



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JÉSSICA BRITO ROCHA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE MATERIAIS MICÁCEOS
SINTETIZADOS A PARTIR DE CAULIM FLINT**

Ananindeua, PA

2019

JÉSSICA BRITO ROCHA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE MATERIAIS MICÁCEOS
SINTETIZADOS A PARTIR DE CAULIM FLINT**

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 Araújo Hildebrando.

Ananindeua, PA

2019

JESSICA BRITO ROCHA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE MATERIAIS MICÁCEOS
SINTETIZADOS A PARTIR DE CAULIM FLINT**

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

Data da Aprovação: ____/____/____

Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando
Orientador – UFPA

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

Prof. Dr. Diego Hildebrando dos Santos
Avaliador Externo – FAAM (Faculdade da Amazônia)

Ananindeua, PA
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que além de me dar a vida e saúde, me permitiu a oportunidade de ingressar na tão sonhada Universidade Federal do Pará e me ajudou até aqui.

A minha mãe que desde sempre cuidou de mim e me incentivou a alcançar lugares cada vez mais altos, e por ter me ensinado os bons princípios que necessitei nessa caminhada.

Ao meu pai, que sempre me ensinou o caminho certo, acreditou e investiu em mim, se sacrificou sempre para que hoje eu esteja concluindo essa graduação.

Aos meus irmãos que sempre foram inspirações para mim.

Ao meu namorado que sempre esteve ao meu lado, pensando positivo e me incentivando a continuar e nunca desistir, me ajudou a acreditar que eu conseguiria.

Ao meu orientador Dr. Edemarino Araújo Hildebrando pela oportunidade e colaboração durante a graduação e realização desse trabalho, pela confiança e todo ensinamento.

A Universidade Federal do Pará, em principal a faculdade de Engenharia de Materiais.

Aos contribuintes que me ajudaram durante todo o processo experimental e teórico, Jhonny representando o laboratório de química da UFPA, campus Ananindeua, Fernanda e Carlos Eduardo por me ajudarem na realização das atividades.

Aos amigos que foram responsáveis por uma graduação mais feliz e tranquila, Marcelo, Fernanda, Geyna, Alana e Anderson. Desejo à todos muito sucesso.

“Preparam-se os cavalos,
mas quem dá a vitória é
o Senhor.”

(Provérbios 21:31)

RESUMO

Atualmente, os estudos sobre adsorção e a busca por adsorventes alternativos aumentaram. A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. As micas são aluminossilicatos, pertencentes à subclasse dos filossilicatos, que se caracterizam por uma estrutura lamelar ou em folhas, podendo apresentar uma boa propriedade adsortiva, em função do seu arranjo estrutural. A mica utilizada nesse trabalho foi produto de síntese a partir de Caulim Flint “*in natura*” e calcinado. O presente estudo teve como objetivo a avaliação da propriedade adsortiva desses materiais micáceos. Essa síntese foi dividida em duas etapas, uma no período de 24h e a outra no período de 48h, resultando em quatro amostras adsorventes para avaliação: MSC24.15 (Mica sintetizada a partir do caulim calcinado 24h a 150 °C), MSC48.15 (Mica sintetizada a partir do caulim calcinado durante 48h a 150 °C), MSCN24.15 (Mica sintetizada a partir do caulim “*in natura*” durante 24h a 150°C) e a MSCN48.15 (Mica sintetizada a partir do caulim “*in natura*” durante 48h a 150°C) Para melhor análise, foi realizado também o ensaio de adsorção no caulim Flint “*in natura*” (CDIN) e calcinado (CDC) a 700 °C por 2 h, para parâmetros comparativos. Nessa avaliação foi utilizado soluções aquosas com concentrações bem definidas na faixa de 10 a 200 mg/L de corante azul de metileno, através do método de batelada. Respondendo satisfatoriamente ao objetivo, os materiais de síntese demonstraram boa adsorção, a amostra MSC48.15 atingiu uma quantidade máxima de adsorção (Q_0) de 78,12 mg/g, enquanto os materiais CDIN e CDC atingiram uma faixa de 5,71 a 7,63 mg/g.

Palavras chave: Material micáceo, adsorção, caulim Flint.

ABSTRACT

Currently, studies on adsorption and the search for alternative adsorbents have increased. Adsorption is a mass transfer operation, which studies the ability of certain solids to concentrate on their surface certain substances in liquid or gaseous fluids, allowing the separation of the components of these fluids. The micas are aluminosilicates, belonging to the subclass of phyllosilicates, which are characterized by a lamellar or leaf structure and may have a good adsorptive property, this is because of its structural arrangement. The mica used in this work was a synthesis product from flint and calcined kaolin Flint. This study aimed to evaluate the adsorptive property of these micaceous materials. This synthesis was divided into two stages, one at 24 h and other at 48 h, resulting in four adsorbent samples for evaluation: MSC24.15 (Mica synthesized from calcined kaolin 24 h at 150 °C), MSC48.15 (Mica synthesized from calcined kaolin 48 h at 150 °C), MSCN24.15 (Mica synthesized from kaolin "*in natura*" for 24 h at 150 °C) and MSCN48.15 (Mica synthesized from kaolin "*in natura*" for 48 h at 150 °C). For better analysis, the adsorption test was also performed on "*in natura*" (CDIN) and calcined kaolin (CDC) in 700 °C for 2 h, for comparative parameters. In this evaluation was used aqueous solutions with concentrations well defined in the range of 10 to 200 mg/L methylene blue dye by bath method. Satisfying the objective, the synthesis materials showed good adsorption, the MSC48.15 sample reached a maximum adsorption of 78,125 mg/g, while the CDIN and CDC materials reached a range of 5,71 to 7,63 mg/g.

Keywords: Micaceous material, adsorption, kaolin Flint.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1- Estrutura cristalina das micas	15
Figura 2- Estrutura cristalina da caulinita.....	19
Figura 3- Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	27
Figura 4- Estrutura do azul de metileno	34
Figura 5- DRX do caulim “ <i>in natura</i> ”	38
Figura 6- DRX do caulim calcinado	38
Figura 7- DRX das amostras MSC24.15 e MSC48.15	39
Figura 8- (A) MEV da amostra MSC24.15 (B) MEV da amostra MSC48.15	39
Figura 9- DRX das amostras MSCN24.15 e MSCN48.15	40
Figura10- (C) MEV da amostra MSCN24.15 e MSCN48.15	40
Figura 11- Ensaio de adsorção caulim “ <i>in natura</i> ” (CDIN) e calcinado (CDC)	41
Figura 12- Ensaio de adsorção após 48 H – CDIN e CDC	42
Figura 13- Ensaio de adsorção das micas sintetizadas a partir do caulim calcinado (MSC)	43
Figura 14- Ensaio de adsorção das micas sintetizadas a partir do caulim “ <i>in natura</i> ” (MSCN)	44
Figura 15- Ensaio de adsorção com a concentração 200 mg/L	44
Figura 16- Isotermas de adsorção das micas sintetizadas a partir do caulim calcinado e a partir do caulim “ <i>in natura</i> ”	45
Figura 17- Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a CDIN; b CDC; c MSC24.15; d MSC48.15; e MSCN24.15; f MSCN48.15. Modelo de Langmuir	46
Figura 18- Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a CDIN; b CDC; c MSC24.15; d MSC48.15; e MSCN24.15; f MSCN48.15. Modelo de Freundlich	47
Figura 19- Eficiência de adsorção dos materiais CDIN, CDC, MSCN24.15, MSCN48.15 MSC24.15 e MSC48.1550	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras.....48

Tabela 2 - Capacidade de adsorção de diferentes materiais.....50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM.....	Azul de metileno
DRX.....	Difração de Raios X
IG.....	Instituto de geociência
UFPA.....	Universidade Federal do Pará
MEV.....	Microscopia eletrônica de varredura
CADAM.....	Caulim da Amazônia AS
IRCC.....	Imerys Rio Capim Caulim
LEQ.....	LABORATÓRIO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CDIN.....	Caulim duro “ <i>in natura</i> ”
CDC.....	Caulim duro calcinado
MSC24.15.....	Mica sintetizada por 24 horas a 150 °C, a partir de caulim calcinado
MSC48.15.....	Mica sintetizada por 48 horas a 150 °C, a partir de caulim calcinado
MSCN24.15.....	Mica sintetizada por 24 horas a 150 °C, a partir de caulim “ <i>in natura</i> ”
MSCN48.15.....	Mica sintetizada por 48 horas a 150 °C, a partir de caulim “ <i>in natura</i> ”
Å.....	Angstrom
µm.....	micrômetro
t/ano.....	tonelada por ano
mm.....	milímetro
°C.....	graus Celsius
cm.....	centímetro
%.....	percentual
m.....	metro
Kcal/mol.....	quilo caloria por mol
PZD.....	Potencial de carga zero
mg/g.....	miligrama por grama
mg/L.....	miligrama por litro
h.....	horas
UV.....	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivo específico	14
1.2 Justificativa	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Mica	15
2.1.1 Mineração e processamento mineral	16
2.1.2 Diversos usos e funções	17
2.1.2.1 Moscovita folha	17
2.1.2.2 Moscovita moída e úmida	18
2.1.3 Mica sintética	18
2.2 Caulim	19
2.2.1 Caulim Flint	20
2.3 Adsorção	21
2.3.1 Quimissorção e fisissorção	21
2.3.2 Fatores que influenciam na adsorção	23
2.3.3 Equilíbrio de adsorção	25
2.3.4 Isoterma de adsorção	26
2.3.5 Tipos de adsorventes	28
2.3.6 Argilominerais como adsorvente	29
2.3.7 Modelos de isotermas de adsorção	29
2.3.7.1 Isoterma de Langmuir	29
2.3.7.1 Isoterma de Freundlich	31
2.3.8 Cinética de adsorção	33
2.4 Corantes	34
2.4.1 Corante azul de metileno	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Amostras adsorventes	35
3.1.1 Caulim duro “In Natura” (CDIN)	35
3.1.2 Caulim Duro Calcinado (CDC)	35

3.1.3 Materiais micáceos sintetizados a partir de caulim calcinado - 24 h (MSC24.15) e 48 h (MSC48.15) e materiais micáceos sintetizados a partir do caulim “in natura” – 24 h (MSCN24.15) e 48 h (MSCN48.15)	35
3.2 Ensaio de adsorção	35
3.3 Capacidade adsortiva	36
3.4 Eficiência de adsorção	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Caracterização das amostras adsorventes	38
4.1.1 Caracterização das amostras CDIN e CDC	38
4.1.2 Caracterização das amostras MSC	39
4.1.3 Caracterização das amostras MSCN	40
4.2 Resultados qualitativos	41
4.3 Resultados quantitativos	45
4.3.1 Capacidade adsortiva	45
4.3.2 Ajuste dos dados das isotermas – modelo de Langmuir e Freundlich	46
5. CONCLUSÃO E SUGESTÃO DE TRABALHO FUTURO	51
5.1 Sugestão de trabalho futuro	51
REFERÊNCIA	52

1 INTRODUÇÃO

Adsorção é a capacidade que alguns materiais possuem de concentrar em sua superfície substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, logo, quanto maior for a área superficial, maior será a capacidade adsortiva (RUTHVEN, 1984).

Devido a isto, a utilização das micas, poderá apresentar uma boa propriedade adsortiva. As micas são aluminossilicatos que apresentam unidade estrutural básica do tipo sanduíche (lamela), onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina (LUZ, 2008), configurando um arranjo de 2:1.

A mica sintética, objeto de estudo deste trabalho, possui vantagens em função da mica natural, pelo possível controle principalmente da quantidade das substituições isomórficas nos sólidos sintetizados, influenciando automaticamente na pureza e composição, e conseqüentemente, o surgimento de novas aplicações em uma ampla diversidade de produtos da indústria contemporânea (CHOI,2009; ZHANG,2010).

O caulim Flint, também conhecido como caulim duro, possui como principal constituinte a caulinita, a qual forma-se em um empilhamento hexagonal, na proporção 1:1 (CUNHA, 2004), apresentando assim, um espaçamento basal menor que a mica. Localizado na camada acima do caulim branco, é um caulim secundário, do tipo argila silicosa. Que além da caulinita, possui ferro e outros componentes escorificantes (LUZ, 2008), por isso não é aproveitado na empresa de papel, contudo a partir dele é possível a obtenção de material micáceo, e neste trabalho o objetivo será avaliar a propriedade adsortiva desse material sintetizado.

O estudo de adsorventes alternativos é importante, pois atualmente o material mais utilizado para esta finalidade é o carvão ativado, que possui algumas desvantagens, como a difícil regeneração, a inflamabilidade, o preço relativamente alto, além do que o mesmo pode apresentar impurezas minerais e grupos funcionais contendo oxigênio que o deixam fracamente hidrofílico, resultando em baixa afinidade para a adsorção de corantes catiônicos ou aniônicos (GUPTA, 2009; RAFATULLAHA, et. al, 2010; GHOSH, 2002).

Assim, o objetivo desse trabalho consiste em avaliar a capacidade adsortiva de materiais micáceos obtidos a partir de caulim Flint. Para isto foi utilizado o corante

azul de metileno, por ser considerado segundo a literatura (TSAI,2009), como um composto modelo para estudos da remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

1.1 Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar a capacidade de adsorção de materiais micáceos produzidos a partir de caulim Flint.

1.1.2. Objetivo específico

- Realizar estudos de adsorção em escala de laboratório com o caulim “*in natura*”, calcinado e os materiais micáceos sintetizados a partir de caulim duro “*in natura*” e caulim duro calcinado com corante azul de metileno (AM);
- Determinar a capacidade adsortiva e a eficiência de cada amostra;
- Determinar as isotermas de Langmuir e Freundlich, e a partir disso identificar qual modelo é mais indicado para explicar o processo de adsorção em cada amostra;
- Comparar os resultados das amostras de caulim com as amostras de materiais micáceos.

1.2 Justificativa

A mica apresenta estrutura favorável para a propriedade adsortiva, pois está disposta em camadas, apresentando uma estrutura lamelar do tipo 2:1 (KOMARNENI, 1998). Essa estrutura com o espaçamento maior, provavelmente irá garantir ao material uma maior capacidade adsortiva.

O material micáceo utilizado neste trabalho é sintético, o que o torna mais interessante, pois materiais naturais apresentam muitas impurezas, limitando suas performances em aplicações (CHOI, 2009).

Um exemplo de adsorvente natural é o carvão ativado, atualmente o material mais utilizado nesta função, porém possui alto custo e difícil dessorção, por ser um material friável. Sendo assim, é importante a pesquisa de adsorventes alternativos.

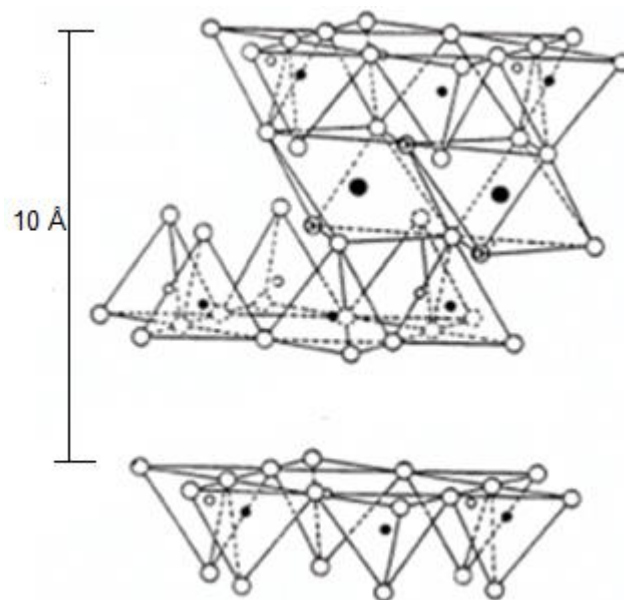
Há a possibilidade de agregar valor a um material micáceo sintetizado a partir de caulim Flint, também conhecido por caulim duro, que apresenta elevado teor de ferro, o que o torna estéril para o uso de revestimento de papel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mica

A unidade estrutural básica das micas apresenta-se como um sanduíche (lamela) onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina, configurando um arranjo 2:1, como na Figura 1. Nas camadas de sílica ocorre substituição de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica (ERNST, 1971). Å

Figura 1 - Estrutura cristalina das micas



Fonte – adaptado Valenzuela 2001

Algumas de suas propriedades são: clivagem fácil, que permite a separação em lâminas muito finas; flexibilidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperaturas no qual tais características conferem a esse mineral múltiplas aplicações industriais. O grupo das micas possui mais de 30 minerais classificados em micas ditas verdadeiras, micas frágeis e as de intercadas deficientes. Os minerais de mica mais conhecidos são: moscovita, biotita, lepidolita, glauconita, paragonita, flogopita, dentre outros (LUZ, 2005).

Todas as micas são compostas por lâminas de silicatos tetraédricos. As lâminas de silicatos são compostas por seis anéis interconectados que são responsáveis por uma típica estrutura simétrica pseudo-hexagonal monoclinica ou triclinica com destacado plano de clivagem paralelo às superfícies maiores. Essas características permitem o desfolhamento do mineral em lâminas com espessuras tão finas quanto 1 μm , porém aqueles com aplicações comerciais possuem espessuras mais grossas, da ordem de 15 μm (LUZ,2005).

A produção de mica no Brasil é estimada em 4 mil t/ano, já há alguns anos, pela dificuldade de acesso a informações mais confiáveis. A mica, proveniente, principalmente, de atividades de pequenas mineradoras no Nordeste, é resultante da exploração de pegmatitos para produção de feldspato, caulim e outros (BATISTA, 2004).

2.1.1 Mineração e processamento mineral

A unidade básica na constituição desses minerais é o composto SiO_4 formando uma estrutura tetraédrica e um grupamento aniônico com quatro cargas negativas. As diferentes maneiras, por meio das quais esses tetraedros se combinam, resultam nas subclasses de silicatos (LUZ, 2005). A estrutura das micas é semelhante as das esmectitas que, comparativamente, apresentam menor quantidade de cátions de compensação e maior quantidade de água entre as lamelas, o que resulta na propriedade de inchamento, além de cristalizar no sistema monoclinico e caracterizar-se pela clivagem basal perfeita e hábito laminar, na qual as lâminas são flexíveis e elásticas (DANA, 1959). As micas são aluminossilicatos, pertencentes à subclasse dos filossilicatos, que se caracterizam por uma estrutura lamelar ou em folhas.

Sobre a característica geológica, no Brasil, as micas são encontradas em diversas regiões pegmatíticas, a exemplo das ocorrências pré-cambrianas da província pegmatítica da Borborema, localizada na borda ocidental do Planalto da Borborema e na região do Seridó, nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. Nessa região há centenas de corpos pegmatíticos encaixados em micaxistos, quartzitos e gnaisses. Outras ocorrências importantes de pegmatitos no Brasil são as da região de Governador Valadares (Minas Gerais) e de Perus (São Paulo).

O método de lavra utilizado para a produção das micas depende, naturalmente, das condições da ocorrência e do tipo de minério. O baixo valor agregado da mica, em várias situações, é um fator limitante ao uso da lavra subterrânea (LUZ, 2001).

O beneficiamento da mica na usina de Oglebay Norton, localizada em Kings Mountain (Carolina do Norte, EUA) ocorre de maneira que o minério proveniente de um pegmatito alterado é inicialmente britado em britador de mandíbulas a uma granulometria abaixo de 6 mm. O produto da moagem é misturado com água e deslamado em classificador espiral. A concentração é realizada em espirais de Humphreys e flotação realizada com amina, em meio ácido (pH 2,5 a 3,0), de onde é obtido um concentrado grosso. O rejeito da flotação passa por um classificador espiral e, na etapa seguinte, sofre um processo de atrição e deslamagem e é, finalmente, submetido à flotação para se obter um concentrado fino (LUZ, 2001). Em Spruce Pine (Carolina do Norte) a Feldspar Corporation obtém um concentrado de mica no estágio inicial da flotação de feldspato. O minério com granulometria abaixo de 25 mm é moído e flotado com acetato de amina em pH 2,5 a 2,7. O flotado constitui-se no concentrado de mica (LUZ, 2001).

2.1.2 Diversos usos e funções

2.1.2.1 Moscovita folha

Um exemplo de mica é a mica moscovita que possui várias aplicações industriais, particularmente na indústria eletroeletrônica devido à sua elevada resistência dielétrica e resistividade, baixa perda de potência (elevado fator Q) e baixo coeficiente de temperatura. Além dessas propriedades, a moscovita resiste a temperaturas de 600 a 900°C, e pode ser facilmente moldada em diferentes formas e tamanhos (RAJGARHIA, 1987).

Comercialmente, a moscovita é desfolhada em lâminas nunca maiores que 2,54 cm de espessura. Estas finas lâminas são classificadas em dez diferentes qualidades, de acordo com o tamanho e o número de impurezas presentes. A seguir são descritas algumas aplicações desse tipo de moscovita (LUZ, 2005).

Janelas de microondas, condensador, transistor, isolante intercamada, resistência, tubo de vácuo, buchas, mísseis teleguiados, néon laser de hélio, filtros ópticos especiais, pirômetros e reguladores térmicos - essas janelas possuem excelente resistência mecânica e baixa perda de energia, e a mica pode ser colocada utilizando métodos de baixa temperatura, nas lamelas de perfuração de poços petrolíferos, a mica atua como um agente que favorece a circulação das lamelas e minimiza as perdas desses fluidos de perfuração, em geral devido à infiltração na camada rochosa. A estrutura lamelar das micas proporciona a selagem das fraturas. Além disso, quando em suspensão, nesse tipo de aplicação, esse produto de mica assegura a suspensão de outros sólidos constituintes das lamelas de perfuração.

2.1.2.2 Moscovita moída e úmida

A moscovita moída a úmida é utilizada nos seguintes produtos devido a suas propriedades de brilho, deslizamento e alta razão de aspecto (RAJGARHIA, 1987; PRESTON, 1971).

Papel de parede, pigmento perolizado, pintura externa, tintas aluminizadas, plásticos, moscovita micronizada. Para cada tipo de aplicação da moscovita, existe uma distribuição específica para os tamanhos de partículas dos produtos de mica.

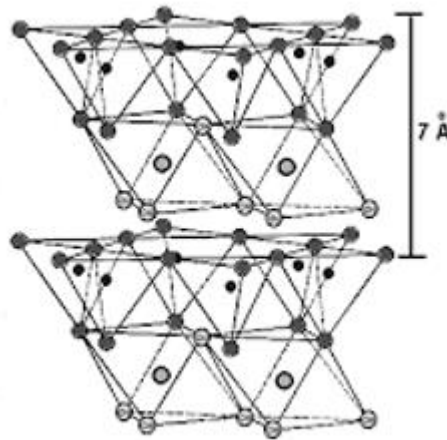
2.1.3 Mica sintética

Os argilominerais, são um dos mais importantes entre aqueles encontrados em solos e sedimentos, e o seu estudo é difícil. Apesar da grande ocorrência natural deste tipo de material, as suas ocorrências em depósitos naturais apresentam vários inconvenientes, dentre os quais, a existência de impurezas, o que limita o seu uso em potencial em determinadas aplicações industriais, por isso é importante buscar argilominerais sintéticos (CHOI, 2009). Pois, a síntese de argilominerais, permite o controle da quantidade de substituições isomórficas nos sólidos sintetizados levando assim a modificações na composição e propriedade dos mesmos, e conseqüentemente, ao surgimento de novas aplicações em uma ampla diversidade de produtos da indústria contemporânea (ZHANG 2010; VOGELS, 2005).

2.2 Caulim

O caulim possui em maior quantidade o mineral caulinita – $(Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8)$, a qual é comumente observada como partículas aglomeradas, formando um empilhamento hexagonal, conhecido como booklets, na proporção 1:1, que pode ser visualizado na Figura 2 (CUNHA, 2004).

Figura 2 – Estrutura cristalina da caulinita



Fonte – adaptado de Cheng et al. 2012

Somente em uma escala regional podemos relatar que, no estado do Pará existem três indústrias de beneficiamento de caulim para papel: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S. A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S. A. (IRCC). Em 2005, segundo dados declarados por essas empresas ao DNPM, a produção de caulim beneficiado cresceu 1,3% em relação ao ano anterior, passando de 2,38 milhões de toneladas para 2,41 milhões (MAIA, 2007).

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim apresenta uma boa aplicabilidade, podendo ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (INDUSTRIAL MINERALS, 2001)

A região do Rio Capim (Nordeste do Estado do Pará), destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. O

minério extraído está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por sedimentos argilo-arenosos da Formação Barreiras, e de um nível de caulim flint, também conhecido como duro ou amazônico, considerado como estéril em função do teor de ferro elevado que inviabiliza sua aplicação para cobertura (CARNEIRO, 2003).

2.2.1 Caulim Flint

O principal nível do minério (caulim macio) está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro – considerado como estéril, em função do elevado teor de ferro – e sedimentos argilo-arenosos sotopostos (Formação Barreiras) (CARNEIRO, 2003).

O caulim flint está localizado na unidade inferior, essa que é constituída pelas camadas de caulim. Estruturas como acamamento demonstram a natureza sedimentar e as concreções ferruginosas, localizadas nos filmes de minerais pesados, mostram que essa unidade passou por processo de laterização. Os depósitos de caulim da Unidade Inferior da mina de Capim 1 são formados basicamente por caulinita e foram caracterizados em quatro litologias, a saber: Caulim Duro, Caulim Intermediário, Caulim Macio e Arenito Caulínico. Esta diferenciação é devida à granulometria e quantidade de quartzo. Cada camada possui características e comportamentos distintos durante as análises em laboratório e no processo de beneficiamento (SIMONETTI, 2006).

Caulim fino, mosqueado, com coloração variando de branco a amarelo, ou vermelho, dependendo do grau de impregnação dos hidróxidos e óxidos de ferro e titânio, normalmente com manchas amareladas em fraturas e manchas avermelhadas dispersas. Apresenta canais verticais preenchidos por material arenoso e níveis arenosos no topo. Apresenta concreções e revestimentos ferruginosos de cor vermelho-amarelado em fissuras. Ocorre na parte superior do perfil estratigráfico em contato abrupto com a argila caulínica. O contato é brusco entre as argilas de cobertura. O caulim duro é parcialmente aproveitável em virtude de sua característica granulométrica. É caracterizado por apresentar granulometria muito fina, PSD – “Particle Size Distribution”, na qual 75 % das partículas é menor que 2 μm . Apresenta

alvura desareada < 80% ISO. Durante o processo de beneficiamento necessita de uma quantidade maior de reagentes químicos e agitação mecânica para uma dispersão satisfatória (CRISCUOLO, 2008).

2.3 Adsorção

A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1999; CRINI, 2013; DABROWSKI, 2013; GURGEL, 2007; MCKAI, 1996).

Adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregadas nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

2.3.1 Quimissorção e fisissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação

química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO, 2014).

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSOM, 1997), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser sumarizadas como abaixo:

A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica.

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada (NASCIMENTO, 2014).

Outra maneira de se interpretar a adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003).

Este tipo de adsorção é rápido e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST, 1982).

Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (NASCIMENTO, 2014)

2.3.2 Fatores que influenciam na adsorção

A adsorção é um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

a) Área Superficial:

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR, 2004).

b) Propriedades do Adsorvente:

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

c) Propriedades do adsorvato:

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a

polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

d) Temperatura:

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ, 2004).

O aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção (KHATTRI, 2009).

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (DOGAN, 2006).

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN, 2006). A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005). Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

e) pH e o potencial de carga zero (PZC):

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é

o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pHPZC). Para valores de pH inferiores ao pHPZC, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pHPZC, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL, 2003).

f) Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes

Como discutido no item anterior, o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (AYRANCI, 2005). O pH do ponto de carga zero (pHPZC) é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativo (AYRANCI, 2005).

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO, 2005).

2.3.3 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (Q_e) é determinada.

Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação q versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY, 1999).

2.3.4 Isoterma de adsorção

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus C_e . Contudo, precisamos saber como obter o valor das variáveis C_e e q . Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobreadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e).

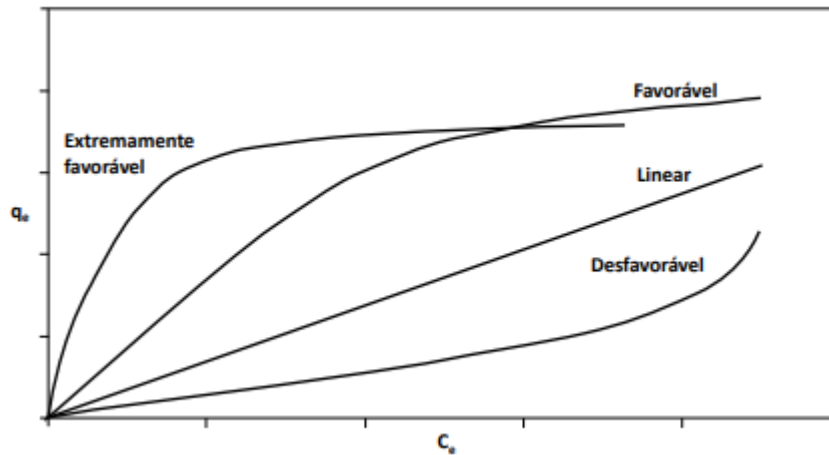
A concentração no equilíbrio pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Já para obter valores de q , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (NASCIMENTO, 2014).

É importante mencionar que as unidades para cada variável (q , C_0 , C_e e m) ficam a critério do pesquisador, tomando somente o cuidado para a padronização das mesmas. Após as determinações de q e C_e , pode-se construir um gráfico dos valores de q versus C_e (q na ordenada, ou eixo vertical, e C_e na abscissa, ou eixo horizontal) o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Pode-se, naturalmente, repetir os testes de batelada, em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar um outro conjunto de dados ' q ' versus C_e para cada temperatura (KINNIBURGH, 1986).

Dessa forma, este estudo verifica a influência da temperatura no processo de adsorção. Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da

concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte - Adaptado de Moreira (2008).

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Começemos pela isoterma linear. Essa nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável nos revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich (ALI, 2010; MCKAI, 1996; SOUSA, 2011). Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção

do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização.

2.3.5 Tipos de adsorventes

A classificação dos adsorventes está relacionada com o tamanho dos poros e da sua polaridade. Mais especificamente a distribuição de tamanho de poros será de fundamental importância para a capacidade adsorptiva do adsorvente, pois isso determinará a acessibilidade do adsorvato ao interior do adsorvente. Sobre a polaridade, os adsorventes podem ser polares ou hidrofílicos, que são utilizados para remover substâncias mais polares que o fluido, e apolares ou hidrofóbicos, esses utilizados para remover substâncias menos polares (BRANDÃO, 2006)

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, rico em Carbono, com forma micro cristalina. Quando ativado, o carvão apresenta porosidade interna em forma de túneis que se bifurcam em canais menores, grande área superficial (CLAUDINO, 2003). O processo de obtenção do carvão ativado é relativamente caro, devido ao alto consumo de energia em sua fabricação, além do uso de matéria-prima cara. Além de ser friável, o que dificulta sua dessorção (REZA, 2013).

A alumina também é muito utilizada como adsorvente, principalmente na adsorção de Flúor em efluentes. O processo de troca iônica usando alumina ativada como trocador foi comprovado através da aplicação em grande escala em usinas americanas e em outras partes do mundo (SORG, 1978).

2.3.6. Argilominerais como adsorventes

O estudo de argilominerais como adsorventes está crescendo pelas suas composições, estruturas e propriedades, além do baixo custo.

São silicatos hidratados, geralmente cristalinos, que podem conter em sua composição ferro e magnésio, além de outros minerais, composto orgânico e sais solúveis, com maioria das partículas menores que 2 μm (GRIM, 1953).

A Bentonita sódica sofre inchamento na presença de água, absorvendo água nas suas camadas, permitindo a troca iônica, podendo ser usada como agente de adsorção (BRAGA, 2008)

A Diatomita é um material leve e de baixa massa específica aparente, extremamente porosa, presença de até 90% de poros, muito utilizada como adsorventes de óleo e resíduos em derrames (SOUZA, 2003).

A Vermiculita é um aluminossilicato, da família dos filossilicatos, com estrutura cristalina micáceo-lamelar, com cátions trocáveis entre as lamelas. Quando aquecida, seu tamanho cresce até 20 vezes, pelo fenômeno de esfoliação, que é a vaporização das moléculas de água presentes entre as camadas. Possui baixa densidade, grande área superficial e elevada capacidade de troca catiônica (SANTOS, 1989). A Vermiculita está presente em estudos da adsorção de metais pesados, remoção de contaminantes orgânicos e purificação de água residuais contendo sais (BRAGA, 2008)

2.3.7 Modelos de isotermas de adsorção

2.3.7.1 Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A equação 1, representa a isoterma de Langmuir (LAGMUIR, 1916).

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)} \quad (1)$$

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A equação 1 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} , como mostrado nas equações 2 e 3.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\text{max}} \cdot C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{\text{max}}} \quad (3)$$

A construção do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $1/(K_L q_{\text{max}})$ e interceptação $1/q_{\text{max}}$. Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{max} .

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{max} e K_L . O valor de R_L é obtido através da equação 4, mostrada abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN, 2005).

2.3.7.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada [58; 33]. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FEBRIANTO, 2009). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

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 ($\text{mg}^{1-1/n} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e uma interseção $\log K_F$. Analisando os pressupostos sugeridos pelo presente modelo e sua equação, é interessante comentar duas coisas a respeito. Primeiro, o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta.

Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível, o que podemos concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são bem ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999). Foi também mencionado que a equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. De acordo com Cooney (1999), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001). É importante ter em mente que a equação de Freundlich é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações extremamente elevadas. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração muito baixa. No entanto, geralmente, os trabalhos encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, podendo assim ser utilizada para ajuste de dados (COONEY, 1999).

2.3.8 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO, 2014).

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes micro porosos. A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2014)

2.4 Corantes

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, 2000).

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

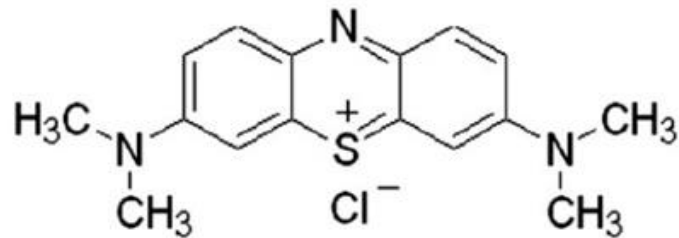
2.4.1 Corante azul de metileno

O corante azul de metileno (MB) foi descoberto por Heinrich Caro em 1876, e inicialmente ganhou importância como corante bacteriológico e como indicador nos campos da biologia e da química. É um composto químico aromático heterocíclico, do

tipo catiônico ou básico de número de classificação CI 52015 (Figura 2). Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$ de massa molar $319,8 \text{ g mol}^{-1}$, e sua forma hidratada é $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ de massa molar $373,9 \text{ g mol}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2012).

O azul de metileno, apresentado na Figura 4 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.

Figura 4 - Estrutura do azul de metileno



Fonte - Use of ceramic wastes in adsorption of methylene blue dye

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras adsorventes

Para a análise de adsorção foram seis os materiais submetidos a ensaios de adsorção:

3.1.1 Caulim duro “*In Natura*” (CDIN)

O material em sua forma natural é oriundo do Nordeste do Pará, na região de Ipixuna.

3.1.2 Caulim Duro Calcinado (CDC)

O caulim duro foi calcinado a 700 °C por 2 h em um forno tipo mufla do laboratório de engenharia química da UFPA (LEQ) modelo Zezimaq, e após isso, o material foi peneirado em peneira de 200 mesh.

3.1.3 Materiais micáceos sintetizados a partir do caulim calcinado - 24 h (MSC24.15) e 48 h (MSC48.15) e Materiais micáceos sintetizados a partir do caulim “*in natura*” – 24 h (MSCN24.15) e 48 h (MSCN48.15)

As amostras adsorventes de materiais micáceos, parte foi produto de síntese do trabalho de SERRÃO, 2019, por meio do método hidrotérmico, a mistura para síntese foi de caulim duro, água destilada e reagente, a mistura foi colocada em autoclaves e submetidos a temperatura de 150 °C, por dois períodos, de 24 e 48 horas. Foram secas em estufa a 100 °C, para retirar umidade. Após isso, foram realizados ensaios de DRX (difração de Raios X), difratômetro modelo BRUKER-binary V3 do laboratório de caracterização mineral da faculdade de Geociências da UFPA e MEV (microscopia eletrônica de varredura) do modelo Hitachi TM300-SwiftED3000 do Laboratório De Engenharia Química/PRODERNA (LEQ/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) da UFPA, para caracterização das mesmas. Por fim, as amostras foram pesadas para ensaio de adsorção.

3.2 Ensaio de adsorção

Os ensaios 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 e 200 mg/L feitas em balões volumétricos de 100 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 CDIN, CDC, MSC24.15, MSC48.15, MSCN24.15 e MSCN48.15 e adicionou-se aos tubos de ensaio, de modo que cada amostra foi misturada em cada concentração de azul de metileno.

As amostras foram inicialmente agitadas e permaneceram por 24 h, em repouso, a fim de atingir o equilíbrio; após este período a eficiência de remoção do corante foi observado visualmente e registrado através de imagens, após 48 h também foi observado se houve alguma mudança.

Os sobrenadantes foram submetidos a ensaio de espectrofotometria, para análise da concentração de corante no equilíbrio, que 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/UFGPA)

3.3 Capacidade adsortiva

Para determinação dos valores das capacidades adsortivas de cada amostra em cada solução foi utilizado a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (7)$$

q: capacidade de adsorção (mg/g)

C₀: concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

V: volume da solução (L)

m: massa do adsorvente (g)

3.4 Eficiência de adsorção

Outro parâmetro importante é a eficiência, em percentagem, da adsorção da amostra, que foi determinada pela equação:

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_o} \times 100 \quad (8)$$

C_i : Concentração inicial do adsorvato;

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio;

3.5 Adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich

Primeiramente as amostras foram linearizadas nos dois modelos, com as equações das retas de cada amostra foi possível encontrar os parâmetros de cada modelo, com as equações 9 e 6, a equação 6 é resultado da linearização da equação 5.

$$\text{Langmuir -} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} \cdot C_e + \frac{1}{Q_0 \cdot b} \quad (9)$$

C_e : Concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1})

q_e : Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1})

Q_0 : Capacidade de adsorção máxima (mg.g^{-1})

b : energia de adsorção (L.mg^{-1})

$$\text{Freundlich-} \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras adsorventes

4.1.1 Caracterização das amostras CDIN e CDC

Nas Figuras 5 e 6, é possível visualizar os resultados de DRX dos materiais CDIN e CDC respectivamente.

Figura 5 – DRX do Caulim duro “*in natura*” (CDIN)

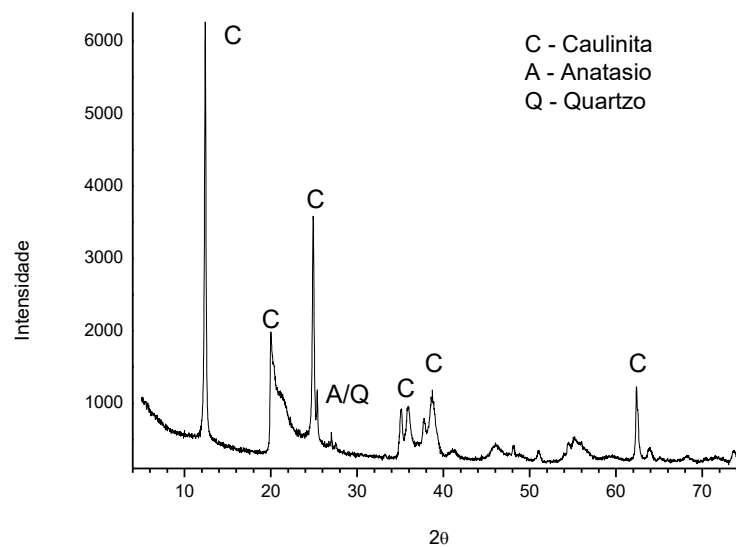
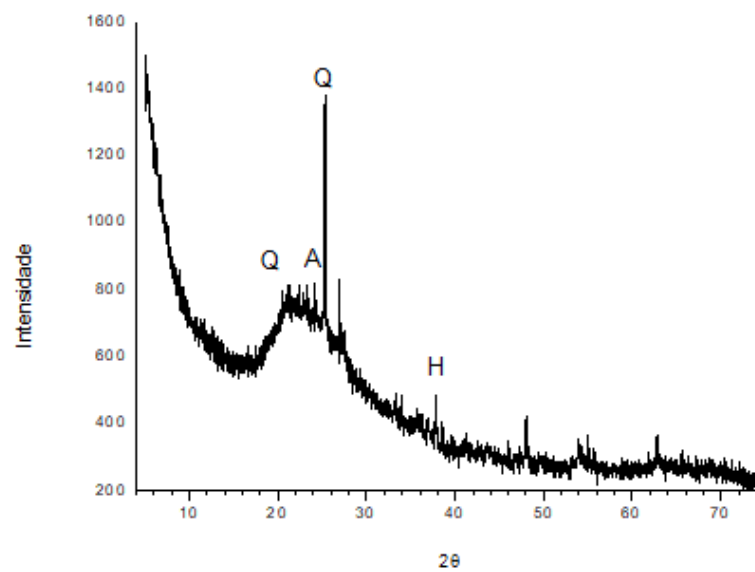


Figura 6 – DRX do caulim calcinado (CDC)



Os picos característicos do material caulínítico pode ser visualizado na Figura 5, em suas posições bem específicas. Após a calcinação esses picos de caulinita, em sua maioria, desaparecem, tornando esse material aparentemente amorfo. Os picos que ainda aparecem provavelmente é a presença de impureza.

4.1.2 Caracterização das amostras MSC

Nas Figuras 7 e 8, a seguir, é apresentado o DRX e MEV das amostras MSC24.15 e MSC48.15 respectivamente.

Figura 7: DRX das amostras MSC24.15 e MSC48.15

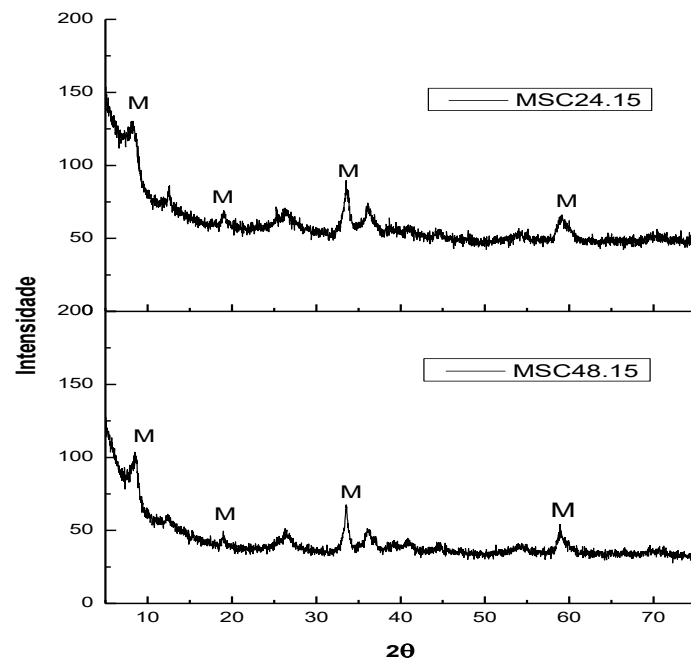
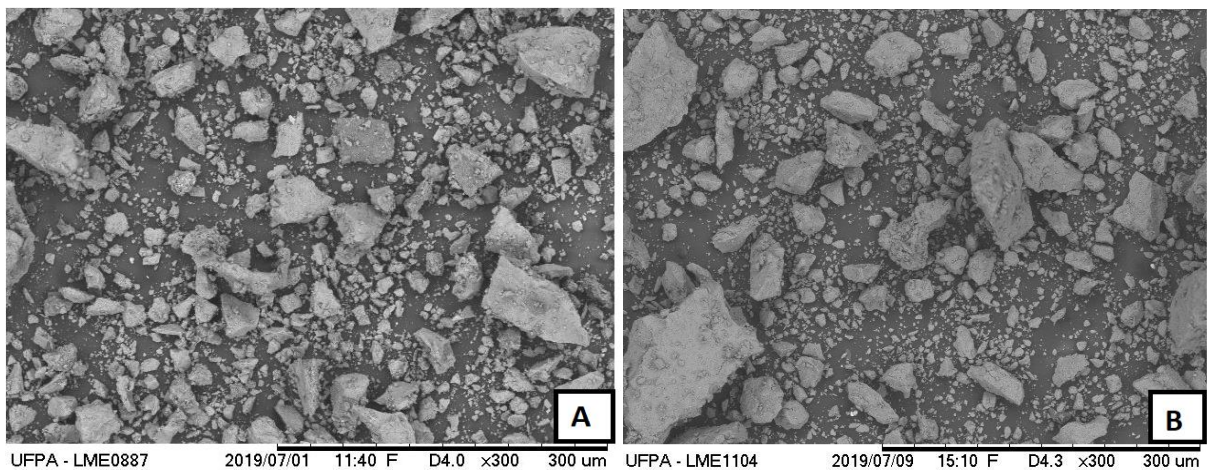


Figura 8 – (A) MEV da amostra MSC24.15 (B) MEV da amostra MSC48.15



Todas as amostras foram submetidas a ensaio de DRX do IG UFPA. É possível visualizar argilomineral mica (M) tanto na difração de Raios X (Figura 3), em seus principais picos cristalográficos, $2\theta = 8,6^\circ$ (10,2 Å), $18,9^\circ$ (4,6 Å), $33,5^\circ$ (2,6 Å) e $59,1^\circ$ (1,5 Å), quanto nas imagens de MEV, com a superfície mais planas por sua estrutura ser lamelar (camadas).

4.1.3 Caracterização das amostras MSCN

A seguir é apresentado o DRX e MEV das amostras MSCN24.15 e MSCN48.15, Figuras 9 e 10 respectivamente.

Figura 9 – DRX das amostras MSCN24.15 e MSCN48.15

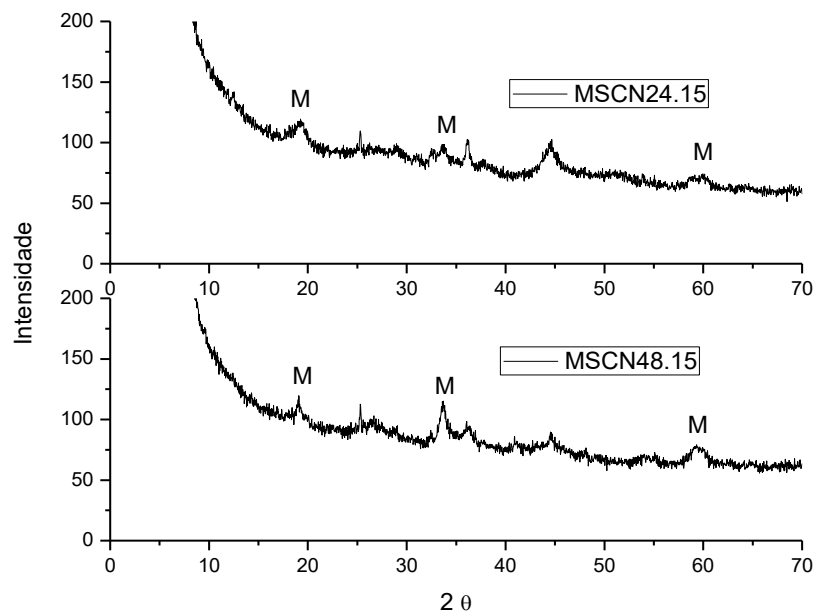
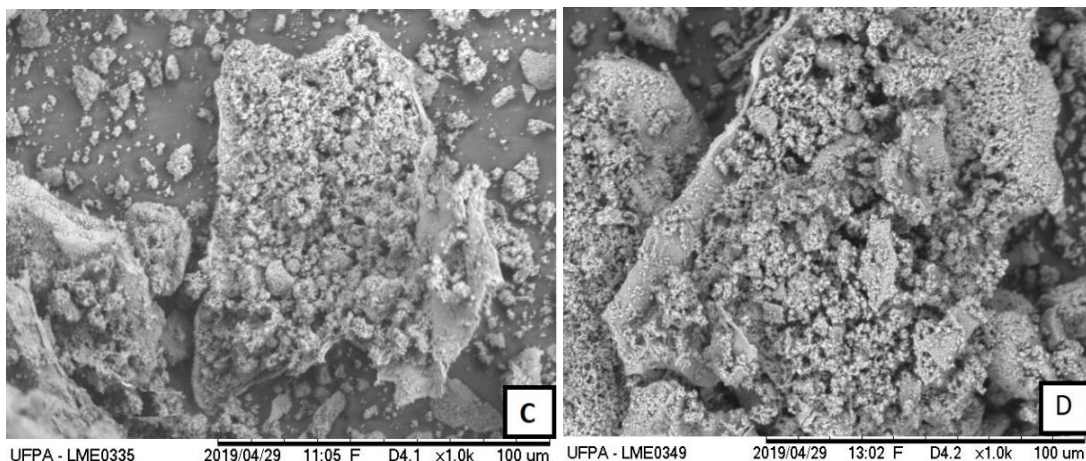


Figura 10 - (C) MEV da amostra MSCN24.15 (D) MEV da amostra MSCN48.15

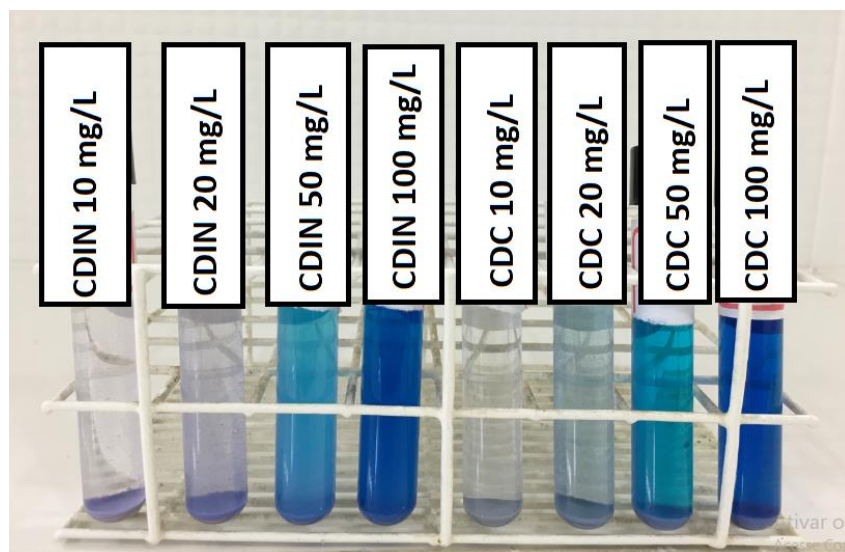


O resultado de DRX continua sendo característico de mica, porém é levemente menos cristalino, com ausência do pico principal, próximo de $8,6^\circ$ ($10,2 \text{ \AA}$), também é possível visualizar no MEV uma rugosidade maior no produto final.

4.2 Resultados qualitativos

Na Figura 11 pode-se observar o ensaio de adsorção das amostras CDIN e CDC.

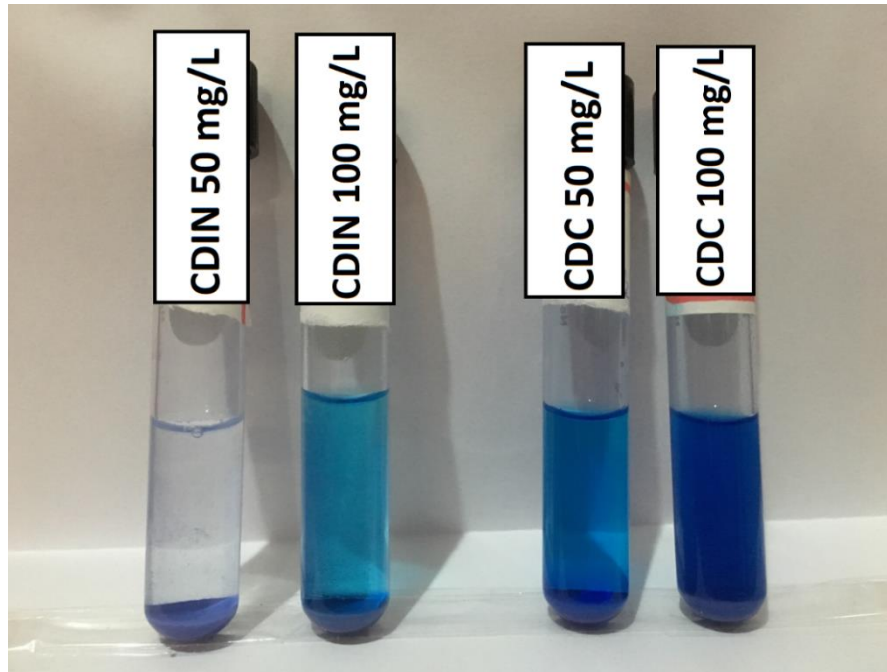
Figura 11 – Ensaio de adsorção caulim “*in natura*” (CDIN) e calcinado (CDC)



Nos resultados qualitativos, pode-se notar que as amostras CDIN e CDC (Figura 11), 24 h após o ensaio de adsorção, a quantidade de material adsorvido foi semelhante nas duas amostras, caulim “*in natura*” e calcinado, com uma sutil melhor capacidade adsortiva no material calcinado principalmente nas concentrações de 50 mg/L e 100 mg/L. Pode ser pelo fato de que após a calcinação, a densidade específica do caulim reduz de 2,64 para 2,50 g/cm³, enquanto há aumento da porosidade (CIULLO, 2019).

Porém, após um período maior (Figura 12), de 48 h, foi possível notar uma maior adsorção da amostra de caulim “*in natura*” nas concentrações de 50 e 100 mg/L.

Figura 12 - Ensaio de adsorção após 48 H – CDIN e CDC

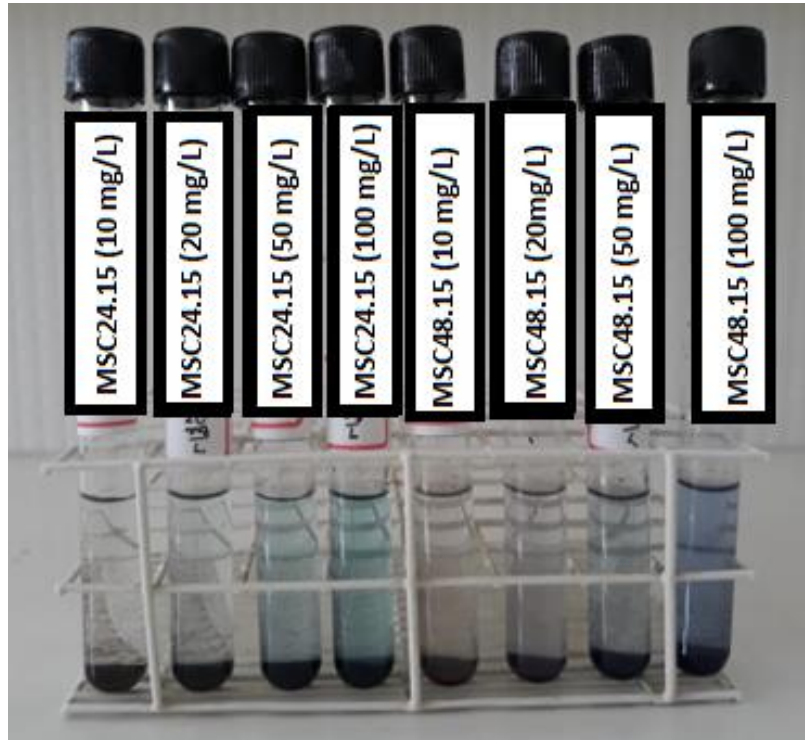


A melhor capacidade adsortiva no caulim “*in natura*” provavelmente ocorreu por conta da desidroxilação do caulim calcinado. Afinal, a calcinação visa obter produtos com características especiais através de um tratamento térmico no caulim, a temperaturas que variam entre 650 e 1050°C. Podem ser obtidos dois tipos de produtos, dependendo da temperatura de tratamento. Quando a calcinação se dá em temperaturas entre 650 e 700° C, há a remoção quase que total de grupos de hidroxilas estruturais e água na forma de vapor (CARVALHO, 1996). Sabendo-se que a hidroxila possui um elétron desemparelhado, tornando-se aniônica, logo, é atraente ao corante azul de metileno catiônico, mostrando assim que no caso do caulim a adsorção se dá mais pela presença de hidroxila do que presença de poros, para melhor análise é necessário submeter essas amostras em análise BET.

É sugerido que no primeiro momento a calcinação favoreceu a adsorção, porém logo alcança o limite de adsorção por espaço disponível, e a presença da hidroxila passa a ser mais importante para uma adsorção maior, por isso o caulim *in natura*, após um período maior, ultrapassa, em capacidade adsortiva, o caulim calcinado.

Já no ensaio de adsorção dos materiais micáceos (Figura 13 e 14), nota-se uma melhoria na propriedade adsortiva.

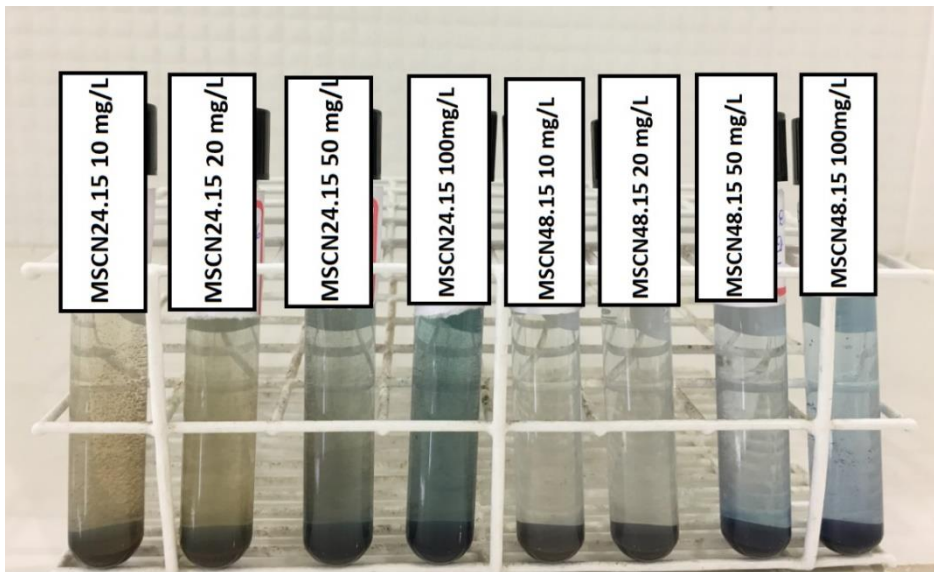
Figura 13 – Ensaio de adsorção das micas sintetizadas a partir do caulim calcinado (MSC)



O período de síntese aparentemente não foi determinante para essa melhor adsorção, a partir da comparação dos ensaios acima. As micas apresentam estruturas lamelares, com maior espaçamento basal, as quais, explicam a melhor adsorção em relação ao caulim duro “*in natura*” ou calcinado. Na Figura 13, aparentemente a amostra MSC24.15 foi a que apresentou a melhor adsorção do corante.

A Figura 14 apresenta o ensaio de adsorção da amostra MSCN.

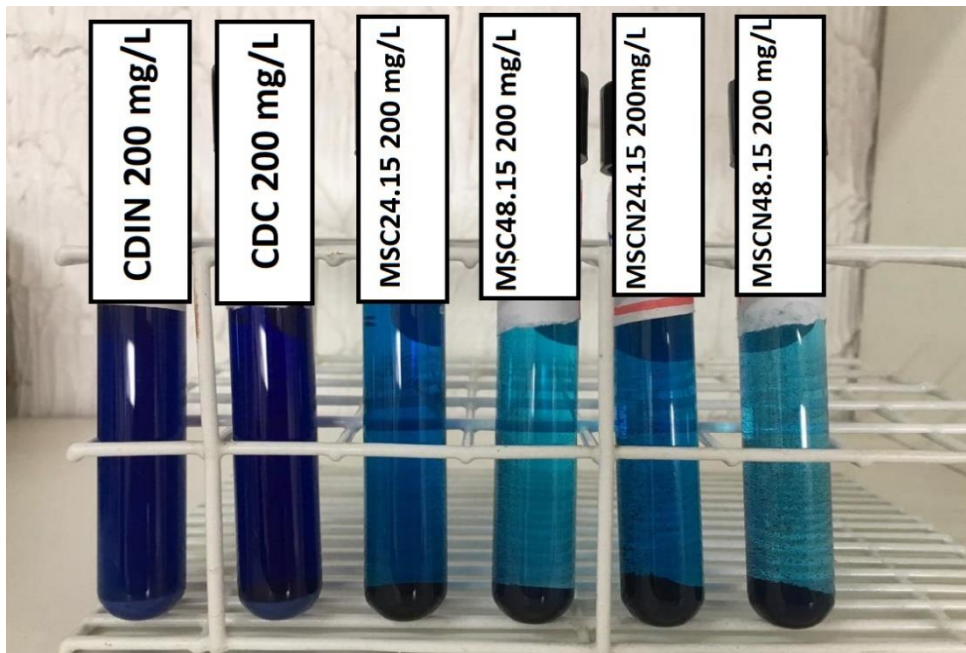
Figura 14 - Ensaio de adsorção das micas sintetizadas a partir do caulim "in natura" (MSCN)



Com a imagem acima aparentemente o material que apresentou a melhor capacidade adsortiva foi o MSCN48.15.

A seguir pode-se visualizar o resultado qualitativo de adsorção na concentração de 200 mg/L (Figura 15)

Figura 15 – Ensaio de adsorção com a concentração 200 mg/L



É notável a redução da capacidade adsortiva das amostras CDIN e CDC. As micas também apresentaram redução na capacidade adsortiva, principalmente as

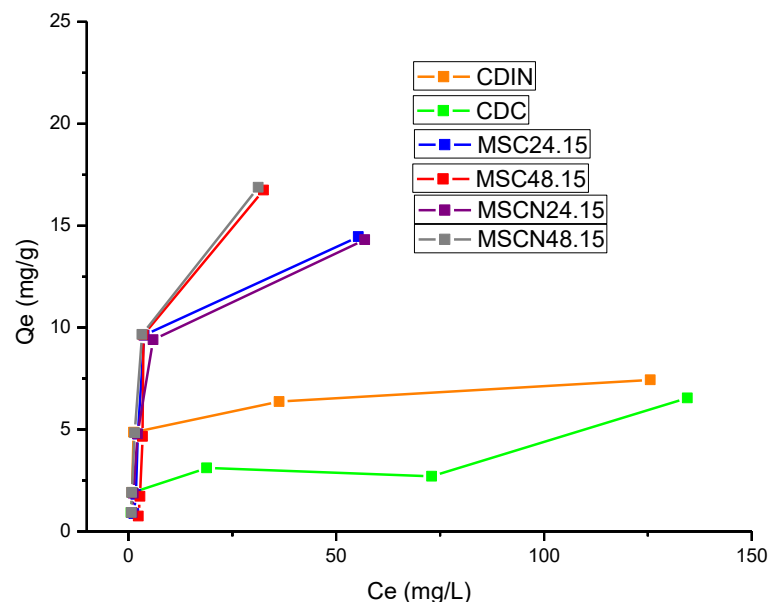
amostras sintetizadas em 24 h, porém a diferença entre elas é quase imperceptível a olho nu. Por isso é indispensável os resultados quantitativos.

4.3 Resultados Quantitativos

4.3.1 Capacidade adsortiva

A partir da análise espectrofotométrica foi possível identificar as isotermas de adsorção de cada uma das amostras, de acordo com o gráfico a seguir: (Figura 16)

Figura 16 – Isotermas de adsorção das micas sintetizadas a partir do caulim calcinado e a partir do caulim “*in natura*”.



Para ratificar os resultados qualitativos, percebe-se que nas concentrações de 10 mg/L e 20 mg/L todas as amostras (CDIN, CDC, MSC24.15, MSC48.15, MSCN24.15 e MSCN48.15) apresentaram semelhança na capacidade adsorçiva, diferenciando-as a partir da concentração de 50 mg/L, a qual o caulim calcinado já apresenta concentrações bem maiores de azul de metileno na solução.

As micas sintéticas continuam com uma capacidade excelente de adsorção, as quatro amostras de material micáceo apresentaram isotermas favoráveis.

É possível observar que o tempo de síntese acabou influenciando na propriedade adsorçiva, apresentaram melhores resultados de adsorção as amostras com o período de síntese maior.

Já as amostras de caulim calcinado e caulim "*in natura*" mostraram-se eficientes, porém já atingindo seus limites de adsorção. Como visto nos resultados qualitativos, o caulim "*in natura*" apresentou-se com maior capacidade do que o caulim após a calcinação.

4.3.2 Ajustes dos dados das isotermas de adsorção - modelos de Langmuir e Freundlich

As isotermas de adsorção, apresentadas nas Figuras 17 e 18 foram plotadas a partir do programa Oringin Pro 8.

Figura 17 - Isotermas de adsorção do corante (AM) Fig. a CDIN; b CDC; c MSC24.15; d MSC48.15; e MSCN24.15; f MSCN48.15. Modelo de Langmuir

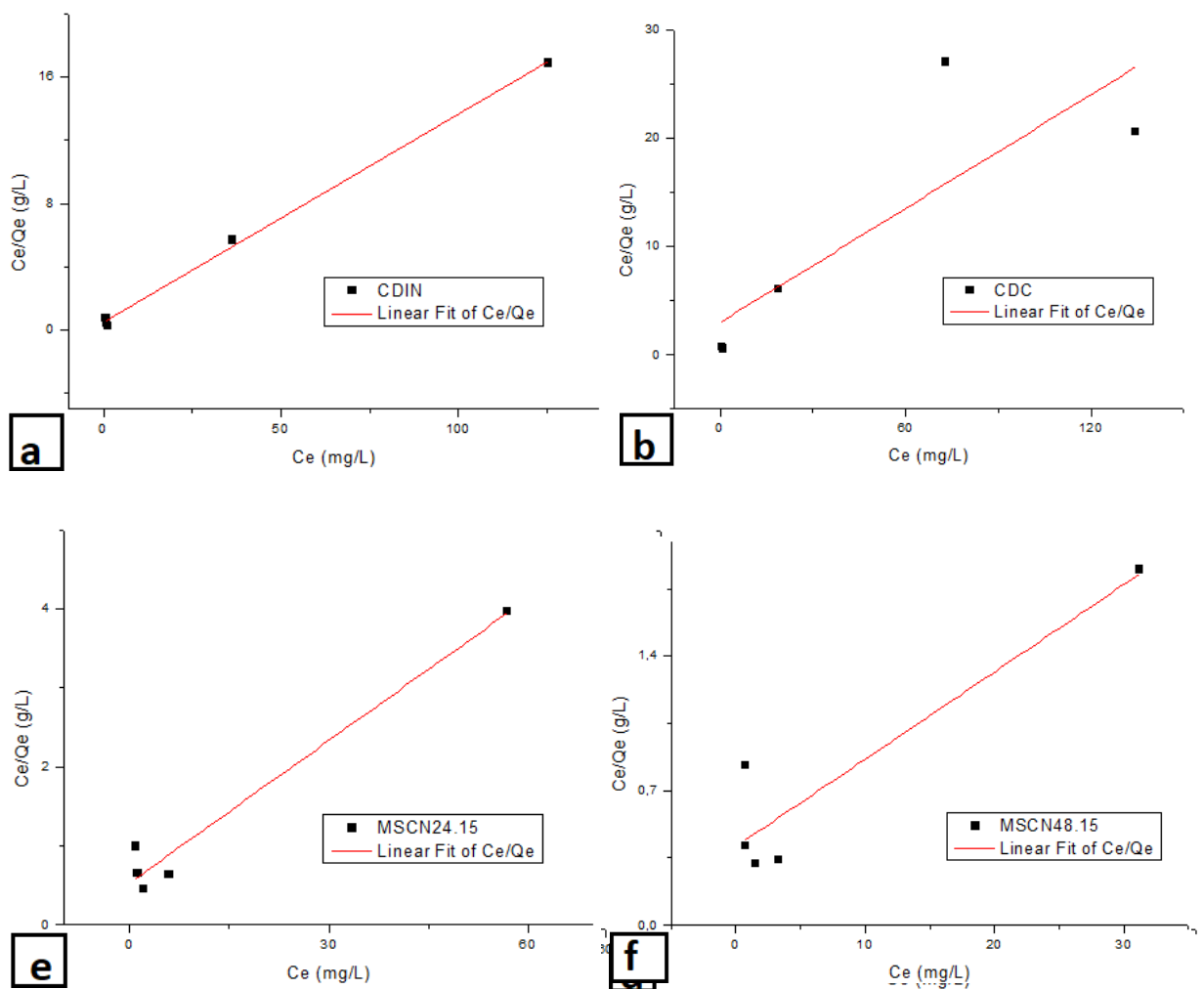
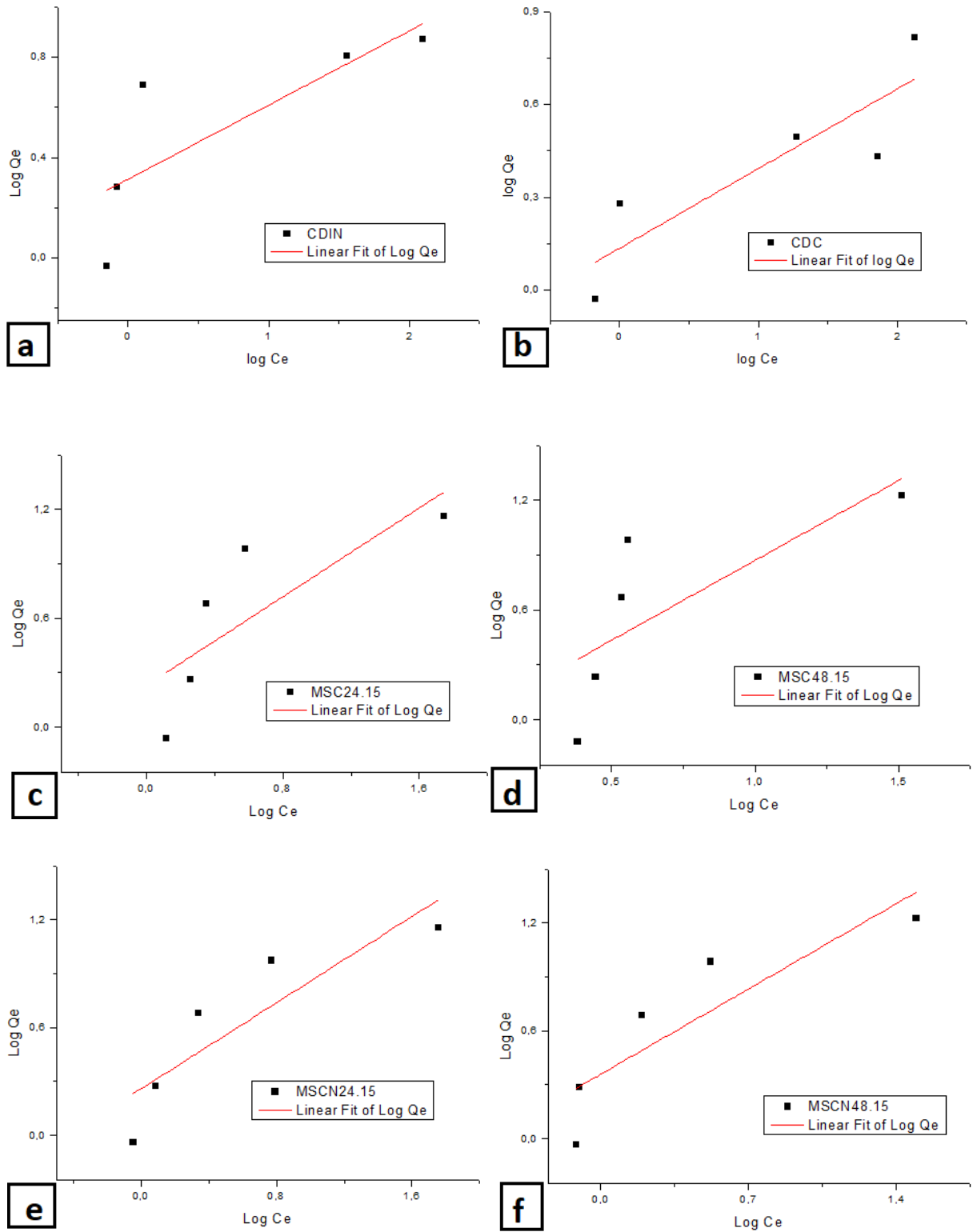


Figura 18 – Isothermas de adsorção do corante (AM) Fig. a CDIN; b CDC; c MSC24.15; d MSC48.15; e MSCN24.15; f MSCN48.15. Modelo de Freundlich



Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados na Tabela 1, foram determinados a partir das Equações 9 e 6 respectivamente.

Tabela 1 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras

Amostras	Langmuir				Freundlich		
	Q_0	b	R_L	R^2	K_f	$1/n // n_f$	R^2
CDIN	7,633	0,278	0,106	0,994	2,055	0,29 // 3,38	0,521
CDC	5,714	0,059	0,310	0,701	1,364	0,25 // 3,89	0,697
MSC24.15	18,181	0,076	0,269	0,837	1,698	0,61 // 1,63	0,630
MSC48.15	78,125	0,008	0,674	0,023	0,995	0,87 // 1,14	0,558
MSCN24.15	16,666	0,112	0,210	0,968	1,811	0,60 // 1,66	0,783
MSCN48.15	22,026	0,111	0,212	0,867	2,285	0,668/1,474	0,702

O modelo de Freundlich de adaptou melhor a amostra de MSC48.15, comparado ao modelo de Langmuir, a partir disso, deduz-se que esses materiais com adaptação a Freundlich são de superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996), por isso essa amostra apresentou o maior valor Q_0 (quantidades máxima adsorvida). De forma decrescente para o valor de Q_0 , a classificação é a seguinte: MSC48.15 > MSCN48.15 > MSC24.15 > MSCN24.15 > CDIN > CDC.

A partir dos coeficientes de determinação (R^2) na Tabela 1, as amostras que apresentaram melhores resultados para o modelo de Langmuir foram CDIN e MSCN24.15. Já ao modelo de Freundlich as amostras que mais se adequaram foi MSCN24.15 e MSCN48.15. As amostras CDC e MSC24.15 tiveram adaptação melhor ao modelo de Langmuir, quando comparado ao modelo de Freundlich. A amostra MSC48.15 apresentou maior adequação ao modelo de Freundlich, sugerindo assim adsorção em múltiplas camadas, o que provavelmente resultou no maior valor de Q_0 .

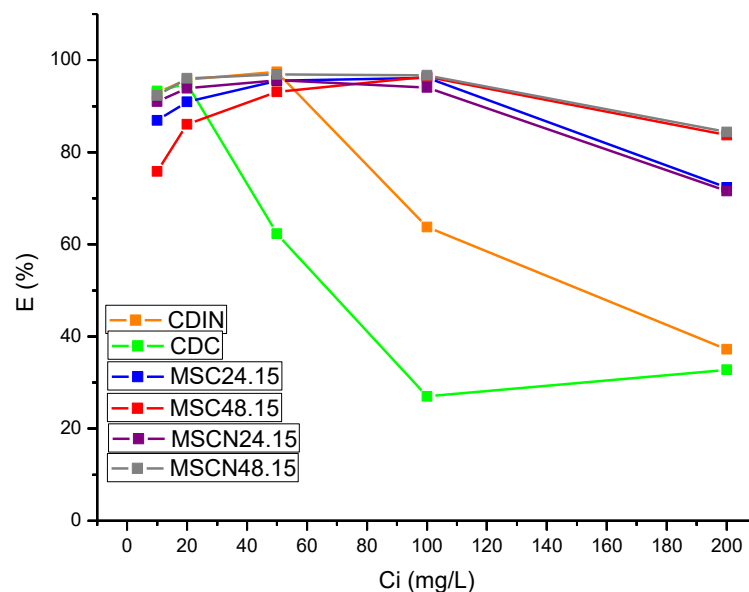
Todas as amostras apresentaram isotermas favoráveis a adsorção, com relação ao valor de $0 < R_L < 1$.

O parâmetro $1/n$ referente a isoterma de Freundlich, serve para descrever a linearidade da adsorção, ou o grau de curvatura das isotermas. Valores de $1/n$ inferiores a 0,7 descrevem isotermas totalmente curvas. Valores maiores de $1/n$ são indicativos de isotermas do tipo S. (CALVET, 1989; DYSON, 2002; GILES, 1960). Logo, sugere-se que a amostra MSC48.15 apresenta uma isoterma do tipo S, enquanto as outras são totalmente curvas.

Quanto maior o valor de n , mais forte é a ligação entre o soluto e o solvente (COONEY, 1999). Freundlich considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009). Considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente. Dessa forma, as amostras CDIN e CDC apresentam ligações mais fortes com o soluto, com relação as amostras de materiais micáceos.

A eficiência das amostras, calculadas a partir da Equação 8, foi apresentada na Figura 19, a seguir:

Figura 19 – Eficiência de adsorção dos materiais CDIN, CDC, MSCN24.15, MSCN48.15 MSC24.15 e MSC48.15



As eficiências dos materiais micáceos foram bem maiores que do caulim, principalmente na concentração de 100 mg/L, reduzindo levemente essa diferença quando elevada a concentração para 200 mg/L. O caulim *“in natura”* e calcinado provavelmente atingiu seu equilíbrio.

A Tabela 2 demonstra um comparativo da capacidade de adsorção apresentada neste trabalho com relação a outros materiais.

Tabela 2 – Capacidade de adsorção de diferentes materiais

Material adsorvente	Capacidade de adsorção (mg/g)	Referência
Caulinita pura	15,55	(Ghosh & Bhattacharyya 2002)
Caulinita intercalada	59,97	(Oliveira, 2012)
RCC-HNO ₃	15,84	(Matos, 2018)
MSC48.15	78,12	[este trabalho]
Pirofilita	70,42	(Gusek et al. 2005)
Montmorilonita AIPILC	21,00	(Gil et al. 2011)
Material zeolítico de rejeito de caulim	4,33-8,06	(Hildebrando, 2012)

Demonstra-se na tabela acima que o material deste trabalho apresentou melhor capacidade adsorptiva em comparação com outros materiais de pesquisa na mesma área, logo, o trabalho obteve resultados bons e satisfatórios.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

5.1 Conclusão

Os estudos mostraram que o caulim “in natura” apresenta a capacidade adsorptiva maior em relação ao caulim calcinado a partir das concentrações de 50 mg/L.

Materiais micáceos sintetizados a partir de caulim amazônico (MSC24.15, MSC48.15, MSCN24.15 e MSCN48.15) apresentam melhor propriedade adsorptiva que os materiais “in natura” (CDIN) e calcinado (CDC).

Na concentração de 100 mg/L é possível visualizar a faixa com maior diferença entre as capacidades do caulim e dos materiais micáceos.

As capacidades adsorptivas das amostras MSC24.15, MSC48.15, MSCN24.15 e MSCN48.15 até 100 mg/L são semelhantes, distanciando-se na concentração de 200 mg/L.

A amostra MSC48.15 apresentou a maior quantidade máxima adsorvida (Q_{max}) de 78,12 mg/g, e o modelo da isoterma de Freundlich foi o que melhor explicou o processo de adsorção dessa amostra, possivelmente por ser um material que adsorve em múltiplas camadas.

5.2 Sugestão para trabalho futuro

Como sugestão para trabalho futuro é interessante aumentar a concentração para ensaios de adsorção (acima de 200 mg/L), submeter as amostras a análise de BET, além de não utilizar mais o caulim como comparativo pois provavelmente já atingiu seu limite.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 179 f. tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

ALI, R. K.; HULYA, K. **Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study**. Journal of Hazardous Materials, v. 179, p. 332-339, 15 jul. 2010.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. **Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility**. Geoderma, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.

BATISTA, C. M. (2004). Sumário Mineral, DNPM.

BENNER P., TANNER C. (1987) Clinical Judgment: **How Expert Nurses Use Intuition**. The American Journal of Nursing, 87, 23-31.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329p.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomite como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de petróleo). Programa de pós graduação da UFRN, 2008.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**.

2006, 147 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química). Faculdade de engenharia química da UNICAMP. Campinas, 2006.

CALVET R. **Adsorption of organic chemicals in soils**. Environ Health Perspect 83:145-177, 1989.

CARDOSO V. M, LEMOS V. P; **Adsorção simultânea do Cu (II), Zn (II), Ni (II) em argilas da formação Solimões**. Revista virtual de química. 6 (2), publicado em 7 de Dezembro de 2013.

CARNEIRO, B.S; SCHELLER, T. **Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará**. Cerâmica, v.49, n.312, 2003.

CARVALHO, E. A. (1996). **Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim**. Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ. 93p.

CASTRO, C. e JATOBÁ, L. (2004). **Litosfera: Minerais, Rochas, Relevo**, Editora Universitária da UFPE, 109p.

CHOI J., KO MARNENI S., GROVER K., KATSUKI H., PARK M. **Hydrothermal synthesis of Mn-mica**. Appl. Clay Sci., v. 46, p.69-72, 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981

CIULLO, P. A. (2004). **Kaolin clay: functional optical additives**. Disponível em: URL:<<https://www.pcimag.com/articles/83344-kaolin-clay-functional-optical-additives>> acesso em Março 2019.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível em: . Acesso em: 24 set. 2013.

CRISCUOLO, Paulo. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva**. 2008. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

CUNHA, F.O. **Estudo da Reologia de Polpas de Caulim para a Indústria de Papel com Base no Caulim da Região do Prado**. Tese de Doutorado, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2004) p. 130

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: . Acesso em: 24 set. 2013.

DANA; H. (1959). **Manual de Mineralogia** - Volume 2, Editora da Universidade de São Paulo, 642p.

DEER, W.A.; HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. **Rock-Forming Minerals**, V.3, Longmans, 270p. (1962).

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

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

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOMIGUINI, Lucas; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; DAL BÓ, M. **Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. Cerâmica.** v.60, n.364, Abril/Junho 2014.

DYSON JS, Beulke S, BROWN CD, Lane MCG. **Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications.** J Environ Qual 31:613-618, 2002.

ERDOGAN, S. Y. et al. **Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation.** Applied Surface Science, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005

ERNST, W.G. (1971). *Minerais e Rochas*, Editora Edgard Blücher, 163p.

FEBRIANTO, J. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias.** 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GILES CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface area of solids.** J. Chem Soc 3973-3992, 1960.

Gil A., Assis F. C. C., Albeniz S., Korili S. A. 2011. **Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays.** Chemical Engineering Journal., 168: 1032-1040

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

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**, New York: McGraw Hill, 1953.

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

GUCEK A., ŞENER S., BILGEN S., MAZMANCI M. A. 2005. **Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions**. Journal of Colloid and Interface Science., 286: 53-60.

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

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HILDEBRANDO, Edemarino Araujo. **Síntese de Zeólita do Tipo Faujasita Utilizando Rejeito de Caulim da Amazônia como Fonte de Silício 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.

INDUSTRIAL MINERALS, July, 2001, p. 21

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. **Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method**. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. Química nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent.** Adsorption Science & Technology, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009.

KINNIBURGH, D. G. **General Purpose Adsorption Isotherms.** Environmental Science and Technology, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986.

KOMARNENI S., PIDUGU R., AMONETTE J. E. **Synthesis of Na-4 mica from metakaoline and MgO: characterization and Sr uptake kinetics.** Journal of materials chemistry, v.8, p. 205-208, 1998.

LANGMUIR, I. **The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction.** Journal of the American Chemical 238 Society, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

LUZ, Adão; CAMPOS, Antônio; CARVALHO, Eduardo; BERTOLINO, Luiz. **Rochas e minerais Industriais: usos e especificações.** 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p.

LUZ, A.B.; BALTAR, C.A.M. e MACHADO, A.O.D-V. (2001). **Relatório Técnico de Viagem aos Estados Unidos no Âmbito do Projeto CTPetro**, RV 10/01, CETEM, 25p

LUZ, Adão; LINS, Fernando. **Rochas e minerais industriais, usos e especificações.** 1.ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

MAIA, Ana., SALDANHA, E., R S Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A.** Cerâmica 53, p. 319-324., 2007.

MATOS C. S.; **Estudo da capacidade adsortiva do rejeito de caulim visando a aplicação na remoção de contaminante orgânico em meio aquoso.** Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de materiais) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Boca Raton: CRC Press, 1996.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA; **Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM**
http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c acesso em Fevereiro de 2019.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, Ronaldo; LIMA, Ari; VIDAL, Carla; MELO, Diego; RAULINO, Giselle. **Adsorção, aspectos teóricos e ambientais.** 1.ed. Fortaleza: UFC, 2014.

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.

OLIVEIRA, Silze. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO.** 2012. 62f. Dissertação (Pós graduação em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

PRESTON, J.B. (1971). **Mica. Draft of report for Pigment Handbook,** 30p

RAFATULLAHA M.; SULAIMANA O.; HASHIMA R.; AHMAD A. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 177, p. 70-80, 2010.

RAJGARHIA, M.L. (1987). **Ground mica. Mica Manufacturing Company. Pvt Ltd.,** 30p

REZA, M. T. et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. Bioresource technology, v. 139, p. 161–9, jul. 2013.

ROBERT, D.; PARRA, S.; PULGARIN, C.; KRZTON, A.; WEBER, J.V. **Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface.** *App. Surf. Sc.*, v.167, p.51-58, 2000

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTO, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2. ed. São Paulo: Edgar Bucher, v. 1, 1989.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.

SERRÃO, F. T. J. **Estudo da utilização do rejeito de caulim na síntese de argilo minerais do tipo 2:1.** I COAMA, Marabá – PA, 2019.

SIMONETTI, Giorgio. **“Capim 1 – Geologia e Mineração.”** – Relatório Interno PPSA, 2006.

SORG, T. J. , **“Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for inorganic”**, *J. Water Works Assoc.* **70**, 2 (1978)105-112.

SOUSA NETO, V. O. et al. **Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies.** *Bioresources*, v. 6, p. 3376-3395, 2011.

SOUZA, G. P. et al. **Caracterização de material compósito ditomáceo natural.** *Revista Cerâmica*, v. 49, p. 40-43, 2003.

TANNER Jr., J.T. (1994). **Mica.** In: **Industrial Minerals and Rocks**, 6ª edição, Ed. Donald D. Carr.

TOLEDO, B. I. et al. **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry.** Environmental Science Technology, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

TSAI, W. T., HSIEN K. J.; HSU H.C. **Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeólita.** Journal of Hazardous materials, v. 166, p. 635-641, 2009.

VALENZUELA, F. R.; SANTOS, P.; **Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays.** Quim. Nova, 24, 335, 2001.

VELHO, J.; GOMES, S; ROMARIZ, C. **Minerais industriais.** Universidade de Aveiros, p. 101-110, 1998.

VOGELS, R. J. M. J.; KLOPROGGE, J. T.; GEUS, J. W. **Synthesis and characterization of saponite clays.** American Mineralogist. n. 90, p. 931-944, 2005.

ZHANG D., ZHOU C. H., LIN C.X., THONGS D. S., YU W.H., **Synthesis of clay minerals.** Appl. Clay Sci., v.50, p. 1-11, 2010.

