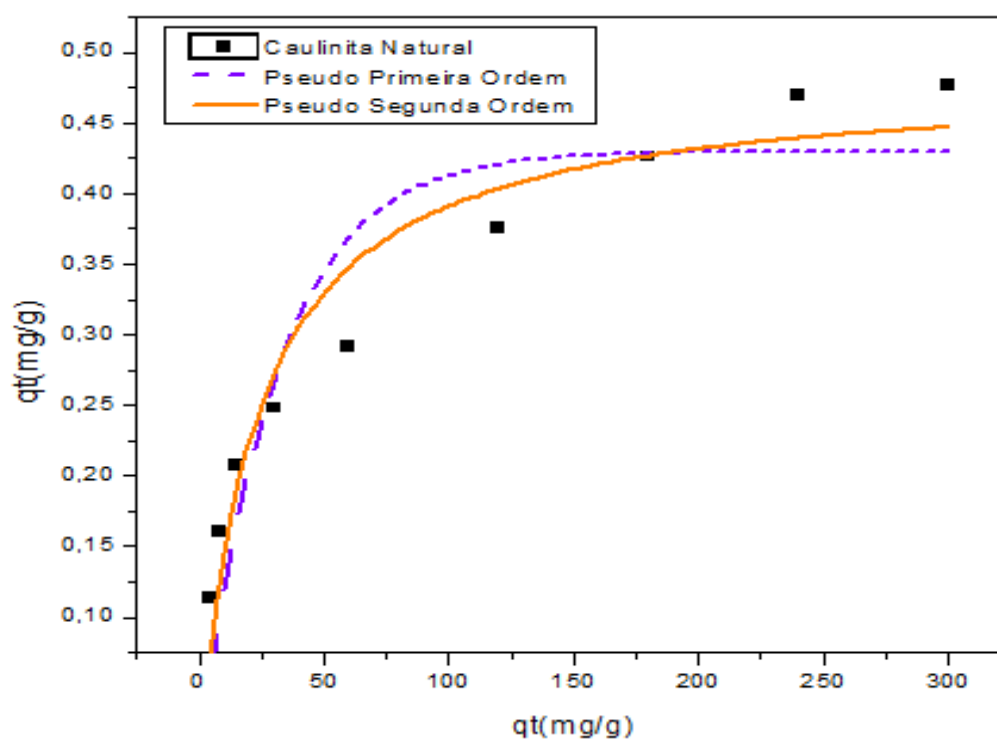
Tabela 4 - Resultados experimentais de cinética de adsorção

t (min)	Ceq (ppm) in Natura	Ceq (ppm) tratada	%Rem in Natura	%Rem tratada	qeq in natura	qeq tratada	Desvio padrão
4	7,72	9,41	22,75	5,87	0,113	0,029	0,006
8	6,78	9,22	32,12	7,75	0,16	0,038	0,008
15	5,85	9,03	41,5	9,62	0,207	0,048	0,004
30	5,04	8,78	49,62	12,12	0,248	0,061	0,002
60	4,16	8,47	58,37	15,25	0,291	0,076	0,006
120	2,47	7,91	75,25	20,87	0,376	0,104	0,005
180	1,47	7,35	85,25	26,51	0,426	0,132	0,003
240	0,61	6,72	94,1	32,75	0,471	0,163	0,002
300	0,47	6,61	95,25	34,1	0,476	0,171	0,005

Fonte: Autoral, 2022.

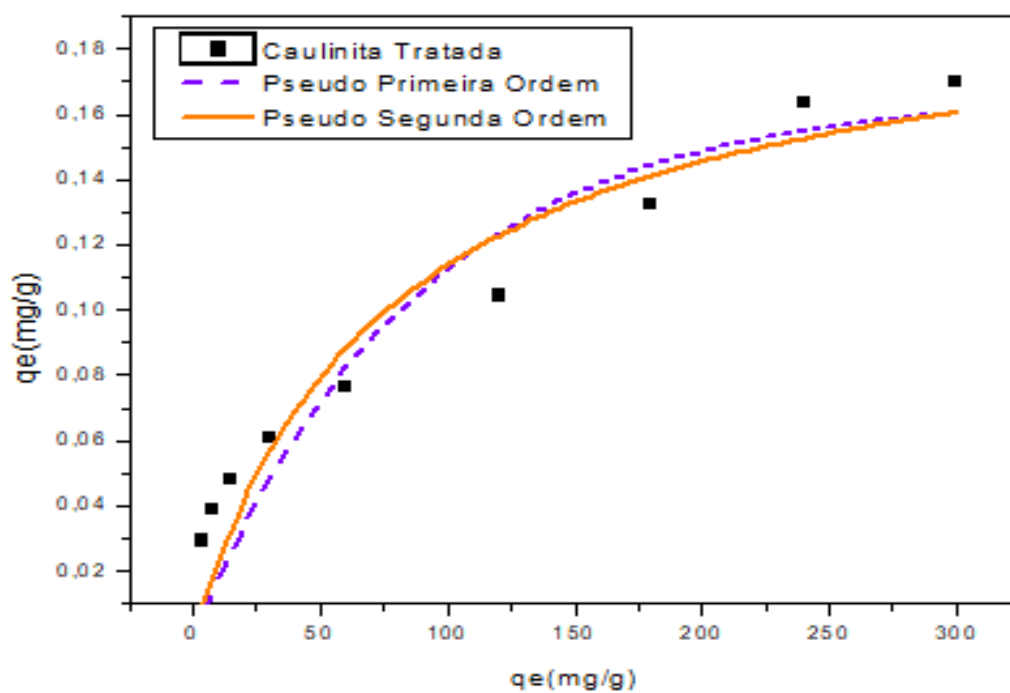
A partir da análise das Figuras 11 e 12, a seguir, observa-se que a partir dos 240 minutos, até os 300 minutos, o parâmetro de concentração no equilíbrio apresenta uma pequena variação, indicando que a caulinita natural e tratada termicamente, atingem o tempo de equilíbrio, aonde a concentração do corante vermelho BF-3rs, ficou quase uma constante ao longo do tempo.

Figura 11 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da caulinita natural



Fonte: Autoral, 2022.

Figura 12 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da caulinita tratada



Fonte: Autoral, 2022.

Os valores do parâmetro cinético de concentração no equilíbrio obtido, pelo modelo de pseudo-segunda ordem, estão mais próximos dos experimentais do que o de pseudo-primeira ordem, além do valor do R^2 , serem mais próximos de 1, como demonstra a Tabela 5. Portanto o modelo que mais se ajustou tanto para a caulinita natural quanto para a caulinita tratada termicamente, é o modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da caulinita natural e tratada termicamente

	Natural	Tratada
Pseudo-primeira Ordem		
q_e (mg/g)	0,429	0,165
K_1 (min ⁻¹)	0,032	0,011
R^2	0,833	0,878
Pseudo-segunda Ordem		
q_e (mg/g)	0,481	0,201
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,091	0,064
R^2	0,924	0,911

Fonte: Autoral, 2022.

6 CONCLUSÃO

O estudo da utilização da caulinita como adsorvente na remoção de corante vermelho BF-3rs, obteve resultados experimentais que demonstram o quanto a concentração inicial influencia consideravelmente na porcentagem de remoção do corante, com retenção de mais de 90% para a caulinita natural a 10 ppm, evidenciando assim o potencial desse adsorvente.

As amostras caracterizadas por Difração de raios X e Espectroscopia na região do infravermelho, permitiram observar que o tratamento térmico feito na caulinita transforma-a em um material amorfo, que por sua vez não aumentaram a área superficial, conseqüentemente a natural apresentou o maior percentual na retenção do corante.

A partir da modelagem das isotermas, observou-se uma grande similaridade, e comportamentos favoráveis ao processo de adsorção, porém a isoterma de Freundlich, se mostrou relativamente mais adequada aos dados experimentais.

Os ensaios cinéticos demonstraram que os dados da adsorção do corante utilizando a caulinita como adsorvente, melhor se ajustaram, e mais se aproximaram dos valores das constantes, foi a cinética de pseudo-segunda ordem.

Finalmente, a caulinita demonstrou ser um adsorvente viável e eficiente para remoção do corante vermelho BF-3rs, pelo custo baixo de ser obtido, a facilidade de ser encontrado na natureza, além dos bons resultados obtidos, quando controladas as variáveis necessárias.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.

ALBERS, A.P.F *et al.* **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de raios-X**. The Scientific Electronic Library Online. Cerâmica 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química** 9a ed., LTC Livros Técnicos e Científicos, 2012.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2. ed. Springer, 2013. 774 p.

CECHETTI, R. *et al.* **Utilização de Adsorventes Alternativos de Baixo Custo Para a Remoção de Corantes Têxteis**, In: Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 2010, Paraná (Anais do II ENDICT), Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR, p.2.

CEPEDA VIEIRA, P.M. **Utilização de Materiais de Baixo Custo (cascas de camarão) para a Remoção de Crômio**. Instituto Politécnico de Bragança, 2009.

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

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.

CRINI, G.; BADOT, P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** Progress in Polymer Science. 33 (2008).

DELLE-SITE, A. **Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants.** A review. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2001, v. 30, p. 187-439.

DEOLIN, Mara Helen da Silva; DEOLIN, Mara Helen da Silva; FAGNANI, Hélida 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.

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

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de Corantes Têxteis utilizando Resíduos Agrícolas da Produção de Milho.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes têxteis.** Scielo. Araraquara – SP, 31 de março de 1999.

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

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.

LENARDA, M. *et al.* **Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, p. 537-543, 2007.

MACEDO, Elida Medeiros. **Influência da ativação térmica e ácida da caulinita na adsorção do corante azul de metileno.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

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.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso: 11 jun. 2022

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.

ROUQUEROL, F. **Adsorption by Powders and Porous Solids.** 2. ed. Elsevier, 2014. 630 p.

SOARES, Maria Clara de Souza. **Biossorção de corante reativo utilizando caranguejo uça (*Ucides cordatus*).** João Pessoa, 2019.

ZHANG, Tingting *et al.* Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 420, p. 2, 2021.