



UNIVERSIDADE
EDUARDO
MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Curso de Química

Trabalho de Licenciatura

**Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos iões hidrogénio
(H^+) e zinco (Zn^{2+}) em argila**



Autor: Celso Júlio Da Silva

Maputo, Julho de 2015



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Curso de Química

Trabalho de Licenciatura
**Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos iões hidrogénio
(H⁺) e zinco (Zn²⁺) em argila**



Autor: Celso Júlio Da Silva

Supervisor: Prof^o Doutor Júlio Omar Prieto Garcia

Co-supervisor: dr Esnaider Rodrigues Soares

Maputo, Julho de 2015

Agradecimentos

- A Deus pelo dom de vida, por me ter conduzido em todos os dias da minha vida e por me ter proporcionado imensas oportunidades...
- Aos meus pais, Júlio da Silva Gouveia (que Deus o tenha) e Joana João Artur, por me terem trazido à terra e dado a oportunidade de cá estar e partilhar as maravilhas desse mundo.
- Um especial agradecimento ao meu supervisor Prof^o. Doutor Júlio Omar Prieto Garcia e ao meu co-supervisor dr Esnaider Rodrigues Soares, pelo apoio incondicional, que de forma sábia me orientaram para tornar possível a realização do presente trabalho.
- Agradecimentos à dr^a Argentina pelo seu apoio, facilitação e disposição na realização da parte laboratorial fazendo com que fosse possível a materialização do presente trabalho.
- Aos meus tios e familiares, Maria da Silva Gouveia, Marcelino Gouveia, Paula Cabo-Verde, Fernando Gouveia, António, Manuel, Inácia, Nilza pelo apoio incondicional, aconselhamento, ensinamentos durante a minha carreira estudantil.
- Aos meus irmãos: Stella, Amália, Delfino, Lasmim, Aida, Jacinta, Esperança, Betinha e primos: Anita, Célia, Joice, Edma, Edilson, Carson, Joseph, Reginaldo, Fernando, pelo companheirismo.
- A todos colegas do curso, em particular, aos colegas Arsénio do Rosário, Domingos D. Valente, Portásio Horácio Joaquim, Raimunda Adriano, Mércia Come; a todos docentes e corpo técnico pelo seu apoio, incentivo e pela sua valiosa amizade, muito obrigado.
- Aos colegas da residência universitária n^o 9, quarto 007, em particular aos colegas Janato, Dias, Manuel, Sabino, Inácio, Pedro, Maera, um muito obrigado pelo apoio, companheirismo, aconselhamentos; estou sem palavras para mensurar o vosso impacto sobre a minha vida.
- Um especial agradecimento à Coca-Cola Sabco Moçambique, na pessoa do L. D Patrick Muzarabane e N.L.M Ana J. D. Fernandes, pela facilitação e concessão do estágio Laboral.
- Aos colegas da Coca-Cola Sabco Moçambique, Logistics Department, pelos ensinamentos, acompanhamento, apoio durante o período de estágio.

A todos, o meu muito obrigado...!

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro pela minha honra que o presente trabalho nunca foi divulgado com vista a obtenção de qualquer grau académico, constituindo assim, o resultado da minha investigação baseando-me nos recursos bibliográficos os quais faço referência ao longo do texto.

Maputo, Julho de 2015

O Autor

(Celso Júlio da Silva)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente ao meu falecido pai Júlio da Silva Gouveia, pelo exemplo de vida e à tia Maria da Silva Gouveia que me é como um pai e mãe, atenciosa, afectuosa, prestativa e batalhadora, que sempre acompanhou e encorajou a minha formação académica.

RESUMO

Argilas são rochas constituídas por um certo número de diferentes minerais, os quais pertencem ao grupo dos filosilicatos que apresentam como uma das características peso específico relativamente baixo, o que se deve a predominância do grupo silício-oxigénio de extensão indefinida, com propriedades químicas derivadas da sua estrutura e do tamanho de partícula, possuindo diferentes características mineralógicas e genéticas, e possuindo propriedades tecnológicas e aplicações variadas.

Neste trabalho fez-se a determinação do estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos íões hidrogénio e zinco em argila natural e activada com ácidos inorgânicos, com a finalidade de avaliar a eficiência da activação das argilas. A amostra em estudo é uma rocha argilosa proveniente da região de Maputo colhida nas profundidades de 13-25 metros, nas coordenadas 25° 58' 16.43" longitude e 32° 35' 11.59" latitude. Para o estudo foram determinados parâmetros físicos e químicos.

A caracterização física da amostra fez-se a partir da determinação da densidade aparente, densidade picnométrica, densidade aparente por aprisionamento, compressibilidade, porosidade, ponto de carga zero e tortuosidade; a caracterização química fez-se a partir da análise química, análise da difracção dos raios X, análise térmica e de infravermelho.

Dos experimentos realizados da cinética, observou-se que o tempo mínimo para o sistema estar em equilíbrio é de 60 e 70 minutos para a argila natural em intercâmbio com os íões H^+ e Zn^{2+} , e 50 minutos para a argila activada com ácidos inorgânicos, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que mais mostra-se eficiente, relativamente aos outros modelos de adsorção propostos no trabalho. No estudo termodinâmico, os modelos de Tempkin e Langmuir mostraram-se adequados para a adsorção dos íões em estudo em comparação aos modelos de BET e Freundlich.

Conteúdo

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objectivos.....	2
1.1.1.	Geral.....	2
1.1.2.	Específicos	2
1.2.	Metodologia	3
1.2.1.	Revisão bibliográfica.....	3
1.2.2.	Trabalho laboratorial	3
1.2.3.	Tratamento dos resultados.....	3
1.2.4.	Elaboração do trabalho final	3
1.2.5.	Problema científico	4
1.2.6.	Hipótese.....	4
1.2.7.	Justificação da escolha do tema	4
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.	Argilominerais.....	5
2.1.1.	Argilas naturais	7
2.1.2.	Estrutura das argilas	7
2.1.3.	Argilas ácidas	9
2.2.	Propriedades das argilas	10
2.2.1.	Capacidade de troca catiónica	10
2.2.2.	Área superficial específica	11
2.2.3.	Capacidade de absorção	13
2.2.4.	A hidratação e inchaço	13
2.2.5.	Plasticidade.....	14
2.2.6.	Aplicações das argilas	14

2.3.	O fenómeno de adsorção	15
2.3.1.	Modelos cinéticos de adsorção.....	16
2.3.2.	Modelo pseudo primeira-ordem	17
2.3.3.	Modelo pseudo segunda-ordem	18
2.3.4.	Modelo de Elovich	19
2.3.5.	Modelo de difusão intrapartícula.....	19
2.3.6.	Modelos termodinâmicos de adsorção	19
2.3.7.	Modelo de Langmuir	20
2.3.8.	Modelo de Freundlich	20
2.3.9.	Modelo de BET	21
2.3.10.	Modelo de Tempkin	22
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1.	Adsorvente	24
3.2.	Equipamentos	24
3.3.	Reagentes	24
3.4.	Fluxograma da metodologia experimental.....	26
3.5.	Tratamento da argila.....	27
3.6.	Caracterização do material	27
3.7.	Caracterização física da argila.....	28
3.7.1.	Densidade real ou picnométrica	28
3.7.2.	Densidade aparente	28
3.7.3.	Densidade aparente por aprisionamento	28
3.7.4.	Porosidade	29
3.7.5.	Compressibilidade.....	29
3.7.7.	Área superficial específica	29

3.7.8.	Ponto de carga zero	30
3.8.	Caracterização química da argila	30
3.8.1.	Análise química.....	30
3.8.2.	Análise de difracção de raios-X.....	30
3.8.3.	Análise térmica.....	31
3.8.4.	Análise qualitativa do infravermelho	31
3.8.5.	Estudo da adsorção de iões H^+ e Zn^{2+} em argila	31
3.9.	Experimentos do estudo cinético da adsorção.....	33
3.9.1.	Argila natural carregada com protões H^+	33
3.9.2.	Argila natural carregada com iões Zn^{2+}	33
3.9.3.	Cinética da argila activada com protões H^+ em intercâmbio com iões Zn^{2+}	33
3.10.	Experimentos do estudo termodinâmico da adsorção	35
3.10.1.	Argila natural carregada com protões H^+ e argila carregada com iões Zn^{2+}	35
3.10.2.	Termodinâmica da argila activada com protões H^+ em intercâmbio com iões Zn^{2+}	35
4.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
4.1.	Caracterização física do adsorvente	36
4.2.	Caracterização química do adsorvente	37
4.2.1.	Análise da composição química.....	37
4.2.2.	Difracção de raios-X (DRX)	38
4.2.3.	Análise térmica.....	40
4.2.4.	Análise da espectroscopia FTIR.....	42
4.3.	Experimentos de adsorção.....	43
4.3.1.	Estudo cinético do processo de adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} em argila natural.....	43
4.3.2.	Estudo cinético do processo de adsorção do ião Zn^{2+} em argila activada.....	46

Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos iões hidrogénio e zinco em argila

4.4.	Estudo termodinâmico do processo da adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} em argila natural e activada	48
4.4.1.	Adsorção dos iões H^+ em argila natural	48
4.4.2.	Adsorção dos iões Zn^{2+} em argila natural e activada	50
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	52
	BIBLIOGRAFIA	54

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Resultado do estudo cinético do processo de adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} em argila natural.....	A-1
Anexo 2: Resultado do estudo termodinâmico do processo da adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} em argila natural e activada.	A-2
Anexo 3: Resultados do estudo da determinação do ponto carga zero das soluções com vista a obtenção de pH 3, 4, 5, 6, 7 e 8.....	A-3

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Classificação sistemática das argilas cristalinas (Aguiar et al, 2002)	6
Tabela 2- Capacidade de troca catiónica (CTC) das argilas (Hevia, 2007)	11
Tabela 3- Área superficial específica (A.S.E) das argilas em m^2/g (Hevia, 2007).....	12
Tabela 4- Características dos reagentes utilizados nos experimentos	25
Tabela 5- Dados das propriedades físicas da argila	36
Tabela 6- Composição química da fracção argilosa	37
Tabela 7- Capacidade de adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} em argila natural	46
Tabela 8- Capacidade de adsorção dos iões Zn^{2+} em argila activada	48
Tabela 9- Capacidade de adsorção dos iões H^+ em argila natural	50
Tabela 10- Capacidade de adsorção dos iões Zn^{2+} em argila activada e natural	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura cristalina da esmectite (montmorilonite) (Silva, 2010)	8
Figura 2-Superfícies dos argilominerais montmoriloníticos (Rosário, 2010)	12
Figura 3-Diagrama de fluxo esquemático da metodologia experimental	26
Figura 4-Processo de activação ácida da argila mediante a agitação magnética constante a 400 rpm.	32
Figura 5- Fluxograma esquemático do processo cinético da adsorção dos íons H^+ e Zn^{2+} na argila	34
Figura 6-Difractograma da fracção argilosa (representada acima) e da rocha argilosa (Cortesia da Universidade Estadual Paulista-UNESP)	39
Figura 7-Curva da análise térmica da fracção argilosa e da rocha argilosa (Cortesia da Universidade Estadual Paulista-UNESP)	42
Figura 8-Espectro de IR da fracção argilosa (Cortesia da Universidade Estadual Paulista-UNESP).....	43
Figura 9-Diagrama do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de adsorção dos íons H^+ em argila natural	44
Figura 10-Diagrama do modelo cinético de difusão inter-partícula de adsorção dos íons H^+ em argila natural	44
Figura 11-Diagrama do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila natural	45
Figura 12 - Diagrama do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila activada	47
Figura 13- Diagrama do modelo cinético de difusão inter-partícula de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila activada	47
Figura 14-Diagrama do modelo isotérmico de Langmuir do processo de adsorção dos íons H^+ em argila natural	49
Figura 15-Modelo isotérmico de Tempkin do processo de adsorção dos íons H^+ em argila natural	49
Figura 16-Diagrama do modelo isotérmico de Langmuir do processo de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila activada	50

Figura 17-Diagrama do modelo isotérmico de Langmuir do processo de adsorção dos iões Zn^{2+} em argila natural 51

LISTA DE SÍMBOLO E ABREVIATURAS

ATD – Análise térmica diferencial

AIPEA- Associação Internacional para o estudo de argilas

A.S. E – Área da superfície específica

BET - Brunauer, Emmett e Teller

b: Massa da monocamada

C_0 - Concentração da fase sólida inicial

C_e - Concentração da fase sólida em equilíbrio

C.A – Capacidade de adsorção

C.T.C - Capacidade de troca catiónica

k: Constante de velocidade de difusão intrapartícula

K_b : Constante do processo de equilíbrio de adsorção

k_1 - Constante de pseudo primeira-ordem

k_2 : taxa inicial da constante de adsorção pseudo segunda-ordem

β - Constante de dessorção

E^+ - Catião interplanar

DRX - Difraccção dos raios X

FTIR – Espectrofotómetro do infravermelho por transformada de Fourier

q_e - Gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio

q_t - Gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo

pH – Operador matemático (Indicador do carácter ácido e básico)

K_f e n : Parâmetros empíricos de Freundlich

t – Tempo

TG – Termogravimetria

UEM - Universidade Eduardo Mondlane

1. INTRODUÇÃO

A busca por metodologias eficientes no controlo da poluição ambiental, assim como no desenvolvimento de tecnologias no âmbito químico, físico e biológico tem sido amplamente discutida a fim de produzir alternativas eficazes na melhoria da qualidade de vida e controlo de poluentes químicos (orgânicos ou inorgânicos), que ao longo dos anos estão sendo descartados no meio ambiente, sem tratamento adequado por residências e indústrias (Pereira et al., 2013).

Nos últimos anos, este problema recebeu uma considerável atenção porque esses poluentes ambientais podem ser adsorvidos por animais e entrar nas cadeias alimentícias apresentando riscos à saúde humana (Lima et al., 2012). Neste contexto, diversos processos têm sido propostos para reduzir a mobilidade dos poluentes ambientais (metais pesados), entre eles, o processo de adsorção por superfícies adsorventes, como a argila (Castaing, 2000).

Ademais, Aguiar et al (2002) defende que o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito à sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos.

Segundo Santos et al (2002), argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm .

Na visão de Romero e Barrios (2006), o termo argila é usado com diferentes significados: em mineralogia é considerada como um grupo de silicatos hidratados de alumínio com propriedades químicas derivadas da sua estrutura e do tamanho da partícula. Do ponto de vista petrológico é uma rocha sedimentar, geralmente de origem detrítica, com características bem definidas e, pela perspectiva económica é um grupo de minerais industriais, com diferentes características mineralógicas e genéticas, com diferentes propriedades tecnológicas e aplicações variadas.

As argilas distinguem-se pela sua capacidade de inchar, dependendo da sua composição química, da qual deriva o seu uso em diferentes indústrias (fundição, perfuração, vinho, cosméticos, purificação de água de processo industrial). Uma aplicação de argilas que está a ganhar importância hoje é a sua utilização como aglutinante no fabrico de alimentos para animais (Romero e Barrios, 2006).

A remoção ou mesmo a adsorção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação por via química, adsorção em carvão activado, ultrafiltração, osmose reversa e troca iónica. O processo de adsorção tem-se tornado o método preferido para remoção de metais pesados (Lima et al., 2012). Neste processo, as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de interacções com a superfície do adsorvente (Almeida, 2005).

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenómeno no qual moléculas e iões que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se sobre uma superfície ou interface (SKOOG, 2002). A dessorção na perspectiva Atkins (1994) citado por Almeida (2005) é o fenómeno oposto à adsorção; ela ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção, como a mudança de temperatura, pH ou fase fluida do sistema.

Para a organização e execução da pesquisa, definiu-se os objectivos gerais e específicos da seguinte forma:

1.1. Objectivos

1.1.1. Geral

Determinar os modelos cinéticos e termodinâmicos da adsorção de iões H^+ e Zn^{2+} em argila procedente da região situada nas coordenadas $25^{\circ} 58' 16.43''$ longitude e $32^{\circ} 35' 11.59''$ latitude da cidade de Maputo.

1.1.2. Específicos

- ❖ Caracterizar a argila por métodos físicos e químicos;
- ❖ Determinar os mecanismos da adsorção de iões H^+ e Zn^{2+} por modelos cinéticos e termodinâmicos em meio aquoso;
- ❖ Avaliar a eficiência da activação ácida na adsorção de iões Zn^{2+} e traçar metodologias com vista a avaliar a eficiência do método.

Para cumprir os objectivos acima referidos, utilizou-se métodos e técnicas de investigação bem como materiais referentes à literatura científica e prática de pesquisa, principalmente

experimental, que o conhecimento profissional e preparação química integram, a partir da necessidade de resolver o problema.

1.2. Metodologia

O presente trabalho seguiu a seguinte metodologia

1.2.1. Revisão bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de informações de artigos e revistas científicas, trabalhos de licenciatura anteriores que abordam temas relacionados, livros de Química Física e Analítica e sítios de internet, com relação aos estudos cinéticos e termodinâmicos da adsorção dos íons H^+ e Zn^{2+} em argilas.

1.2.2. Trabalho laboratorial

O trabalho laboratorial consistiu em:

- ❖ Preparação das condições laboratoriais para a execução dos experimentos;
- ❖ Tratamento da amostra para análise.

1.2.3. Tratamento dos resultados

O tratamento dos resultados teve o seguinte roteiro:

- ❖ Discussão e interpretação dos resultados;
- ❖ Conclusão e recomendações.

1.2.4. Elaboração do trabalho final

O trabalho final foi elaborado tomando em consideração a pesquisa bibliográfica, resultados experimentais e a discussão.

Considerando a importância e relevância de estudos de uso da argila como adsorvente de íons de metais pesados, e devido à sua disponibilidade e baixo custo, define-se o problema científico da pesquisa.

1.2.5. Problema científico

Como determinar as características físicas e químicas, os mecanismos de adsorção da argila que permitam a sua avaliação e aplicação como adsorvente de íões de metais pesados?

1.2.6. Hipótese

O conhecimento das propriedades e características da argila permitirá obter um adsorvente com capacidade potencial para adsorver catiões Zn^{2+} que poderão estar presentes nas águas residuais das indústrias mineradoras.

1.2.7. Justificação da escolha do tema

Com as constantes descobertas de recursos minerais que se tem observado ao longo dos anos, surgiu necessidade de se encontrar mecanismos eficientes e eficazes com vista a reduzir a mobilidade dos poluentes de natureza química descartados pelas indústrias mineradoras através da utilização das tecnologias aplicadas no trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A possibilidade de utilização de argila como adsorvente de iões de metais pesados, obriga a uma pesquisa bibliográfica sobre as propriedades físico-químicas de modo que exista uma área da cidade de Maputo, para avaliar a possibilidade de uso para estes efeitos.

2.1. Argilominerais

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas. Eles são silicatos hidratados dispostos em camadas (ou lamelas) formadas por subcamadas (ou “folhas”) de tetraedros de silício e subcamadas de octaedros compostos por átomos de alumínio e, ocasionalmente, oxigénio em ambas subcamadas (Sartori et al., 2011). Existe uma classificação internacional dos argilominerais, recomendada pela “AIPEA¹”, a qual classifica em subdivisão os argilominerais cristalinos. Essa subdivisão ocorre em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa (Aguiar et al., 2002).

Aguiar et al (2002) defende que as estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou iões oxigénio e por iões hidroxilo, que estão ao redor de pequenos catiões, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica.

Segundo Batista et al (2009), as substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interacção dos iões H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH) origina excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por catiões; esses catiões de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros catiões, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiónica.

De acordo com a classificação da AIPEA, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza é de estrutura lamelar; nestes existem subdivisões que são feitas em função de propriedades estruturais, por exemplo, o grau de substituição na camada octaédrica da célula

¹ Association International Pour l'Étude des Argiles

Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos íões hidrogénio e zinco em argila

unitária², a partir da qual se pode ter os argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos. Os argilominerais dioctaédricos são aqueles os quais duas das três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária são ocupadas por catiões, enquanto os argilominerais trioctaédricos são aqueles os quais três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária são ocupadas por catiões (Guerra, 2006). A classificação sistemática das argilas cristalinas é apresentada na tabela 1 segundo Aguiar et al (2002), em arranjo das camadas, grupos e espécies.

Tabela 1- Classificação sistemática das argilas cristalinas (Aguiar et al., 2002)

Arranjo das camadas e Grupo	Exemplos de espécies
2:1 Talco	Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
2:1 Esmectite	hectorita: $E^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
	Montmorilonite: $E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Vermiculita	Vermiculita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Vermiculita: $E^{+}_{0,86}(MgFe^{+2}, Fe^{+3}Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Mica	Lepidolita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Illite: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
1:1 Caulinita	Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

(E⁺) catião interplanar

² Unidade que se repete numa estrutura cristalina

2.1.1. Argilas naturais

As argilas são comumente definidas como rochas finamente divididas, constituídas por partículas do solo que possuem um diâmetro inferior a 2 μ m, das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filosilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (Silva, 2010).

A definição dos diferentes grupos de argilas é feita de acordo com a maneira na qual as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, ou seja, formando as lamelas: 1:1 – na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; ou ainda, 2:1 – na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas. O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinite, com estrutura 1:1. Contudo, entre as argilas com formação lamelar do tipo 2:1, a montmorilonite figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes (Silva, 2010).

2.1.2. Estrutura das argilas

O que define as fases minerais da argila, do ponto de vista estrutural, é a sua organização, em particular em camadas. O tetraedro SiO₄ é uma parte fundamental dessa estrutura lamelar. Os grupos SiO₄ unem-se e partilham três dos seus quatro átomos de oxigénio com os outros vizinhos agrupados em camadas, que formam hexágonos de extensão praticamente infinitos e de fórmula estrutural (Si₂O₅)²⁻, que é uma das unidades fundamentais dos filosilicatos. Nestas estruturas, cada átomo de oxigénio está coordenado a dois átomos de silício, o que resulta numa camada de tetraedros que partilham o seu ápice com octaedros onde o Al³⁺, Mg²⁺, suas substituições isomórficas e polimórficas são apresentados como átomo central rodeados de grupos O²⁻ e/ou OH⁻ distribuídos entre os seis vértices do octaedro (Dritz, 2003).

O empilhamento sequencial e distribuição de camadas tetraédricas e octaédricas no espaço, bem como o tipo de substituições isomórficas que ocorrem são os factores que distinguem estruturalmente e quimicamente cada fase de mineral da argila. Assim, as camadas laminares de Al octaédrico e tetraédrico combinam-se para dar uma argila do tipo 1:1 ou T: O, isto é, uma camada tetraédrica e uma octaédrica, ou argilas 2:1, para formar T: O: T, ou duas camadas de tetraedros unidos por uma camada octaédrica. Se o catião octaédrico central é bivalente, trata-se de três possíveis redes octaédricas (trioctaédrico), mas se o catião é trivalente octaédrico, um terço destas posições permanecem vazias na rede cristalina (dioctaédrico) (Bravo, 2004).

Espaços inter-laminares descompensados têm cargas negativas razão pela qual o número e as distribuições serão dependentes de substituições isomórficas nas camadas octaédricas e tetraédricas. Para compensar os desequilíbrios de carga, cátions de diferentes valências e tamanho são colocados entre as folhas. Isto ocorre em maior grau na sequência de 2:1, tais como argilas de montmorilonite e do tipo 1:1 como caulinite (Foerster, 2003).

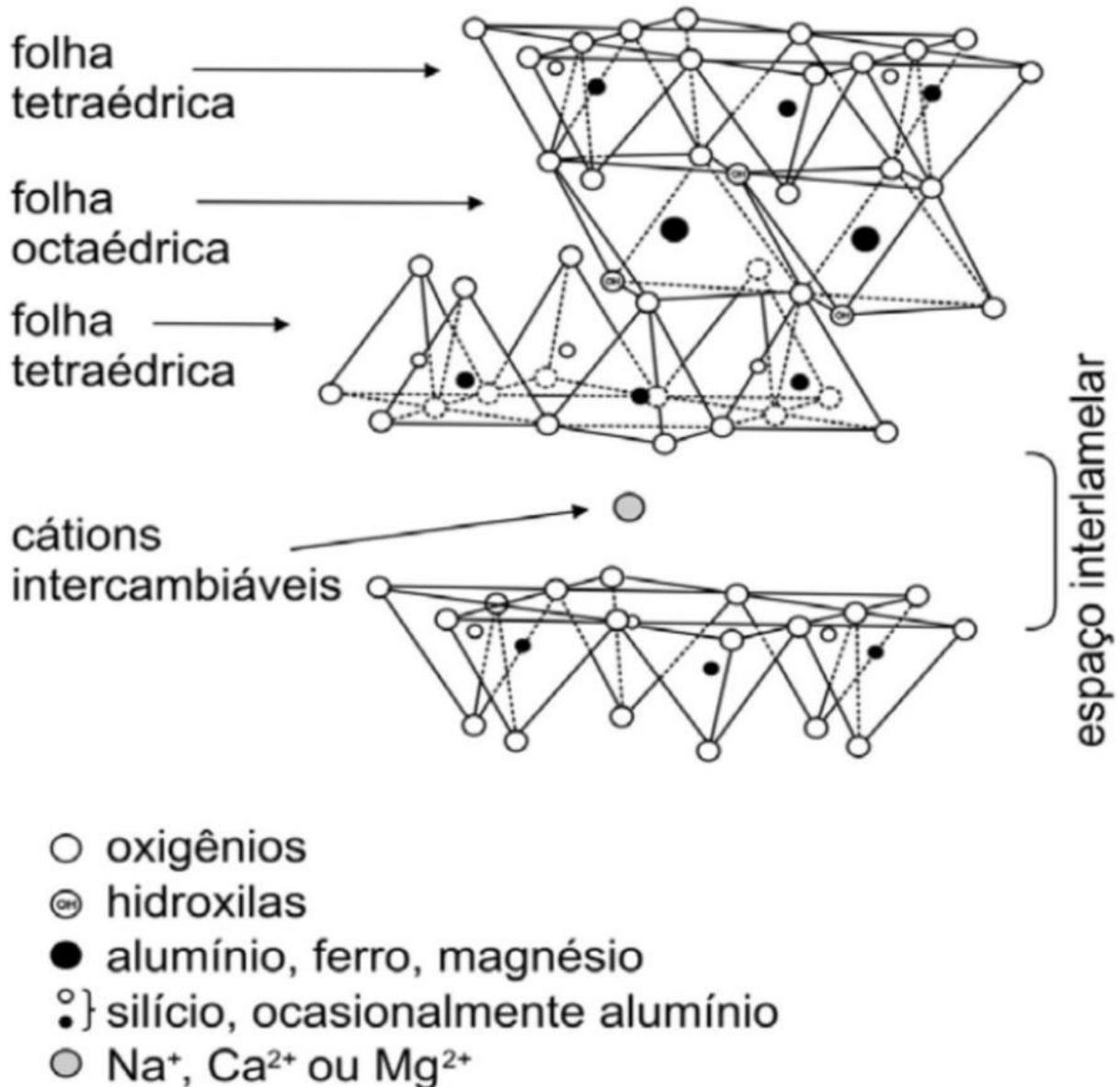


Figura 1-Estrutura cristalina da esmectite (montmorilonite) (Silva, 2010)

O espaçamento entre as camadas é ocupado por cátions hidratados trocáveis, tipicamente Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, que balanceiam o desequilíbrio de cargas eléctricas no retículo cristalino, resultante

da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nos sítios octaédricos do Al^{3+} pelo Mg^{2+} , ou ainda, do Mg^{2+} pelo Li^+ e também da quebra de ligações químicas nas arestas das partículas e da interacção dos íons H_3O^+ (Silva, 2010).

2.1.3. Argilas ácidas

A activação ácida é um dos métodos empregues ou utilizados para modificar as características químicas e texturais dos argilominerais. No geral, o tratamento ácido tende a aumentar a área específica da argila, devido à destruição parcial da estrutura, à remoção de catiões trocáveis, que são substituídos por íons hidrogénio, e à criação de mesoporos³. Dessa forma, os tratamentos ácidos têm sido usados para se obter sólidos mais ácidos e com maior porosidade, propriedades que influenciam na aplicação desses materiais como catalisadores e como suportes (Guerra, 2006).

As argilas são modificadas tanto com substâncias inorgânicas quanto orgânicas (Pereira et al, 2013). Quando uma montmorilonite é tratada com ácido, ocorre uma troca iónica entre os catiões presentes na intercâmara e o íon H_3O^+ , oriundo do ácido mineral, gerando a argila ácida (argila- H^+). Na activação ácida, os íons Al^{3+} e Mg^{2+} podem ser deslocados das camadas octaédricas da argila e transferidos para o espaço inter-lamelar, onde passariam, também, a actuar como sítios ácidos. Dessa forma, a activação ácida propicia a actividade catalítica das argilas através da geração de sítios ácidos (Guerra, 2006).

Além disso, os minerais de argila do grupo da esmectite sob activação ácida podem promover a substituição dos catiões (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) pelo catião hidrogénio (H^+), além de reduzir o teor de (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) com consequente delaminação ou destruição das folhas octaédricas (Pereira et al., 2013).

³ Espaços porosos com diâmetro entre 2 a 50 nm

2.2. Propriedades das argilas

As inumeráveis e importantes aplicações industriais dos minerais argilosos baseiam-se nas suas propriedades físico-químicas (Hevia, 2007).

As propriedades essenciais que distinguem as argilas são:

- ❖ Capacidade de troca de catiónica;
- ❖ Superfície específica;
- ❖ Capacidade de absorção;
- ❖ Hidratação e inchaço;
- ❖ Plasticidade

2.2.1. Capacidade de troca catiónica

A capacidade de troca catiónica (CTC) é definida como a soma de todas as taxas de catiões que um mineral pode fixar em um determinado pH, equivalente à medição das cargas negativas totais dos minerais (Romero e Barrios, 2006). É uma das propriedades mais importantes das argilas, que resulta do desequilíbrio das cargas eléctricas na estrutura cristalina; isso deve-se às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interacção dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (Aguiar et al., 2002).

Para Magandane (2013), a CTC é a propriedade que um determinado material apresenta quando em contacto com catiões livres, pois é capaz de incorporá-los na sua estrutura, liberando outros catiões trocáveis. Entende-se que o poder de troca de um catião será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. Outrossim, a força com que um ião é atraído é proporcional à sua carga iónica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (Aguiar et al., 2002). A CTC das argilas montmorilonites naturais é muito variável, podendo ocorrer dentro de uma faixa entre 40 e 150meq/100g de argila.

Tabela 2- Capacidade de troca catiónica (CTC) das argilas (Hevia, 2007)

Argila	CTC (meq/100g da argila)
Caulinite	3-5
Haloisite	10-40
Ilite	10-50
Clorite	10-50
Vermiculite	100-200
Montmorilonite	80-200

2.2.2. Área superficial específica

É definida como a área da superfície externa sobre a área da superfície interior (no caso de existir) das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em m^2/g . A área superficial específica depende também do tamanho de partícula, pelo que, quanto menor a partícula, em relação a uma quantidade definida de massa, maior é o seu valor. As argilas têm uma A.S.E elevada, muito importante para aplicações industriais como reacções catalíticas, fabricação de revestimentos cerâmicos, branqueamento de óleos e processos adsortivos em geral, onde a interacção sólido-fluido depende directamente dessa propriedade (Hevia, 2007). Alguns exemplos de superfícies específicas das argilas são apresentados na tabela 3.

Tabela 3- Área superficial específica (A.S.E) das argilas em m^2/g (Hevia, 2007)

Argila	Superfície Específica (m^2/g)
Caulinite	até $50 m^2/g$
Haloisite	até $60 m^2/g$
Ilite	até $50 m^2/g$
Montmorilonite	$80-300 m^2/g$
Sepiolite	$100-240 m^2/g$
Paligorsquite	$100-200 m^2/g$

Entretanto, argilominerais têm uma facilidade especial em modificar a sua superfície externa e, frequentemente, também a interna, seja por processos de adsorção, troca catiónica, tratamentos mecano-químicos, entre outros (Magandane, 2013). Afigura-se que argilas montmorilonites apresentam áreas superficiais da ordem de 150 a $800m^2/g$, valores considerados elevados, originários não somente das dimensões dos seus argilominerais constituintes, como também da presença de concomitante de áreas externas, internas e de extremidades, respectivamente como pode ser conferido na ilustração da Figura 2 (Silva, 2010).

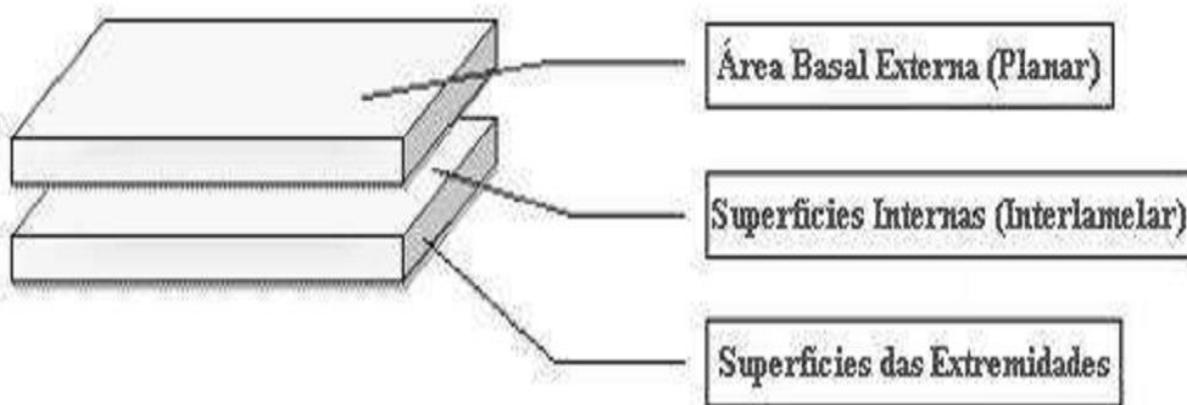


Figura 2-Superfícies dos argilominerais montmoriloníticos (Rosário, 2010)

2.2.3. Capacidade de absorção

Está directamente relacionada às características de textura e do tamanho das partículas: superfície específica e porosidade interna (estrutural). Existem dois tipos de processos que ocorrem praticamente isolados, a absorção (isto é, processos físicos como retenção por capilaridade) e a adsorção (quando existe uma ligação química entre o tipo de adsorvente, neste caso, a argila e o gás ou líquido adsorvido, denominado adsorbato). Por sua vez, a capacidade de adsorção (C.A) é expressa em percentagem em relação à massa de adsorbato (Hevia, 2007).

2.2.4. A hidratação e inchação

Enquanto por um lado, a hidratação das argilas envolve a adsorção de moléculas de água nas superfícies expostas aos diferentes espaços intersticiais (Correia e Benta, 2007), por outro lado, o inchamento de argila é o resultado da estrutura de camadas dos argilominerais e dos catiões adsorvidos para se atingir o equilíbrio de cargas. Assim, no contexto de Guven (1992), citado por Correia e Benta (2007), Podem distinguir-se três níveis de hidratação, que ocorrem à medida que aumenta a disponibilidade da água.

- a) *Hidratação interlamelar*, envolvendo a adsorção de limitadas quantidades de água nas superfícies internas das partículas argilosas;
- b) *Hidratação osmótica*, a qual está relacionada a adsorção não limitada de moléculas de água nas superfícies internas e externas das partículas argilosas;
- c) *Condensação capilar de água livre nos microporos*, dentro da microestrutura da argila (ou seja, nos poros inter-agregados e intra-agregados).

Segundo Bradamovic (2007), os mecanismos de hidratação em cada nível são relativamente distintos e variam com o tipo de troca catiónica. Os principais aspectos da hidratação interlamelar têm a ver com: i) a hidratação dos catiões presentes entre camadas; ii) as interações entre as superfícies de argila, as moléculas de água e os catiões intercamadas; iii) o teor (ou a pressão de vapor) de água no sistema. A água adsorvida na hidratação interlamelar encontra-se fortemente ligada às camadas estruturais dos minerais de argila, podendo ser considerada como parte integrante da estrutura cristalina (Correia e Benta, 2007).

2.2.5. Plasticidade

A plasticidade das argilas é essencialmente resultante das forças de atracção entre as partículas lamelares de argilominerais carregadas electricamente e a acção lubrificante da água que existe entre as partículas lamelares. Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolve quando o sistema argila-água tem água suficiente para cobrir a superfície acessível dos argilominerais como uma película, agindo desta forma como lubrificante (Souto, 2009).

A elevada plasticidade de argilas é, portanto, mais uma vez atribuído a morfologia laminar, ao tamanho de partícula extremamente pequeno (área de superfície elevada) e conjugada a elevada capacidade de inchamento (Romero e Barrios, 2006).

De salientar que os principais factores que afectam a plasticidade das argilas são a mineralogia, granulometria, forma dos cristais, carga eléctrica dos cristais e o estado de desfloculação da argila (Meira, 2001).

2.2.6. Aplicações das argilas

As argilas são empregues numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Elas apresentam poder adsorvente, podendo ser empregues como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água. Entretanto seu uso na adsorção depende de diversos factores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (Santos et al., 2002).

A aplicação das argilas na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais.

Uma das aplicações das argilas, que está a ganhar importância hoje é a sua utilização como aglutinante no fabrico de alimentos para animais. É usada na alimentação de galinhas, porcos, perus, cabras, ovelhas e gado, principalmente, porque age como um promotor de crescimento e como um agente de limpeza de toxinas. Defende-se que o alimento misturado com a argila, e pela sua capacidade de adsorção elevada, permanece mais tempo na zona intestinal, absorvendo o excesso de água, e fazendo com que os nutrientes permaneçam no estômago mais tempo, tendo

assim um maior desempenho. Esta aplicação é usada principalmente em países europeus e nos Estados Unidos (Romero e Barrios, 2006).

A literatura apresentada pelos actores supracitados ilustra muito bem a dependência das propriedades e aplicações das argilas. A carga, a capacidade de permuta catiónica e grande área de superfície apresentada permitem um elevado grau de absorção de muitas substâncias; mais do que isso, o tamanho de partícula pequena e a capacidade de inchamento possível quando misturado com água, além da elevada superfície específica de argilas torna útil para várias utilizações industriais, a alta capacidade de troca de catiões permite a sua utilização como um transportador de elementos vestigiais e desenvolver suplementos alimentares (Castaing, 2000; Brown, 1961; Rossman, 2002).

2.3. O fenómeno de adsorção

O processo de adsorção está relacionado a transferência de um gás ou um líquido a superfície sólida, ou seja, constituída por uma transferência de material de uma fase a uma superfície, ligados por forças intermoleculares. A substância com capacidade de reter quantidades significativas de outras substâncias na superfície é chamada de adsorvente, enquanto que a substância que é adsorvida é chamada de adsorvato. A adsorção pode comportar-se como um processo físico ou químico de acordo com os tipos de ligações que se estabelecem entre o adsorvente e adsorvido.

Segundo Young (1962), adsorção física ocorre quando o adsorvido adere à superfície por forças de van der Waals (ou dispersão), nesta área; embora ocorra deslocamento electrónico, os electrões não são partilhados entre o adsorvente e adsorvido; as espécies adsorvidas conservam a sua natureza química, podem ser adsorvidos para formar camadas sucessivas (multicamadas de adsorção), conseqüentemente, a temperatura de dessorção de espécies fisissorvidas é baixa. Ora fisissorção é um fenómeno não específico, onde a quantidade de material fisicamente adsorvido aumenta com a diminuição da temperatura de adsorção.

A adsorção química ou quimissorção na visão de Peruch (2001), citado por Santos (2010) é um processo que envolve a troca efectiva de electrões entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: i) formação de uma única camada sobre a superfície sólida, ii) irreversibilidade e envolvimento de uma quantidade de energia considerável (da ordem

de uma reacção química). Por este motivo, este tipo de adsorção é favorecido por um aumento de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogénea geralmente envolve adsorção química dos reagentes.

Em alguns casos, não é fácil distinguir entre os dois tipos de adsorção, como, por vezes ocorrer para aquelas situações intermédias descritas (Foerster, 2003). A adsorção de soluções é ligeiramente afectada pela polaridade e porosidade do adsorvente.

O efeito da porosidade do adsorvente depende da relação entre as dimensões dos poros do adsorvente e as moléculas de adsorbato. Quanto maior a porosidade do adsorvente, maior é a adsorção das moléculas de pequeno tamanho, pois adsorventes porosos têm uma grande acção selectiva e o efeito da natureza química de sua superfície também aumenta. Entretanto, esta dependência é válida somente quando moléculas de adsorbato são suficientemente pequenas e podem penetrar sobre os poros. Moléculas grandes de adsorbato não podem penetrar nos poros estreitos do adsorvente e a adsorção decresce ou, em alguns casos, é muito demorada (Freitas, 2005).

2.3.1. Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção é o estudo do processo da adsorção com o tempo, em superfícies sólidas. Nela podem estar envolvidas as seguintes etapas: 1-difusão de moléculas da solução para os espaços da interface (difusão externa); 2-difusão de moléculas na superfície externa (difusão superficial); 3-difusão de moléculas no interior dos poros (difusão intrapartícula); 4-interacção das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, Dabrowski (2001), citado por (Santos, 2010).

Almeida (2005) defende que a velocidade da adsorção depende de um ou mais dos estágios indicados e estão relacionados às interacções electrostáticas entre adsorvente/adsorbato. A etapa determinante, responsável pela velocidade de adsorção, pode ser parcialmente caracterizada pela energia de activação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. Essas informações indicam as melhores condições de operação e também permitem avaliar a natureza das etapas que determinam a velocidade.

Para Dabrowski (2001), citado por Santos (2010), a primeira etapa da adsorção pode ser afectada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento na concentração do

adsorbato na solução pode acelerar a difusão do mesmo para a superfície do sólido. Assim a capacidade máxima de adsorção é obtida através da isoterma de equilíbrio. A segunda etapa do processo da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato por sua vez, a terceira etapa geralmente é considerada a etapa determinante especialmente no caso de adsorventes micro porosos

De ressaltar que o estudo da velocidade de adsorção de uma espécie em um adsorvente é realizado por meio de modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais. Dos modelos utilizados, destacam-se a equação de Lagergren, também chamada pseudo primeira-ordem, a equação de pseudo segunda-ordem, Elovich e a difusão intrapartícula (Almeida, 2005).

Os modelos pseudo primeira e pseudo segunda ordem assumem a diferença entre a concentração da solução líquida inicial (C_0) e a concentração da solução líquida em equilíbrio (C_e), a qualquer momento a força motriz é proporcional à adsorção no caso da equação de pseudo primeira-ordem.

2.3.2. Modelo pseudo primeira-ordem

O modelo de adsorção pseudo primeira-ordem é utilizado para analisar a cinética de fisiossorção, é considerado um dos modelos cinéticos mais utilizados na adsorção de soluto em uma solução líquida HO (2004), citado por (Santos, 2010). A equação diferencial do modelo de pseudo primeira-ordem pode ser representada por:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.0)$$

Este modelo assume que a taxa de variação na concentração do adsorbato adsorvido com o tempo é directamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio, e a quantidade adsorvida num tempo t qualquer (Almeida, 2005). Da equação diferencial e integrando nas condições limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q = q$ para $t = t$, temos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (1.2)$$

q_e : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg/g).; q_t : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo (mg/g).; t : tempo (min).; k_1 : constante de pseudo primeira-ordem (min^{-1}).; $t_{1/2}$: tempo de meia-vida (min).

A partir do gráfico $\ln(q_e - q)$ vs t , determina-se o coeficiente angular k_1 e o coeficiente linear $\ln q_e$. Com a linearização da recta é possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do coeficiente de correlação R (Santos, 2010).

2.3.3. Modelo pseudo segunda-ordem

O modelo pseudo segunda-ordem permite a análise da cinética de adsorção física a sua equação é baseada na capacidade de adsorção que pode ser representada por (Almeida, 2005):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (1.3)$$

k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo segunda-ordem. Integrando a equação (1.3) em condições limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q = q$ para $t = t$, temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left[\frac{1}{q_e}\right]t \quad (1.4)$$

O tempo de meia vida para pseudo segunda-ordem é:

$$t_{1/2} = \frac{1}{q_e k_2} \quad (1.5)$$

$$v = k_2 q_e^2 \quad (1.6)$$

Na equação 1.6, v ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é chamada por alguns autores de velocidade inicial da adsorção (HO, 1999). A linha recta do gráfico t/q versus t permite encontrar os valores de k_2 e q_e através dos coeficientes angular e linear (Almeida, 2005).

q_e : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g).; q_t : (mg/g) gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min); h_2 : taxa inicial de adsorção (mg/g min).; $t_{1/2}$: tempo de meia-vida (min) e k_2 : taxa inicial da constante de adsorção pseudo segundo-ordem (g/mg min).

2.3.4. Modelo de Elovich

Permite analisar a cinética de adsorção química de gases em sólidos e de iões em solução em suportes sólidos (Sekar e Rangaraj, 2008).

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (1.7)$$

É estabelecida a dependência (q_t vs t).

q_t : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo (mg/g); α : taxa de absorção inicial (mg/min); β : constante de dessorção (mg/min) e t : tempo (min).

2.3.5. Modelo de difusão intrapartícula

Considera o processo de difusão intrapartícula como fundamental para o fenómeno (Sekar e Rangaraj, 2008). Os modelos pseudo primeira e segunda ordem não podem identificar o mecanismo de difusão em adsorventes porosos. Para avaliar a difusão intrapartícula, emprega-se a equação 1.8.

$$q_t = kt^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Estabelece-se a dependência (q_t vs $t^{1/2}$).

k : é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C é o valor da intersecção da recta com o eixo Y (constante); q_t : (mg/g) gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min) e t : é o tempo (min).

Os valores de k são encontrados através da inclinação da linha recta obtida no gráfico de q_t vs $t^{1/2}$, e os resultados são avaliados através de R (Almeida, 2005).

2.3.6. Modelos termodinâmicos de adsorção

A análise do equilíbrio de adsorção, que corresponde à transferência de massa entre as fases líquidas, é usada para determinar a distribuição de adsorbato entre a fase de fluido no interior do sistema e adsorvido na superfície de um adsorvente sólido determinada normalmente a uma temperatura constante. Neste contexto, propõem-se vários modelos matemáticos para descrever o processo de adsorção em monocamada e multicamada (Myroslav, 2000).

Os modelos mais utilizados para tratamento dos dados das isotermas são aqueles desenvolvidos por Langmuir e Freundlich. Entretanto na literatura são propostos vários modelos. Salienta-se que os modelos termodinâmicos utilizados neste estudo são de Langmuir, Freundlich, BET, Tempkin, os quais são descritos abaixo.

2.3.7. Modelo de Langmuir

Este modelo refere-se quantitativamente ao volume do líquido ou gás adsorvido sobre a superfície. Ora a teoria de Langmuir fundamenta-se em estudos de adsorção na interface sólido/gás, porém tem sido aplicada com sucesso a muitos outros processos de adsorção com base em três suposições Hunter (1993), citado por (Almeida, 2005):

(i) Todos os sítios de adsorção são equivalentes, isto é, apresentam a mesma capacidade de adsorção e a superfície uniforme; (ii) A adsorção ocorre até formação de monocamada; (iii) Uma molécula liga-se a um sítio independentemente dos demais, ou seja, não importa se estão ou não ocupados. A quantidade de adsorbato adsorvida no modelo de Langmuir pode ser expressa por:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_b C_t} + \frac{1}{b} \quad (1.9)$$

Estabelece-se a dependência ($1/q_t$ vs $1/C_t$).

q_t (mg/g) e C_t (mg/L): representam a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo e a concentração de soluto em solução ao longo do tempo.; k_b é a constante de equilíbrio de adsorção e b a massa da monocamada.

2.3.8. Modelo de Freundlich

Para Santos (1989), e Freundlich (1906), citados por Santos (2010), o padrão isotérmico refere-se a uma equação semi-empírica, atribuída a Freundlich. Este modelo clássico considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da policamada adsorvida.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica e apresenta falhas em sistemas de adsorção de elevadas concentrações, largamente utilizada na gama de baixa à concentrações intermédias (Myroslav, 2000). A distribuição logarítmica de sítios activos é reconhecida quando há interações significativas entre as moléculas do adsorbato, e propõe-se a equação 2.0.

$$q_t = K_f C_t^{1/n} \quad (2.0)$$

Na equação 2.0, K_f [mol/g (mol/L)^{-1/n}] e n são os parâmetros empíricos de Freundlich. A equação linearizada da isoterma de Freundlich (Equação 2.1) é obtida aplicando o logaritmo na equação 2.0. Na Equação 2.1, o coeficiente angular da recta corresponde a $1/n$ (com valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície), e o coeficiente linear corresponde a $\ln K_f$. O valor de K_f obtido é uma indicação da capacidade de adsorção. O valor de n deve ser sempre maior que 1; estando ele em um intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável Santos (1989), e Freundlich (1906), citados por Santos (2010).

$$\ln q_t = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_t \quad (2.1)$$

Estabelece-se a dependência ($\ln q_t$ vs $\ln C_t$).

q_t : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo (mg/g); C_t : Concentração de equilíbrio de uma solução (mg/L); K_f e n são constantes.

A equação de Freundlich é aplicada a uma grande variedade de sistemas. A avaliação do melhor ajuste dos dados é feita verificando o valor do coeficiente de correlação R. Quanto mais próximo de 1, melhor a aplicação da equação.

2.3.9. Modelo de BET

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir por forma a permitir uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefacção, ou seja, forças de Van der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sob a superfície do adsorvente Al-Ghouti (2003), citado por (Almeida, 2005).

Para muitos sistemas de adsorbato adsorvente surgem evidências experimentais de que a adsorção ocorre em multicamadas, que é característica da adsorção física, discutida pelo modelo de BET, de grande importância prática para determinar o volume de poro e área de uma superfície de adsorvente.

Este modelo inclui as considerações básicas do modelo de Langmuir com as características que irão ocorrer na adsorção de multicamadas e de calor de adsorção o qual a primeira difere da segunda, quando comparadas. O seu calor é igual ao calor latente de condensação do adsorbato líquido. Embora este modelo não permita uma interacção entre as moléculas da lateral, é necessária a camada adsorvida e a fase de gás para atingir a cobertura de multicamadas.

Ainda que a equação de BET seja censurável por causa do modelo de adsorção simplificada, neste caso encaixa-se muito bem a adsorção de multicamadas, principalmente a pressões entre 0,005 e 0,35Pa (faixa de pressão que normalmente atinge faixa de capacidade da monocamada). A equação de BET é expressa por:

$$q_t = \frac{KC_e q_e}{(C_o - C_e)[1 + (K-1)\left(\frac{C_e}{C_o}\right)]} \quad (2.2)$$

A sua forma linear é:

$$\frac{C_e}{q_t(C_o - C_e)} = \frac{1}{q_e K} + \frac{(K-1)C_e}{q_e C_o} \quad (2.3)$$

Estabelece-se a dependência $(C_e/q_t (C_o - C_e) \text{ vs } C_e/C_o)$.

q_t : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo (mg/g).; q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg/g).; C_e : concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg/l).; C_o : concentração inicial do soluto na solução (mg/l) e K: constante relacionada com o calor de adsorção.

2.3.10. Modelo de Tempkin

O modelo de Tempkin desconsidera qualquer interacção directa entre as moléculas de adsorção e apresenta uma diminuição de moléculas, de forma linear (Sekar e Rengaraj, 2008). Como consequência dessas interacções sugere-se que o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminuiria linearmente com o grão de cobertura Allen et al (2003), citado por (Almeida, 2005). A equação 2.6 é a isoterma de Tempkin.

$$q_t = \frac{RT}{b} (\ln A_t C_t) \quad (2.6)$$

A forma linear da equação 2.6 é:

$$q_t = B_t \ln A_t + B_t \ln C_t \quad (2.7)$$

$$B_t = \frac{RT}{b} \quad (2.8)$$

Estabelece-se a dependência (q_t vs $\ln C_t$).

q_t : gramas de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo (mg/g).; T: temperatura (K).; R: 8,314 constante (J/kmol).; A_t : Constante de Tempkin.; B_t : Constante de Tempkin.; b: constante.; C_e : concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg/L) e C_t : Concentração do soluto no tempo (mg/L).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Adsorvente

Utilizou-se uma amostra da rocha argilosa proveniente da região de Maputo, localizada a uma profundidade de 13-25 metro, nas coordenadas 25° 58' 16.43" longitude e 32° 35' 11.59" latitude da cidade de Maputo.

3.2. Equipamentos

Para a medição do pH utilizou-se um pH metro INOLAB, WTW/ pH 720 e uma balança analítica DENVER-XF 210 para a medida das massas. A argila foi degradada, moída e passada em uma peneira ENDOCOTTS.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador magnético do tipo AGIMATIC-E e a caracterização química do material foi realizada em um Thermogravimetric Analyzer: TGA Q 5000 TA, Espectrofotómetro FTIR: Spectrum One da Perkin Elmer e Difratómetro de raios-X: D8 Adiantamento Bruker.

3.3. Reagentes

Para a preparação das soluções com vista a sua utilização no estudo da adsorção, na confecção das isotermas e determinação das curvas cinéticas e termodinâmicas, utilizaram-se reagentes de pureza analítica apresentados na tabela 4.

Tabela 4- Características dos reagentes utilizados nos experimentos

Reagente	Pureza	Marca
Nitrato de zinco tetra-hidratado	98.5%	E. Merck
Ácido clorídrico	37%	Rochelle Chemicals
Hidróxido de sódio	98%	E. Merck
Fixanal hidróxido de sódio	0.5N	E. Merck
Cloreto de sódio	-	Safarmex c.c.
Carbonato de sódio	99.5%	BDH
Azul-de-metileno	-	-
Ácido nítrico	65%	E. Merck
Ácido nítrico	55%	Minema
Peroxido de hidrogénio	3%	-
Água destilada	100%	-

3.4. Fluxograma da metodologia experimental

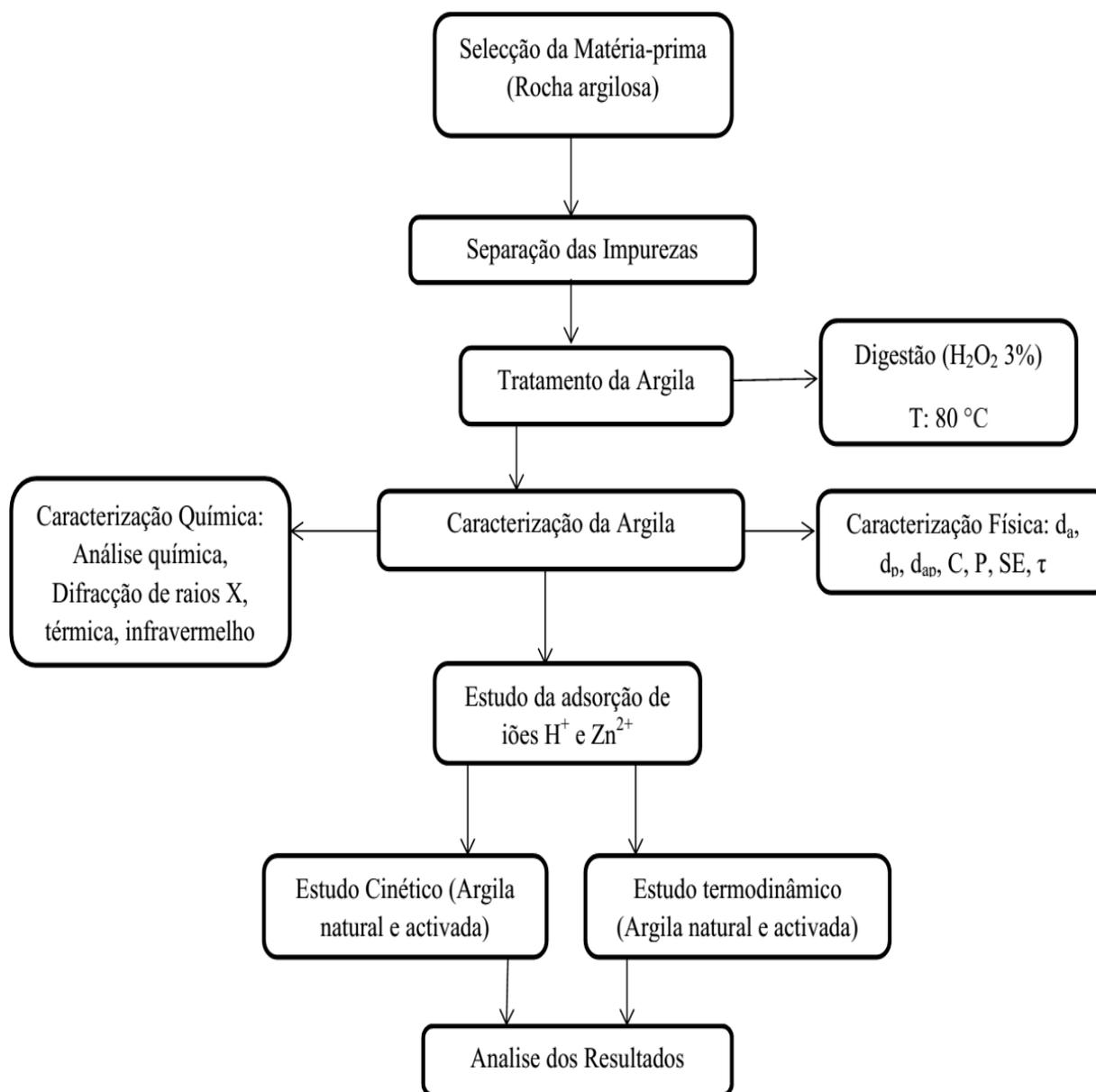


Figura 3-Diagrama de fluxo esquemático da metodologia experimental

Como pode ser visualizada no fluxograma da figura 3, a metodologia experimental do estudo consistiu, primeiramente, na separação e tratamento da argila, seguindo-se a caracterização (física e química) da mesma. De seguida, foram realizados ensaios adsortivos cinéticos e termodinâmicos. Assim, os resultados obtidos foram submetidos a uma análise minuciosa.

3.5. Tratamento da argila

Antes da caracterização química, estrutural e térmica, a argila é submetida a um tratamento inicial. Uma amostra da rocha argilosa submete-se a uma digestão com uma solução suficiente de peróxido de hidrogénio a 3%; posteriormente, aquece-se a 80°C até à secura, para remover qualquer resíduo orgânico no sistema.

Depois do tratamento inicial da rocha argilosa, a amostra é transferida para um Becker de 500 mL e submete-se a uma separação por sedimentação usando água desionizada, sendo tomado como um critério de separação da fracção de argila e não do tamanho das partículas de argila $\varnothing = 0,002$ micrómetros.

Após um período de tempo recomendado separa-se para outro recipiente a parte superior da solução a uma altura de 10 cm, a partir da superfície inicial. O processo é repetido várias vezes até que o líquido sobrenadante apareça límpido e as partículas do fundo não apresentem traços de material argiloso. Depois de separadas, submete-se ambas fracções a um aquecimento de 80°C até à secura. Para a análise de adsorção de catiões somente a fracção argila é usada. O processo de separação por sedimentação não é apenas uma técnica de caracterização, mas uma metodologia para trabalhar com a rocha argila que permite o benefício e enriquecimento do material com a verdadeira capacidade de intercâmbio.

3.6. Caracterização do material

Mediante a caracterização física e química, faz-se a caracterização do adsorvente. A caracterização física da argila é realizada a partir da determinação da densidade aparente e picnométrica granular, a porosidade, a compressibilidade, a tortuosidade e superfície específica.

E a caracterização química é feita pela determinação da análise da composição química, difracção dos raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica.

3.7. Caracterização física da argila

3.7.1. Densidade real ou picnométrica

A argila foi determinada utilizando o método picnométrico da densidade real. A técnica é aplicada usando uma balança analítica de precisão 0,0001g (Revoredo et al., 1989).

$$D_p = \frac{m_a}{v_{pic} - \frac{m_L}{d_L}} \quad (2.9)$$

D_p : densidade real ou picnométrica (g/mL); m_a : massa da argila (g); v_{pic} : volume do picnómetro (mL); m_L : massa do líquido.; d_L : densidade do líquido (mL).

3.7.2. Densidade aparente

É determinada pelo método dos espécimes, o qual compreende a adição de uma massa em queda livre 128 g de argila dentro do cilindro previamente pesado, ocupando um volume de 100mL. Para o cálculo da densidade aplica-se a equação 3.0 (Revoredo et al., 1989).

$$d_a = \frac{\sum m}{v} \quad (3.0)$$

d_a : densidade aparente (g/mL); m : massa da argila (g); n : número de repetições.; V : volume ocupado pela amostra (mL).

3.7.3. Densidade aparente por aprisionamento

A densidade aparente por aprisionamento é determinada comprimindo uma forma semelhante à anterior, mas neste caso, o sólido é aprisionado na amostra. A fixação é feita com um corpo cilíndrico de metal de 2 cm de diâmetro, com uma base de massa de 5g. Este corpo cilíndrico é deixado cair três vezes, com uma altura de 5 cm, medindo o volume ocupado pelo material em estudo, antes e depois da armadilha. Para o cálculo da densidade aplica-se a equação 3.1 (Revoredo et al., 1989).

$$d_{ap} = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

d_{ap} : densidade aparente por aprisionamento (g/mL); m : massa da argila (g); V : volume ocupado pela argila após o aprisionamento (mL).

3.7.4. Porosidade

A porosidade de um sólido é uma medida de rugosidade e da capilaridade da superfície. A sua determinação é complexa, pelo que é feita através da sua ligação com a equação de densidade (Revoredo et al., 1989).

$$p = \left(1 - \frac{d_a}{d_r}\right)100 \quad (3.2)$$

p: porosidade (%); d_a : densidade aparente (g / mL), e d_r : densidade real (g / mL).

3.7.5. Compressibilidade

A compressibilidade é a propriedade que as argilas apresentam de diminuir o volume ocupado pela acção de uma força externa, a qual pode ser vibração, pressão ou agitação. Pode ser determinada mediante a equação (Revoredo et al., 1989).

$$C = \left(1 - \frac{d_a}{d_{ap}}\right)100 \quad (3.3)$$

c: compressibilidade (%); d_a : densidade aparente (g/mL) e d_{ap} : densidade aparente por aprisionamento (g/mL).

3.7.6. Tortuosidade

$$\tau = 2 - d_{ap} \quad (3.4)$$

d_{ap} : densidade aparente por aprisionamento (g/mL).

3.7.7. Área superficial específica

Para determinar a área superficial específica usa-se como referência o azul-de-metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) tomando a área e uma massa molecular de 319,87 g/mol. Emprega-se o azul-de-metileno por dissolução de 2g deste em 200mL de água destilada (Revoredo et al., 1989). Pesou-se 1 grama de argila e secou-se durante 8 horas. Misturou-se 50mL de água destilada, adicionou-se sucessivamente 0,5mL da solução de azul-de-metileno e agitou-se vigorosamente. Após cada adição, uma gota desta suspensão é introduzida no papel de filtro com a finalidade de observar a mancha do ião de metileno. Quando a mancha é apresentada com halo azul difusa significa que

as folhas de argila são todos catiões cobertos de azul-de-metileno. A superfície específica é calculada mediante a equação:

$$S = \frac{1}{319.87} \frac{W}{V} (n * 0.5\text{mL}) * N \frac{1}{W_s} \quad (3.5)$$

S: superfície específica (m^2/g); W: peso da argila (g); V: volume de solução total (mL)

n: número de vezes que foi adicionado em primeiro lugar 0,5mL da solução padrão.; N: número de Avogadro ($6,023 * 10^{23}$ partículas/mol); W_s : peso de azul-de-metileno colocado em solução (g).

3.7.8. Ponto de carga zero

Na determinação do ponto de carga zero, uma massa 4g de pó de argila é colocada em seis frascos de vidro e adiciona-se 20 mL de H_2O destilada; ademais, adicionou-se, para a obtenção de pH 3,4,5,6,7 e 8 HCl (0.1N) e NaOH (0.1N), com adição de 40 mL de H_2O destilada a uma temperatura constante de 25 °C durante quatro dias em repouso (Revoredo et al., 1989), e sob agitação constante determina-se previamente pH (pH_1). Adicionou-se a estas amostras 1.0 mL de NaCl (2.0M) altura em que o pH final é determinado (pH_2). Para cada frasco é determinada a variação ($\text{pH}_2 - \text{pH}_1$) vs pH_2 . A intercepção da linha no eixo Y pode localizar o ponto de carga zero (Revoredo et al., 1989).

3.8. Caracterização química da argila

3.8.1. Análise química

Como defende Guerra (2006), a análise química tem por objectivo determinar a composição da argila em termos das percentagens de silício, alumínio, ferro e magnésio, além de sódio, cálcio e potássio e outros elementos em menor concentração.

3.8.2. Análise de difracção de raios-X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difracção de raios-X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizada na determinação das fases mineralógicas presentes em argilas. Isto é possível, pois a estrutura dos argilominerais é

ordenada na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X (Silva, 2010).

A análise é feita com o equipamento Bruker D8, assinatura antecipada com as seguintes condições: Geometria Bragg Brentano (θ - 2θ), linha de Cu K α (1,54183Å), filtro de Ni, amperagem de raios-X, fonte de 40 mA, tensão de fonte de raios-X: 30kV; etapa de digitalização: $\Delta 2\theta = 0,025^\circ$, faixa de medição angular: $2\theta = 5-60^\circ$ e tempo de medição de 0,5s.

3.8.3. Análise térmica

Para a análise térmica utilizou-se um analisador termo gravimétrico: TGA assinatura Q5000TA, termopares Pt (Pt/Rh), cadinhos cerâmicos, como referência (atmosfera estática) cadinho vácuo TG = 100mg, ATD = 250 microvolts, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura de trabalho é de 1000°C e a massa da amostra é de cerca de 100mg.

3.8.4. Análise qualitativa do infravermelho

Esta análise utiliza a técnica pelete KBr com a utilização de um modelo FV-9512, espectrofotómetro IR. Para a preparação a amostra é misturada com KBr a proporção de 1:100. A temperatura de trabalho é de 20°C e 30% de umidade relativa.

3.8.5. Estudo da adsorção de iões H^+ e Zn^{2+} em argila

A adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} na argila é feita mediante o estudo cinético e termodinâmico descrito no trabalho presente. Previamente preparam-se soluções de ácidos inorgânicos HCl e HNO_3 para o processo da activação ácida da argila mediante agitação magnética constante a 400 rpm como está representada pela figura 4, com um padrão primário de carbonato de sódio.

Partindo-se da amostra da fracção argilosa previamente preparada, realiza-se a activação, adicionando-se, de seguida, uma solução de ácido nítrico de concentração $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, mantida sob agitação constante a 25°C durante 1 hora. Em seguida misturou-se a solução obtendo-se o sólido seco à temperatura ambiente.

Do ponto de vista da adsorção destes iões e com vista à determinação da quantidade adsorvida é determinada a quantidade adsorvida e a percentagem de adsorção, através das equações 3.6 e 3.7.

$$q_e = \frac{(C_o - C) * V}{m} \quad (3.6)$$

q_e : capacidade de adsorção (mg/g); C_o : concentração inicial da solução (mg/L); C : é a concentração de equilíbrio da solução (mg/L); V : é o volume da solução em contacto com o solvente (L) e m é a massa do adsorvente (g).

Para a determinação da percentagem da adsorção tem-se:

$$\%A = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} * 100 \quad (3.7)$$

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg/L) e C_f : é a concentração final do adsorvato (mg/L).



Figura 4-Processo de activação ácida da argila mediante a agitação magnética constante a 400 rpm.

3.9. Experimentos do estudo cinético da adsorção

3.9.1. Argila natural carregada com protões H^+

Uma solução aquosa de 500mL de HNO_3 0.05 mol.dm^{-3} foi preparada e manteve-se em contacto com 5g de pó de argila, à temperatura de 25°C em agitação a uma rotação de 400rpm. Em intervalos sucessivos de 10min, retira-se, filtra-se e analisa-se por titulação ácido-base por um padrão primário de Na_2CO_3 (5.3g/L) e indicador vermelho de metilo. O processo cinético da activação da argila natural tem um período de duração de 60min, período no qual praticamente todos protões H^+ são adsorvidos.

3.9.2. Argila natural carregada com iões Zn^{2+}

O processo cinético da adsorção dos iões Zn^{2+} na argila natural tem um período de duração de 70min. Para a obtenção da concentração de zinco de 0.05 mol.dm^{-3} foi utilizado o sal de nitrato de zinco tetrahidratado [$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$]. Referir que a adsorção dos iões Zn^{2+} segue o mesmo procedimento do processo da activação com protões H^+ . 500mL da solução preparada de nitrato de zinco tetrahidratado, mantém-se em contacto com 5g de pó de argila á temperatura de 25°C , Subsequentemente, mede-se dez mililitros de alíquotas em intervalos de tempo de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70minutos, período em que praticamente todos iões zinco são adsorvidos. As soluções filtradas são medidas para determinar a concentração de iões dissolvidos remanescentes em cada recipiente por titulação redox com o emprego do indicador redox.

3.9.3. Cinética da argila activada com protões H^+ em intercâmbio com iões Zn^{2+}

Previamente uma massa de 20g de argila é activada ($Argila-H^+$), e o produto filtrado é secado. De seguida, uma massa de 5g de $Argila-H^+$ põe-se em contacto com 500mL da solução de nitrato de zinco tetrahidratado à concentração de 0.05 mol.dm^{-3} em agitador magnético a 400rpm; subsequentemente medições potenciométricas de pH da solução são efectuadas com a finalidade de observar retirada dos protões H^+ e substituição dos iões Zn^{2+} , alíquotas de dez mililitros retiradas são quantificadas por titulação redox com um padrão primário. A cinética do processo de adsorção dos iões Zn^{2+} em argila activada dura 50min.

Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos íões hidrogénio e zinco em argila

De acordo com o diagrama de fluxo esquemático representado na figura 5, pode-se observar o roteiro do processo cinético que vai desde a preparação até á determinação da concentração final, com a particularidade de que o processo é realizado a uma rotação de 400 rpm e temperatura ambiente de 25°C.

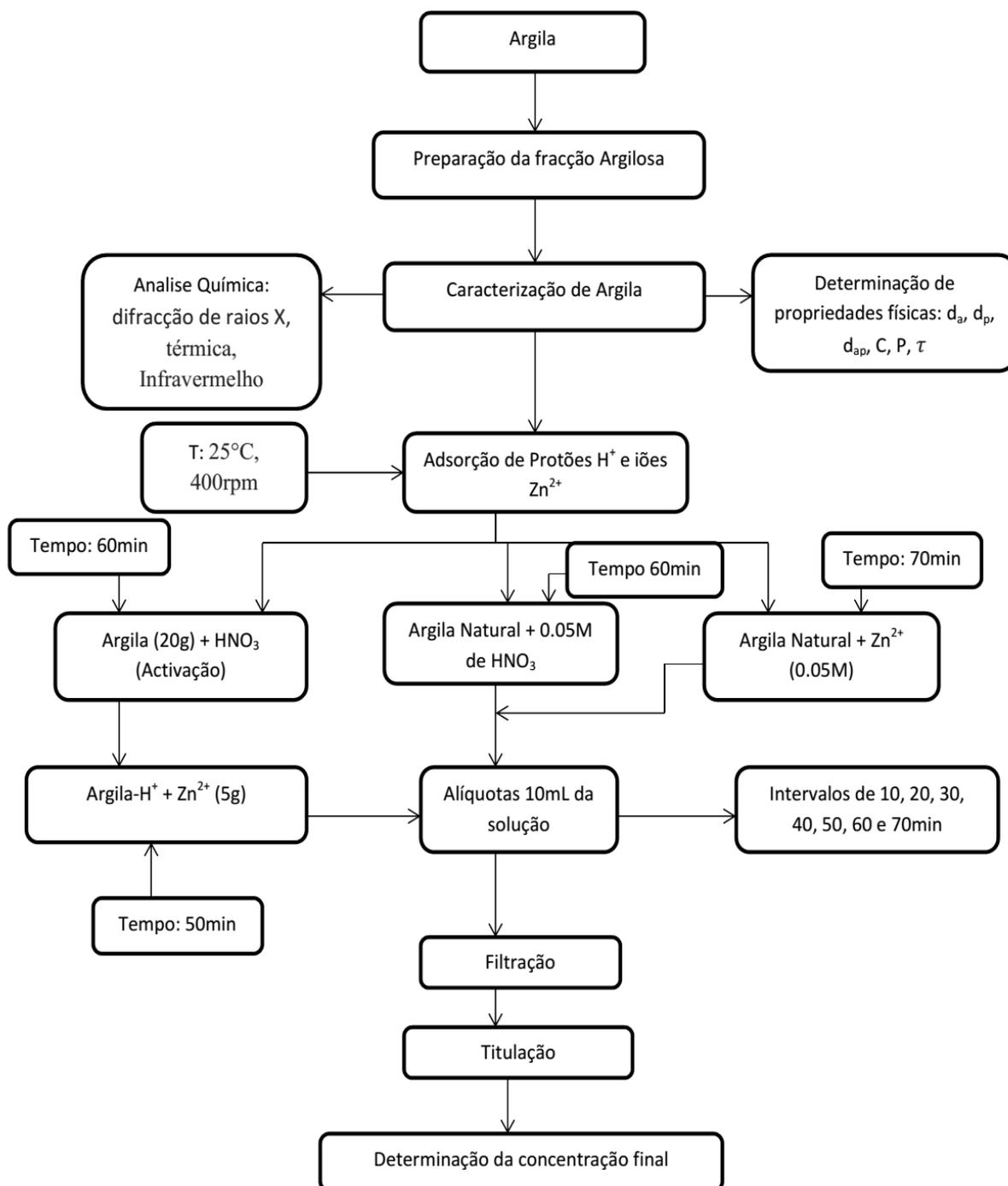


Figura 5- Fluxograma esquemático do processo cinético da adsorção dos íões H⁺ e Zn²⁺ na argila

3.10. Experimentos do estudo termodinâmico da adsorção

3.10.1. Argila natural carregada com protões H^+ e argila carregada com íons Zn^{2+}

A partir das soluções iniciais são extraídas duas alíquotas de 50mL, sendo a primeira usada para a preparação de uma solução mais diluída de 100 mL e cinco mililitros medidos para determinar a concentração original da solução. Para os restantes 45mL da segunda alíquota adicionam-se 0,2g de pó de argila e agita-se durante um período determinado pela cinética. Para o íon H^+ , o processo dura 60min e para o íon Zn^{2+} , 70min. Em seguida, a solução obtida é usada para preparar uma solução mais diluída e repetindo o processo durante cinco vezes com base nos passos acima mencionados. Os teores dos íons são analisados por titulação ácido-base e redox.

3.10.2. Termodinâmica da argila activada com protões H^+ em intercâmbio com íons Zn^{2+}

O processo termodinâmico na argila ácida (argila- H^+) segue o mesmo roteiro da argila natural carregada com protões H^+ e argila carregada com íons Zn^{2+} . Em 45mL da solução preparada de nitrato de zinco tetrahidratado diluída a 100mL adicionam-se 0,2g de pó de argila, agitando-se, de seguida, durante um período de tempo determinado pela cinética; a solução diluída é utilizada para preparar uma solução mais diluída; alíquotas de 10mL são retiradas e quantificadas por titulação redox, com a particularidade de que em intervalos sucessivos se faz medições potenciométricas de pH da solução. Com os dados obtidos determina-se o modelo termodinâmico que melhor se encaixa no processo de adsorção de íons em estudo.

Vários modelos são propostos no presente estudo, são empregues os modelos termodinâmicos de Langmuir (Equação 1.9), Freundlich (Equação 2.1), BET (Equação 2.3) e Tempkin (Equação 2.7).

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Caracterização física do adsorvente

Para a caracterização física da argila, determinam-se os seguintes parâmetros: densidade real (d_r) ou picnométrica, densidade aparente (d_a), densidade aparente por aprisionamento (d_{ap}) e ponto de carga zero. Os valores de densidade permitem o cálculo de outras propriedades físicas, tais como a porosidade (P), a tortuosidade (τ) e compressibilidade (C). Determina-se, também, o valor da superfície específica e os valores de cada um dos parâmetros físicos estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 5-Dados das propriedades físicas da argila

Parâmetros físicos	Valores experimentais
Densidade real ou picnométrica	2,09 g/mL
Densidade aparente	1,28 g/mL
Densidade aparente por aprisionamento	1,67 g/mL
Porosidade	38,76 %
Compressibilidade	23,35 %
Superfície específica	82 m ² /g
Tortuosidade	0.72

Pode-se notar da caracterização física que a superfície específica (Tabela 3) é característica de argilas com tamanho de partícula pequena (montmorilonite) e encontra-se no intervalo descrito (Romero e Barrios, 2006) e relatados por (Hevia, 2007).

4.2. Caracterização química do adsorvente

4.2.1. Análise da composição química

Os resultados relatados da análise química da argila são apresentados na forma de percentagem em peso dos óxidos (Tabela 6). Pode-se observar a presença de uma percentagem relativamente elevada de óxido de silício, que poderá ser devido, possivelmente, à caulinite, às micas, aos feldspatos e a quartzo. Pode-se, ainda, observar quantidades elevadas de óxidos de alumínio que pode ser relacionado a argilomineral caulinite, a feldspato e de óxidos de ferro, que influenciam a cor da amostra e a aglomeração particular da argila, não descartando a sua participação na folha octaédrica. Por sua vez, o óxido de cálcio e o óxido de magnésio são, geralmente, provenientes da calcite, dolomite e gipsite, sendo superiores à percentagem de óxido de potássio, isto é, em correspondência com a importância dos jogos de magnésio na formação de camadas octaédricas. Ademais, o óxido de potássio e o óxido de sódio são álcalis encontrados nas argilas devido aos feldspatos, à mica e à ilite.

Tabela 6-Composição química da fracção argilosa

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	Outros	PPI	Total
Rocha argilosa	57.74	18.71	7.07	1.85	1.80	0.02	0.65	0.12	2.68	0.76	8.57	99.97
Fracção argilosa	43.89	24.73	11.13	1.38	2.63	0.08	1.10	0.14	1.99	3.11	9.81	99.99

(Cortesia da Universidade Estadual de Campinas)

De acordo com os resultados da análise da composição química, a razão SiO₂/Al₂O₃ da rocha argilosa obtida neste trabalho é de 3.08. No que diz respeito à percentagem dos catiões, vê-se que a composição em sódio na rocha e fracção argilosa é significativamente elevada comparativamente do cálcio, o que dá a percepção de que o sódio é que se encontra livre e actua como catião interlamilar, sendo este o catião trocável no processo de activação.

Os teores de sódio e potássio sugerem que a amostra fornece menor expansibilidade comparativamente à fracção argilosa, uma vez que os valores são relatados como relativamente baixos, revelando que a amostra de partida poderá apresentar alguma percentagem de material passageiro. Quanto à composição de alumínio e magnésio, esta é representativa, o que se deve a substituições isomórficas de Mg^{2+} por Al^{3+} nas camadas octaédricas e Al^{3+} por Si^{4+} nas camadas tetraédricas.

4.2.2. Difracção de raios-X (DRX)

A difracção de raios-X é utilizada para a identificação do mineral cristalino argiloso e não argiloso; ela permite que se conheça a distância entre as camadas das placas de argila.

A análise de DRX mostrada na figura 6 compara os padrões de DRX da matéria-prima (rocha de argila) e a fracção das argilas colectadas após o processo de levigação. A presença de minerais de argila, os quais foram parcialmente escondidos no padrão de DRX da rocha, e a presença de fases com uma cristalinidade elevada como quartzo e albite são claramente identificadas no difractograma da fracção de argila. Isto demonstra a eficácia da submissão à levigação para reduzir, drasticamente, a quantidade de minerais não-argilosos. A rocha da argila é composta por fases de características minerais refractários, estruturas estáveis que não podem ser activadas pelo tratamento com o calor, e a presença no material a ser calcinado só aumenta desnecessariamente o consumo de energia durante a calcinação.

O espaçamento entre as fracções de argila e a rocha argilosa não é total, sempre permanecem em suspensão, desde as partículas mais pequenas de minerais de argila e os depósitos de uma porção de uma das fases da argila, que não podem desaglomerar ou que foram anexadas às partículas maiores. Os rendimentos de eluição de processos análogos dependem do tipo de método utilizado e das características da rocha argilosa. Embora tenha sido relatado que a presença de minerais de argila não pode diminuir a temperatura à qual os fenómenos de recristalização começam, acredita-se que este efeito seja mínimo, dada à fracção de argila ao seu baixo teor de tais impurezas.

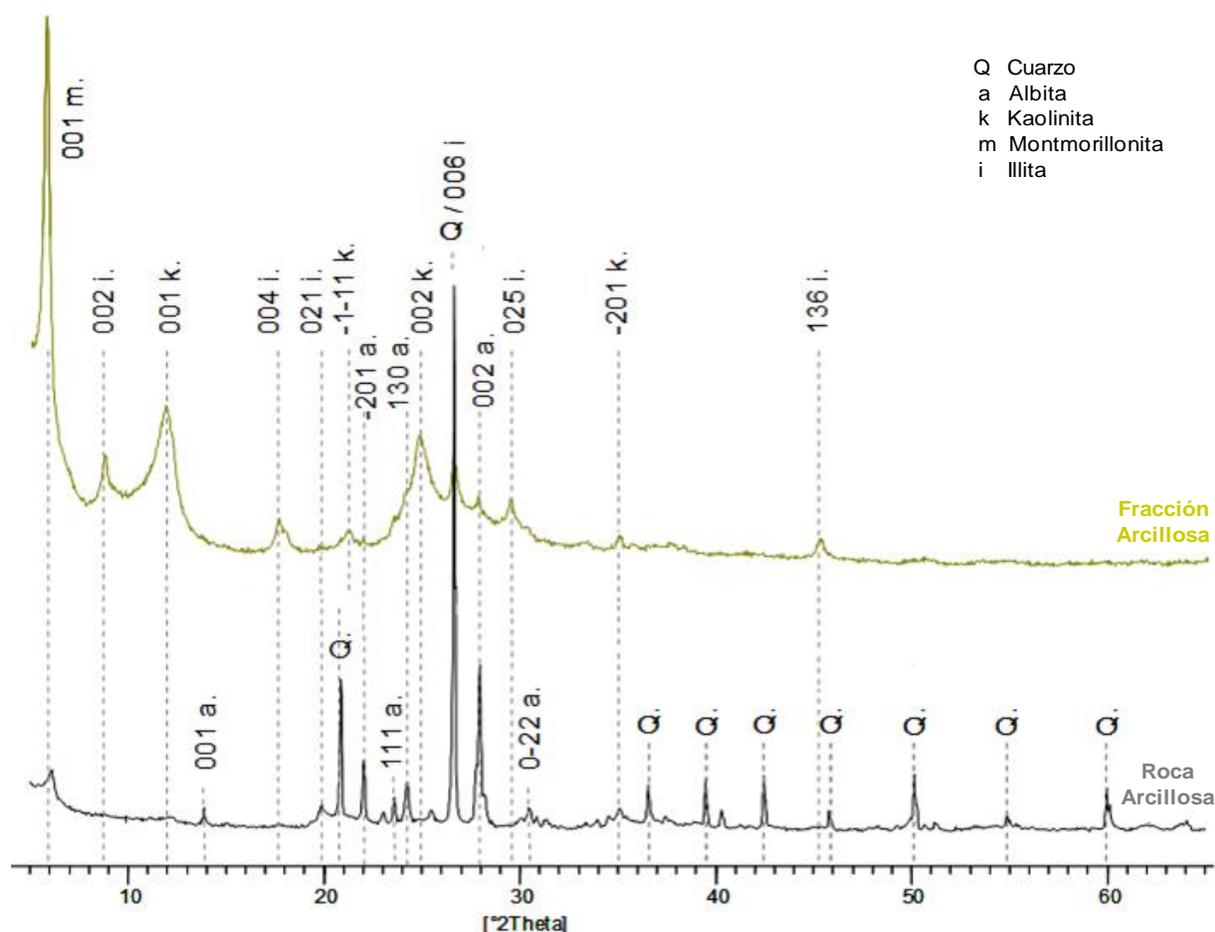


Figura 6-Difractograma da fracção argilosa (representada acima) e da rocha argilosa (Cortesia da Universidade Estadual Paulista-UNESP)

As principais fases minerais identificadas por DRX da fracção de argila são montmorillonite $[Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2.n(H_2O)]$, illite $[(Si_{8-x}Al_x)(Al,Mg,Fe)_4O_{20}(OH)_4.K_x]$ e caulinite $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$.

Em mineral do tipo caulinite, camadas tetraédricas e octaédricas estão dispostas alternadamente com os grupos OH^- ocupando um terço das posições atômicas no plano comum, para ambas as camadas. Devido às ligações de ponte de hidrogénio fornecidas pelos grupos OH^- , as ligações entre as camadas são fracas, o que desencoraja a ocorrência de fenómenos de expansão e na presença de água de permuta de catiões. Embora as substituições isomórficas sejam muito menos frequentes do que em outros minerais de argila, os mais comuns são as substituições Al^{3+} por Fe^{3+} ou Ti^{4+} (Brown, 1961).

Quanto ao mineral do tipo ilite, este apresenta uma unidade estrutural de base formada por três camadas de sanduíche que apontam na direcção do centro da camada central octaédricamente.

Normalmente, os dois tipos de substituição isomórfica e polimórficas ocorrem neste mineral. Cerca de $\frac{1}{4}$ dos locais normalmente ocupados pelo Si^{4+} são preenchidos pela resultante Al^{3+} e a deficiência de carga é compensada pela presença de K^+ entre as camadas. Isto faz com que a ligação entre as camadas tetraédricas de cada unidade estrutural básica seja muito forte. Na sua estrutura são, geralmente, determinadas quantidades de Mg^{2+} ou Fe^{3+} em substituição de Al^{3+} , nas camadas octaédricas. Assim os precursores podem ser considerados como a formação montmorilonite (Foerster, 2003). Por sua vez, a estrutura cristalina da montmorilonite é muito semelhante à da ilite, excepto quando as ligações entre as unidades de base e o desequilíbrio da descompensação de carga ocorrem predominantemente através dos catiões Na^+ ou Ca^{2+} .

As ligações resultantes são muito mais fracas do que aquelas para a ilite, que fornecem à argila uma notável propriedade expansiva e troca de catiões. Nas camadas octaédricas normalmente $\frac{1}{6}$ da Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+} ou Fe^{3+} e o desequilíbrio resultante da carga é compensado por catiões permutáveis entre camadas ou as que ficam nas superfícies das partículas de argila (Brown, 1961).

Os níveis relativamente elevados de K_2O na composição química da fracção de argila estão relacionados com a presença de ilite, enquanto que o elevado teor de Na_2O e MgO pode estar associadas à presença de feldspato montmorilonite ou ao tamanho de grão muito pequeno. Destacam-se também níveis elevados de Fe_2O_3 , que podem ser encontrados como substituições isomórficas em qualquer fase de argila presente, e sob a forma estrutural de óxidos hidratados ou não, e são, por conseguinte, em grande parte responsáveis pela cor vermelha da argila.

4.2.3. Análise térmica

Nas curvas ATD e TG pode ser observado até $250\text{ }^\circ\text{C}$ uma primeira perda de massa endotérmica associada com efeitos de sistema de desidroxilação. A magnitude deste efeito confirma a presença de argilas com elevada capacidade de absorção de água, tal como a montmorilonite.

Este efeito é seguido por uma menor intensidade entre 250 e 350 °C, a qual pode ser atribuída à decomposição do hidróxido de ferro do tipo limonite [FeO(OH).nH₂O].

A perda de massa no intervalo entre 400 e 650 °C e com uma temperatura de pico de cerca de 600 °C deve-se na sua maior parte á desidroxilação da caulinite, mas também tem as contribuições da desidroxilação de outras fases de argila. Em solos ricos em ferro pode ocorrer a substituição parcial de Al³⁺ na camada octaédrica de caulinite por Fe³⁺, o que confere á argila uma estrutura parcialmente desordenada.

Uma assimetria na curva de TGD para a parte direita, acompanhada por um claro efeito endotérmico, destaca as contribuições das desidroxilação de montmorilonites e ilite. Para montmorilonite está relatada a sua desidroxilação para um intervalo de 550 e 750 °C (Todor, 1976). Esta fase argilosa é muito sensível á presença de substituições isomorfas na camada octaédrica, que podem afectar a temperatura á qual ocorre a desidroxilação. Para a ilite, com uma estrutura mais estável termicamente, a faixa de temperatura para a qual ocorre desidroxilação pode estender-se entre os 600 e 900 °C em forma de um sinal largo e de baixa intensidade (Todor, 1976., e He, C. et al., 1995), de modo a que se sobreponha com os efeitos correspondente a desidroxilação das montmorilonites e parcialmente das caulinites.

Devida a morfologia em forma de lâminas das partículas das argilas, que favorece a orientação preferencial, e sua ampla variedade estrutural incluído a mesma família de minerais argilosos, não é possível quantificar o conteúdo das diferentes fases argilosas por DRX. No entanto, os conteúdos das fases que apresentam reacções de decomposição associadas á perda de massa podem ser estimados a partir das análises combinadas das curvas de ATG-TGD da rocha e da fracção argilosa, da composição química e da composição teórica atribuída a fases identificadas por DRX.

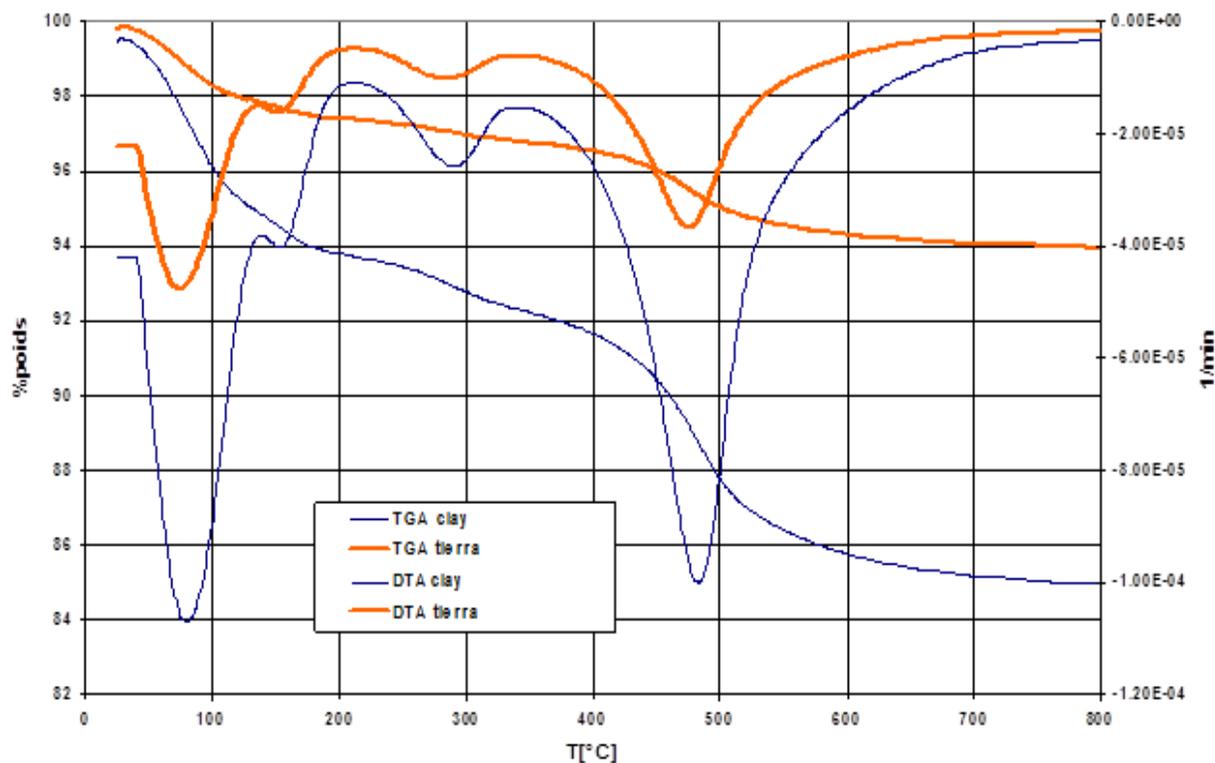


Figura 7-Curva da análise térmica da fração argilosa e da rocha argilosa (Cortesia da Universidade Estadual Paulista-UNESP)

4.2.4. Análise da espectroscopia FTIR

A análise estrutural é completada por espectroscopia FTIR. O espectro (Figura 8) tem a aparência característica dos minerais argilosos. As faixas compreendidas entre 1120 e 461cm^{-1} são estrutura de filossilicatos (Madejova e Komade, 2001).

O espectro mostra três regiões distintas. Nos números de onda mais elevados ($3600-3400\text{cm}^{-1}$) são identificados vibrações OH de alongamento octaédrico. Bandas médias de $3.629,66\text{cm}^{-1}$ correspondem à vibração OH e $3.460,64\text{cm}^{-1}$ OH de hidratação. Em $2.927,84\text{cm}^{-1}$ atribuída à vibração OH-O e $2.364,63\text{cm}^{-1}$ atribuído a NH presumivelmente material orgânico removido. Na faixa de 1.649cm^{-1} e $1045,2\text{cm}^{-1}$ são identificadas ligações H-OH e Si-O, respectivamente. Bandas baixas ficam em números de onda $532,14\text{cm}^{-1}$ e $476,7\text{cm}^{-1}$ atribuíveis às vibrações Si-O e deformação de Si-O-Si. Em $1045,2\text{cm}^{-1}$ mostra uma banda devido às vibrações fundamentais Si-O-Si.

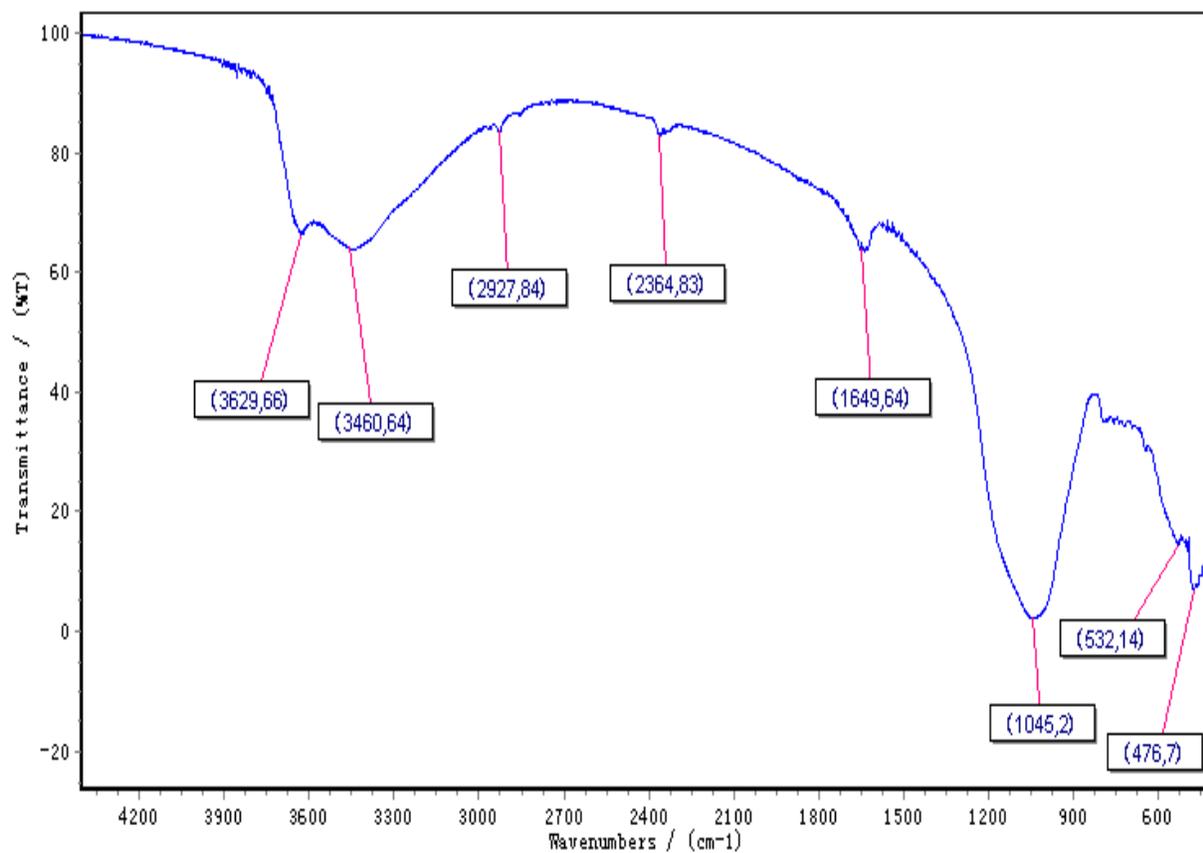


Figura 8-Espectro de IR da fração argilosa (Cortesia da Universidade Estadual Paulista-UNESP)

4.3. Experimentos de adsorção

4.3.1. Estudo cinético do processo de adsorção dos íons H^+ e Zn^{2+} em argila natural

Com a finalidade de conhecer as características da cinética de adsorção da interação dos íons H^+ e Zn^{2+} com a amostra, foram aplicados quatro modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Considerando o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais para os sistemas argila natural- H^+ e argila natural- Zn^{2+} . Com os dados obtidos do estudo cinético construiu-se gráficos experimentais das amostras. De acordo com os gráficos obtidos, o tempo mínimo necessário para o sistema atingir o equilíbrio é de cerca de 60 min para

a argila natural intercalada com íons H^+ e 70 min para a argila natural intercalada com íons Zn^{2+} , conforme se verifica nos gráficos 9, 10 e 11.

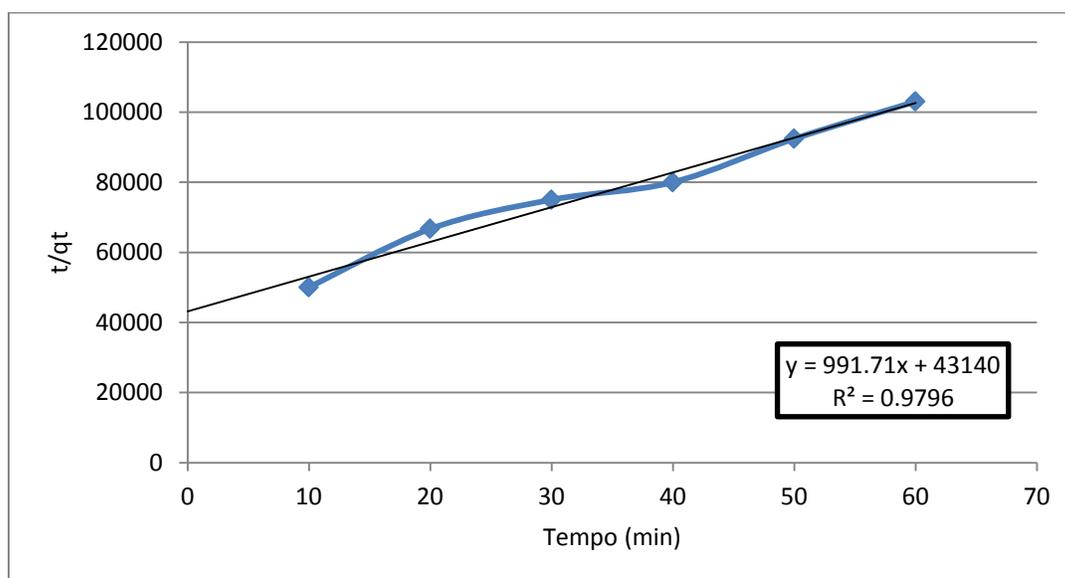


Figura 9-Diagrama do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de adsorção dos íons H^+ em argila natural

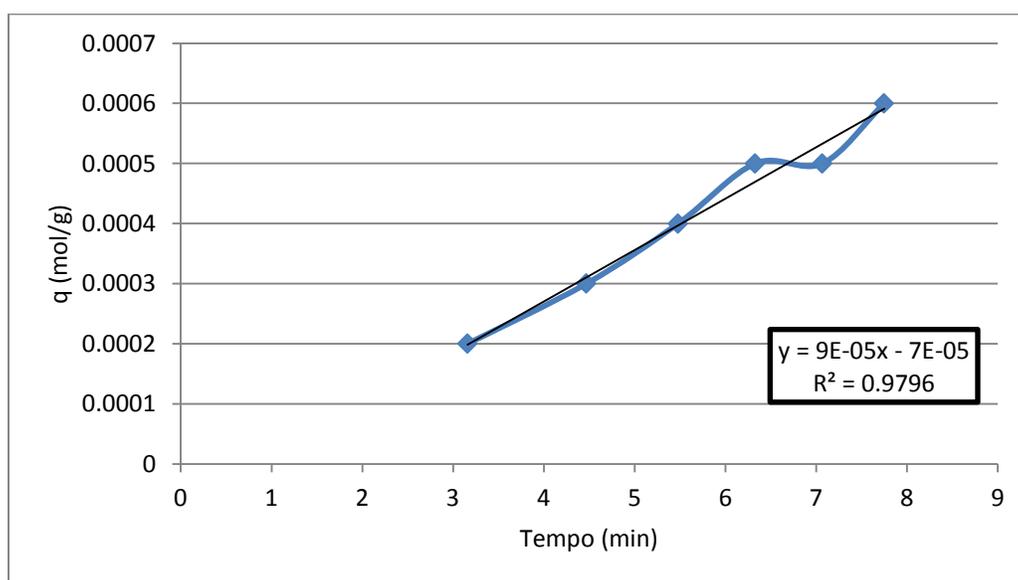


Figura 10-Diagrama do modelo cinético de difusão inter-partícula dos íons H^+ em argila natural

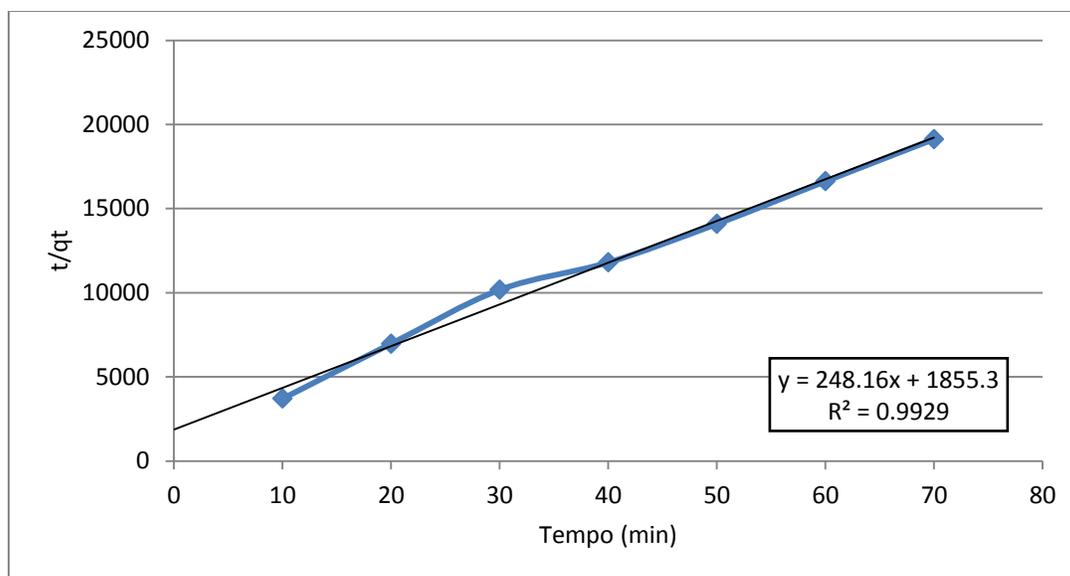


Figura 11-Diagrama do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila natural

Como se pode ver, o modelo pseudo-segunda ordem foi o que os dados da argila natural intercalada com íons H^+ e da intercalada com íons Zn^{2+} melhor se ajustaram. Essa avaliação é feita por meio da comparação dos parâmetros de cada modelo, as velocidades da adsorção e as respectivas constantes, são ilustradas com clareza na tabela 7, bem como os coeficientes de correlação bilinear R.

O modelo cinético de difusão inter-partícula mostra-se eficiente no processo cinético da argila natural em intercâmbio com íons H^+ , ademais o mesmo não se verificou no processo de intercâmbio com os íons Zn^{2+} , não se verificando maior ajuste dos dados para os modelos de pseudo-primeira ordem, com um coeficiente bilinear (R: 0.943) e o modelo de Elovich com um coeficiente bilinear (R: 0.9657).

Tabela 7-Capacidade de adsorção dos íons H^+ e Zn^{2+} em argila natural

Modelo	Parâmetro	R^2
Pseudo-segunda ordem (H^+ em argila natural)	$k_2 = 1*10^{-3}$	0.9796
	$t = 60$ (min)	
	$h_2 = 3.6*10^{-10}$ (mg/g.min)	
	$q_e = 6*10^{-4}$ (mg/g)	
Difusão inter-partícula	$k = 9*10^{-5}$	0.9796
Pseudo-segunda ordem (Zn^{2+} em argila natural)	$k_2 = 4.03*10^{-3}$	0.9929
	$t = 70$ (min)	
	$h_2 = 5.4*10^{-8}$ (mg/g.min)	
	$q_e = 3.66*10^{-3}$ (mg/g)	

4.3.2. Estudo cinético do processo de adsorção do íon Zn^{2+} em argila activada

A cinética da adsorção dos íons Zn^{2+} mostrou-se eficiente, se compararmos processos similares de adsorção do íon Zn^{2+} em argila natural. De acordo com os diagramas obtidos nas figuras 13, o tempo mínimo necessário para o sistema atingir o equilíbrio é de cerca de 50 min comparativamente á argila natural. Como se pode ver, o modelo pseudo-segunda ordem foi o que os dados mais se ajustam em comparação ao modelo de difusão inter-partícula, avaliação feita por meio da comparação dos parâmetros de cada modelo, a velocidade da adsorção e a respectiva constante, ilustradas na tabela 8, bem como os coeficientes de correlação.

Ademais, não se verificando maior ajuste dos dados para os modelos de pseudo-primeira ordem (R: 0.9608) e o modelo de Elovich (R: 0.9477).

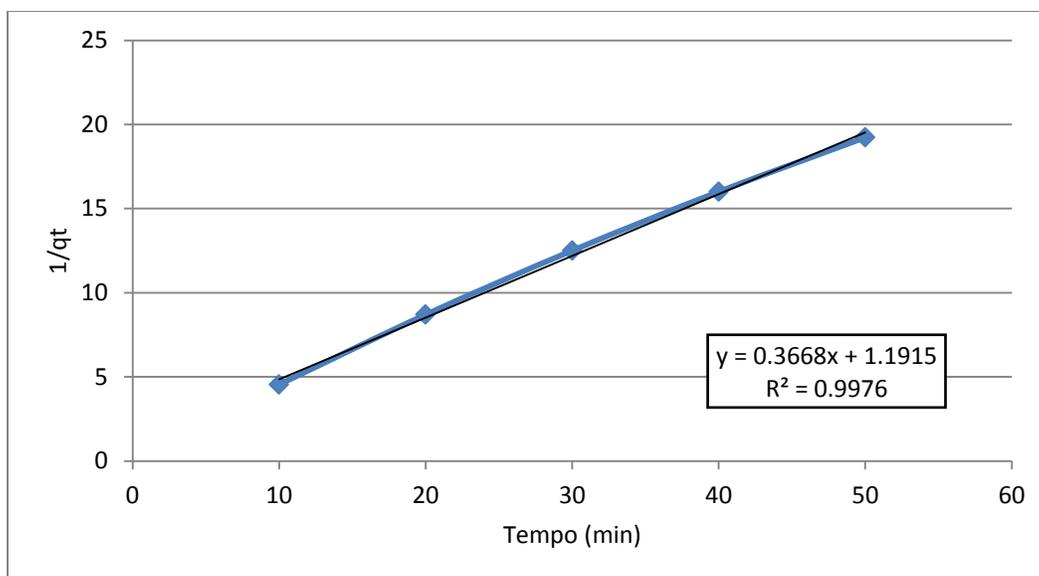


Figura 12 - Diagrama do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de adsorção dos iões Zn^{2+} em argila activada

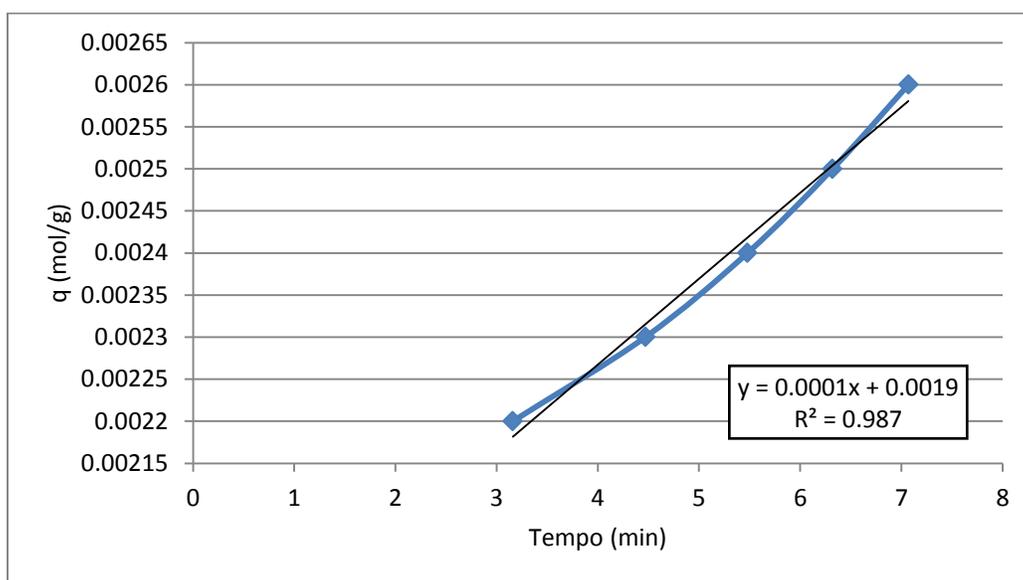


Figura 13- Diagrama do modelo cinético de difusão inter-partícula dos iões Zn^{2+} em argila activada

Tabela 8-Capacidade de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila activada

Modelo	Parâmetro	R^2
Pseudo-segunda ordem	$k_2 = 2.73$	0.9976
	$t = 50$ (min)	
	$h_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ (mg/g.min)	
	$q_e = 2.6 \cdot 10^{-3}$ (mg/g)	
Difusão inter-partícula	$k = 1 \cdot 10^{-4}$	0.9870

4.4. Estudo termodinâmico do processo da adsorção dos íons H^+ e Zn^{2+} em argila natural e activada

As figuras 14, 15, 16 e 17 mostram os ajustes dos dados de acordo com as isothermas de Langmuir e Tempkin à temperatura de 25°C, respectivamente, para as argilas submetidas ao processo de adsorção dos íons hidrogénio e zinco.

4.4.1. Adsorção dos íons H^+ em argila natural

Na adsorção dos íons H^+ , o mecanismo adsortivo da argila mostra que os dados são ajustados aos modelos de Langmuir e Tempkin, mas a linearidade, segundo a isoterma de Langmuir, não foi tão alta para o processo adsortivo dos íons hidrogénio, em comparação ao processo de adsorção dos íons Zinco. Desta forma, o modelo de Tempkin foi considerado o mais adequado para a descrição do sistema da adsorção dos íons hidrogénio em estudo, como é mostrado no diagrama da figura 15, e os parâmetros da tabela 9.

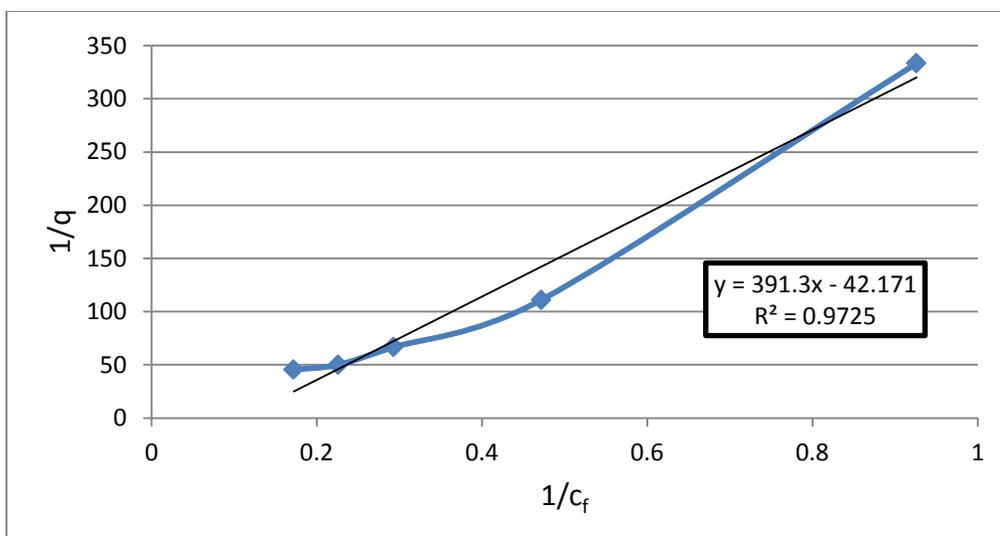


Figura 14-Diagrama do modelo isotérmico de Langmuir do processo de adsorção dos íons H^+ em argila natural

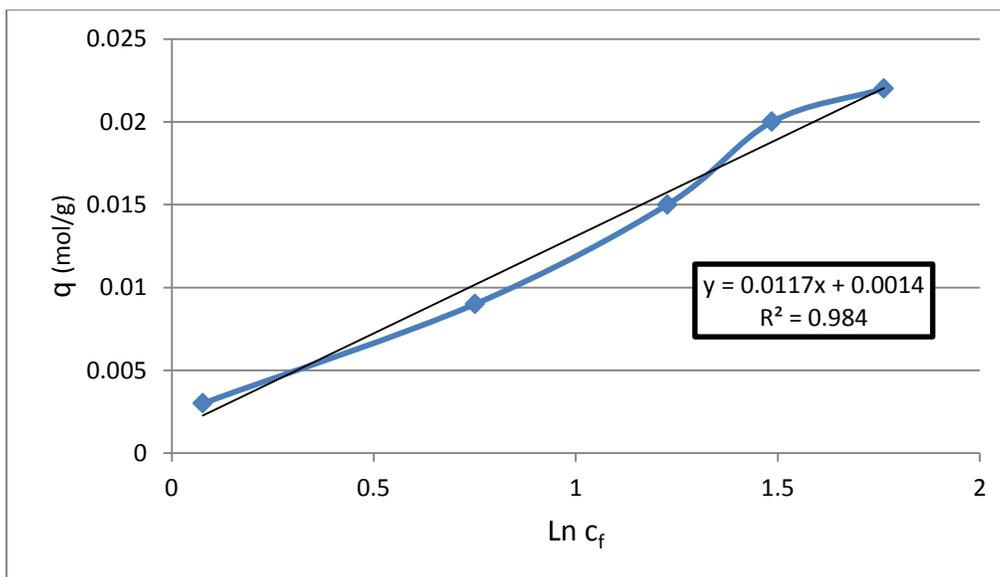


Figura 15-Modelo isotérmico de Tempkin do processo de adsorção dos íons H^+ em argila natural

Tabela 9- Capacidade de adsorção dos íons H⁺ em argila natural

Modelo	Parâmetro	R ²
Langmuir	$k_b = 2.56 * 10^{-3}$	0.9725
	$b = 0.024$ (L/meq)	
Tempkin	$\beta_t = 0.0114$ (J/mol)	0.984
	$A_t = 0.1196$	

4.4.2. Adsorção dos íons Zn²⁺ em argila natural e activada

Para o processo da adsorção dos íons Zn²⁺, de acordo com os modelos de Langmuir, observou-se que a argila pré-activada com ácido nítrico foi a que apresentou o melhor resultado de adsorção deste íão, uma vez que demonstrou maior captação deste, o que é ilustrado nos gráficos 16 e 17 das isotermas de adsorção e os parâmetros relativos á argila natural e activada da tabela 10.

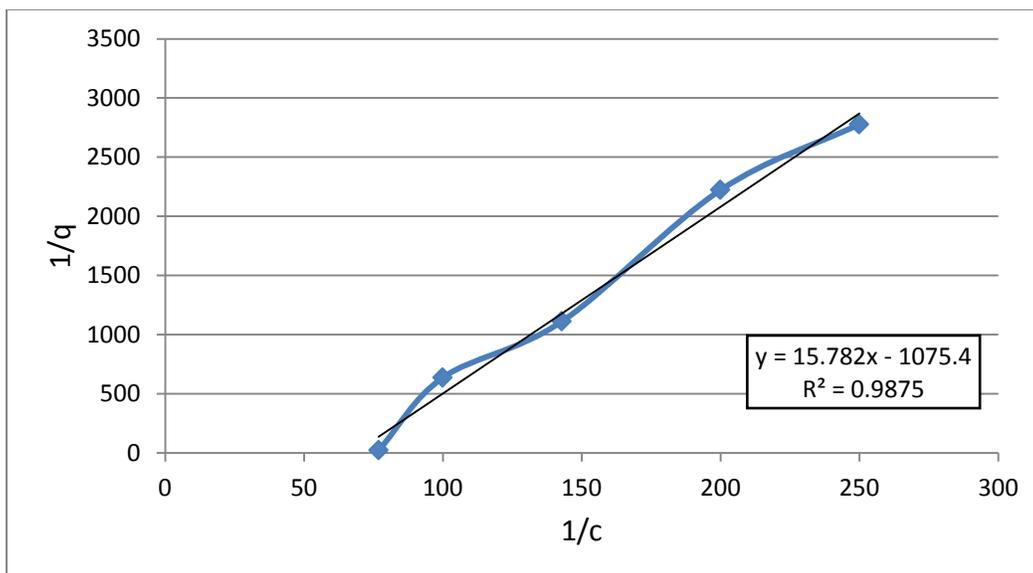


Figura 16-Diagrama do modelo isotérmico de Langmuir do processo de adsorção dos íons Zn²⁺ em argila activada

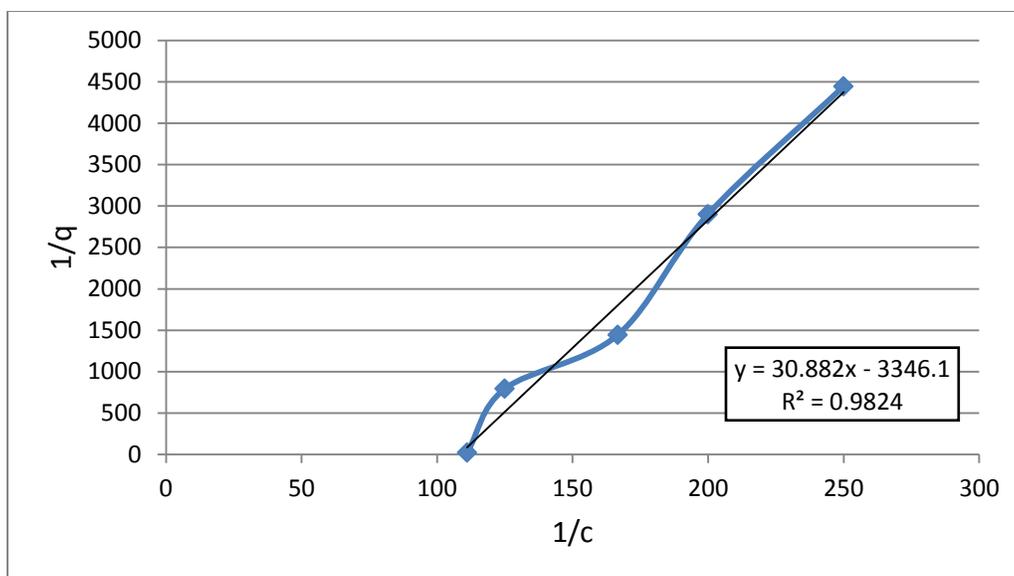


Figura 17-Diagrama do modelo isotérmico de Langmuir do processo de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila natural

Tabela 10-Capacidade de adsorção dos íons Zn^{2+} em argila activada e natural

Modelo	Parâmetro	R^2
Langmuir (argila activada)	$b = 9.298 \cdot 10^{-4}$ (L/meq)	0.9875
	$k_b = 0.0634$	
Langmuir (argila natural)	$b = 2.988 \cdot 10^{-4}$ (L/meq)	0.9824
	$k_b = 0.0324$	

Desta forma, o modelo de Langmuir é considerado o mais adequado para a descrição do sistema de adsorção dos íons zinco em estudo. Portanto, os modelos empíricos de Freundlich e BET não se mostraram eficientes, e segundo os gráficos traçados, os coeficientes de correlação bilinear R mostraram-se baixos para a argila natural e activada com HNO_3 .

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Conclusões:

Respondendo aos objectivos traçados e tomando em conta a análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

Foi possível, usando os modelos cinéticos e termodinâmicos, neste estudo, determinar com exactidão os modelos que mais se adequam à adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} na argila, tendo uma variação de $(2-6) \cdot 10^{-4}$ moles adsorvidos por grama de argila.

Através da análise química, foi possível avaliar a composição química da rocha e da fracção argilosa, tendo-se verificado uma diminuição significativa da sílica (SiO_2), do óxido de cálcio (CaO) e do óxido de sódio (Na_2O), mostrando uma perda significativa nos teores de quartzo, calcite, dolomite, gipsite, mica e ilite. Os teores de sódio e potássio sugerem que a amostra fornece menor expansibilidade comparativamente á fracção argilosa, concordando deste modo com os resultados de DRX, os quais identificam como principais fases minerais da fracção argilosa, a montmorilonite, ilite e caulinite.

Dos estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção realizados, o modelo pseudo-segunda ordem mostrou-se mais adequado na adsorção dos iões H^+ e Zn^{2+} na argila natural e activada com ácido inorgânico, comparativamente o modelo da difusão inter-partícula ademais, no estudo termodinâmico de adsorção, o modelo de Tempkin é considerado o mais adequado para a descrição do mecanismo de adsorção dos iões H^+ e o de Langmuir é considerado o mais adequado para a descrição do mecanismo de adsorção dos iões Zn^{2+} , comparativamente o modelo de Freundlich e BET.

Em suma, comparativamente com a argila natural, a argila activada com ácido inorgânico mostrou-se mais adequada e eficiente na adsorção dos iões Zn^{2+} ; o qual se deve ao tratamento ácido, uma vez que, com a activação, há criação de pontos ácidos, proporcionando sólidos mais ácidos e com maior porosidade, o que aumenta a área específica da argila, proporcionando maior actividade catalítica.

Recomendações:

Em trabalhos futuros, recomenda-se o tratamento com outras vias de activação, como o calor, combinação de ácidos e sais.

Estudo da adsorção de outros íons com mais índice de toxicidade, como cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, os quais têm incidência nos resíduos das indústrias metalúrgicas.

Concluir o processo da caracterização e estabelecer metodologias para a determinação de outros parâmetros como plasticidade, inchamento, troca catiónica.

BIBLIOGRAFIA

Aguiar, M. R. M. P., Novaes, A. C., e Guarino, A. W. S. (2002). *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. Quim. Nova, Vol. **25**, No. 6B, 1145-1154.

Almeida, C. A. P. (2005). *Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul-de-metileno como modelo*. Tese de Doutorado em Química. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, SC. p. 158.

Atkins, P. W (1994). *Physical Chemistry*. 5 ed., New York: Oxford University Press, 1031p.

Batista, A. P., Menezes, R.R., Marques, L.N., Campos, L.A., Neves, G.A., Ferreira, H.C. (2009). *Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, 64-71 ISSN 1809-8797.

Bradanic, P. T. (2007). *Arcillas y Bentonitas*. Soc. Com. Hermes Ltda. Disponível em <http://www.bradanic.cl/fortuna/bentonita.pdf>, acessado no dia 26/03/2014.

Bravo, N.P. (2004). *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. in *Departamento de Investigación*. Universidad de Belgrano, Buenos Aires.

Brown, G. (1961). *The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals*, 2nd Ed, C.M.G. Mineralogical Society. Jarrold & Sons Ltd.: London.

Castaing, J. (2000). *Uso de las arcillas en alimentación animal*. XIV Curso de Especialización: Avances en nutrición y alimentación animal.

Correia, A. A. R., e Benta, A. (2007). *Aspectos do comportamento geomecânico da formação “Argilas de Aveiro”*. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Portugal.

Dritz, V.A. (2003). *Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals*. Clay Minerals.

Foerster, H. (2003). *New results in the stoichiometric, surface, and trace determination of oxygen with fast neutrons*. DGM Informationsges Oberursel.

Freitas, A. F. (2005). *Estudo da Adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes Materiais Adsorventes*. Tese de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia, Seropédica, RJ-Brasil.

Freundlich, H. M. F (1906). *Über die adsorption in lösungen*. *Z. Phys. Chem.*, v.57, p. 385-470.

Guerra, S. R. (2006). *Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas*, Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio Janeiro-RJ.

He, C., Makovicky, E., Osbeck, B (1995). *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite*. *Applied Clay Science*, 9(5): p. 337-354.

Hevia, R. (2007). *Bentonitas. Propiedades y usos industriales. Cerámica*. in *Revista Cerámica y cristal*. Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales del Intemin: Servicio Geológico Minero Argentino. Editorial Ciclo.

Ho, Y. S. A (1999). *Kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith*. *Resources, conservation and recycling*, v. 25, 171 – 193p.

Lima, W. S., Brito, A.L.F., Rodrigues, M.G.F (2012). *Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel*, *Scientia plena* vol. **8**, num. 4.

Madejova, J., e Komade, P. (2001). *Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods*, *Clays and Clay Minerals*, Vol. **49**, No. 5, 410–432.

Magandane, J. B. (2013). *Remoção de impurezas não esmectíticas da bentonite de Boane*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências. UEM-Maputo.

Meira, J.M.L. (2001). *Argilas: o que são, suas propriedades e classificações*. Comunicações técnicas.

Myroslav, S. B. (2000). *Study of selection mechanism of heavy metal (Pb II, Cu II, Ni II and Cd II) adsorption in clinoptilolite*. *Colloids and interface*, **5**: p. 183-194.

Ozcan, A.A. S. (2004). *Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**: p. 39-46.

Pereira, P. M., Lemos, V.P., Rodrigues, E., Faial, K.C.F (2013). *Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia*. Cerâmica **59**, p 170-180.

Peruch, M.G.B (2001). *Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, SC.

Revoredo, O.B., Sánchez, E.F., e Colarte, A.I (1989). *Conferencia de Tecnologia*. Editorial Pueblo y Educación. Cuba.

Romero, E. G., e Barrios, M. S. (2006). *Las arcillas: propiedades y usos*. Disponível em <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm#supesp>, a acessado em 26/03/2014 PM.

Rosário, J. A. (2010). *Obtenção de materiais antimicrobianos a partir de bentonite nacional tratada com prata*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Rossmann, F. (2002). *Colloid and surface properties of clays and related minerals*. University at Buffalo State. Disponível em <http://www.dekker.com>.

Sekar, M. S. V., e Rangaraj, S. (2008). *Review of second-order models for adsorption system*, Journal of Nanostructure in Chemistry, **279 (3)**: p. 07-13.

Santos, A. (2010). *Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul-de-metileno e p-nitrofenol em solução aquosa*. Dissertação de Mestrado. Universidade estadual do Centro-Oeste, Unicentro-PR.

Santos, C. P. F., Melo, D.M.A., Melo, M.A.F., Sobrinho, E.V (2002). *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução*. Cerâmica **48** (308).

Santos, P.S (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2º Edição. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo.

Sartori, R.A., Morais, L.C., Consolin-Filho, N., Marques, D.D., Gessner, F (2011). *Adsorção do corante azul-de-metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas*. Química nova **34**, 584-588.

Silva, L. A. (2010). *Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: Síntese e Caracterização*, Tese de Pós-graduação em engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Souto, F. A. F. (2009). *Avaliação das características físicas, químicas e mineralógicas da matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha nos municípios de Macapá e Santana-AP*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará. Instituto de Geociências, BELÉM.

SKOOG, D. A (2002). *Princípios de Análise Instrumental*. 5º ed. Porto Alegre: Bookman, 277-299p.

Todor, D.N. (1976). *Thermal Analysis of Minerals*, Kent: Abacuss Press. 256.

Young, D. (1962). *Physical adsorption of gass*. Ed. London, Inglaterra.

Anexos

Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos íons hidrogénio e zinco em argila

Anexo 1: Resultado do estudo cinético do processo de adsorção dos íons H^+ e Zn^{2+} em argila natural.

A tabela A1-1 mostra o volume gasto do titulante-Murexida gastos na titulação e os resultados obtidos da análise da adsorção dos protões hidrogénio em 5g da amostra.

Tabela A1-1: Resultados da análise da argila natural em intercambio com íons hidrogénio.

t(min)	C(mol/L)	q(mg/g)	ln(qe-qt)	t/qt	Int	t ^{1/2}	Volume (mL)
0	0.05	-	-	-	-	-	5
10	0.048	2.00E-04	-7.82405	5.00E+04	2.303	3.16	2.8
20	0.047	3.00E-04	-8.11173	6.67E+04	2.996	4.47	1.7
30	0.046	4.00E-04	-8.51719	7.50E+04	3.401	5.48	1.8
40	0.045	5.00E-04	-9.21034	8.00E+04	3.912	6.33	1.3
50	0.045	5.00E-04	-9.21034	9.24E+04	3.912	7.07	1.7
60	0.044	6.00E-04	-	1.03E+05	4.094	7.75	-

A tabela A1-2 mostra o volume gasto do titulante-Murexida gastos na titulação e os resultados obtidos da análise da adsorção dos íons zinco em 5g da amostra.

Tabela A1-2: Resultados obtidos da análise da argila natural em intercâmbio com íons Zinco

t(min)	C(mol/L)	q(mg/g)	ln(qe-qt)	t/qt	Int	t ^{1/2}	Volume (mL)
0	0.05	-	-	-	-	-	5
10	0.023	0.0027	-6.94858	3703.7	2.3	3.16	1.2
20	0.021	0.00287	-7.14348	6968.64	2.99	4.47	2.3
30	0.02	0.00295	-7.25025	10169.49	3.4	5.47	1.2
40	0.015	0.00339	-8.21709	11799.41	3.69	6.32	1.3
50	0.013	0.00355	-9.11503	14084.5	3.91	7.07	2.3
60	0.012	0.00361	-9.90349	16620.49	4.09	7.74	2.1
70	0.011	0.00366	-	19125.68	4.24	8.37	2.0

Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos íons hidrogénio e zinco em argila

A tabela A1-3 mostra o volume gasto do titulante gastos na titulação, o pH de cada medição e os resultados obtidos do intercambio dos íons hidrogénio com os íons zinco em 5g da amostra activada.

Tabela A1-3: Resultados obtidos da argila activada com protões hidrogénio em intercambio com íons zinco.

t(min)	C(mol/L)	q(mg/g)	ln(qe-qt)	1/qt	lnt	t ^{1/2}	pH
0	0.05	-	-	-	-	-	4.369
10	0.028	0.0022	-7.824	4.545	2.3	3.16	4.307
20	0.027	0.0023	-8.112	8.695	2.99	4.47	4.265
30	0.026	0.0024	-8.517	12.5	3.4	5.48	4.235
40	0.025	0.0025	-9.21	16	3.69	6.32	4.225
50	0.024	0.0026		19.23	3.91	7.07	4.216

Anexo 2: Resultado do estudo termodinâmico do processo da adsorção dos íons H⁺ e Zn²⁺ em argila natural e activada.

As tabelas A2-1, A2-2 e A2-3 mostram os resultados do estudo termodinâmico da adsorção dos protões hidrogénio e íons zinco em amostra no seu estado natural e submetido a activação.

Tabela A2-1: Resultados da argila natural em intercâmbio com protões hidrogénio

Conc. Inc	Conc. Fin	q (adisorç)	1/q	1/cf	lnq	lncf	cf/ci	cf/q(ci-cf)
6.04	5.83	0.022	45.45	0.172	-3.817	1.763	0.965	1166
4.62	4.42	0.02	50	0.226	-3.912	1.486	0.956	1105
3.56	3.41	0.015	66.67	0.293	-4.199	1.227	0.958	1705
2.21	2.12	0.009	111.11	0.472	-4.711	0.751	0.959	2650
1.11	1.08	0.003	333.33	0.926	-5.809	0.077	0.973	10800

Estudo cinético e termodinâmico da adsorção dos iões hidrogénio e zinco em argila

Tabela A2-2: Resultados obtidos da argila natural em intercâmbio com iões zinco

Conc. Inc	Conc. Fin	q (adisorç)	1/q	1/c	lnq	lnf	Volume (mL)
0.2	0.009	4.29E-02	23.31	111.111	-3.149	-4.711	1.3
0.013	0.008	1.12E-03	892.857	125	-6.794	-4.828	1.0
0.01	0.006	9.00E-04	1111.111	166.667	-7.013	-5.116	0.7
0.008	0.005	6.75E-04	1481.481	200	-7.301	-5.298	0.5
0.005	0.004	2.25E-04	4444.444	250	-8.399	-5.521	0.4

Tabela A2-3: Resultados da argila activada com protões hidrogénio em intercâmbio com iões zinco.

Conc. Inc	Conc. Fin	q (adisorç)	1/q	1/cf	lnq	lnf	Volume (mL)
0.2	0.013	0.0421	23.753	76.923	-3.168	-4.343	0.9
0.017	0.01	0.00157	636.943	100	-6.457	-4.605	0.8
0.011	0.007	0.0009	1111.111	142.857	-7.013	-4.962	0.6
0.007	0.005	0.00045	2222.222	200	-7.706	-5.298	0.5
0.0056	0.004	0.00036	2777.777	250	-7.929	-5.521	0.4

Anexo 3: Resultados do estudo da determinação do ponto carga zero das soluções com vista a obtenção de pH 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

A tabela A3-1 apresenta os dados obtidos na determinação do pH das soluções com adição de HCl e NaOH, após o repouso durante 4 dias e agitação.

pH-1 é o potencial de hidrogénio das soluções, pH-2 é o potencial de hidrogénio das soluções após 4 dias, pH-3 é o potencial de hidrogénio das soluções após 4 dias e adição de NaCl.

Tabela A3-1: Resultados obtidos da determinação do ponto de carga zero das soluções

Recipiente	pH-1	pH-2	pH-3
1	2.808	4.694	4.815
2	3.999	5.808	5.902
3	4.908	7.279	7.329
4	6.019	8.101	8.172
5	6.931	7.893	8.100
6	7.950	8.052	8.162