



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPO UNIVERSITARIO DE ANANINDEUA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CINTIA DA SILVA MATOS

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO REJEITO DE CAULIM VISANDO A
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICO EM MEIO
AQUOSO**

Ananindeua, PA
2018

CINTIA DA SILVA MATOS

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO REJEITO DE CAULIM VISANDO A
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICO EM MEIO
AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Pará Campus Ananindeua, como requisito para obtenção do Bacharelado em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando

Ananindeua, PA
2018

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- M425e Matos, Cintia da Silva Matos.
Estuda da Capacidade Adsorptiva do Rejeito de Caulim Visando sua Aplicação na Remoção de Contaminantes Orgânico em Meio Aquoso / Cintia da Silva Matos Matos. — 2018.
59 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando Hildebrando
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Campus Universitário de Ananindeua, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
1. Rejeito de caulim. 2. Adsorção. 3. Azul de metileno. I. Título.

CDD 620.14

CINTIA DA SILVA MATOS

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO REJEITO DE CAULIM VISANDO A
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICO EM MEIO
AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Faculdade de Engenharia
de Materiais, da Universidade Federal do
Pará Campus Ananindeua, como requisito
para obtenção do Bacharelado em
Engenharia de Materiais.

Data da Aprovação: ____/____/____

Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando
Orientador – UFPA

Prof. MSc. Alacid do Socorro Siqueira Neves
Avaliador Interno – UFPA

Prof. MSc. Diego Hilderbrando dos Santos
Avaliador Externo – UFPA

Ananindeua, PA
2018

DEDICATÓRIA

A minha mãe Raimunda Nonata, ao meu filho Antonio Neto e marido Antonio Carlos, aos meus irmãos Patrícia, Vanessa, Vagner, Shirley e Marcilio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me conferido esta oportunidade e sabedoria para vencer as adversidades durante esta trajetória.

A minha mãe por estar sempre ao meu lado incentivando-me durante os estudos e nos momentos difíceis, e sobretudo por me mostrar que a sabedoria e humildade são os melhores instrumentos para enfrentar os obstáculos.

Ao meu filho que tanto amo que é meu propulsor e que me move a cada dia mais em busca dos meus sonhos, ao meu marido pela paciência e acima de tudo por me fazer acreditar que tudo é possível.

Aos meus irmãos que foram meus exemplos de determinação e dedicação e aos meus sobrinhos que viram em mim um espelho a ser seguido.

Ao meu orientador Dr. Edemarino Araujo Hildebrando, primeiramente pela oportunidade concedida, por ter passado confiança no cumprimento deste trabalho. Pela orientação e colaboração.

A Universidade Federal do Pará, e ao programa de graduação de engenharia de materiais.

Aos novos amigos que fiz durante a realização desse trabalho Jhonny pela paciência diante as atividades no laboratório, Samara por sempre estar disponível e principalmente por tanto ter se dedicada em me ajudar nessa trajetória.

Aos amigos e cúmplices que já fazem parte da minha vida Evandro, Karymme, Ana Beatriz e Paulo Vitor. Obrigada por cada momento bom, desejo a todos felicidade e muito sucesso, e de coração desejo que a vida nunca nos afaste totalmente uns dos outros.

“Não há acaso, sina, destino, que possa limitar, impedir ou controlar a firme resolução de uma alma determinada”

(Ella Wheller Wilcox)

RESUMO

A região amazônica dispõe de grandes e valiosos depósitos de caulim. Só no Estado do Pará estão localizadas três grandes indústrias de beneficiamento de caulim. Pesquisas revelam que o rejeito originado a partir do beneficiamento deste minério é rico em sílcio-aluminatos, tornando-se assim um material com grande potencial para o estudo de adsorção. O presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do rejeito de caulim gerado durante a etapa de processamento visando sua aplicação como material adsorvente de baixo custo. O rejeito foi calcinado a 700 °C por 2 horas e, em seguida, ativado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX). A capacidade das amostras para remover o corante azul de metileno de soluções aquosas foram avaliadas através do método de batelada, cujos dados foram calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores revelam que as amostras de caulim "in natura" e calcinada, ativadas com ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico podem ser consideradas um material de elevado potencial para uso tecnológico. Contudo as amostras que melhor se adequaram ao modelo de Langmuir neste trabalho foram os rejeitos "in natura" ativada com ácido nítrico (RCN-HNO₃), e calcinadas ativadas com ácido nítrico (RCC-HNO₃), onde a capacidade de adsorção atingida pelo (RCC-HNO₃) foi de 15,847 mg.g⁻¹ e para o (RCN-HNO₃) foi de 8,665 mg.g⁻¹.

Palavras-chave: Rejeito de caulim. Adsorção. Azul de metileno.

ABSTRACT

The Amazon region has large and valuable deposits of kaolin. Only in the State of Pará are three major kaolin processing industries located. Research reveals that the tailings originated from the beneficiation of this ore is rich in silicon-aluminates, thus becoming a material with great potential for the study of adsorption. The present study had as objective to evaluate the adsorption capacity of the kaolin waste generated during the processing stage aiming its application as a low cost adsorbent material. The tailings were calcined at 700 ° C for 2 hours and then activated with sulfuric, hydrochloric and nitric acid. The samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (FRX). The ability of the samples to remove the methylene blue dye from aqueous solutions was evaluated by the batch method, whose data were calculated by Langmuir and Freundlich models. The values show that samples of "in natura" and calcined kaolin activated with hydrochloric, sulfuric and nitric acid can be considered a material of high potential for technological use. However, the samples that best fit the Langmuir model in this work were "in natura" activated with nitric acid (RCN-HNO₃), and calcined activated with nitric acid (RCC-HNO₃), where the adsorption capacity reached (RCC-HNO₃) was 15.847 mg.g⁻¹ and for (RCN-HNO₃) was 8.665 mg.g⁻¹.

Key words: Kaolin waste. Adsorption. Methylene blue.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1- Figura ilustrativa adaptada da estrutura da caulinita ($Al_4Si_4O_{13}H_8$)	20
Figura 2- Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.	21
Figura 3- Estrutura do azul de metileno	24
Figura 4- Tipos de isotermas de adsorção	29
Figura 5- Difração de raios X do rejeito do caulim “in natura”	38
Figura 6- Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado.....	39
Figura 7- Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção: (A) concentração inicial do corante (AM); (B) rejeito de caulim “in natura “(RCN); (C) rejeito de caulim calcinado (RCC).	40
Figura 8- Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção, (D) rejeito de caulim “in natura” ativado com ácido clorídrico (RCN-HCL); (E) rejeito de caulim “in natura” ativado com ácido sulfúrico (RCN-H ₂ SO ₄); (F) rejeito de caulim “in natura” ativado com ácido nítrico (RCN-HNO ₃).	41
Figura 9- Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção, (G) rejeito de caulim calcinado ativado com ácido sulfúrico (RCC-H ₂ SO ₄); (H) rejeito de caulim calcinado ativado com ácido nítrico (RCC-HNO ₃); (I) rejeito de caulim calcinado ativado com ácido clorídrico (RCC-HCL).....	42
Figura 10- Isotermas de adsorção do rejeito de caulim “in natura” (RCN); rejeito de caulim “in natura” ativa com ácido clorídrico (RCN-HCL); rejeito de caulim “in natura” ativado com ácido nítrico RCN-HNO ₃ ; rejeito de caulim “in natura” ativado ácido sulfúrico RCN-H ₂ SO ₄	43
Figura 11- Isotermas de adsorção do rejeito de caulim calcinado (RCC); rejeito de caulim calcinado ativa com ácido clorídrico (RCC-HCL); rejeito de caulim calcinado ativado com ácido nítrico RCC-HNO ₃ ; rejeito de caulim calcinado ativado ácido sulfúrico RCC-H ₂ SO ₄	44
Figura 12- Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a RCN; b RCN-HCL; c RCN-HNO ₃ ; d RCN-H ₂ SO ₄	45
Figura 13- Isoterma de adsorção do corante (AM) Fig. a RCN, b RCN-HCL; c RCN-HNO ₃ ; d RCN-H ₂ SO ₄ usando o modelo de Freundlich	46
Figura 14- Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a RCC; b RCC-HCL; c RCC-HNO ₃ ; d RCC-H ₂ SO ₄	47

Figura 15- Isoterma de adsorção a RCC; b RCC-HCl; c RCC-HNO ₃ ; d RCC-H ₂ SO ₄ , usando o modelo de Freundlich	48
Figura 16- Eficiência de remoção das amostras RCN tratado com ácido HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄ para o azul de metileno.	49
Figura 17- Eficiência de remoção das amostras RCC tratado com ácido HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄ para o azul de metileno.	50

LISTA DE TABELAS

Quadro 1- Amostras utilizada no estudo de Adsorção	35
Tabela 1- Composição química do rejeito de caulim "in natura" em porcentagem de óxido.....	39
Tabela 2- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras "In natura"	46
Tabela 3- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras Calcinado.	48
Tabela 4- Capacidade de adsorção de diferentes materiais	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM.....	Azul de metileno
CADAM.....	Caulim da Amazônia S.A.
DRX.....	Difração de Raios X
FRX.....	Fluorescência de Raios X
IG.....	Instituto de Geociências (UFPA)
IRCC.....	Imerys Rio Capim Caulim S.A.
LEQ.....	Laboratório de Engenharia Química
PPSA.....	Pará Pigmentos S.A.
RCN.....	Rejeito de Caulim "in natura"
RCN-HCL.....	Rejeito de caulim "in natura" tratado com Ácido Clorídrico
RCN-HNO ₃	Rejeito de caulim "in natura" tratado com Ácido Nítrico
RCN-H ₂ SO ₄	Rejeito de caulim "in natura" tratado com Ácido Sulfúrico
RCC.....	Rejeito de Caulim Calcinado
RCN-HCL.....	Rejeito de caulim calcinado tratado com Ácido Clorídrico
RCN-HNO ₃	Rejeito de caulim calcinado tratado com Ácido Nítrico
RCN-H ₂ SO ₄	Rejeito de caulim calcinado tratado com Ácido Sulfúrico
UFPA.....	Universidade Federal do Pará
UV-Vis.....	Espectroscopia no ultravioleta visível
cm.....	centímetros
g.....	grama
mg/L.....	miligrama por litro
h.....	hora
min.....	minuto
mL.....	mililitro
M.....	concentração em molaridade
pH.....	potencial hidrogeniônico
°C.....	graus Celsius
%.....	percentual

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Objetivos	18
1.1.1. Objetivo geral.....	18
1.1.2. Objetivo Específico	18
1.2. Justificativa	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Caulim	19
2.1.1. Caulinita.....	19
2.2. Reservas e processo de beneficiamento de caulim	20
2.3. Tratamento do rejeito de caulim	22
2.3.1. Tratamento térmico.....	22
2.3.2. Tratamento do rejeito de caulim ativado com ácido.....	23
2.4. Corantes	23
2.4.1. Corante azul de metileno	24
2.4.2. Consequências do uso dos corantes.....	25
2.5. Adsorção	25
2.5.1. Tipos de adsorção	26
2.5.2. Materiais adsorventes mais usados.....	27
2.6. Isoterma de Adsorção	28
2.6.1. Modelos de adsorção.....	30
2.6.2. Modelo matemático de Langmuir.....	30
2.6.3. Modelo matemático de Freundlich.....	32
2.7. Cinética de Adsorção	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.2. Ativação Térmica	34
3.3. Ativação química	34
3.4. Caracterização do material	34

3.5. Estudo de adsorção.....	35
3.6. Determinação das concentrações.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Caracterização da Matéria-Prima	38
4.1.1. Análise mineralógica.....	38
4.1.2. Análise química	39
4.2. Ensaio de adsorção	40
4.2.1. Ensaio de adsorção do rejeito “in natura” e calcinado	40
4.2.2. Ensaio de adsorção do rejeito “in natura” ativado com ácido.....	41
4.2.3. Ensaio de adsorção do rejeito calcinado ativado com ácido.....	41
4.2.4. Isoterma adsorção	42
4.2.5. Ajuste dos dados das isotermas de adsorção	44
4.2.6. Eficiência da remoção do azul de metileno.....	49
5. CONCLUSÃO	52
6. REFERÊNCIA	53

1 INTRODUÇÃO

O caulim, cujo principal constituinte é o argilomineral caulinita é uma das argilas mais abundantes em solos e sedimentos. Até o século XIX, o caulim foi utilizado quase exclusivamente na indústria da cerâmica. No entanto, depois da descoberta da utilização do caulim como carga de papel, alterou-se substancialmente o panorama da sua aplicação, muito especialmente a partir da década de 80 (SILVA, 2007).

Recursos e reservas de caulim são abundantes em todo o mundo. No Brasil, as reservas são da ordem de 5,0 bilhões de toneladas e concentram-se em sua quase totalidade (93%) nos depósitos sedimentares. As três maiores minas estão localizadas no Norte do País, no Estado do Pará; no Estado do Amapá; e no Estado do Amazonas, no município de Manaus. Estas empresas são a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, Cadam S/A e Pará Pigmentos S/A – PPSA. Esta concentração torna-se mais acentuada, quando se observa que duas delas, a CADAM e a PPSA, são controladas pela Cia. Vale do Rio Doce - Vale e são responsáveis por 51,6% da produção nacional. A IRCC é responsável por 40,9% (FARIAS, 2009).

Dados revelam que o processo de beneficiamento do caulim gera um elevado volume de rejeito que permanece em lagoas de sedimentação para sua deposição. Com isso, constitui um problema ambiental visto que necessita de longo tempo para sedimentação até apresentar consistência que possibilite o revestimento para recuperação da área (LIMA, 2012).

Além disso, o aumento das atividades industriais vem contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente em relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Com o intuito de minimizar os problemas ambientais os adsorventes naturais demonstram-se uma excelente alternativa para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (AHALYA et al., 2003).

Pesquisas indicam que a intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos Interlamelares da caulinita é um método alternativo para a síntese de adsorventes que podem ser utilizados no tratamento de rios e lagos contendo poluentes, pois os argilominerais possuem uma forte capacidade de adsorção devido sua capacidade de troca catiônica e aniônica (MONTE, 2003).

Quando um material apresenta altos valores de capacidade de troca catiônica ele pode ser usado de forma benéfica no tratamento de águas residuais, atuando como trocador iônico inorgânico ou um agente adsorvente iônico. As argilas possuem

a capacidade de sorver determinados cátions e ânions, além de poder trocar esses íons. Tais propriedades geralmente ocorrem em soluções aquosas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, porque os íons permutáveis influem de forma significativa nas propriedades macroscópicas das argilas. Quanto menor for a partícula de argila, maior será a capacidade de troca iônica, talvez devido à maior área superficial disponível por unidade de volume (SOUZA SANTOS, 1975).

O rejeito depositado nas lagoas se apresenta como um problema ambiental. No entanto, a utilização desse rejeito como material adsorvente tem-se mostrado bastante viável, diante disto, este trabalho se propõe em avaliar a capacidade adsortiva do rejeito, onde o caulim será submetido a tratamentos térmico e químico, visando obter um material poroso e de elevada área superficial. Esse material já modificado será empregado no tratamento de contaminantes em soluções aquosas. Além de torna-lo uma opção para o setor industrial e ambiental, ele poderá ser um material com alto valor comercial e de baixo custo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de adsorção do rejeito de caulim na remoção de contaminantes em meio aquoso.

1.1.2 Objetivo Específico

- Realizar estudo através de processo de adsorção em escala de laboratório, com material “in natura” e calcinado ativado termicamente e quimicamente, avaliando em seguida a eficiência e a capacidade adsortiva do material.
- Tratar o rejeito de caulim com ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico para verificar o estudo de adsorção em diferentes concentrações de azul de metileno.
- Realizar o estudo de adsorção das amostras a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Minimizar os impactos ambientais causado pela indústria de beneficiamento de caulim, assim aproveitando um material considerado rejeito e transformando-o em produto mais nobre e de custo reduzido.

1.2 Justificativa

Nos dias atuais, a preocupação com a poluição do meio ambiente por materiais orgânicos e inorgânicos se torna cada vez maior na sociedade. Desta forma, adsorventes não convencionais e de baixo custo, como por exemplo, as argilas têm sido utilizadas como uma alternativa ao carvão ativo para a remoção de corantes de solução aquosas (GHOSH, 2002)

Por outro lado, encontram-se instalada na região Amazônica as três principais empresas brasileiras produtora de caulim que geram como rejeito durante as etapas de processamento da argila, toneladas de material. Somente nas etapas de separação granulométrica e branqueamento, são geradas mais de 1 milhão de toneladas por ano de rejeito (PAZ et al 2010). Em virtude dessa grande quantidade de rejeito, esse trabalho se propôs em avaliar a capacidade adsortiva do rejeito do caulim da Amazônia visando sua aplicação como material alternativo em processo de adsorção comparando os dados levantados na pesquisa com outros obtidos na literatura relacionados a adsorventes tradicionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caulim

O nome caulim deriva da expressão chinesa “*kauling*”, que significa “*alta crista*” denominação de uma colina da China central perto da qual se explorava este material, vários séculos atrás, para a fabricação de porcelana (GOMES, 1986). O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (GRIM, 1968).

O caulim é formado especialmente por caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. A caulinita é um filossilicato (argilomineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição. (SOUZA SANTOS, 1989).

De acordo com Souza Santos (1992), caulim é uma argila constituída principalmente por caulinita e/ou haloisita, sendo que dois tipos de caulins costumam ser considerados tecnologicamente: caulins primários ou residuais, quando são encontrados no local em que se formam pela ação de intemperismo ou hidrotermal sobre rochas; e os caulins secundários ou sedimentares, quando resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários.

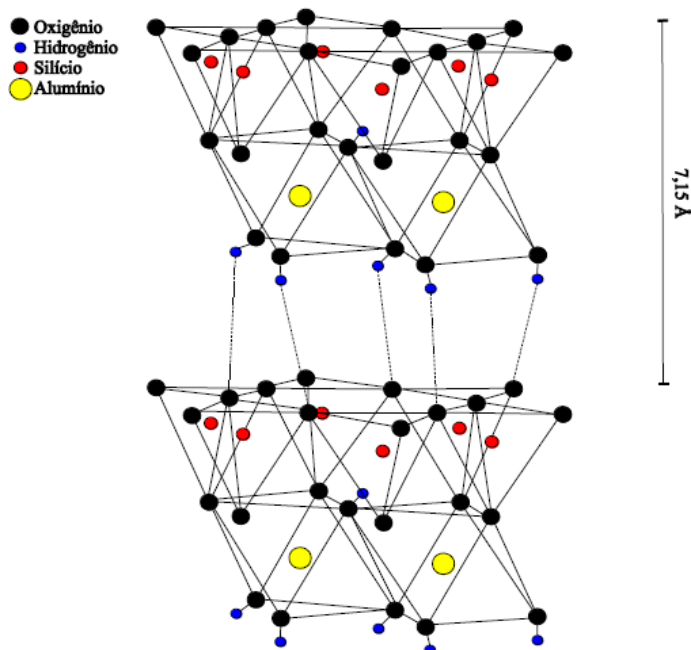
2.1.1 Caulinita

A caulinita é um argilomineral classificado como um filossilicato do tipo 1:1 sem ocupação no seu espaço interfoliar. Sua célula unitária é formada por duas folhas superpostas, uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, composta de alumínio, oxigênio e hidroxila, unidas por oxigênios comuns às duas folhas por força de van der Waals formando placas pseudo-hexagonais (SANTOS 1989; MURRAY 2007).

As camadas são mantidas juntas por um vértice em comum através de pontes de hidrogênio entre os oxigênios dos tetraedros e as hidroxilas dos octaedros de alumínio (FERNANDES e SILVA, 2011). O seu espaçamento basal corresponde a 7,15 Å. Segundo Ford (1992), em macro escala, as partículas da caulinita consistem

de agregados de placas, cada placa composta por pares de camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio empilhados um sobre os outros. Na Figura 1 podemos observar a representação da estrutura da caulinita

Figura 1- Figura ilustrativa adaptada da estrutura da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_8$)



Fonte: Sugerida por Cheng et al. (2012).

2.2 Reservas e processo de beneficiamento de caulim

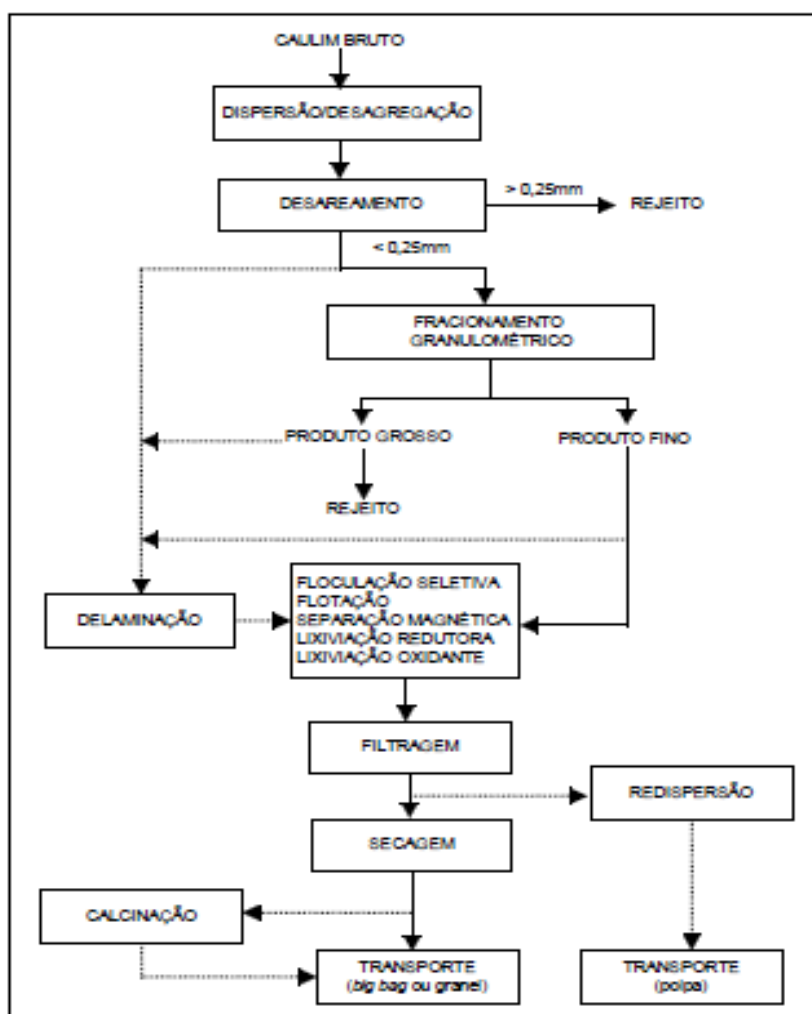
No norte do país estão localizadas as três principais minas pertencentes as empresas Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) localizada no Rio Jari, Amapá. Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e Pará Pigmentos S.A. (PPSA) localizadas em Ipixuna do Pará. A IRCC, tal como a PPSA, opera no Estado do Pará, com uma mina e uma instalação de pré-beneficiamento na região do Rio Capim, município de Ipixuna do Pará, e uma planta de beneficiamento e um terminal privativo em Barcarena.

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois principais tipos de resíduos. O primeiro composto por grãos de quartzo, proveniente do desareamento - etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulinita - cujo volume gerado pode variar entre 8 e 30% do minério bruto ("run of mine" - ROM), dependendo das características geológicas das jazidas. O segundo resíduo, procedente das demais etapas do beneficiamento (centrifugação, separação magnética, branqueamento químico e filtragem), é constituído basicamente por caulinita, com diâmetro médio de suas partículas entre 1 e 5 μm , podendo conter minerais acessórios como anatásio,

quartzo, gibbsita, muscovita, hematita, entre outros. O volume gerado deste resíduo caulínico pode representar de 10 a 28% do ROM, e a quantidade gerada está muito mais associada ao tipo de processo industrial empregado pela empresa do que às características da jazida. (BARATA, 2007)

Como já foi visto, o caulim precisa passar por um processo de beneficiamento antes de ser utilizado, devido à presença de impurezas. O processo de beneficiamento de caulim consiste basicamente em: dispersão, desareamento, centrifugação, separação magnética, alvejamento químico, floculação, filtração, redispersão, separação e secagem (LUZ e DAMASCENO, 1993). A Figura 2 apresenta o fluxograma do beneficiamento de caulim para cobertura de papel.

Figura 2- Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.



Fonte: (Luz e Damasceno 1993).

caulinita na qual cátions de alumínio são convertidos da coordenação octaédrica para tetraédrica. Lima (2012) relatou que o metacaulim obtido a 700 °C é mais reativo do que o obtido a 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

2.3.2 Tratamento do rejeito de caulim ativado com ácido

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

O tratamento com ácido tem sido vastamente estudado como tratamento químico para a melhoria da superfície do material. O método envolve lixiviação das argilas com ácidos inorgânicos, causando desagregação de partículas de argila, eliminação de impurezas minerais, e dissolução das camadas externas, alterando assim a composição química e estrutura das argilas. A ativação com ácido é benéfica em termos de aumento da área de superfície, porosidade e número de centros ácidos em relação às argilas. Verifica-se que a solubilidade da caulinita nos ácidos varia com a natureza e concentração do ácido, a relação ácido-caulinita, a temperatura e duração do tratamento. (PANDA et al., 2010).

2.4 Corantes

O primeiro corante sintético, Mauveine, foi descoberto pelo químico inglês William Henry Perkin em 1856. A partir daí, deu-se início a produção de corantes em grande escala, como por exemplo, a produção de índigo, através de uma rota sintética utilizando-se a anilina como precursor (HUNGER, 2003).

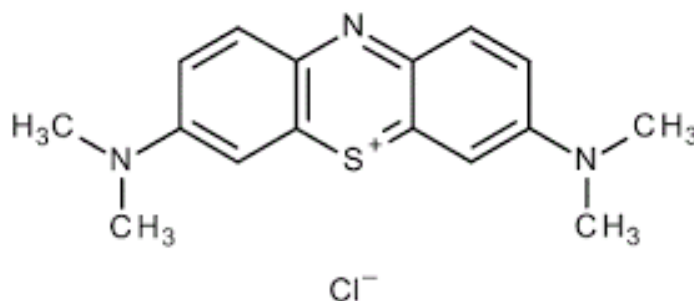
A maior parte dos corantes fabricados destina-se a indústria têxtil, em seguida vêm às indústrias de artesanatos de couro e de papel, indústrias alimentícias, cosméticos, tintas e plásticos (GUARATINI e ZANONI 2000).

A interação corante/argilomineral ocorre quando as moléculas do corante inicialmente se adsorvem e se agregam na superfície externa das partículas do argilomineral em solução. A partir desse momento, começam a ocorrer rearranjos com as moléculas de corante que ocupam os espaços interlamelares, onde são protonadas devido à presença de sítios ácidos (NEUMANN et al. 2000).

2.4.1 Corante azul de metileno

O azul de metileno (AM) é um corante orgânico redox fenotiazínico, descoberto por Heinrich Caro em 1876, de grande utilização citológica e indicador de oxido-redução. Ele é solúvel em água e em alguns álcoois, de fórmula molecular ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) e massa molar $319.85 \text{ g mol}^{-1}$. É um corante pouco tóxico, que absorve radiação intensamente na região do visível (máx = 664 nm em água) (AL-FUSTAISI et al., 2007; AL-QODAHA et al., 2007; AROGUZ et al., 2008).

Figura 3– Estrutura do azul de metileno



Fonte: (CARDOSO, 2010).

Segundo Aygun *et al.* (2003) e Karaca *et al.* (2004), o azul de metileno é o corante mais usado em testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa. Suas aplicações incluem, utilização como indicador redox, em tinturas temporárias de cabelo, tingimento de madeira, na indústria têxtil (tingimento de algodão e lãs), na medicina entre outros (VADIVELAN e KUMAR 2005).

2.4.2 Consequências do uso dos corantes

Os corantes, devido à sua própria natureza, são altamente detectáveis a olho nu, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, sendo visíveis em alguns casos mesmo em baixas concentrações.

Os efluentes provenientes de indústrias de corantes, quando não tratados convenientemente, são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água colocando em risco todo sistema aquático (GUARATINI e ZANONI 2000). Este tipo de contaminação em sistemas aquáticos confere características visuais e organolépticas diferentes dos sistemas de água potável e não possibilitam sua utilização para o consumo da população e o seu uso em geral, promovendo uma alteração na coloração e uma diminuição da transparência da água.

Em relação às contaminações humanas, os corantes reativos são altamente solúveis em água e por isso pode proporcionar uma grande absorção pelo organismo. Isto porque, estes corantes reagem facilmente com substâncias contendo grupo amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais que também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas e etc. (VENKATARAMAN 1978).

A exposição destes produtos à pele e/ou ao sistema respiratório, acorrentam riscos toxicológicos promovendo a sensibilização da pele e/ou das vias respiratórias. Com relação aos problemas de ordem cutânea, os efeitos mais preocupantes giram em torno de processos de dermatites, irritações e alergias causados pelo contato de resíduo não fixado as fibras e que são mantidos em contato a zonas cutâneas sujeitas à transpiração. Com relação aos problemas respiratórios, os de maiores diagnósticos são asma e rinite alérgicas (GUARATINI & ZANONI 2000).

2.5 Adsorção

De acordo Souza (1999), adsorção pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre, devido a um resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e que assim, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

Na adsorção, à substância que sofre o processo dá-se o nome de adsorvato e àquela que o promove dá-se o nome de adsorvente. Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície (CURBELO, 2002).

2.5.1 Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais. A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (HO e MCKAY, 1999). Contudo, a diferença entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990).

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível. Na fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (ADAMSON e GAST, 1997).

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (MELO, 2009).

Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução. Quanto maior a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na superfície da solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Desta forma, quanto maior for a tendência de um soluto em diminuir a tensão superficial, maior será a tendência do

mesmo em se dirigir a superfície da solução (CARRADO et al., 2000; DABROWSKI, 2000).

O processo de adsorção tem sido considerado superior a outras técnicas tanto para a reutilização de águas como para regeneração de muitos adsorventes após sua utilização. Contudo, o primeiro passo para a obtenção de um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção de espécies contaminantes (UNUBONAH et al., 2006 b).

2.5.2 Materiais adsorventes mais usados

A adsorção está diretamente relacionada com questões superficiais, em contrapartida ele deve possuir uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. E suas propriedades adsorptivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (BATTACHARYYA e SHARMA, 2003).

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativado, sílica-gel e alumina – apresentam áreas específicas entre 200-1000 m²/g, e uma faixa de distribuição de tamanho de poros bem ampla, enquanto que as peneiras moleculares, por serem materiais cristalinos apresentam um tamanho de poro de ordem de grandeza molecular definido pela estrutura cristalina, e que praticamente não varia (COELHO, 2014).

A sílica-gel é formada quando um silicato solúvel é neutralizado por ácido sulfúrico, retirando-se a água um sólido poroso é obtido. Sua composição química pode ser expressa como SiO₂.nH₂O. Sua principal aplicação industrial como adsorvente é a retirada de umidade de correntes gasosas, mas também foi utilizada na separação de compostos aromáticos de parafínicos e naftênicos no processo Arosorb (BOIS et al., 2003; JACQUES et al., 2007).

A alumina ativada é constituída de óxido de alumínio e é comumente obtida da bauxita (Al₂O₃.3H₂O). Sua aplicação industrial mais importante também é na desidratação de correntes gasosas e em algumas purificações específicas de correntes líquidas (ADAK et al., 2005).

O carvão ativado é um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados atualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características

vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação. Geralmente é produzido pela decomposição térmica de material carbonáceo seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono em temperaturas elevadas. Sua superfície possui afinidade com substâncias de caráter orgânico, conferindo-lhe sua principal aplicação atualmente, a descontaminação de água destinada ao consumo humano. Utilizando-se de técnicas modernas de ativação é possível produzir um novo material chamado peneira molecular de carvão – um carvão ativado com estreita distribuição de tamanho de poros, na faixa observada nas peneiras moleculares. Uma utilização em larga escala destas peneiras moleculares de carvão é na separação de gases (AKSU, 2002).

Além desses materiais citados a cima, a argilomineral caulinita, vem se tornado um material com um elevado potencial para estudo de adsorção. A maior atividade sortiva na caulinita ocorrerá ao longo dos vértices e superfícies da estrutura. Sedimentos e depósitos contendo caulinita em abundância, entreposta com outros minerais, poderão ser efetivos no controle da migração das espécies dissolvidas. No entanto, a estrutura da caulinita poderá ser afetada pela adsorção de metais pesados e quão importa será este efeito dependerá de como a caulinita será usada. Há um deslocamento de íons H^+ e a adsorção de cátions metálicos (Pb^{2+} , e Zn^{2+} ou Cd^{2+}) e moléculas de corantes poderão criar inchamento, stress interno, floculação e compressibilidade. Além do que, a troca de íons H^+ por íons metálicos poderá mudar a intensidade das forças de van der Waals presentes na estrutura da caulinita (COLES e YONG, 2002).

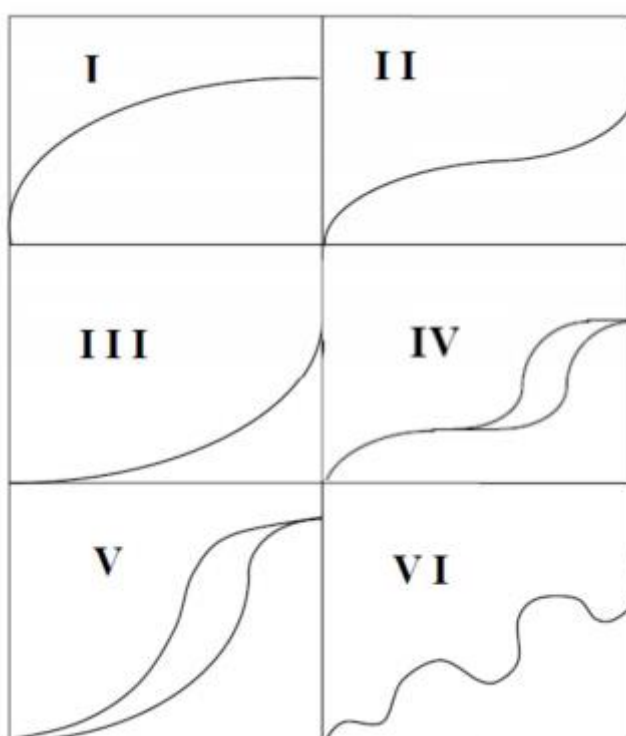
2.6 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do biossorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (COELHO, 2014).

As isotermas são influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (GONÇALVES Jr., 2010). São expressas através de curvas extremamente úteis, mostrando uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecendo

informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004). A maioria dos sólidos corresponde a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, como mostra a Figura 4.

Figura 4- Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: RUTHVEN, 1984

As isotermas do tipo I, características de adsorventes microporosos, são as mais comumente encontradas. Neste modelo ocorre a formação de uma monocamada homogênea sobre a superfície sólida, sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas vizinhas. As isotermas do tipo II são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. A região até o ponto de inflexão ou “joelho” indica que a monocamada está completa e a partir deste ponto, inicia-se a adsorção em multicamadas. As isotermas do tipo III são bastante raras e evidenciam interações adsorbato forte, quando comparadas às interações adsorbato-adsorbente. Isotermas deste tipo são

típicas de adsorventes que possuem uma grande variação no tamanho dos poros. As isotermas dos tipos IV e V são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, ou seja, as curvas de adsorção são diferentes das curvas de dessorção, não havendo assim uma reversibilidade. Este fenômeno é associado à condensação capilar e geralmente ocorre em estruturas mesoporosas. Além disso, no tipo IV, a parte inicial da isoterma caracteriza a adsorção em mono e multicamadas, havendo para altas pressões relativas um ponto de saturação. Isotermas do tipo V, similar ao tipo III, resultam de uma pequena interação entre o adsorvente e o adsorbato. Recentemente, um tipo raro de isoterma foi encontrado. Estas isotermas tipo VI sugerem a formação de multicamadas, onde cada degrau representa uma camada e são observadas em adsorventes com superfície não porosa (AZEVEDO, 1993).

2.6.1 Modelos de adsorção

2.6.2 Modelo matemático de Langmuir

O desenvolvimento de um modelo simples para tentar explicar a quantidade de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme foi descrito em 1918 por Langmuir, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. É provavelmente o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorbato no equilíbrio para os mais diversos sistemas. (PINO, 2005; LIU, 2006 e AMUDA et. al., 2007).

Segundo Ortiz (2000), Langmuir considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é homogênea; e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um certo sitio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (KANITZ, 2007).

O modelo matemático de Langmuir ou também chamada de termodinâmica estatística, calcula as constantes de q_m e b de Langmuir, onde q_m está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em massa

(mg) do adsorvato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e b é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorbato relacionada com a energia livre de adsorção. Assim podemos expressar o modelo de Langmuir pela Equação 1:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (1)$$

na qual: q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material bioadsorvente; C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg L^{-1}); b é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente.

De acordo com Sodré (2001), este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posições na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superficiais sejam ocupados, sendo que adsorção somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não ocorrem mais interações entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio.

Podemos obter uma isoterma de equilíbrio de Langmuir tanto na forma normal quanto em formas linearizadas. Para as isotermas de forma normal utiliza-se a Equação 1, enquanto as linearizações podem ser obtidas pelas Equações 2 e 3 abaixo:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (3)$$

na qual: C_e e C_{eq} representam a concentração no equilíbrio e Q_e ou q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L ou b e C_m refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L ou b com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

2.6.3 Modelo matemático de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (MEZZARI, 2002 e KALAYATHY et al., 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsortivas. Teoricamente é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (TAVARES, 2003).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich (Equação 4), são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “ k ” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “ n ” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “ n ” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “ n ” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

A linearização da Equação 4 fornece a expressão abaixo (Equação 5)

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (5)$$

na qual: C_{eq} ou C_e é concentração no equilíbrio e q_{eq} ou Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; K_f e n são os dois parâmetros de Freundlich.

2.7 Cinética de Adsorção

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

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

Os estudos de equilíbrio e o mecanismo de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção através das informações cinéticas e permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura (ANDIA, 2009).

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

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material de Partida e Reagentes

Utilizou-se como matéria-prima principal neste trabalho o rejeito de caulim gerado durante as etapas de processamento, provenientes de uma indústria localizada no estado do Pará, que realiza a extração e o beneficiamento deste minério. O mesmo foi peneirado a 200 mesh afim de obter uma granulometria adequada para ser submetido ao um processo de ativação térmica e química, os ácidos utilizados foram, ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico.

3.2 Ativação Térmica

O rejeito de caulim foi submetido a uma temperatura de 700 °C por um tempo de 2 horas para obtenção do metacaulim (caulim calcinado) que recebeu a denominação RCC, utilizando um forno tipo mufla e em seguida submetido a ensaio de adsorção em escala de laboratório.

3.3 Ativação química

A ativação foi efetuada utilizando-se ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico em uma concentração de 4M à 80 °C por 3 horas. Inicialmente a solução aquosa 4M de ácido é adicionado sobre uma amostra de 4,5 g, seca e desagregada, em seguida a mistura é levada a uma estufa por 3 horas, a mistura obtida é filtrada e lavada com água destilada até que o pH do material fique em torno de 7,0. Com o material obtido, é realizado o experimento de adsorção com as diferentes concentrações de azul de metileno em temperatura ambiente.

3.4 Caracterização do material

O material de partida, rejeito de caulim, foi caracterizado através de análise química (AQ) e difração de raios X (DRX). A composição química do material de partida foi determinada através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Para verificar as fases mineralógicas do rejeito efetuou-se análises de DRX utilizando-se um difratômetro modelo X'Pert Pro MPD (PANNalytical). As análises para caracterização dos materiais foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica/IG/UFGA.

3.5 Estudo de adsorção

Os experimentos de adsorção foram feitos em temperatura ambiente. A partir de uma solução estoque de azul de metileno de concentração 1000 mg/L (1,0 g do corante dissolvidos em 1L de água destilada), foram preparadas por diluição, soluções da concentração de 10, 20, 50, 100 mg/L feitas em balões volumétricos de 200 mL. Foi então retirado cerca de 10 mL de cada solução e transferido para tubos de ensaios, logo após pesou-se uma alíquota de 100 mg do rejeito de caulim “in natura”, rejeito calcinado, rejeito “in natura” quimicamente tratado, rejeito calcinado quimicamente tratado e adicionou-se aos tubos de ensaio. As amostras foram agitadas inicialmente e permaneceram por 24 horas, sem agitação, a fim de confirmar o equilíbrio; após este período a eficiência de remoção do corante, foi observado visualmente e registrado através de imagens. As respectivas nomenclaturas das amostras estão ilustradas na Tabela 1.

Quadro 1- Amostras utilizadas no estudo de adsorção

Nomenclatura	Amostras
RCN	Rejeito de Caulim “In natura”
RCN-HCL	Rejeito de Caulim “In natura” tratado com ácido clorídrico
RCN-HNO ₃	Rejeito de Caulim “In natura” tratado com ácido nítrico
RCN-H ₂ SO ₄	Rejeito de Caulim “In natura” tratado com ácido sulfúrico
RCC	Rejeito de Caulim Calcinado
RCC-HCL	Rejeito de Caulim Calcinado tratado com ácido clorídrico
RCC-HNO ₃	Rejeito de Caulim Calcinado tratado com ácido nítrico
RCC-H ₂ SO ₄	Rejeito de Caulim Calcinado tratado com ácido sulfúrico

3.6 Determinação das concentrações

As concentrações finais do corante azul de metileno remanescentes nas soluções foram determinadas por espectrômetro na faixa do visível, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu 1800 UV. As análises foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (LEQ/UFPA).

A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de material, q_e (mg. g⁻¹) e a eficiência de remoção do corante, E (%), foram calculadas conforme as Equações 6 e 7:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (6)$$

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

q_e - É a quantidade adsorvida do corante pelo adsorvente (mg g⁻¹) no equilíbrio.

C_i - É a concentração inicial do corante em contato com o adsorvente (mg L⁻¹).

C_e - É a concentração final do corante em contato com o adsorvente (mg L⁻¹).

M - É a massa do adsorvente (g).

V - É o volume da solução do corante em contato com o adsorvente (L).

E - É a eficiência de remoção do corante (%).

As constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinadas, respectivamente, por regressão linear das Equações 8 e 9 listadas abaixo;

$$\frac{C_e}{q_e} = (1/Q_0 b) + C_e/Q_0 \quad (8)$$

onde Q_0 é a constante relacionada com a área ocupada na monocamada refletindo assim a capacidade de adsorção máxima (mg/g⁻¹) a qual possui grande significância para avaliar o material adsorvente, b está relacionada com a energia de adsorção (L/mg).

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (9)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹);

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^1 \cdot (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

K_f representa a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg/g), e $1/n$ mensura a heterogeneidade da superfície (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; SOHRABNEZHAD; POURAHMAD, 2010).

Avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável, esse parâmetro pode ser explicado pela Equação 10:

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_i)} \quad (10)$$

O valor de R_L indica a natureza do processo de adsorção como sendo: $R_L > 1$ desfavorável, $R_L = 1$ linear, $R_L < 1$ favorável, $R_L = 0$ irreversível.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

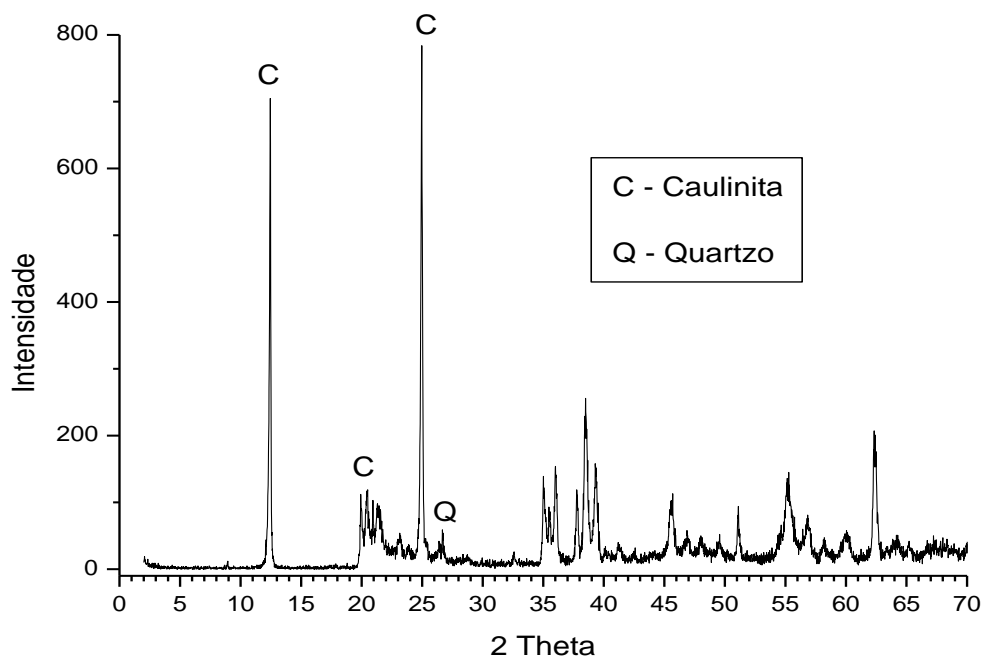
4.1 Caracterização da Matéria-Prima

4.1.1 Análise mineralógica

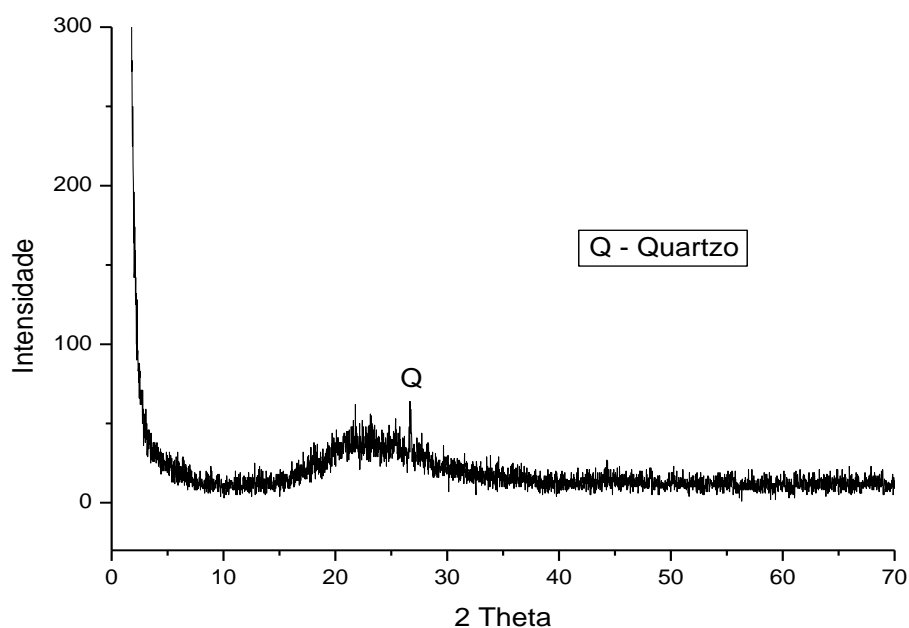
As análises mineralógicas da difração de raios X (DRX) das amostras “in natura” e calcinada estão apresentadas nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Verifica-se que o difratograma da amostra “in natura” (RCN), (Figura 5) é um argilomineral impuro, este resultado indica que os principais constituintes da amostra (RCN) é o argilomineral caulinita ($2\theta=12^\circ$), encontrando-se também quartzo ($2\theta=26^\circ$) como mineral secundário.

Já na amostra calcinada (RCC) a 700°C por 2h, Figura 6, observa-se uma perda da estrutura cristalina do rejeito de caulim devido sua desidroxilação. Ainda é possível detectar pico de quartzo, já que para destruir a estrutura destes minerais seriam necessárias temperaturas muito mais elevadas do que 700°C (PAZ et al. 2010).

Figura 5- Difração de raios X do rejeito do caulim “in natura”



Fonte: Hildebrando (2012)

Figura 6- Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado

Fonte: Hildebrando (2012)

4.1.2 Análise química

O resultado da análise química do rejeito de caulim “in natura” (RCN) possibilitam analisar a quantidade dos óxidos principais que compõem o rejeito. Observa-se que o SiO_2 e o Al_2O_3 são os principais constituintes da amostra, também pode constatar a presença de Fe_2O_3 . Os conteúdos de sílica, alumina e perda ao fogo são coerentes com os percentuais ideais da caulinita teórica de acordo com (Paz, 2010). As composições químicas dos principais óxidos analisados estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1- Composição química do rejeito de caulim “in natura” em porcentagem de óxido

% Óxidos	Rejeito de Caulim
SiO_2	46,51
Al_2O_3	38,46
Fe_2O_3	0,94
TiO_2	1,01
Na_2O	---
PF	13,05

Fonte: Hildebrando (2012)

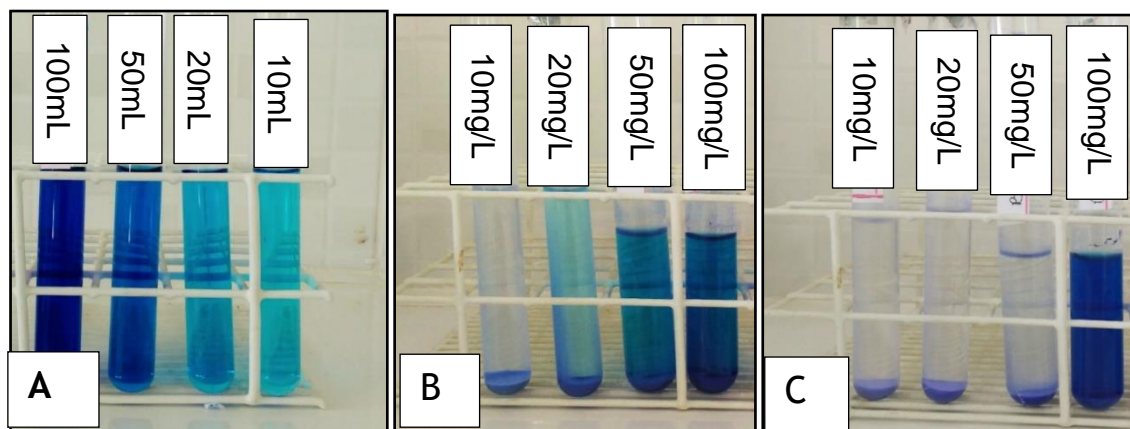
4.2 Ensaio de adsorção

O estudo de adsorção apresentará as quantidades de azul de metileno (AM) adsorvido pelas amostras “in natura” e calcinada, sendo que estes irão passar por tratamentos físicos e químicos, com o objetivo de potencializar sua capacidade adsorvente. Os modelos utilizados são: Langmuir e Freundlich, onde fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente.

4.2.1 Ensaio de adsorção do rejeito “in natura” e calcinado

A Figura 7 apresenta os resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção em concentrações iniciais de 10, 20, 50, 100 mg/L do corante para as amostras relacionadas ao rejeito “in natura” (RCN) e o rejeito calcinado (RCC), (calcinado a 700 °C por 2 horas).

Figura 7– Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção: (A) concentração inicial do corante (AM); (B) rejeito de caulim “in natura” (RCN); (C) rejeito de caulim calcinado (RCC).



Fonte: Próprio autor

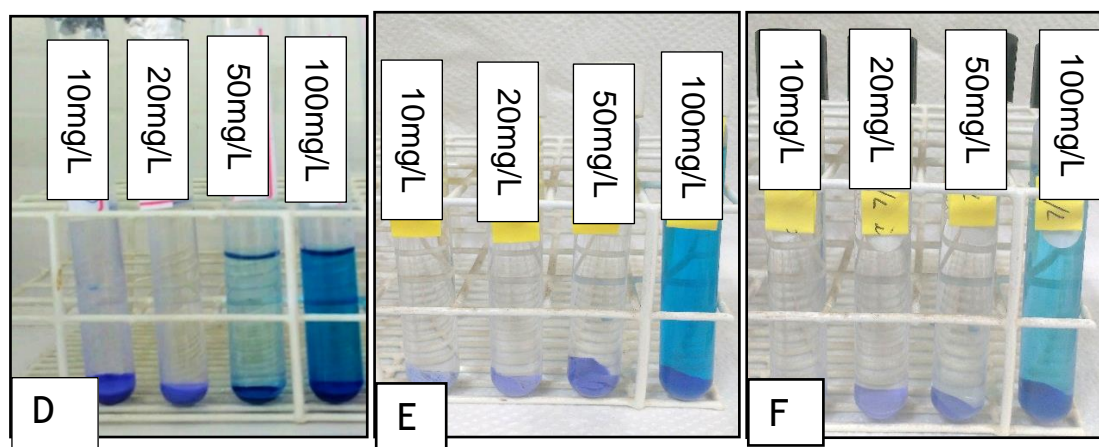
Nota-se visualmente que a amostra, rejeito “in natura” (RCN) (Figura 7B) teve um bom desempenho até 20 mg/L, já o rejeito calcinado (RCC) (Figura 7C), apresenta soluções sobrenadantes com bom desempenho quanto à variação da tonalidade de cor do azul de metileno (AM) principalmente nas faixas de concentração de 10 a 50mg/L; conforme mostrado na Figura 7 acima, pode-se dizer que existe uma diminuição da eficiência na remoção do corante por parte da amostra (RCN) (Figura 7B) com o aumento na concentração da solução de azul de metileno principalmente

para concentrações acima de 20 mg/L de AM. Já na (Figura 7C) pode-se observar um aumento da eficiência na remoção do corante (AM) até 50 mg/L para a amostra (RCC).

4.2.2 Ensaio de adsorção do rejeito "in natura" ativado com ácido

O rejeito "in natura" foi ativado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, em uma concentração de 4M, a Figura 8 apresenta os resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção em concentrações iniciais de 10, 20, 50, 100 mg/L do corante para as amostras (RCN-HCL), (RCN-H₂SO₄), (RCN-HNO₃).

Figura 8- Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção, (D) rejeito de caulim "in natura" ativado com ácido clorídrico (RCN-HCL); (E) rejeito de caulim "in natura" ativado com ácido sulfúrico (RCN-H₂SO₄); (F) rejeito de caulim "in natura" ativado com ácido nítrico (RCN-HNO₃).



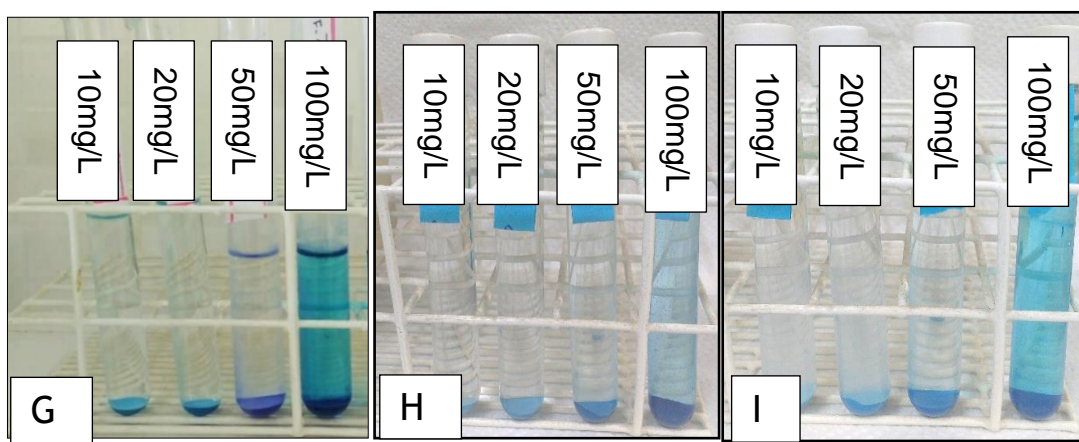
Fonte: Próprio autor

Pode-se verificar que o rejeito de caulim ativado com os respectivos ácido teve um desempenho melhor que o rejeito de caulim "in natura" (Figura 7B) exceto a (Figura 8D) onde a amostra (RCN-HCL) obteve uma variação da tonalidade de cor do azul de metileno (AM) inferior as demais, nas faixas de concentrações de 20 e 50 mg/L, como pode ser constatado na Figura 8.

4.2.3 Ensaio de adsorção do rejeito calcinado ativado com ácido

O rejeito calcinado foi ativado com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, em uma concentração de 4M, a Figura 9 apresenta os resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção em concentrações iniciais de 10, 20, 50, 100 mg/L do corante para as amostras (RCC-HCL), (RCC-H₂SO₄), (RCC-HNO₃).

Figura 9 Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção, (G) rejeito de caulim calcinado ativado com ácido sulfúrico (RCC-H₂SO₄); (H) rejeito de caulim calcinado ativado com ácido nítrico (RCC-HNO₃); (I) rejeito de caulim calcinado ativado com ácido clorídrico (RCC-HCL).



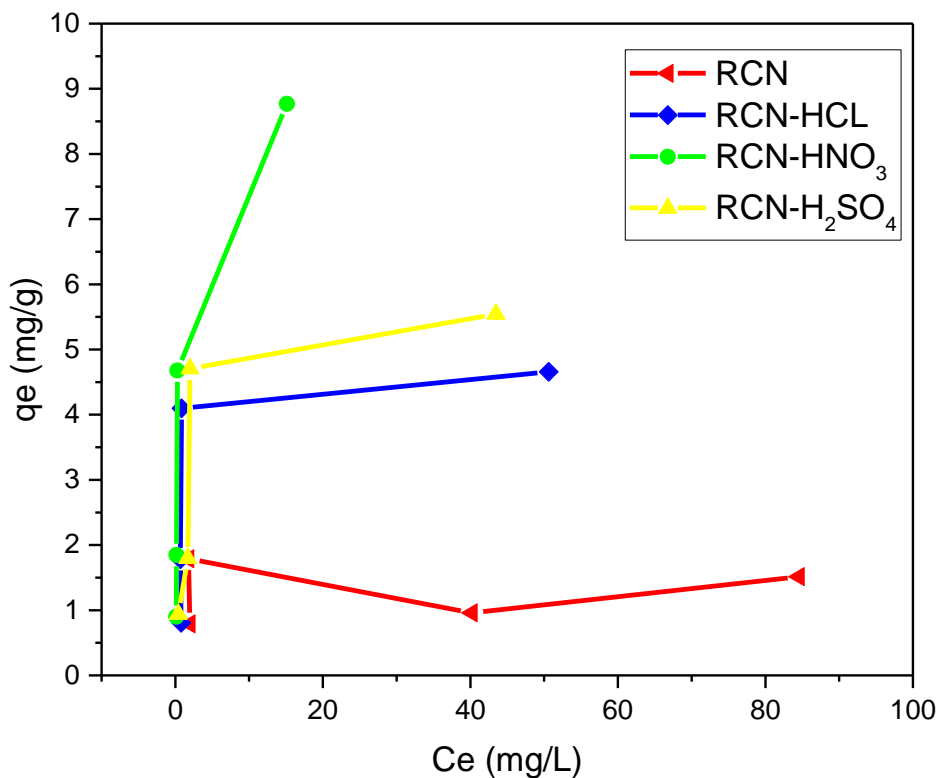
Fonte: Próprio autor

É possível constatar que os rejeitos calcinados e ativados com ácidos obtiveram os melhores resultados visualmente, de acordo com Belver et al (2002), isso se deve pela lixiviação feita no rejeito calcinado, neste processo, o alumínio presente no metacaulim é removido pela solução ácida e os sólidos obtidos apresentam elevada área superficial e melhores propriedades de adsorção.

4.2.4 Isoterma adsorção

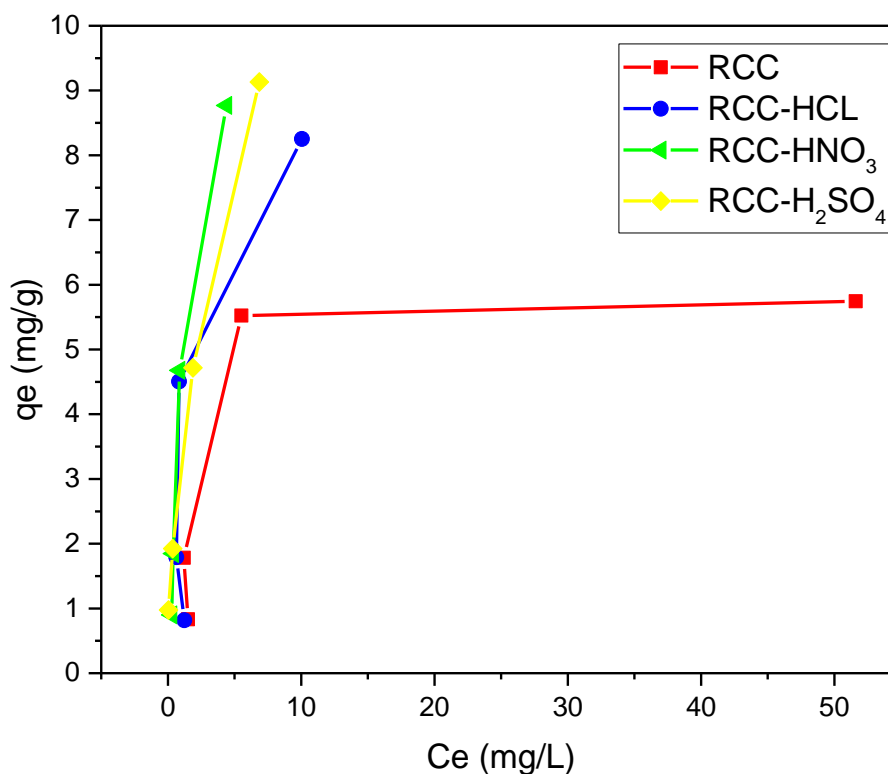
Os resultados da equação dos modelos de equilíbrio forneceram informações sobre o mecanismo de adsorção, neste caso, uma isoterma de adsorção descreve o equilíbrio entre o adsorvente e adsorbato, isto é a relação entre a quantidade de corante adsorvido e o restante em solução aquosa. As isotermas de adsorção do corante (AM) sobre o rejeito de caulim “in natura” (RCN), Figura 10, e rejeito de caulim calcinado (RCC), Figura 11, ambos ativados com ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico, foram plotadas, utilizando o programa Origin onde pode ser observado na Figura 10.

Figura 10- Isotermas de adsorção do rejeito de caulim "in natura" (RCN); rejeito de caulim "in natura" ativa com ácido clorídrico (RCN-HCL); rejeito de caulim "in natura" ativado com ácido nítrico RCN-HNO₃; rejeito de caulim "in natura" ativado ácido sulfúrico RCN-H₂SO₄



A amostra RCN-HNO₃ (Figura 10) apresentaram valores de (q_e) superiores aos demais materiais e podemos constatar que este material não atingiu o equilíbrio, pois de acordo com o perfil da curva apresentado o RCN-HNO₃ continua com formas ascendente, de acordo com o gráfico acima. A quantidade máxima de AM adsorvido para as amostras RCN-HCL e RCN-H₂SO₄ encontram-se em torno de 4 e 5 mg/g, contudo a amostra RCN apresentou valor de (q_e) em torno de 1 mg/g demonstrando assim uma diminuição na capacidade de adsorção para esse produto.

Figura 11- Isotermas de adsorção do rejeito de caulim calcinado (RCC); rejeito de caulim calcinado ativa com ácido clorídrico (RCC-HCL); rejeito de caulim calcinado ativado com ácido nítrico RCC-HNO₃; rejeito de caulim calcinado ativado ácido sulfúrico RCC-H₂SO₄



Os resultados de adsorção para o rejeito de caulim calcinado e ativado com ácido (Figura 11) revela que houve uma boa adsorção para todas as amostras as quais passaram por um processo de ativação química, os materiais obtiveram (q_e) em torno de 8 e 9 mg/g de corante adsorvido. Contudo a RCC que não sofreu ativação química apresentou a menor adsorção.

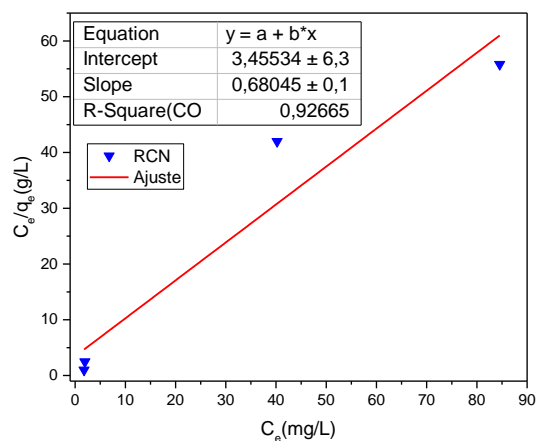
Os dados revelam que a maior adsorção do corante na superfície dos materiais estudados se deu para o RCC-HNO₃ e RCC-HNO₃ onde a capacidade máxima adsorvido foi determinado em 8,77 mg/g, estabelecido o equilíbrio de adsorção. Indicando que todos os sítios adsorptivos presentes na superfície da HNO₃ "in natura" e calcinado foram preenchidos pelas moléculas do corante AM.

4.2.5 Ajuste dos dados das isotermas de adsorção

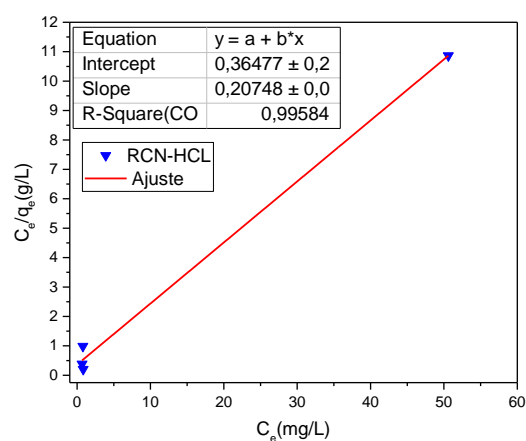
As quantidades de AM adsorvido pelas amostras "in natura" e calcinado ativada com ácido, foram calculadas utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e

Freundlich. Os resultados de adsorção de rejeito nas concentrações de azul de metileno serão apresentados nas Figuras 12 e 13.

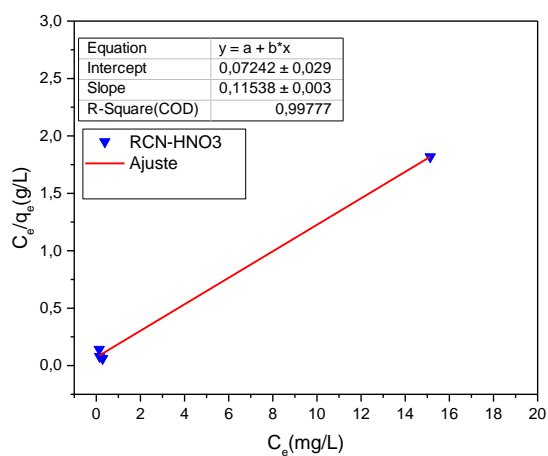
Figura 12- Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a RCN; b RCN-HCL; c RCN-HNO₃; d RCN-H₂SO₄



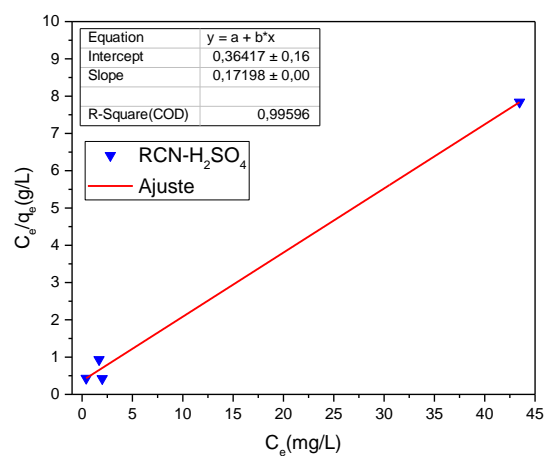
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13- Isoterma de adsorção do corante (AM) Fig. a RCN, b RCN-HCL; c RCN-HNO₃; d RCN-H₂SO₄ usando o modelo de Freundlich

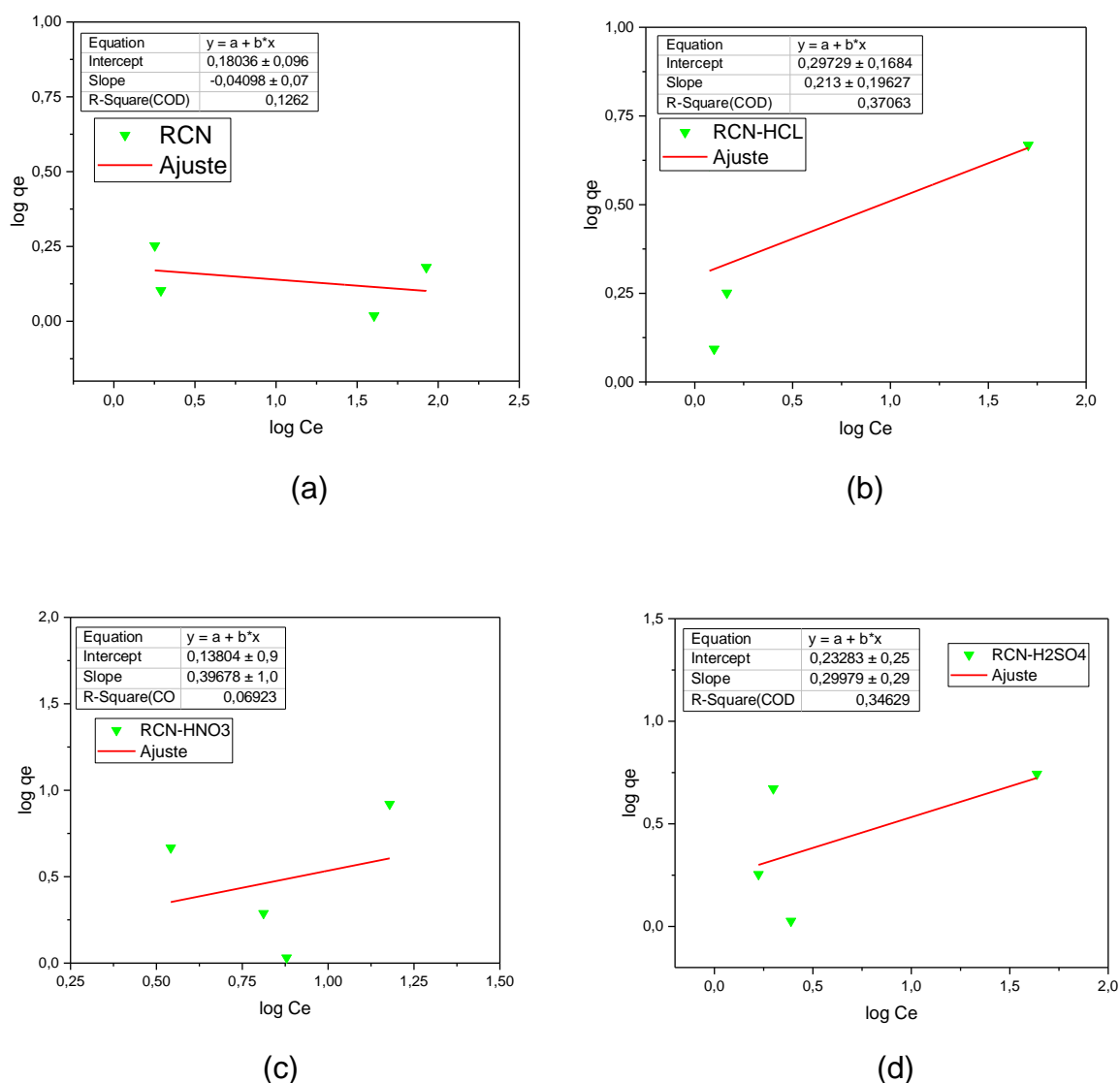


Tabela 2- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras "In natura".

Amostra	Langmuir				Freundlich		
	Q ₀	B	R _L	R ²	K _f	1/n	R ²
RCN	1,469	0,197	0,169	0,926	0,095	0,409	0,126
RCN-HCL	4,819	0,568	0,079	0,995	0,527	0,213	0,371
RCN-HNO ₃	8,665	1,594	0,026	0,997	0,860	0,396	0,069
RCN-H ₂ SO ₄	5,813	0,472	0,082	0,996	0,634	0,299	0,346

As isotermas de adsorção do corante AM pela amostra da Figura 12, e Figura 13, foram plotadas a partir do programa Origin Pro, utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros foram estimados por regressão linear, e os coeficientes de determinação (R²) encontrados para cada modelo apresentaram

valores em torno de (0,99-0,92) para Langmuir e variando (0,06- 0,37) para Freundlich. Como pode ser visto na Tabela 3.

O modelo mais aceitável foi o de Langmuir, pois apresentou os melhores valores de R^2 , mais próximo de 1. A diferença dos valores de R^2 entre os modelos de Langmuir em relação ao modelo de Freundlich são bastante expressivos, tudo indicando que em altas concentrações de adsorbato o modelo de Freundlich não se adequa. Visto que o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir. As constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich encontram-se indicadas nas Tabelas 3.

Figura 14- Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a RCC; b RCC-HCL; c RCC-HNO₃; d RCC-H₂SO₄

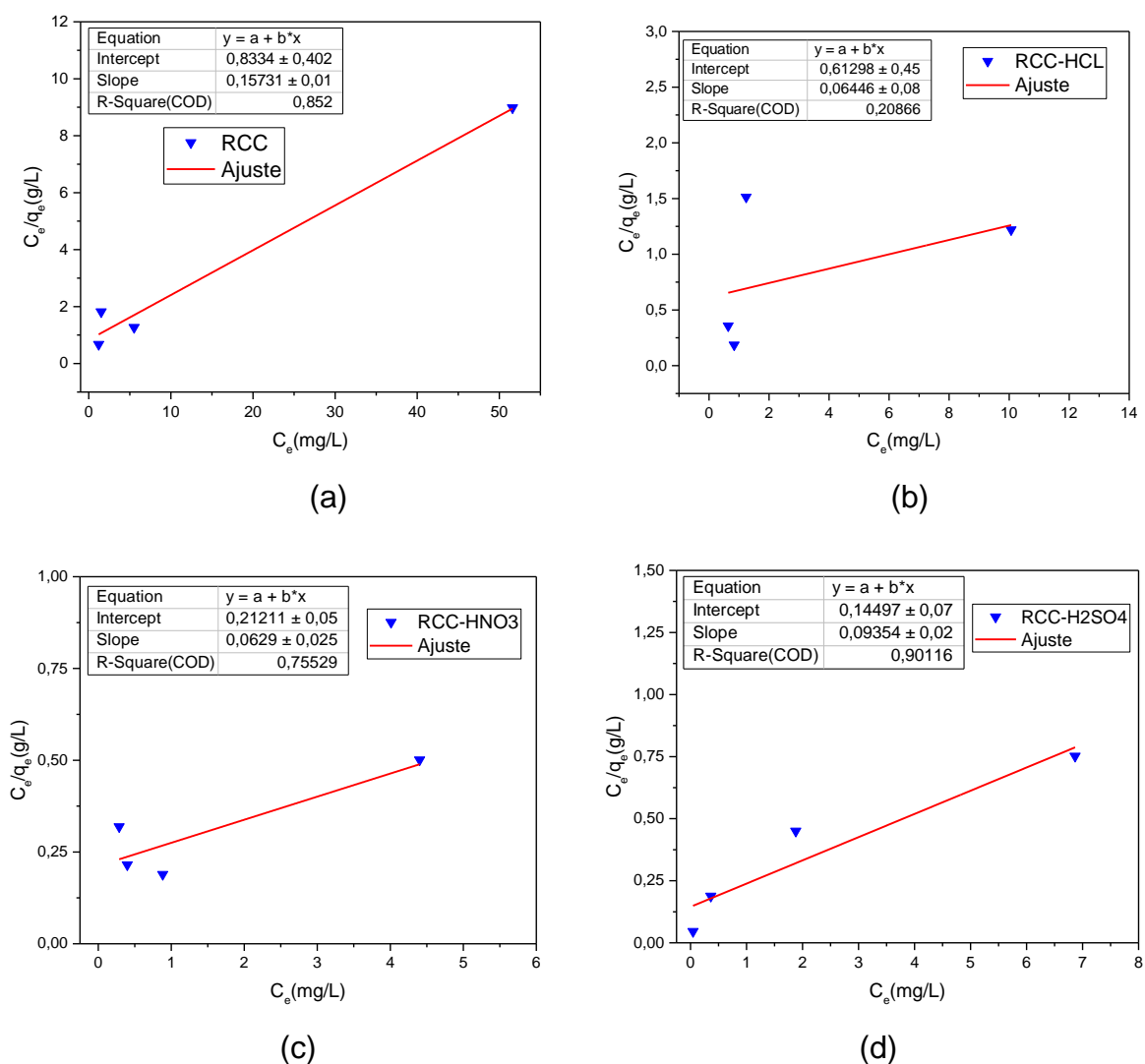


Figura 15- Isoterma de adsorção a RCC; b RCC-HCl; c RCC-HNO₃; d RCC-H₂SO₄, usando o modelo de Freundlich

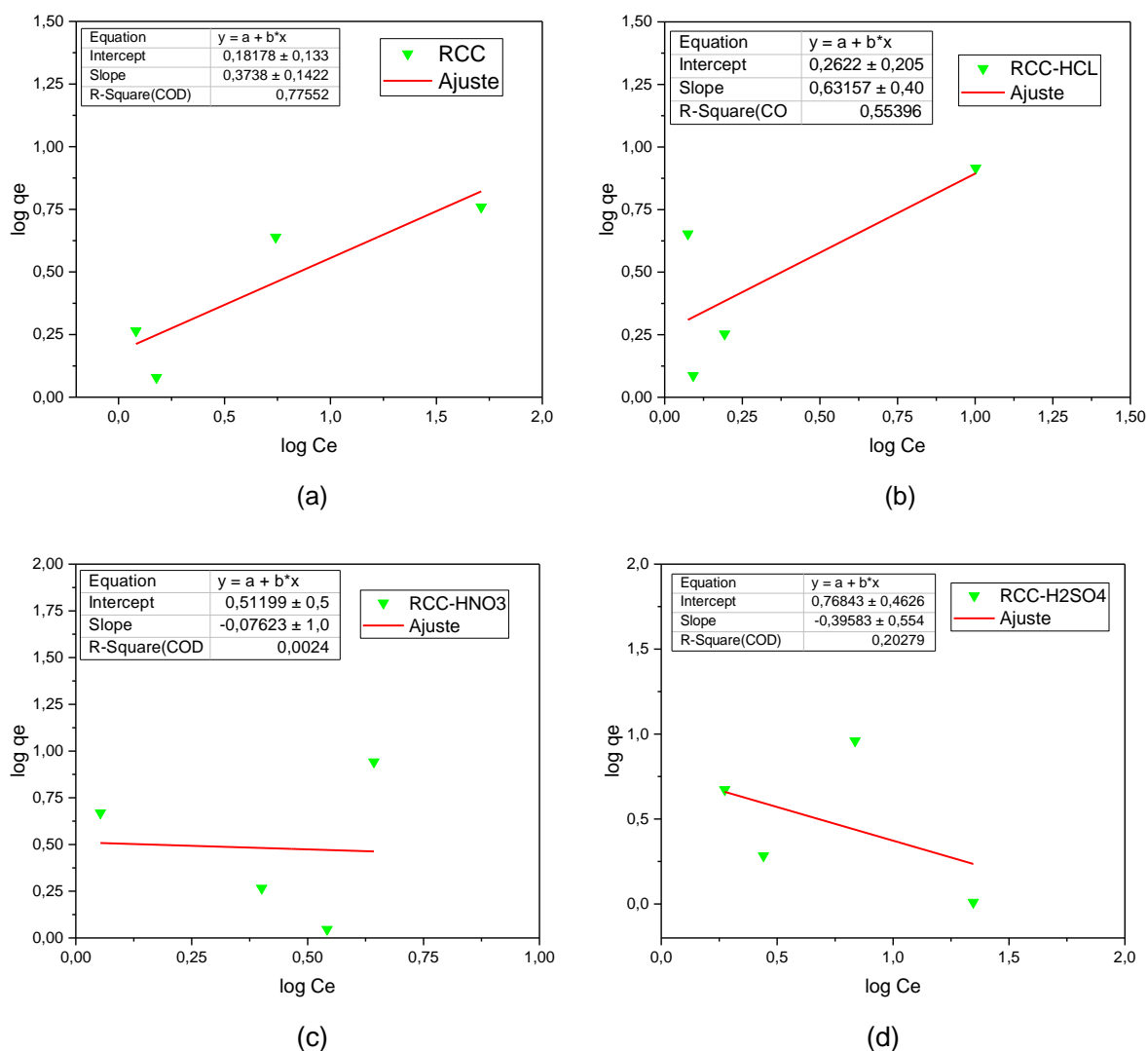


Tabela 3- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras Calcinado.

Amostra	Langmuir				Freundlich		
	Q_0	B	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
RCC	7,930	0,136	0,221	0,832	0,742	0,373	0,775
RCC-HCL	10,847	0,104	0,432	0,208	0,581	0,631	0,553
RCC-HNO ₃	15,847	0,297	0,122	0,755	0,291	0,076	0,022
RCC-H ₂ SO ₄	11,615	0,721	0,056	0,938	0,114	0,395	0,202

Os coeficientes analisados na Tabela 4 obtidos através de regressão linear aplicando a equação de Freundlich demonstram que os dados experimentais das amostras RCC, RCC-HCL, RCC-HNO₃ e RCC-H₂SO₄ não se ajustaram ao modelo das isotermas de Freundlich indicados nos valores de K_f . Apresentando desta forma,

boa concordância com os resultados obtidos através do modelo de Langmuir, ou seja, maiores capacidades de adsorção para as amostras RCC-HNO₃ ($Q_0 = 15,84$) e RCC-H₂SO₄ ($Q_0 = 11,61$).

De acordo com o modelo de Langmuir pode-se dizer que a adsorção do corante sobre a amostra RCC ativado com ácido nítrico é favorável ($0 < RL < 1$) sendo assim apresentando uma capacidade alta de adsorção de $15,847 \text{ mg.g}^{-1}$ para a amostra RCC-HNO₃, em seguida temos RCC-H₂SO₄ apresentando bom desempenho como adsorventes.

4.2.6 Eficiência da remoção do azul de metileno

Na finalidade de obter a melhor quantidade de adsorção de azul de metileno em relação ao rejeito de caulim, se verificou a eficiência desse rejeito por concentração de solução de azul de metileno (mL). As adsorções foram realizadas em concentrações de 10, 20, 50 e 100mg/L. Os resultados de eficiência da amostra na remoção de azul de metileno estão apresentados na Figura 16 e 17.

Figura 16- Eficiência de remoção das amostras RCN tratado com ácido HCL, HNO₃ e H₂SO₄ para o azul de metileno.

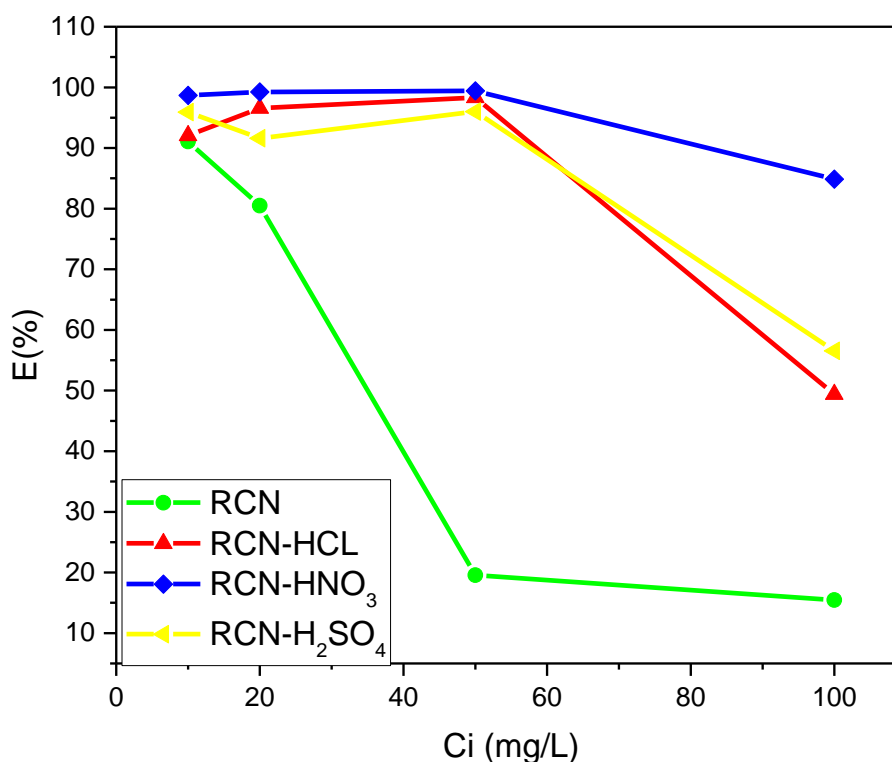
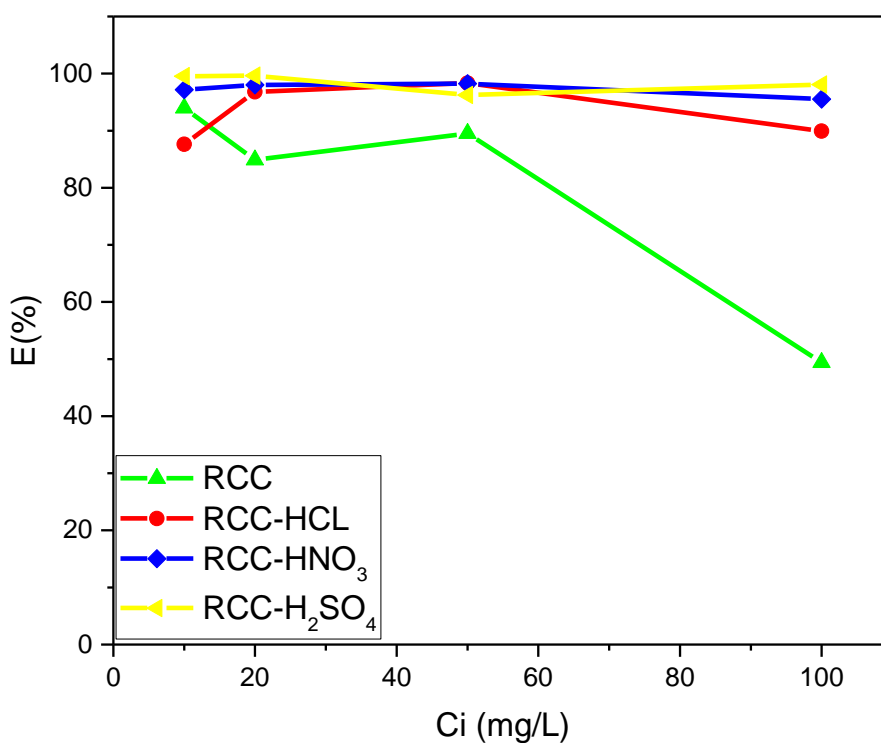


Figura 17- Eficiência de remoção das amostras RCC tratado com ácido HCL, HNO₃ e H₂SO₄ para o azul de metileno.



Nota-se pelos resultados da Figura 16, amostras de RCN e RCC tratadas com ácidos apresentaram um bom desempenho quanto à eficiência na remoção do azul de metileno, onde obtém-se percentual de remoção do corante acima de 95%, iniciando com uma concentração de adsorvente igual a 10 mg/L, a taxa de adsorção foi gradualmente reduzida até atingir um valor máximo de cerca de 85% de adsorção para RCN-HNO₃ e 95% para o RCC-HNO₃.

Embora o rejeito "in natura" (RCN) tenha apresentado uma baixa eficiência da remoção do corante (AM) nas primeiras concentrações dos ensaios de acordo com os resultados obtidos na Figura 16a, o rejeito calcinado, demonstrou resultados significativo na eficiência da remoção de AM, em altas concentrações como 50 mg/L onde chegou a atingir 85% de eficiência o que é considerado satisfatório.

Na Tabela 5 são apresentados resultados das capacidades de adsorção de outros materiais adsorventes. Nessa tabela, observa-se claramente que o RCC-HNO₃ estudadas neste trabalho, possuem uma boa capacidade de adsorção em relação à maioria dos outros adsorventes.

Tabela 4- Capacidade de adsorção de diferentes materiais

Material adsorvente	Capacidade de Adsorção	Referência
Caulinita rosa	14,28	(Leal <i>et al.</i> 2011)
Lama vermelha do refino da bauxita	2,49	Wang, Boyjoo e Choueib, 2005
Montmorilonita AIPILC	21,00	(Gil <i>et al.</i> 2011)
RCC-HNO₃	15,84	[este trabalho]
Cinza de carvão	4,47	Wang, Boyjoo e Choueib, 2005
Caulinita pura	15,55	(Ghosh & Bhattacharyya 2002)
Material zeolítico de rejeito de caulim	4,33 – 8,06	(Hildebrando, 2012)

5 CONCLUSÃO

As amostras estudadas de rejeito de caulim “in natura” e calcinada ativadas com ácidos HCL, HNO₃, H₂SO₄ mostraram-se eficaz adsorvente para a remoção de AM em solução aquosa. A porcentagem de adsorção foi máxima em concentrações iniciais de 10-50 mg/L e diminuiu em concentrações de corante de 100 mg/L.

As isotermas de equilíbrio foram melhores ajustadas ao modelo de Langmuir atingindo valores de coeficiente de regressão equivalente a ($R^2 > 0,99$), entretanto não se adequaram ao modelo de Freundlich, devido ao baixo valor de R_2 . Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que as amostras apresentaram eficiência na adsorção do corante azul de metileno, quando comparado aos resultados obtidos em outros trabalhos, sendo que as capacidades máximas de adsorção se deram para as amostras RCC-HNO₃ com Q_0 de 15,847 e RCC-H₂SO₄ com Q_0 11,847 respectivamente.

O material obtido demonstra ter potencial para aplicação tecnológica, principalmente se usada de forma alternativa como adsorvente de baixo custo, pois o mesmo será produzido a partir de um material que é descartado durante etapa de produção sendo assim considerado resíduo.

6 REFERÊNCIA

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6^a ed. New York: John Wiley e Sons, 1997. 808 p.

ADAK A., BANDYOPADHYAY M., PAL A. S. 2005. **Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina**. Sep. Purif. Technol., 44:139-144.

AHALYA, N.; Ramachandra, T.V.; Kanamadi, R.D. **Biosorption of heavy metals**. Research Journal Chemistry and Environment, v. 7, n. 5, p.71-79, 2003.

AMUDA, O.S.; Giwa, A.A.; Bello, I.A. **Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon**. Biochemical Engineering Journal. v. 36, n. 2, p.174-18, 2007.

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

AKSU Z. 2002. **Determination of equilibrium kinetic and Thermodynamic parameters, of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chorella vulgaris***. Process Biochemistry, 38: 89-99.

AYGUN A., Yenisoy-Karakas S., Duman I. 2003. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**. *Microporous and Mesoporous Materials*., 66: 189-195.

AL-FUSTAISI A., Jamrah A., Al-Hanai R. 2007. **Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite**, Desalination, 214: 327-342.

AL-QODAHA Z., Lafi W. K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahseh H. 2007. **Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica**, Desalination, 217: 212-224.

AROGUZ A. Z., Gulen J., Evers, R. H. 2008. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolysed sediment**. *Bioresour. Technol.* 99:1503-1508.

AZEVEDO, D. C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita 3 comercial**. Dissertação de Mestrado, DEQ, UFSCar, São Carlos/SP, 1993.

BATTACHARYYA K.G., SHARMA A. 2003. **Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder**. *Dyes Pigments*, 57:211-222.

BARATA M.S., ANGÉLICA R.S. 2007. **Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade**. *Cerâmica*, 58: 36 – 42.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BELVER C., Bañares M.A., Vicente M.A. 2002a. **Preparation of Porous Silica by Acid Activation of Metakaolins.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, **144**: 307 – 314.

BOIS L., Bonhomé A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F., 2003. **Functionalized sílica for heavy metal ions adsorption.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **221**:221-230.

BORBA, Carlos E., Módenes, Aparecido N., Espinoza Q., Fernando r., Fernando H., André F., Caroline. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado.** *Engevista*, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2012.

CARDOSO, Natali F., **Remoção do corante azul de metileno de afluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.** 2010, 54f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CARNEIRO B.S., Angélica R.S., Scheller T., Castro E.A.S., Neves R.F. 2003. **Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará.** *Cerâmica*, **49**: 237 – 244.

CARRADO K. A, Xu L., Gregory D. M., Song K., Seifert S., Botto R. E. 2000. **Crystallization of silane-derived synthetic clay minerals vis SAXS.** *Chem. Mater.*, **12**: 3052.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. **Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue - effect of ashing temperature.** *Adsorption*, v. 12, p. 27-43, 2006.

CHENG H., Liu Q., Yang J., Ma S., Frost R.L. 2012. **The thermal behavior of kaolinite intercalation complex – A review.** *Thermochimica Acta*, **545**: 1 – 3.

COELHO, G. F.; Gonçalves Jr. et al. **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas.** *Journal of Agronomic Science*, v. 3, p. 291–317, 2014.

COLES C. A., YONG R. N. 2002. **Aspects of Kaolinite, characterization and retention of Pb and Cd.** *Appl. Clay Sci.*, **22**:39-45.

CURBELO, F.D.S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Natal, 2002. 102p. Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.

DABROWSKI A. 2000. **Adsorption – from theory to practice.** *Adv. Colloid Interface Sci.*, **93**:135-224.

DALLAGO R. M., Smaniotto A., Oliveira L. C. A. 2005. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** *Química Nova.*, **28**: 433-437.

FARIAS, José Osaél Gonçalves de. **DESENVOLVIMENTO DE ESTUDOS PARA ELABORAÇÃO DO PLANO DUODECENAL (2010 - 2030) DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL.** Belo Horizonte - Mg: J.mendo, 2009. 61 p

FERNANDES M.V.S., Silva L.R.D. 2011. **Estudo da intercalação de compostos orgânicos em caulins na forma ácida.** *Cerâmica*, **57**: 219 – 224.

FLORES S.M.P. 2000. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 191 p.

FORD K.J.R. 1992. **Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid.** *Hydrometallurgy*, **29**: 109 – 130.

GAJAM S.Y., Raghavan S. 1985. **A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions.** *Hydrometallurgy*, **15**: 143 – 158

Grim R. E. 1968. **Clay mineralogy.** McGraw-Hil, New York, 589p.

GHOSH, D.; Bhattacharyya, K. G. **Adsorption of methylene blue on kaolinite.** *Applied Clay Science*, v. 20, p. 295-300, 2002.

GONÇALVES Jr., A.C.; Nacke, H.; Fávere, V.T.; Gomes, G.D. **Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos.** *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GUARATINI C. C. I. & Zanoni M. V. B. 2000. **Corantes têxteis.** *Química Nova.*, **23**: 71-78.

GUPTA V. K. & Suhas. 2009. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review.** *Journal of Environmental Management.*, **90**: 2313-2342.

GUERRA D.L., Lemos V.P., Angélica R.S., Airoidi C. 2006a. **Influencia da basicidade no processo de pilarização de esmectitas da região amazônica com íon de Keggín,** *Ver. Da Soc. Portuguesa de Materiais*, 17:75.

GUERRA D.L., Lemos V.P., Angélica R.S., Airoidi C. 2006b. **Influence of the activation of pillared smectites from Amazon (Brazil) in adsorption process with butylamine.** *Polyhedron*, 15:2880.

HILDEBRANDO, Edemarino Araujo. **Síntese de Zeólita do Tipo Faujasita Utilizando Rejeito de Caulim da Amazônia como Fonte de Sílicio e Alumínio: Aplicação como Adsorvente.** 2012. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo Escola Politécnica, São Paulo, 2012.

HO, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HUNGER K. 2003. **Industrial dyes - chemistry, properties, applications**. Wiley-VCH, Weinheim.

JACQUES R. A., Bernad R., Caovila M., Lima E.C., Pavam F. A., Vaghetti J. C. P., Airolti C. 2007. **Removal of Cu(II), Fe (II) and Cr(III) from aqueous solution by aniline grafted silica gel**. Sep. Sci. Technol., 42: 591-609.

KALAVATHY, M.H.; Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, L. R., **Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄- activated rubber wood sawdust**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 292, p.354-362, 2005

KANITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar usando anidrido do EDTA. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Ouro Preto, 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto.

KARACA S., Gürses A., Bayrak R. 2004. **Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite**. *Energy Conversion and Management*, **45** 1693-1704.

LIMA, Paula E. Antonio. **Caulim Caucinado: Estudo Cinético da Dissolução do Alumínio em Meio Ácido e Aplicação como Precursor na Produção de Sílica Porosa**. 2016. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

LIU, Y., Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical, Eng. Aspects**, v. 74, p.34-36, 2006.

Luz A.B., Damasceno E.C. 1993. **Caulim: Um Mineral Industrial Importante**. In: **Série Tecnologia Mineral**. Nº 65. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 29p.

Maia A.A.B., Saldanha E., Angélica R.S., Souza C.A.G., Neves R.F. 2007. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese de zeólita A**. *Cerâmica*, **53**: 319 – 324.

MELO, José D. D., Tharsia Cristiany M., Antonio M., Carlos A. **Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite**. *Ceramics International*, v. 36, p. 33–38, 2010.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MEZZARI, I.A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2002. 117p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.

MONTE M. B. M., PAIVA P. R. P., Trigueiro F. E. 2003. Técnicas alternativas para a modificação do caulim. *Série rochas e minerais industriais*. 8: 50-65.

MORAES S. G. 1999. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de Campinas, 141p.

MURRAY H.H. 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays*. Holanda, Elsevier, 180 p.

NASCIMENTO, Ronaldo F. L., Ari C. A. V., Carla B. M., Raulino D., Giselle S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NEUMANN M. G., Gessner F., Cione A. P. P., Sartori R. A., Cavalheiro C. C. S. 2000. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**. *Química Nova.*, **23**: 818-824.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. São Paulo, 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo. 2000.

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

Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2010. **Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado**. *Quim. Nova*, **33**(3): 579 – 583.

PINO, G.A.H.; **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. Rio de Janeiro, 2005. 166p. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2005

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 1. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 2 e 3. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SANTOS C. P. F., Melo D. M. A., Melo M. A. F., Sobrinho E. V. 2002. **Caracterização e uso de argilas bentoníticas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução.** *Cerâmica*, 48: 178-182.

SANTOS E., Scorzelli R.B., Bertolino L.C., Alves O.C., Munayco P. 2012. **Characterization of kaolin from the Capim River region—Brazil.** *Appl. Clay Sci.*, 55: 164–167.

SARI, Ahmet; Tuzen, M.; Citak, D., Soylak, M. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SILVA, Marcos Evaristo da. **O caulim do rio capim.** 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia Empresarial, Universidade Candido Mendes, Rio de Janeiro, 2007.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química.** Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

SODRÉ, F.F., Lenzi, E., Costa, A.C. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos.** *Química Nova*. v.24, n.3, p.324-330, 2001

SOHRABNEZHAD, S.; Pourahmad, A. **Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite.** *Desalination*, v. 256, pp. 84-89, 2010.

TAVARES, C.R.G; Veit, M.T.; Cossich, E.S.; Costa, S.M.G; Gonzales, A.M. **Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta.** In: IV Encontro brasileiro de adsorção- EBA, 4., 2003, Anais, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, 2003.

TRAORÉ K., Gridi-bennadji F., Blanchart P. 2006. **Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite.** *Thermochimica Acta.*, 451: 99-104.

UNUABONAH E. I., Adebowale K. O., Olu-owolabi B. I. 2006 a. **Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead(II) ions onto phosphate modified kaolinite clay.** *J. Hazard. Mater.*, in press

VADIVELAN V., Kumar K. V. 2005. **Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk.** *Journal of Colloid and Interface Science.*, 286: 90-100.

VENKATARAMAN K. 1978. **The chemistry of synthetic dyes.** Academic Press, New York, 372p.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals.** Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990, 396 p.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption.** Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, 2004, 326p.

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

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