



PAULO VITOR BRANDÃO LEAL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO
DA CAULINITA NA ADSORÇÃO DE
ETERAMINA**

LAVRAS – MG

2016

PAULO VITOR BRANDÃO LEAL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO DA CAULINITA NA
ADSORÇÃO DE ETERAMINA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

Profa. Dra. Rísia Magriotis Papini

Coorientadora

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Leal, Paulo Vitor Brandão.

Estudo da influência da modificação da caulinita na adsorção de
eteramina / Paulo Vitor Brandão Leal. – Lavras : UFLA, 2016.
146 p. : il.

Tese (doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.
Orientadora: Zuy Maria Magriotis.
Bibliografia.

1. Tratamento de efluentes industriais. 2. Flotação reversa. 3.
Minério de ferro. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

PAULO VITOR BRANDÃO LEAL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO DA CAULINITA NA
ADSORÇÃO DE ETERAMINA**

***STUDY OF THE INFLUENCE OF KAOLINITE MODIFICATION ON THE
ADSORPTION OF ETHERAMINE***

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 07 de outubro de 2016.

Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira	UFT
Profa. Dra. Priscila Ferreira Sales	IFMG
Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho	UFLA
Prof. Dr. Fabiano Magalhães	UFLA

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Profa. Dra. Rísia Magriotis Papini
Coorientadora

LAVRAS – MG

2016

À pequena Helena,
Dedico!

AGRADECIMENTOS

Ao Deus do impossível. Aquele que nunca falhará.

À Débora, pelo amor, carinho e compreensão. Por ter ficado ao meu lado durante todo esse tempo. Por me dar força nos momentos em que fraquejei e ter brindado comigo as nossas vitórias.

Aos meus pais, por toda dedicação. Por me permitirem alcançar essa vitória.

Ao grande amigo Douglas Henrique, pelos ensinamentos, auxílio e dedicação.

À Prof^a. Zuy, por todos esses anos de dedicação, companheirismo e amizade sincera. Por ter me ajudado a ser uma pessoa melhor.

À Prof^a. Adelir, por acreditar em mim, pela oportunidade dada quando eu precisei.

À Priscila, por essa parceria de longa data, que gerou como maior fruto uma amizade sincera.

Às minhas queridas irmãs Ana Luiza e Luciana.

À Universidade Federal de Lavras por todas as oportunidades.

À Universidade Federal do Tocantins, pela oportunidade de afastamento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

À prof. Rísia Magriotis Papini do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo grande apoio e auxílio nas caracterizações do material.

Ao Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, pelas análises de potencial zeta.

A Isabel pelo auxílio nas análises de difratometria de raios-X e pela paciência e dedicação a uma pessoa até então desconhecida.

A Ilda pela realização da análise de área superficial.

Aos colegas Hugo, Hélvia e Gisele por tornarem o ambiente de trabalho muito mais agradável.

Ao professor Teodorico, por estar sempre atento aos seus alunos. Pelas observações, disponibilidade e ideias que possibilitaram um melhor desenvolvimento do trabalho.

A todas aquelas pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos que torceram por mim.

RESUMO

Com o risco cada vez mais iminente de falta de água, a preservação de recursos hídricos vai além do contexto de economia para gerações futuras. Desse modo, a preocupação sobre importância do seu uso consciente bem como a busca por tratamento de efluentes tem aumentado. Nesse contexto, o presente trabalho consistiu em realizar modificações na caulinita *in natura* (KN) por meio de tratamento ácido (KA-01, KA-02 e KA-05), tratamento com peróxido (KP) e da intercalação de dimetilsulfóxido (KDMSO), com o intuito de aumentar a eficiência na adsorção de eteramina, coletor catiônico empregado na flotação reversa de minério de ferro. O processo de adsorção de eteramina na caulinita *in natura* e modificada foi estudado a partir da combinação entre o planejamento e a otimização por Superfície de Resposta. Os sistemas foram ajustados ao modelo quadrático para o delineamento composto central. Foram avaliados os efeitos da concentração inicial de adsorvato, massa de adsorvente e pH da solução. Os resultados revelaram que a adsorção foi mais eficiente na concentração de eteramina de 400 mg L^{-1} , pH 10 e massa de adsorvente de 0,1 g para KN e concentração de eteramina de 400 mg L^{-1} , pH 10 e massa de adsorvente de 0,2 g para as demais amostras. A cinética de adsorção conduzida nas condições otimizadas mostrou que o sistema atingiu o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos. Os dados cinéticos foram mais bem ajustados ao modelo de pseudosegunda ordem. O ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma revelou que o modelo de Sips foi o mais adequado. O cálculo da E_{ads} permitiu inferir que o mecanismo de remoção da eteramina pela caulinita é a quimissorção. Os testes de reuso mostraram que após quatro usos dos adsorventes a eficiência de remoção de eteramina não sofreu alterações significativas, fato que viabiliza um possível uso da caulinita para tratamento de efluentes. A partir do estudo teórico realizado foi possível compreender o processo de intercalação. Além de aumentar o espaçamento interlamelar, a entrada de moléculas de dimetilsulfóxido contribuiu para a otimização do processo de adsorção.

Palavras-chave: Caulinita. Tratamento de efluentes industriais. Eteramina. Tratamento químico. Intercalação.

ABSTRACT

With the ever more imminent risk of lack of water, the preservation of water resources reaches beyond the context of economy for future generations. Thus, the concern on the importance of its conscious use, as well as the search for the treatment of effluents, has increased. In this context, this work consisted of performing modifications on *in natura* kaolinite (KN) by means of acid treatment (KA-01, KA-02 and KA-05), treatment with peroxide (KP) and intercalation with dimethyl sulfoxide (KDMSO), with the objective of increasing the efficiency in the adsorption of etheramine, cationic collector employed in the reverse flotation of iron ore. The process of etheramine adsorption onto *in natura* and modified kaolinite was studied from the combination between planning and optimization by response surface. The systems were adjusted to the quadratic model for the Central Composite Design. We evaluated the effects of the initial concentration of adsorbate, adsorbent mass of 0.1 g for KN and solution pH. The results revealed that the adsorption was more efficient in the etheramine concentration of 400 mg L⁻¹, pH 10 and adsorbent mass of 0.1 for KN, and etheramine concentration of 400 mg L⁻¹, pH 10 and adsorbent mass of 0.2 g for the remaining samples. The adsorption kinetics conducted under optimized conditions showed that the system reached balance in approximately 30 minutes. The kinetic data were better adjusted to the pseudo-second order model. The adjustment of the experimental data to the isotherm models revealed that the Sips model was more adequate. The calculation of E_{ads} allowed us to infer that the mechanism for etheramine removal by kaolinite is chemisorption. The tests for reuse showed that, after four uses of adsorbents, the efficiency for removing etheramine suffered no significant modifications, fact that makes feasible a possible use for kaolinite for the treatment of effluents. Based on the theoretical study conducted, it was possible to understand the intercalation process. In addition to increasing the interlayer spacing, the input of dimethyl sulfoxide molecules contributed for the optimization process of adsorption.

Keywords: Kaolinite. Treatment of industrial effluents. Etheramine. Chemical treatment. Intercalation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do processo de flotação reversa de minério de ferro	29
Figura 2 - Representação estrutural da caulinita	48
Figura 3 - Representação esquemática da caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (DMSO) (SMRCOK et al., 2010)	52
Figura 4 - Estrutura da molécula de dimetilsulfóxido a partir do mapa de potencial eletrostático.....	53
Figura 5 - Representação estrutural da eteramina.	65
Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção do método de BET para (A) KN, (B) KA-01, (C) KA-02, (D) KA-05, (E) KP e (F) KDMSO.	75
Figura 7 - Influência do pH no potencial zeta nos diferentes adsorventes.....	77
Figura 8 - Difractometria de raios-X nos diferentes adsorventes.	79
Figura 9 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KN.....	83
Figura 10 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KA-01.	83
Figura 11 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KA-02.	84
Figura 12 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KA-05.	84
Figura 13 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KP.	85
Figura 14 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KDMSO.	85
Figura 15 - Índice de cores da eficiência de adsorção nos gráficos de Superfície de Resposta.	88
Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de eteramina em relação ao efeito da concentração versus o massa de adsorvente em KN (A), KA-01 (B), KA-02 (C), KA-05 (D), KP (E),e KDMSO (F).	89

Figura 17 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de eteramina em relação ao efeito da massa versus o pH em KN (A), KA-01 (B), KA-2 (C) e KP (D)	91
Figura 18 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de eteramina em relação ao efeito da concentração versus o pH em KN (A), KA-01 (B), KA-2 (C), KA-5 (D), KP (E) e KDMSO (F).	93
Figura 19 - Cinética de adsorção da eteramina em KN: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.	95
Figura 20 - Cinética de adsorção da eteramina em KA-01: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.	96
Figura 21 - Cinética de adsorção da eteramina em KA-02: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.	96
Figura 22 - Cinética de adsorção da eteramina em KA-05: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.	97
Figura 23 - Cinética de adsorção da eteramina em KP: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.	97
Figura 24 - Cinética de adsorção da eteramina em KDMSO: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.	98
Figura 25 - Comparativos da adsorção nos adsorventes analisados em termo de: (A) % de remoção de eteramina; (B) Quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente - Q_e	99
Figura 26 - Teste de reuso dos adsorventes.	107
Figura 27 - ATR comparativo de eteramina, adsorvente, uso e reusos: KN (A); KA-01 (B); KA-02 (C); KA-05 (D); KP (E) e KDMSO (F).	108
Figura 28 - Carga atômica: (A) da eteramina molecular (B) da eteramina protonada.	112

Figura 29 - Mapa de potencial eletrostático: (A) da eteramina molecular (B) da eteramina protonada.	113
Figura 30 - Análise da molécula de DMSO em termos de: (A) Carga atômica e (B) Mapa de potencial eletrostático.	115
Figura 31 - Comparativo entre as moléculas de DMSO e eteramina perfiladas.	116
Figura 32 - Comparativo entre as moléculas de DMSO e eteramina alinhadas.	116
Figura 33 - Arranjo espacial otimizado: da (A) caulinita (B) caulinita intercalada com DMSO.	118
Figura 34 - Mapa de potencial eletrostático da caulinita: (A) na ausência e (B) na presença de DMSO.	119
Figura 35 - Arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina protonada (A) e mapa de potencial eletrostático do arranjo (B).	120
Figura 36 - Arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina molecular (A) e mapa de potencial eletrostático do arranjo (B).	122
Figura 37 - Arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina dimerizada.	123
Figura 38 - Cargas atômicas da caulinita.	125
Figura 39 - Cargas atômicas do arranjo entre duas caulinitas na ausência de DMSO.	126
Figura 40 - Cargas atômicas do arranjo entre duas caulinitas na presença de DMSO.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns trabalhos sobre a aplicação da adsorção para tratamento de diferentes efluentes.	45
Tabela 2 - Alguns trabalhos sobre a aplicação da adsorção para tratamento de efluentes de mineração de ferro.	46
Tabela 3 - Pesquisas sobre adsorção com análises por superfície de resposta como metodologia para otimização do processo.	58
Tabela 4 - Área superficial específica da caulinita encontrada na literatura.	73
Tabela 5 - Propriedades texturais das amostras caulinita.	74
Tabela 6 - Matriz contendo os resultados para a adsorção de eteramina.	81
Tabela 7 - Coeficientes e testes de significância.	87
Tabela 7 - Coeficientes e testes de significância.	88
Tabela 8 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos.	102
Tabela 9 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.	104
Tabela 10 - Cálculo do fator de separação para os diferentes adsorventes.	106

LISTA DE ABREVIATURAS

A_{RP}	Constante de Redlich-Peterson;
ATR	Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada;
BHJ	Faixas de hematita jaspe;
BHQ	Faixas de hematita quartzito;
b_{DR}	Constante relacionada com a energia de adsorção na equação de Dubinin-Raduskevich;
BET	Brunauer, Emmett e Teller;
B_{RP}	Coefficiente de afinidade;
CCD	Delineamento Composto Central;
C_e	Concentração de equilíbrio;
C_o	Concentração inicial;
DFT	Teoria de Densidade Funcional;
DRX	Difratometria de Raios-X;
DMSO	Dimetil sulfóxido
E_{ads}	Energia de adsorção proveniente da equação de Dubinin-Raduskevich;
EMR	Erro relativo médio;
g	Parâmetro de Heterogeneidade;
HF	Hartree Fock;
IEP	Ponto isoelétrico;
IV	Infravermelho;
KN	Caulinita natural;
KA-01	Caulinita ácida (1 molL^{-1});
KA-02	Caulinita ácida (2 molL^{-1});
KA-05	Caulinita ácida (5 molL^{-1});
KP	Caulinita modificada com peróxido de hidrogênio;

KDMSO	Caulinita intercalada com dimetilsulfóxido;
K_1	Constante de velocidade da equação de pseudoprimeira ordem;
K_2	Constante de velocidade da equação de pseudossegunda ordem;
k_{AV}	Constante cinética de Avrami;
K_L	Constante de Langmuir;
K_F	Constante de Freundlich;
K_S	Constante de Sips;
K_J	Constante de Jovanovich;
m	massa;
m	Distribuição da afinidade do adsorvente;
n_F	Parâmetro relacionado à capacidade e a intensidade da adsorção;
n_{AV}	Constante relacionada ao mecanismo de adsorção;
NPA	Análise de População Natural;
PC	– Pontos centrais;
P	– Significância;
p	Pressão;
Q_t	Quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado tempo;
Q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio;
Q_m	Capacidade de cobertura de uma monocamada;
R	Constante real dos gases;
R^2	Coefficiente de confiabilidade.
t	Tempo;
T	Temperatura;
T_S	T-student;
V	Volume;
α	Taxa de adsorção inicial do modelo de Elovich;
β	Constante de dessorção no modelo de Elovich;
ε	Potencial Polanyi;

Ψ	Função de onda;
Å	Angstrom;
[]	Concentração.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	A água	23
3.1.1	Qualidade da água	23
3.1.2	A escassez da água	25
3.2	Mineração de ferro	26
3.2.1	A mineração e a água	27
3.2.2	Flotação	28
3.2.2.1	Eteramina como coletor catiônico	32
3.3	Adsorção	33
3.4	Modelos Cinéticos	34
3.4.1	Modelo Cinético de pseudoprimeira ordem	34
3.4.2	Modelo Cinético de pseudossegunda ordem	35
3.4.3	Modelo Cinético de Elovich	35
3.4.4	Modelo Cinético de Avrami	36
3.5	Isotermas de adsorção	36
3.5.1	Isoterma de Langmuir	38
3.5.2	Isoterma de Freundlich	39
3.5.3	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	40
3.5.4	Isoterma de Sips	41
3.5.5	Isoterma de Redlich-Peterson	42
3.5.6	Isoterma de Jovanovich	43
3.6	Dessorção: regeneração dos adsorventes e otimização do processo	43
3.7	Adsorção: uma alternativa para o tratamento de efluentes	44
3.7.1	Adsorção: uma alternativa para o tratamento de efluentes de mineração de ferro	45
3.8	Aluminossilicatos como adsorventes alternativos	46
3.8.1	Caulinita	47
3.9	Processos de modificação da caulinita	48
3.9.1	Processos de modificação da caulinita: tratamento ácido	49
3.9.2	Processos de modificação da caulinita: tratamento com peróxido	49
3.9.3	Processo de modificação da caulinita: intercalação	50
3.10	Otimização por superfície de resposta	54
3.10.1	Planejamentos	55

3.11	Estudo teórico.....	59
3.11.1	Método de Hartree-Fock (HF).....	59
3.11.2	Método Semiempírico.....	62
3.11.3	Teoria de Densidade Funcional (DFT).....	62
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
4.1	Adsorvato.....	65
4.2	Adsorventes.....	65
4.3	Tratamentos da caulinita.....	65
4.3.1	Tratamento ácido.....	65
4.3.2	Tratamento com peróxido de hidrogênio.....	66
4.3.3	Intercalação com dimetilsulfóxido (DMSO).....	66
4.4	Caracterização dos adsorventes.....	66
4.4.1	Área superficial específica.....	67
4.4.2	Potencial Zeta.....	67
4.4.3	Difratometria de raios-X.....	67
4.4.4	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	68
4.5	Delineamento Experimental.....	68
4.6	Experimentos de adsorção.....	69
4.6.1	Cinética de adsorção.....	70
4.6.2	Isoterma de adsorção.....	70
4.7	Dessorção.....	70
4.8	Cálculos teóricos.....	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1	Caracterização dos materiais.....	73
5.1.1	Propriedades texturais.....	73
5.1.2	Potencial Zeta.....	76
5.1.3	Difração de raios-X.....	78
5.2	Análise por superfície de resposta.....	80
5.2.1	Proposição de ensaio.....	80
5.2.2	Análise do efeito das variáveis.....	82
5.2.3	Análise da superfície de resposta.....	87
5.3	Cinética de adsorção da eteramina em caulinita natural e modificada.....	94
5.4	Modelos cinéticos.....	101
5.5	Isotermas de adsorção.....	103
5.6	Teste de reuso.....	106
5.7	Cargas atômicas e mapa de potencial eletrostático.....	111
5.8	Comparativo entre as moléculas de eteramina e dimetilsulfóxido.....	115
5.9	Avaliação do processo de intercalação.....	117
5.9.1	Avaliação dos mapas de potencial eletrostático do processo de adsorção de eteramina em caulinita intercalada.....	119

5.10	Influência da presença do DMSO na adsorção de eteramina nas diferentes formas: molecular, protonada e dimerizada.....	120
5.11	Avaliação do processo de intercalação por meio da análise das cargas atômicas	124
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
7	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS.....	133

1 INTRODUÇÃO

O risco cada vez mais iminente da escassez de água em diversas regiões brasileiras acende o sinal de alerta sobre a preservação dos recursos hídricos e a necessidade de proposições de alternativas para a economia e reuso da água. Nesse sentido surgem diferentes propostas tais como rodízio no fornecimento de água, redução da perda de água tratada, conscientização populacional sobre a importância do uso consciente, mudança de hábitos culturais e o tratamento de efluentes.

Dentre as atividades industriais brasileiras, a mineração se destaca tanto no sentido da contribuição para o desenvolvimento socioeconômico do país, bem como de consequências ambientais nocivas, decorrentes do aumento do uso de reagentes destinados a assegurar maior eficiência no processamento mineral.

O processo de mineração pode ser dividido nas seguintes etapas: pesquisa mineral, lavra e beneficiamento. O consumo de água na atividade mineral como um todo é muito grande, especialmente na área de beneficiamento. A flotação é um dos maiores consumidores de água na mineração e, como é o método de concentração mais utilizado, torna-se de suma importância buscar reaproveitar ao máximo a água utilizada nesta etapa, tentando diminuir o seu consumo por meio de um maior reaproveitamento do efluente.

Durante o beneficiamento mineral, principalmente no processo de flotação, um grande número de reagentes constitui a água residuária, dentre eles os resquícios dos minerais, além dos agentes coletores, depressores e reguladores. Esse efluente se descartado diretamente no meio ambiente poderá ocasionar poluição. Desse modo faz-se necessário remover, não só os metais pesados, mas também os reagentes coletores utilizados no processo, tais como eteraminas, ácidos graxos e xantatos. Nesse contexto a busca por técnicas que visam minimizar os impactos ambientais se faz necessário.

A degradação de eteramina, reagente empregado na flotação reversa de minério de ferro, ocorre pela ação de micro-organismos e acontece em aproximadamente 28 dias. Porém, com o processo contínuo das lagoas de sedimentação, essa degradação pode ser insuficiente levando à contaminação de corpos hídricos. Este reagente é corrosivo, muito tóxico para organismos aquáticos e tem um alto valor de demanda química de oxigênio (MAGRIOTIS et al., 2010). Este fato mostra a importância da reutilização de parte desta amina, seja por aspectos econômicos como ambientais.

A conservação da qualidade e da quantidade da água requer o desenvolvimento e o aperfeiçoamento das técnicas de utilização, de recuperação e de depuração da água. De qualquer forma, o que se deve ter em mente é a importância de se aproveitar ao máximo a água contaminada, pois somente por meio de pesquisas nesta área pode-se buscar almejar um futuro com qualidade de vida sabendo que haverá água para o mesmo.

Desse modo o presente trabalho propõe a utilização de caulinita *in natura* e modificada a partir de tratamentos químicos e por intercalação como adsorventes para a remoção de eteramina, com o intuito de agregar valor a esse argilomineral, bem como contribuir com estudos sobre o tratamento de efluentes provenientes do beneficiamento mineral.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar, de forma comparativa, a adsorção de eteramina em caulinita natural e submetida a tratamentos químicos (com ácido sulfúrico em diferentes concentrações e peróxido de hidrogênio) e intercalação direta com dimetilsulfóxido e avaliar sua influência na adsorção da eteramina nos adsorventes natural e modificados empregando a metodologia de superfície de resposta.

2.2 Objetivos específicos

- a) Realizar diferentes modificações na estrutura da caulinita, que incluem o tratamento com ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio e a intercalação com dimetilsulfóxido.
- b) Caracterizar as caulinitas *in natura* e modificadas por meio de difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada, potencial zeta e área superficial.
- c) Verificar a influência dos parâmetros: massa de adsorvente, concentração inicial e pH para a adsorção de eteramina nas caulinitas natural e modificada.
- d) Otimizar a adsorção de eteramina em caulinitas *in natura* e modificadas empregando a metodologia de superfície de resposta.
- e) Avaliar, por meio do estudo cinético, o tempo de equilíbrio dos sistemas em interação, bem como a capacidade máxima de adsorção por meio da realização de experimentos de cinética e isoterma de adsorção.
- f) Realizar testes de reutilização dos materiais adsorventes.

- g) Realizar uma análise teórica com o intuito de certificar e compreender o processo de intercalação, bem como a sua influência na adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A água

A água deve estar disponível no meio ambiente em quantidade e qualidade adequada, sendo que muitas vezes o delimitador do uso é a qualidade (Braga et al., 2007).

3.1.1 Qualidade da água

A qualidade da água é utilizada para descrever as características físicas, químicas e biológicas dos recursos hídricos. O termo é geralmente utilizado para apresentar a adequação da água para um determinado fim, que pode incluir água potável, recreação, vida aquática, dentre outros. A vulnerabilidade dos recursos hídricos quanto à degradação depende de aspectos naturais e antrópicos (HARIHARAN, 2014).

Os recursos naturais usados pelo homem em atividades agrícolas, áreas urbanas e na indústria, aliados aos processos naturais, como a variação da precipitação, intemperismo das rochas e erosão, alteram a qualidade das águas tornando-as inadequadas para usos mais exigentes (MENDIGUCHÍA et al., 2004), tais como: abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; a proteção de comunidades aquáticas; a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; a irrigação de hortaliças que serão consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo que serão consumidas cruas sem remoção de películas e a proteção de comunidades aquáticas em terras indígenas (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005)

A utilização da água pela sociedade humana visa atender suas necessidades pessoais, atividades econômicas (agrícolas e industriais) e sociais. No entanto, essa diversificação no uso da água, quando realizada de forma inadequada, provoca alterações na sua qualidade, comprometendo os recursos

hídricos e, por consequência, seus usos para os diversos fins. A qualidade da água é aspecto indispensável, quando se trata dos seus principais usos, em especial, para fins como o abastecimento humano (SOUZA et al., 2014).

A poluição da água se tornou uma grande preocupação pública em muitas partes do mundo, causando problemas de saúde humana e declínio da biodiversidade aquática (VÖRÖSMARTY et al., 2010). A avaliação da qualidade da água é uma das principais tarefas para garantir a segurança dos recursos hídricos (WONG; HU, 2014).

Os padrões que indicam a qualidade da água não permanecem imutáveis ao longo do tempo, pelo contrário, é preciso que reflitam adequadamente os objetivos, a tecnologia e as condições econômicas da sociedade em cada estágio do seu desenvolvimento. As exigências de saúde pública são prioritárias e têm menor flexibilidade em termos de se afrouxar os limites estabelecidos. Existe um número razoavelmente elevado de indicadores de qualidade e eles podem ser agrupados de modo a caracterizar os diversos tipos de fontes poluidoras, como por exemplo (BRAGA et al., 2007):

- a) Poluição orgânica: demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cloretos, fenóis, praguicidas orgânicos e oxigênio dissolvido.
- b) Poluição inorgânica: metais, praguicidas inorgânicos, outras substâncias tóxicas e testes de toxicidade.
- c) Contaminação bacteriana: coliformes totais e fecais.
- d) Processo de eutrofização: nitrogênio, fósforo, transparência e clorofila.
- e) Poluição geral: potencial hidrogeniônico, temperatura, resíduo total e turbidez.

A avaliação da qualidade da água tem como principal tarefa garantir que suas características sejam mantidas. Portanto, os métodos de avaliação eficazes e critérios concretos para avaliar o risco dos recursos hídricos devem ser desenvolvidos a fim de garantir as características da água para o desenvolvimento sustentável e saúde pública (WONG; HU, 2015). Desse modo, a demanda por água está associada à quantidade e à qualidade, em que a qualidade do recurso hídrico depende da finalidade do uso.

3.1.2 A escassez da água

A água é um recurso natural fundamental e indispensável, e sua escassez apresenta riscos e disputas na sociedade. A escassez de abastecimento tem implicações na saúde humana, além de demandar altos gastos financeiros para transportá-la a longas distâncias com o intuito de suprir as necessidades de uma determinada sociedade (GRACE; URMILLA; VADI, 2013).

A falta de água, em qualidade adequada, pode provocar um dano substancial, considerando as perdas de colheitas e gado, a mesma representa um risco para a saúde humana, quando não é suficiente para bebida e limpeza ou quando as fontes de água contaminadas são utilizadas (ALMEIDA et al., 2013). O aquecimento global, o crescimento populacional e o uso indiscriminado da água sugerem um agravamento de sua escassez de água (WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME, 2009).

A escassez da água resultante do crescimento econômico e populacional é considerada como uma das ameaças mais importantes para a sociedade humana. Dentro das próximas décadas, a água pode tornar-se o recurso mais estratégico, especialmente em regiões áridas e semiáridas do mundo (GOHARI et al., 2013).

Historicamente, os formuladores de políticas nessas regiões têm tentado resolver os problemas de escassez de água por meio da construção de barragens,

recarga de águas subterrâneas, a dessalinização, a reutilização de águas residuais, e desenvolvimento de grandes projetos de transferência de água, dentre outros. No entanto, há um crescente conjunto de evidências de que a escassez de água pode ser criada ou intensificada por decisões insustentáveis para atender às crescentes demandas (GOHARI et al., 2013).

Propostas de tratamento e reuso de efluentes são amplamente estudadas em diversas partes do mundo, no entanto, a aplicação prática desses estudos só é procurada em situações de emergência. A identificação e a discussão sobre os fatores que impulsionam os riscos para a segurança do abastecimento de água bem como a aplicação de tecnologias de reuso que possibilitem um melhor uso da água são importantes para o desenvolvimento dos sistemas e o gerenciamento dos recursos hídricos de forma eficiente.

Diante do exposto, a segurança dos recursos hídricos é de urgente importância mundial (CHAN; THOE; LEE, 2013). Pois, devido ao crescimento da população, o rápido desenvolvimento econômico e urbanização, o desequilíbrio entre sua oferta e sua demanda tem se tornado um problema sério (WONG; HU, 2014).

3.2 Mineração de ferro

Entre os principais setores que contribuem para a poluição do meio ambiente, que incluem as indústrias de alimentos, química, têxtil, papel e celulose, a indústria minero-metalúrgica desempenha um papel importante. Embora a mineração seja indispensável para o bom desenvolvimento da nossa sociedade e traga benefícios econômicos para o país, a atividade de mineração pode ter consequências ambientais nocivas decorrentes do aumento do uso de reagentes destinados a assegurar uma maior eficiência no processamento mineral conforme pode ser verificado no processo de flotação reversa de minério de ferro (SALES et al., 2013).

O ferro é um dos elementos mais comuns na crosta da Terra. Os minerais portadores de ferro incluem óxidos e hidróxidos e, em menor medida, carbonatos: magnetita [Fe₃O₄], hematita [Fe₂O₃], goethita [FeO(OH)], limonita [FeO(OH)×nH₂O] e siderita [FeCO₃]. No mundo existem diversas formações ferríferas dentre elas: Kursk, na Rússia; província de ferro Hamersley, na Austrália; a região do Quadrilátero Ferrífero, no Brasil; a área de Anshan, na China; a província de Labrador, no Canadá; a bacia do Krivoy Rog na Ucrânia; o distrito de Lago Superior nos Estados Unidos e Singhbhum Norte Orissa, na Índia. Porém, as maiores reservas de minério de ferro estão na Austrália, Brasil e Rússia (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014).

Pelo fato do ferro ser considerado um dos elementos mais abundantes da Terra, correspondendo a aproximadamente 35% da massa total do planeta, o seu beneficiamento se destaca na mineração (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

As impurezas no minério de ferro são na maioria formadas por alumina e sílica e estas são retiradas pelo processo de beneficiamento mineral. Nesta etapa, aproximadamente 15 a 20% de ferro que entram na planta de beneficiamento são descartados nos efluentes e que, muitas vezes, são armazenados em barragens de rejeitos. Este efluente além de possuir certa quantidade de ferro, apresenta valores elevados de impurezas que podem contaminar solo e água, representando uma grande ameaça ao meio ambiente (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

3.2.1 A mineração e a água

Nos últimos anos, tem havido debates sobre a mineração e a sustentabilidade, visto a ascendência de um forte sentimento público sobre as questões ambientais e sociais que cercam a indústria de mineração no mundo. Estes debates estão cada vez mais focados na necessidade de uma mineração

moderna para um quadro mais sustentável, em que nos relatórios anuais das empresas constem, além de resultados financeiros, o seu desempenho de uso de recursos de forma sustentável (MUDD, 2010).

Nesse sentido destaca-se o uso de recursos hídricos, uma vez que no processo da mineração as atividades vinculadas ao beneficiamento mineral são destacadas por consumirem um volume expressivo de água. Dentre essas, a flotação é ressaltada por ser a etapa de concentração mineral mais utilizada e consumir em média $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de água por tonelada de minério processado. Além disso, a mesma utiliza diferentes reagentes químicos com o intuito de viabilizar o processo (MAGRIOTIS et al., 2010).

A atividade de mineração requer muitas vezes, bombeamento, tratamento, aquecimento e ou resfriamento de água, que muitas vezes são grandes consumidores de energia. Melhores sistemas podem reduzir o consumo de água e energia. Melhorar a concepção e a prática do sistema de água são requisitos estratégicos na busca de uma mineração mais sustentável (GUNSON et al., 2012).

Principal insumo do setor de mineração, a água vem tornando-se cada vez mais objeto da preocupação das empresas desse segmento. Por força de leis cada vez mais exigentes, o uso da água e o controle de efluentes têm forte influência nos projetos das unidades de beneficiamento de minérios (MAGRIOTIS et al., 2010).

3.2.2 Flotação

O objetivo principal de qualquer processo de beneficiamento mineral é dividir o material de alimentação em concentrado e rejeito por meio da exploração da diferença das propriedades físico-químicas entre os constituintes minerais desejados e indesejados. Portanto, um conhecimento profundo do comportamento da liberação de um minério permite prever o desempenho do

minério durante a operação de separação, que também pode conduzir a uma melhoria do desenho das unidades de transformação (RATH et al., 2014).

A flotação se baseia na modificação de propriedades de interface, transformando, pela correta adição de um conjunto de reagentes e imposição de condições físico-químicas específicas, certas superfícies minerais em hidrofóbicas e, portanto, aptas a serem capturadas por bolhas gasosas que são introduzidas nos reatores onde o processo se passa. Esta transformação do caráter superficial de uma partícula mineral é conseguida pela introdução de reagentes especiais (surfactantes) que possuem um caráter duplo (anfipático), representado por uma porção de natureza polar e outra de natureza apolar. Ao recobrir uma partícula mineral, o filme de coletor adsorvido é adequadamente aderido às superfícies dos minerais que se desejam flotar, atuando como uma ponte entre a superfície modificada e as bolhas gasosas, facilitando a expulsão do filme líquido que envolve a partícula no momento em que a mesma se aproxima de uma bolha para ser flotada (LEJA, 1982).

Figura 1 - Representação do processo de flotação reversa de minério de ferro



Fonte: Dados do autor (2016)

Para tornar esta flutuação em flotação, no sentido técnico do termo e, portanto, em um processo viável sob o ponto de vista de engenharia para separar

minerais, as diversas bolhas contendo as partículas hidrofobizadas, precisam ser reunidas numa espuma metaestável e trifásica (ar + água + sólido) que então pode ser removida do reator por um mecanismo apropriado (mais comumente apenas por transbordo). Isto é conseguido com a adição proposital de um reagente espumante ou pelo próprio coletor quando este também possui esta função. Os agentes utilizados na flotação se dividem em: coletores (cuja função é levar a partícula do mineral desejado para o leito da espuma), espumantes (usados para gerar a espuma necessária para o transporte do mineral para a superfície), modificadores (que controlam o ambiente da flotação, como pH) e depressores (utilizados para evitar que determinados minerais flutuem) (LEJA, 1982).

O processo de flotação real é altamente complexo e envolve uma espuma trifásica composta de sólidos, água e bolhas de ar (ZHANG et al., 2013). Na flotação, a flotabilidade, forças gravitacionais, liberação mineral e estrutura do cristal determinam a separação mineral. Por exemplo, a estrutura dos silicatos presentes em certos tipos de minérios de ferro de baixa qualidade em faixas hematita quartzito (BHQ) e em faixas de hematita jaspe (BHJ) desempenha um importante papel na liberação mineral que influencia posteriormente a recuperação da hematita por flotação. Observa-se que, apesar da semelhança na composição do minério, minério BHQ é mais fácil para flotar em relação ao minério de BHJ (DAS; TIWARI; SHRIVASTAVA, 2010).

Desse modo, as propriedades de superfície de minerais desempenham um papel importante na flotação, que de fato, pode ser modulada. Outros fatores que incluem dosagem de reagentes, tempo de confinamento, temperatura e tamanho da bolha também podem influenciar na resposta da flotação (RATH et al., 2014).

Como o modelo de flotação inicial foi relatado na década de 1930, vários pesquisadores têm estudado como a ordem e a constante de velocidade

influenciam na cinética ao variar as condições de flotação, como por exemplo, o tamanho da partícula, a taxa de fluxo de ar, os reagentes utilizados e os parâmetros de funcionamento (ZHANG et al., 2013). Porém é importante ressaltar que os estudos desses fatores estão associados ao aumento da eficiência do processo, pouco sendo relatado sobre a minimização de demanda de recursos hídricos.

A flotação é a solução mais eficaz, tanto tecnológica como econômica, no beneficiamento de minério de ferro. A pesquisa sobre flotação de minério de ferro começou em 1931, demonstrando que a flotação catiônica reversa é um método muito eficiente para beneficiamento de minérios de ferro oxidado (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014) sendo considerado o procedimento mais utilizado na indústria de minério de ferro. Porém apresenta alguns problemas que ainda precisam ser resolvidos como o grande desperdício de metal e o alto custo dos coletores à base de aminas adicionados ao processo (MA; MARQUES; GONTIJO, 2011).

No Brasil, o método foi introduzido em 1977. Nesse processo, o amido é utilizado como depressor e eteramina como coletor de quartzo (BATISTELI; PERES, 2008). O amido adsorve extensamente sobre a hematita e não possui afinidade química com o quartzo, sendo assim, favorece a retenção da hematita e a flotação de quartzo. Portanto, após o condicionamento sequencial de ambos os reagentes, a hematita permanece hidrofílica e a superfície do quartzo passa a ser hidrofóbica (LIMA; VALADÃO; PERES, 2013).

O processo de flotação utiliza uma extensa gama de reagentes químicos orgânicos e inorgânicos que permitem melhorar a separação dos minerais e a recuperação dos metais de interesse. No entanto, é importante, considerar que os reagentes não são consumidos completamente e os produtos formados são mantidos nas águas residuais, fatores que podem colocar em risco tanto a vida

selvagem como a saúde humana por meio da contaminação da água e do solo (LUTANDULA; MWANA, 2014).

3.2.2.1 Eteramina como coletor catiônico

Sais de amina são úteis como coletores em processos de flotação e, atualmente são os coletores catiônicos mais importantes utilizados na flotação de minério de ferro. Todas as flotações de silicato no estado de Minas Gerais são realizadas utilizando aminas graxas e, basicamente, consiste na separação seletiva de partículas de quartzo a partir de óxidos de ferro. Neste processo, a amina é adicionada ao sistema a ser adsorvida na superfície do quartzo, e ambos são removidos do sistema, como uma espuma (ARAÚJO et al., 2010), sendo empregadas as eteraminas e os sais de amônio quaternários (RODRIGUES et al., 2013).

Depois de utilizadas nos processos de flotação industriais as aminas são descartadas em barragem de rejeitos. Estima-se que cerca de 5.500 toneladas de derivados de amina por ano são usados em processos de flotação apenas no Brasil. Com a demanda mundial por minério de ferro em curso, o consumo de amina tende a aumentar constantemente (ARAÚJO et al., 2010).

Apesar do fato da eteramina ser degradada por micro-organismos, este reagente é corrosivo, muito tóxico para organismos aquáticos e tem um alto valor de demanda química de oxigênio. A degradação de eteramina ocorre em aproximadamente 28 dias (MAGRIOTIS et al., 2010), mas o enchimento contínuo da barragem de rejeitos pode tornar o tempo de retenção nessa barragem insuficiente para a degradação da eteramina, levando à contaminação dos cursos de água, bem como de águas subterrâneas (MAGRIOTIS et al., 2014).

Assim, a reutilização de parte desta amina se faz necessária, pois combina questões econômicas com metas ambientais (BATISTELI; PERES, 2008).

3.3 Adsorção

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, a qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, substâncias específicas contidas em soluções aquosas ou em gases, resultando em uma separação que envolve as interações entre os componentes de um determinado sistema. A substância que é adsorvida é chamada de adsorvato e o material que adsorve é chamado de adsorvente. O processo inverso da adsorção é a dessorção (ATKINS; PAULA, 2012).

As moléculas e átomos podem estar associados de duas maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Como se baseia em interação intermolecular, o processo não é específico e a entalpia de adsorção apresenta valores de energia na faixa de 20 kJ mol^{-1} (ATKINS; PAULA, 2012).

A adsorção física é um processo reversível com energia de ativação nula. Recobre geralmente multicamadas e o processo ocorre em todos os tipos de sólidos e gases (SCHMAL, 2011).

Na adsorção química, também chamada de quimissorção, as moléculas ou átomos se unem à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas. A entalpia de adsorção é muito maior que a da adsorção física e os valores de energia liberada no processo estão na faixa de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS; PAULA,

2012). A adsorção química recobre geralmente monocamada e o processo depende tanto do adsorvente quanto do adsorvato (SCHMAL, 2011).

3.4 Modelos Cinéticos

Processos de adsorção são comuns na prática industrial, tais como no processamento de compostos bioquímicos e farmacêuticos, de tratamento de efluentes industriais e na extração de alguns metais pesados. Para uma melhor eficiência do processo, é importante que os parâmetros cinéticos de adsorção sejam conhecidos (TAIWO; KING, 2003).

Para aplicações práticas de adsorção, tais como o desenho e controle do processo, é importante modelar a taxa de adsorção e compreender o comportamento dinâmico do sistema (MALASH; EL-KHAIARY, 2010).

Quando se realiza uma análise cinética de adsorção, devem-se levar em conta as características físico-químicas do adsorvente, definidas pela estrutura e o tamanho de poros; as do adsorvato, associadas ao peso molecular, solubilidade, carga iônica e sua natureza, e as da solução, que incluem análises de pH, temperatura e concentração da solução (LOPES et al., 2003).

Diferentes modelos cinéticos estão disponíveis na literatura, dos quais se destacam o de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e Avrami.

3.4.1 Modelo Cinético de pseudoprimeira ordem

Os dados cinéticos de adsorção são processados a fim de obter a compreensão dinâmica do processo. Os dados cinéticos são tratados com o modelo de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren, que descreve a velocidade do processo baseada na capacidade de adsorção do sólido, no qual verifica uma relação matemática direta entre a variação da velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo com a diferença na concentração de

saturação e o número de sítios ativos do sólido. O modelo de Lagergren é representado na Equação 1 (LAGERGREN, 1898):

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade para a equação de primeira ordem, Q_t é a quantidade de adsorvato (mg g^{-1}) adsorvido em um tempo (t) e Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}).

3.4.2 Modelo Cinético de pseudosegunda ordem

O mecanismo de pseudosegunda ordem proposto por Ho e McKay (2000) envolve a descrição da cinética de adsorção dependente da quantidade de sítios de adsorção contidos na superfície do material adsorvente, cuja relação matemática é apresentada pela Equação 2.

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (2)$$

Em que k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade para a equação de segunda ordem. Q_t é a quantidade de adsorvato (mg g^{-1}) adsorvido em um tempo (t) e Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}).

3.4.3 Modelo Cinético de Elovich

No modelo de Elovich, é proposta uma cinética na qual se descreve a adsorção governada pela quimissorção, cuja aplicação se encontra associada a processos cinéticos lentos (ELOVICH; ZHABROVA, 1939). A equação de Elovich é expressa por:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (3)$$

Em que Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t), α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é a constante de dessorção (g mg^{-1}).

3.4.4 Modelo Cinético de Avrami

O modelo proposto por Avrami é aplicado na análise de processos lentos e que envolvem mais de um mecanismo de adsorção. Assim, o processo é avaliado utilizando-se a função exponencial de Avrami, a qual envolve uma adaptação do modelo cinético de decomposição térmica, conforme descrito na Equação 4 (AVRAMI, 1940).

$$Q_t = Q_e \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV}t)^{n_{AV}}] \right\} \quad (4)$$

Em que k_{AV} (min^{-1}) é a constante cinética de Avrami, n_{AV} uma constante relacionada com o mecanismo de adsorção e Q_t e Q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

3.5 Isotermas de adsorção

A variação do grau de recobrimento com a concentração à temperatura constante é uma isoterma de adsorção. O adsorvato livre e o adsorvato adsorvido estão em equilíbrio dinâmico e o grau de recobrimento da superfície depende da concentração do adsorvato em equilíbrio (ATKINS; PAULA, 2012).

A quantidade de adsorvato por adsorvente é proporcional à massa da amostra e depende também da temperatura, concentração e do tipo do adsorvato e adsorvente. Assim a quantidade de adsorvato sobre o adsorvente é chamada de isoterma de adsorção e relaciona a quantidade de adsorvato com a concentração em equilíbrio à temperatura constante (SCHMALL, 2011) e é dada por:

$$n = f(p, T, \text{adsorvente}, \text{adsorvato})$$

Para uma temperatura constante, a expressão é dada por:

$$n = f(p)_{T, \text{adsorvato}, \text{adsorvente}}$$

A dinâmica dos processos de adsorção de espécies químicas em solução em materiais sólidos, como minerais de argila, depende da distribuição destas espécies entre as fases sólidas e líquidas. O equilíbrio de adsorção é avaliado a partir das isotermas de adsorção que são representadas pelas concentrações das espécies químicas nas fases sólidas em relação às das fases líquidas (TAVARES et al., 2013).

A determinação de isotermas de adsorção é uma ferramenta usada para caracterizar adsorventes. No entanto, a interpretação correta das isotermas requer a predeterminação de um mecanismo de adsorção especificado, descrito por meio de um modelo correspondente. A escolha do modelo certo depende da forma e tamanho dos poros, o mecanismo de processos de adsorção, as propriedades do adsorvato e a sua afinidade com o adsorvente (KWIATKOWSKI; DUDA; DUDA, 2014). A modelagem é muito útil para descrever e prever isotermas de adsorção em várias condições experimentais e, portanto, também é útil para o cálculo de propriedades termodinâmicas que podem ser deduzidas (KNANI et al., 2014). Diante dos modelos disponíveis na

literatura o presente trabalho utilizou as descrições de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushevich, Sips, Redlich-Peterson e Jovanovic.

3.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é frequentemente usado para descrever as isotermas de equilíbrio de adsorção em superfícies homogêneas (MASSOUMI; GHAEMY, 2014). Esse modelo de isoterma representa a distribuição de equilíbrio de adsorvato entre as fases líquida e sólida. Essa isoterma é amplamente empregada para adsorção de poluentes a partir de uma solução líquida com base nas seguintes hipóteses: (1) monocamada de adsorção; (2) a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos sobre o adsorvente; (3) a energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos centros ativos de um adsorvente; (4) o adsorvente tem uma capacidade finita para o poluente; (5) todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes e (6) não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Nesta teoria, a adsorção atinge o seu nível máximo no recobrimento de uma monocamada (ATKINS; PAULA, 2012; RANGABHASHIVAM et al., 2014). A expressão matemática dessa isoterma é dada por:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade de cobertura da monocamada (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) relacionada com a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e C_e , a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg L^{-1}).

Uma aproximação da isoterma de Langmuir é a independência e equivalência dos sítios de adsorção. Os afastamentos que se observam em relação à isoterma podem ser atribuídos, muitas vezes, à inexatidão dessa hipótese. Desse modo é importante a comparação dos resultados a outros modelos que não apresentem esta aproximação.

3.5.2 Isoterma de Freundlich

O processo de adsorção em que uma superfície adsorvente heterogênea está envolvida na distribuição do adsorvato é explicado pelo modelo de Freundlich (ROUT; BHUNIA; DASH, 2014). Desse modo, a isoterma de Freundlich propõe uma equação empírica que assume que a superfície do adsorvente é heterogênea e com sítios de adsorção em diferentes níveis de energia (LUNA et al., 2013).

A expressão matemática da isoterma de Freundlich é dada por:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que C_e (mg L^{-1}) e Q_e (mg g^{-1}) são, respectivamente, a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) e n , característicos do sistema, são parâmetros relacionados à capacidade e à intensidade da adsorção, respectivamente.

A equação de Freundlich implica que a energia de adsorção diminui exponencialmente no ponto de chegada dos sítios ativos de um adsorvente. Para um sistema de adsorção favorável, o valor de $1/n$ assume valores entre 0 e 1 (RANGABHASHIVAM et al., 2014). A vantagem da isoterma de Freundlich é a facilidade de cálculo, porém sua maior falha corresponde à inexatidão na

determinação da capacidade máxima de adsorção (VANDENBRUWANE et al., 2007).

3.5.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Em alguns casos, as isotermas de Langmuir e Freundlich são insuficientes para explicar as características físicas e químicas da adsorção. A isoterma de Dubinin-Radushkevich apresenta analogias com a isoterma de Langmuir, porém é mais geral, uma vez que rejeita a homogeneidade da superfície, mostra que os sítios de adsorção são diferentes e ainda que uma molécula adsorvida influencia na adsorção de outras moléculas.

A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) é amplamente utilizada para a descrição da adsorção em materiais microporosos. A equação é de origem semiempírica e baseia-se nos pressupostos de uma variação na energia potencial entre as fases desorvidas e adsorvidas e uma energia característica de um dado sólido. Esta equação proporciona um comportamento macroscópico de carga de adsorção para uma dada pressão (NGUYEN; DO, 2001).

A equação que representa o modelo de Dubinin-Radushkevich é dada por:

$$Q_e = Q_m e^{-b_{DR}\varepsilon^2} \quad (7)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato (mg g^{-1}) removido por unidade de adsorvente no equilíbrio, Q_m é a capacidade de adsorção de D-R (mg g^{-1}), b_{DR} é a constante relacionada com a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) e ε é o potencial Polanyi

O potencial Polanyi é definido como:

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (8)$$

Em que R é a constante dos gases ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em (K) e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é útil para a estimativa da energia aparente e as características de adsorção (RANGABHASHIVAM et al., 2014). A energia de adsorção (E_{ads}) (kJ mol^{-1}) pode ser calculada utilizando a equação:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{(2b_{\text{DR}})^{1/2}} \quad (9)$$

A energia média de adsorção representa a energia liberada durante o processo de adsorção. O valor de E_{ads} no intervalo de 1 a 8 kJ mol^{-1} indica fisissorção, no intervalo de 8 a 16 kJ mol^{-1} indica troca iônica e o valor de E_{ads} maior que 20 kJ mol^{-1} representa uma adsorção química (OYANGO et al., 2004; TAHIR; RAUF, 2006).

3.5.4 Isoterma de Sips

Ao identificar o problema do aumento contínuo da quantidade adsorvida com um aumento da concentração na equação de Freundlich, Sips (1948) propôs uma equação que combina as ideias de Freundlich e Langmuir (RANGABHASHIVAM et al., 2014). O modelo de isoterma de Sips é obtido por meio da introdução de uma expressão de lei de potência da isoterma de Freundlich para a isoterma de Langmuir.

A isoterma de Sips é dada pela equação:

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^{1/m}}{1 + (K_s C_e)^{1/m}} \quad (10)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade de cobertura da monocamada (mg g^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, K_S (L mg^{-1}) é a constante de Sips e m , um expoente relacionado com a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente limitado entre 0 e 1.

As baixas concentrações no modelo de isoterma de Sips reduz de forma eficaz para a isoterma de Freundlich e, portanto, não obedece a lei de Henry. E em altas concentrações de adsorvato, este modelo prevê uma capacidade característica do modelo de Langmuir. Tal análise pode ser realizada a partir do parâmetro m que representa o fator de heterogeneidade, onde valores de $m < 1$ sugerem adsorventes heterogêneos e valores próximos ou iguais a 1, sugere que o adsorvente possui sítios de adsorção homogêneos. Quando o m é igual a 1, a equação se transforma na equação de Langmuir (RANGABHASHIVAM et al., 2014).

3.5.5 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson baseia-se na combinação de elementos das equações de Langmuir e Freundlich, incorporando três parâmetros em uma isoterma empírica. Esse modelo é utilizado para representar o equilíbrio de adsorção sobre um amplo intervalo de concentração, podendo ser aplicado tanto para sistemas homogêneos como heterogêneos. O mecanismo de adsorção é considerado um híbrido dos modelos de Langmuir e Freundlich e não segue a adsorção em uma monocamada ideal. Este modelo é representado pela equação (REDLICH; PETERSON, 1959):

$$Q_e = \frac{A_{RP}C_e}{1 + B_{RP}C_e^g} \quad (11)$$

Em que A_{RP} ($L g^{-1}$) é a constante de adsorção de Redlich-Peterson, B_{RP} ($L mg^{-1}$) é o coeficiente de afinidade, g (adimensional) é o parâmetro de heterogeneidade que varia de 0 a 1, Q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente ($mg g^{-1}$) e C_e é a concentração no equilíbrio ($mg L^{-1}$).

3.5.6 Isoterma de Jovanovich

O modelo de isoterma proposto por Jovanovich considera processos de colisões moleculares que são desconsiderados no modelo proposto por Langmuir e é representado pela equação (12) (JOVANOVIČ, 1969).

$$Q_e = Q_m[1 - \exp(-K_J C_e)] \quad (12)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg g^{-1}$), Q_m é a capacidade máxima de adsorção da monocamada ($mg g^{-1}$), K_J é a constante de Jovanovich ($mg^{-1} L$).

3.6 Dessorção: regeneração dos adsorventes e otimização do processo

O estudo da dessorção bem como a quantidade de ciclos que um adsorvente possa realizar sem que ocorra um prejuízo significativo na eficiência do processo é importante para que a aplicação da adsorção no tratamento de efluentes de mineração seja um procedimento economicamente viável para o setor industrial.

Muitos estudos destacam o processo de adsorção aplicado em diferentes processos. Porém pouca atenção ainda é dada à reutilização do adsorvente saturado (MA et al., 2014). Desse modo é importante o destaque para a regeneração do adsorvente para que o processo de adsorção se torne cada vez mais atrativo.

Um processo de adsorção é realizado de forma cíclica. No primeiro passo, as moléculas do adsorvato são adsorvidas física ou quimicamente na superfície do adsorvente até que ocorra a saturação de sua superfície. Quando ocorre essa etapa, o leito deve então ser tratado para remover as moléculas adsorvidas, em um passo de regeneração, para que o ciclo possa ser repetido novamente (AMBROZEK; ZWARYCZ-MAKLES, 2014).

No processo de regeneração destaca-se a utilização da dessorção. Um dos métodos de dessorção consiste na elevação da temperatura do material saturado para que as moléculas adsorvidas sejam liberadas (AMBROZEK; ZWARYCZ-MAKLES, 2014). Esse processo contribui tanto para regenerar a superfície do adsorvente como recuperar o adsorvato.

3.7 Adsorção: uma alternativa para o tratamento de efluentes

A tecnologia de adsorção tem sido considerada como um dos processos mais eficientes e econômicos para a remoção de poluentes de correntes aquosas. Esse processo muitas vezes aparenta ser viável em virtude do seu baixo custo e limite de operação sendo utilizado para o tratamento de efluentes de diferentes setores da indústria (POONKUZHALI et al., 2014).

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos recentes em que a adsorção foi aplicada para o tratamento de efluentes.

O processo de adsorção como etapa de tratamento de efluentes de diferentes setores industriais é um tema bem debatido na literatura, em que é possível observar a utilização do carvão ativado como adsorvente prioritário conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Alguns trabalhos sobre a aplicação da adsorção para tratamento de diferentes efluentes.

Adsorvente	Efluente tratado	Referência
Quitosana	Biodiesel	PITAKPOOLSIL; HUNSON, 2014
Caroço de azeitona	Metais pesados	LARA et al., 2014
Carvão ativado comercial	Micropoluentes orgânicos (resíduos de medicamentos: diclofenaco, carbamazepina, sulfametazol, iomeprol, primidona e bezafibrato)	ALTMANN et al., 2014
Materiais microporosos e mesoporosos	Benzeno	MARETTO et al., 2014
Carvão ativado de coco	Fenol	KULKARNI et al., 2013
Material lignocelulósico	Corantes	Magriotis et al., 2014
Carvão ativado comercial	Salicilaldeído	ZHANG et al., 2014
Dolomita	Orto-fosfato	MANGWANDI et al., 2014
Caulinita, carvão ativado comercial e zeólita Beta	Eteramina	MAGRIOTIS et al., 2014
Nanopartículas de Maghemita	Cobre	FEITOZA et al., 2014
Argilominerais, carvão ativado comercial, zeólita	Corantes	YAGUB, 2014
Conchas de ostras	Cobre	WU et al., 2014

Fonte: Dados do autor (2016)

3.7.1 Adsorção: uma alternativa para o tratamento de efluentes de mineração de ferro

Como já mencionado, o consumo de água na mineração de minério de ferro é muito grande e a recuperação dos efluentes gerados se apresenta como uma etapa crucial para a minimização dos impactos ambientais bem como contribui para a busca da sustentabilidade dessa atividade. Neste contexto, estão apresentados na Tabela 2 trabalhos recentes sobre a utilização da adsorção para tratamento de efluentes de mineração de ferro.

Tabela 2 - Alguns trabalhos sobre a aplicação da adsorção para tratamento de efluentes de mineração de ferro.

Adsorvente	Referência
Caulinita, carvão ativado e zeólita Beta	MAGRIOTIS et al., 2014.
Bagaço de cana modificado	GUSMÃO et al., 2014
Caulinita	SALES et al., 2013
Caulinita	MAGRIOTIS et al., 2013
Caulinita	MAGRIOTIS et al., 2010
Zeólitas naturais	TEODORO; LEÃO, 2004

Fonte: Dados do autor (2016)

A utilização da adsorção como alternativa para o tratamento de efluentes gerados no beneficiamento de minério de ferro ainda é um assunto pouco discutido na literatura. Este fato contribui para pesquisas que busquem otimizar e melhorar o processo, tornando-o atrativo seja do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista econômico.

3.8 Aluminossilicatos como adsorventes alternativos

Apesar de o carvão ativado ser amplamente utilizado para a remoção de poluentes de águas residuais verifica-se que o mesmo é considerado não seletivo e difícil de ser recuperado (WANG; WANG; MA, 2010). Esse fato faz com que muitos pesquisadores concentrem as suas atenções para a busca de materiais alternativos.

Vários adsorventes, incluindo aqueles que são naturais como os resíduos agrícolas e industriais, biosorventes, resinas de troca iônica, aluminossilicatos e outros compostos orgânicos e inorgânicos sintéticos (LOGANATHAN et al., 2013) têm sido utilizados como alternativa para viabilizar o uso da adsorção em diferentes processos.

Os aluminossilicatos com fórmula básica Al_2SiO_5 são compostos de alumínio, silício e oxigênio, em que alguns dos íons de Si^{4+} são substituídos por íons Al^{3+} no silicato para produzir estruturas com ligação Al-O-Si. Muitos tipos

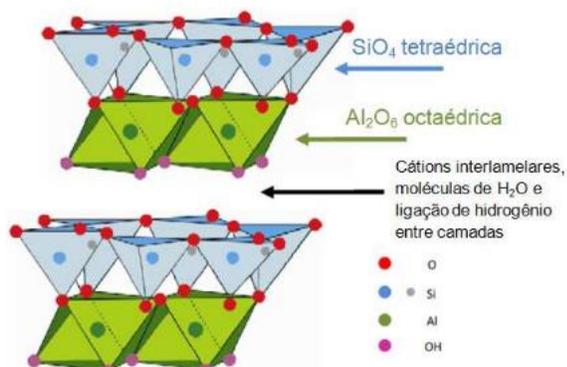
de aluminossilicatos naturais conhecidos apresentam diferentes composições químicas e estruturas cristalinas. Estas diferenças conduzem a características físicas variadas, que fazem destes minerais adequados para muitas aplicações industriais, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, adsorventes, célula combustível, catalisadores, materiais de construção e síntese de zeólitas sintéticas (SIMANJUNTAK et al., 2013).

Para a busca de uma indústria sustentável, adsorventes de baixo custo são intensamente estudados, principalmente com base em compostos naturais, artificiais ou sintéticos (VISA, 2012). Nesse sentido se destaca a utilização de aluminossilicatos devido à disponibilidade e ao baixo custo.

3.8.1 Caulinita

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um argilomineral empregado como um dos pigmentos mais utilizados na indústria de papel. Estruturalmente, é do tipo 1:1, constituída de duas unidades básicas: uma folha octaédrica que é composta por átomos de oxigênio e os grupos hidroxila de forma compacta, em que os átomos de alumínio estão dispostos nessa coordenação. A segunda unidade estrutural é a camada tetraédrica de sílica, em que o átomo de silício no centro é equidistante de quatro átomos de oxigênio ou possivelmente hidroxilas (MORSY et al., 2014).

Figura 2 - Representação estrutural da caulinita



Fonte: (Adaptado de MAGRIOTIS et al., 2012)

Embora a caulinita não tenha uma história de ser comercializada como adsorvente, ela parece apresentar características adequadas para esse processo (MAGRIOTIS et al., 2014). Pesquisas mostram a utilização de caulinita modificada e não modificada como adsorvente para diversos contaminantes tais como: cádmio (SARI; TUZEN, 2014), níquel e manganês (DAWODU; AKPOMIE, 2014); eteramina (MAGRIOTIS et al., 2014), 2,4-dinitrotolueno (WANG et al., 2013), urânio (YANG; ZAOU, 2013), corantes (SALES et al., 2013) dentre outros.

3.9 Processos de modificação da caulinita

Os argilominerais são materiais baratos, abundantes e geralmente seguros para aplicações ambientais pela possibilidade de possuir diferentes características tais como: alta porosidade, carga e grupos funcionais superficiais. Podendo ser utilizados em diferentes sistemas tais como: adsorção, filtros, floculadores e estabilizadores (YUAN et al., 2013).

Durante várias décadas, as argilas modificadas têm sido uma importante alternativa para a produção de materiais com aplicações potenciais em catálise e

adsorção, quer como catalisadores, suportes de catalisadores ou adsorventes alternativos, devido ao seu baixo custo e abundância. Suas propriedades físico-químicas e mecânicas permitem uma vasta gama de possibilidades para modificações estruturais, texturais e químicas (PÉREZ et al., 2014).

3.9.1 Processos de modificação da caulinita: tratamento ácido

A ativação ácida de argilas tem sido objeto de muita investigação, já que esses minerais possuem propriedades que lhes possibilitam ser utilizados como catalisador/suporte bem como adsorventes alternativos. Esta ativação ácida pode ocorrer naturalmente no meio ambiente como é o caso da drenagem ácida de mina. Para fins de investigação industrial ou científica, a ativação da argila é preparada por meio de lavagem ou tratamento com ácidos minerais fortes, tais como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. Durante a ativação, o ácido troca os íons H^+ por cátions permutáveis do argilomineral ocasionando modificações parciais na estrutura cristalina do material acidificado. O efeito de tal modificação contribui para o aumento da acidez da superfície, área superficial e da porosidade. O material resultante do tratamento ácido consiste em uma parte do mineral de partida e outra de uma fase de sílica amorfa, porosa, protonada e hidratada com uma estrutura reticulada tridimensional (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2012; UGOCHUKWU et al., 2014).

A acidificação de argilominerais depende fortemente da sua cristalinidade. A ordenação estrutural e os defeitos são responsáveis pela acidificação mais rápida do aluminossilicato desordenado em relação ao ordenado (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2012).

3.9.2 Processos de modificação da caulinita: tratamento com peróxido

O tratamento com peróxido é responsável pela eliminação da matéria orgânica sem, no entanto, alterar a sua composição química, aumentando a área superficial disponível do mineral (MELO et al., 2010).

Marcos e Rodriguez (2014) observaram que os resultados do tratamento de vermiculitas com peróxido de hidrogênio permitiram que:

- a) as amostras mais puras sofressem ligeira desordem estrutural e pequena esfoliação, enquanto outras amostras com maior teor de ferro sofreram grandes mudanças com a formação de um novo material com fases interestratificadas, e com alto grau de esfoliação;
- b) a velocidade de esfoliação das amostras aumenta com a concentração de peróxido de hidrogênio e esse fato foi atribuído à maior dissolução e ou troca de cátions, tais como sódio, potássio, magnésio e ferro.

Sales et al. (2013) mostraram que o tratamento da caulinita com peróxido é uma alternativa eficiente para a remoção de eteramina. Os autores sugerem que o fato está relacionado com o efeito do peróxido na remoção do material orgânico da superfície do material adsorvente, fato que provocou a separação das camadas constituintes da caulinita, garantindo assim maior acessibilidade para as moléculas do adsorvato.

3.9.3 Processo de modificação da caulinita: intercalação

A inserção de grandes moléculas no espaço interlamelar da argila emergiu como o método mais adequado para impedir a perda de propriedades físico-químicas do material e a obtenção de um sólido microporoso estável com uma área superficial adequada (PÉREZ et al., 2014). Desse modo as argilas com pilares intercalados são consideradas como sendo uma nova geração de materiais microporosos, onde grandes poros bidimensionais permitem a interação do material com moléculas grandes (GUERRA et al., 2006).

A química de intercalação é uma área de pesquisa que tem sido amplamente investigada e desempenha um papel muito importante em aplicações em diversas áreas acadêmicas e tecnológicas, tais como as relacionadas às reações de troca iônica e suporte para catalisadores. O processo de inserção de moléculas entre as camadas de argilas contribui para a síntese de materiais organizados com elevada área superficial e porosidade (GUERRA et al., 2014). A intercalação acontece normalmente pela inserção com surfactantes orgânicos, entre as camadas da argila, o que resulta na transição da superfície da argila de hidrofílica para organofílica. Os novos compostos exibem propriedades melhoradas de forma significativa na resistência à tração, estabilidade térmica, dentre outros (ZHANG et al., 2014).

A caulinita possui um ambiente intercalar assimétrico, com duas superfícies quimicamente diferentes: oxigênios da folha tetraédrica e hidroxilas da superfície interna da folha octaédrica que a torna susceptível a reações de intercalação e à formação de novas estruturas.

Entretanto, devido à sua rede cristalina desprovida de substituições isomórficas, a caulinita não necessita de compensação de carga de cátions interlamelares hidratados, por isso, ela não tem o comportamento de expansão. Além disso, as camadas de caulinita são mantidas juntas por ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Estas características podem prejudicar a intercalação de caulinita. No entanto, alguns reagentes tais como ureia, dimetil sulfóxido, hidrazina e acetato de potássio apresentaram bons resultados nesse processo (MATUSIK; MATYKOWSKA, 2013; ZHANG et al., 2014).

Um dos motivos dessa dificuldade de intercalação se dá pela força de ligação de hidrogênio entre as camadas da caulinita. Este fato permite apenas a entrada de algumas moléculas de menores dimensões e com alta polaridade de forma direta. A maioria das outras moléculas é geralmente intercalada

indiretamente por meio do deslocamento de moléculas previamente intercaladoras (ZHENG et al., 2014). As caulinitas modificadas obtidas nessa primeira etapa podem ser utilizadas para posterior intercalação de moléculas orgânicas que não poderiam ser intercaladas diretamente, tais como álcoois, dióis, aminoácidos, aminas e outros compostos (MATUSIK; KLAPYTA, 2013).

A caulinita é um dos materiais para a formação de nanocompósitos mais avançados, devido às suas propriedades físicas e químicas, estrutura cristalina e química da superfície. Nesse contexto, o processo de intercalação múltipla é conhecido como um método para a formação de nanocompósitos à base de argila. O primeiro passo da intercalação (pré-intercalação) parece ser um dos fatores-chave que controlam a expansão (MAKÓ et al., 2013).

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um dos reagentes mais utilizados nessa etapa de pré-intercalação (Figura 3). Um dos motivos para a ampla utilização desse reagente se dá pelo fato de esse apresentar um elevado momento de dipolo, conforme representado na Figura 4, que contribui para o processo de intercalação (MBEY et al., 2013).

Figura 3 - Representação esquemática da caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (DMSO) (SMRCOK et al., 2010)

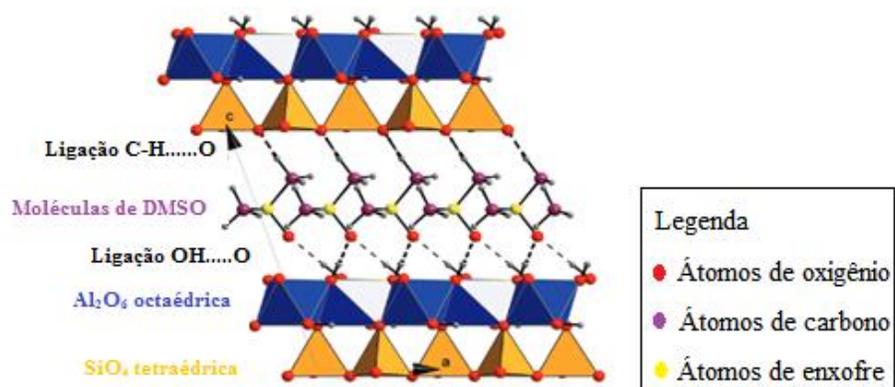
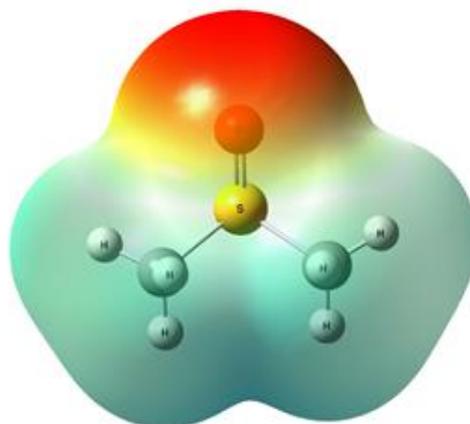


Figura 4 - Estrutura da molécula de dimetilsulfóxido a partir do mapa de potencial eletrostático.



Mbey et al. (2013) ao realizarem um estudo sobre os benefícios da pré-intercalação com o DMSO chegaram às seguintes conclusões:

- a) a intercalação do DMSO é uma modificação duradoura da caulinita;
- b) o DMSO promove um deslocamento rápido das camadas que pode ajudar a obter uma dispersão eficaz dessas moléculas na caulinita.

Desse modo, essas condições são convenientes como via para a preparação de nanocompósitos para aplicação na adsorção e para outros fins (MBEY et al., 2013).

O processo de modificação do mineral de argila pode levar a mecanismos do tipo laminar, como no caso de argilas intercaladas e pilarizadas, nas quais a microporosidade é predominante, ou do tipo de agregado de bordas, como é o caso das argilas desestratificadas, que são materiais predominantemente meso e macroporosos (PÉREZ et al., 2014).

3.10 Otimização por superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G.E.P. Box na década de 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de processos industriais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A metodologia de superfície de resposta tem duas etapas distintas – modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Ferramentas quimiométricas têm sido frequentemente aplicadas na otimização de processos. Entre as suas vantagens estão a redução do número de experimentos necessários, resultando em um menor consumo de reagentes e tempo de execução. Estes métodos permitem o estudo simultâneo de vários parâmetros de controle e o desenvolvimento de modelos matemáticos que permitem a avaliação da relevância e significância estatística dos parâmetros em estudo. Eles também facilitam a avaliação dos efeitos de interação entre os parâmetros. Existem dois tipos de variáveis em otimização multivariada, incluindo: (i) respostas (qualitativas ou quantitativas) e (ii) fatores, que podem ser selecionados para obter resultados com efeitos significativos sobre a resposta analítica (ASADOLLAHZADEH et al., 2014; TARLEY et al., 2009).

Na otimização multivariada, o usuário deve estabelecer valores mínimos e máximos para cada fator, definindo o domínio experimental a ser investigado

durante o processo de otimização. Combinações dos diferentes níveis de fator para a realização de experimentos reais são, então, determinados com base em técnicas de análise multivariada (TARLEY et al., 2009).

Os planejamentos podem ser utilizados em estudos exploratórios, quando um grande número de fatores precisa ser considerado ou rastreado. Essencialmente, este método é usado em uma tentativa para detectar fatores que exibem grandes efeitos principais e de se desfazer de um estudo mais aprofundado de fatores sem efeitos perceptíveis (TARLEY et al., 2009).

3.10.1 Planejamentos

No planejamento de qualquer experimento, o primeiro procedimento a ser adotado consiste em decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Para realizar um planejamento fatorial completo, é necessário realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido é um ensaio experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O número de ensaios necessários para se fazer um planejamento fatorial 2^k completo aumenta rapidamente com k o número de fatores investigados. Desse modo, a informação desejada muitas vezes pode ser obtida a partir de um número de ensaios que corresponde a uma fração dos ensaios do planejamento completo, determinando assim um planejamento fatorial fracionário (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Os planejamentos fatoriais completos e fracionários são muito utilizados devido à sua simplicidade e custo relativamente baixo. Eles são muito úteis para os estudos preliminares ou nos passos iniciais de otimização, enquanto os

planejamentos fracionários são quase obrigatórios quando o problema envolve um grande número de fatores. Ambos os modelos permitem a interação livre com dados, a capacidade de fazer comparações, buscar semelhanças, diferenças, tendências, etc. Eles também podem ser usados para determinar as superfícies de resposta simples que são lineares com respeito a todos os fatores estudados (TARLEY et al., 2009).

Em análises em que não é possível determinar as estimativas, é preciso ampliar o planejamento. A ampliação pode ser feita de várias maneiras, sendo a mais comum a construção do chamado planejamento em estrela, que consiste no acréscimo ao planejamento idêntico ao planejamento inicial, porém girado de 45° em relação à orientação de partida. O resultado é uma distribuição ortogonal que permite incluir novos pontos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O planejamento em estrela é um exemplo de planejamento composto central para dois fatores. Em geral, um planejamento composto central para k fatores é formado por três partes: (a) uma parte chamada fatorial (ou cúbica) que representa o planejamento fatorial (que corresponde a 2^k); (b) uma parte chamada axial (ou em estrela), formada por 2^k pontos e (c) um total de k ensaios realizados no ponto central (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O planejamento composto central é uma alternativa melhor para o delineamento de três níveis do fatorial completo, uma vez que exige um número menor de experimentos, fornecendo resultados comparáveis. Portanto, este tem sido um delineamento experimental muito utilizado (FERREIRA et al., 2007).

Dessa forma a otimização por meio do planejamento fatorial e análise por superfície de resposta se mostra aplicável a uma grande área de conhecimento (BOX; BEHNKEN, 1960). No caso da adsorção, a aplicação do delineamento experimental estatístico contribui para a otimização da análise, uma vez que apresenta um menor consumo de reagentes e tempo de execução,

além de levar em consideração as interações existentes entre os parâmetros analisados, ao contrário dos métodos convencionais.

Diante disso, pesquisas têm utilizado o delineamento experimental estatístico na otimização de diferentes matrizes de adsorção com o intuito de melhorar a eficiência da análise. Na Tabela 3 estão apresentados alguns trabalhos que utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimização de processos de adsorção.

Tabela 3 - Pesquisas sobre adsorção com análises por superfície de resposta como metodologia para otimização do processo. ∞

Adsorvente	Adsorvato	Variáveis	Referência
NH ₂ -MCM-42	Arsênio	Concentração inicial do metal, quantidade de adsorvente, pH e temperatura.	WU et al., 2014.
Nanocristais de zircônia	Cromo	Concentração inicial do metal, quantidade de adsorvente, pH e temperatura.	GUSAIN et al., 2014.
Rejeitos de café	Corantes catiônicos	Concentração inicial de corante, quantidade de adsorvente, pH e tempo de contato	PAVLOVIK et al., 2014.
Alumínio impregnado em cinzas	Fenol	Quantidade de adsorvente, pH, tempo de contato e temperatura	CHAUDHARY et al., 2014
Resina magnética	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	Quantidade de adsorvente, pH e tempo de contato.	ZHANG et al., 2014
Carvão ativado	Tolueno e hexano	Temperatura de impregnação, relação de impregnação e tempo de ativação.	IZQUIERDO et al., 2013
Argilominerais	Azul de Comassie e tropaeolina	Concentração inicial de corante, quantidade de adsorvente e pH.	SALES et al., 2013.
Fibras tratadas	Azul de metileno	Quantidade de NaClO ₂ e ácido acético no tratamento; temperatura	LIU et al., 2012.
Hidrogéis	NH ₄ ⁺	Grau de neutralização; proporção de reagentes	ZHENG et al., 2011.

3.11 Estudo teórico

Investigações computacionais podem ser entendidas como um instrumento preditivo para a orientação de análises experimentais bem como auxílio na compreensão de resultados com o intuito de alcançar maior eficiência além de interpretar vários aspectos de um processo (DEKA; BHATTACHARYYA, 2015).

Neste contexto o processo de adsorção tem sido avaliado a partir de estudos teóricos com o objetivo de elucidar o mecanismo de remoção dos contaminantes, bem como certificar resultados experimentais (MAGRIOTIS et al., 2013).

3.11.1 Método de Hartree-Fock (HF)

Em muitas situações físicas, os átomos podem ser restritos a moverem-se em pequenas regiões espaciais. Naturalmente, algumas propriedades físicas podem sofrer modificações dependendo do tipo e do grau de confinamento. Para desenvolver uma compreensão mais profunda dos fenômenos relacionados a esse confinamento, o modelo do átomo confinado pode ser usado para estudar teoricamente a estrutura eletrônica a partir de duas considerações. Uma está relacionada ao estudo dos átomos sob alta pressão e um segundo estudo compreende a análise de átomos imersos numa matéria condensada. Em ambos os casos, um átomo é quântico-confinado no sentido de que o confinamento é comparável ao tamanho atômico. O estudo do confinamento é aplicado ao átomo de hidrogênio, em que analisa um sistema com apenas um elétron. A partir daí surge um interesse natural sobre a forma como um sistema com muitos elétrons se comportam sob confinamento (YOUNG; VARGAS; GARZA, 2016).

A solução da equação de Schrödinger para núcleos atômicos usando interações nucleares realistas está no centro da teoria *ab initio* da estrutura nuclear. Na prática, estes problemas são resolvidos por meio da construção de

métodos aproximados para um espaço de dimensão finita. No entanto, para o cálculo das energias do estado fundamental de núcleos pesados são necessários esforços algorítmicos e computacionais significativos (TICHAI et al., 2016).

O método Hartree-Fock (HF) é um método aproximado para a determinação de funções de onda e energia no estado fundamental de sistemas quânticos de muitos corpos. Esse método é a base da teoria do orbital molecular, que diz que cada movimento do elétron pode ser descrito por uma simples função (orbital) que não depende explicitamente do movimento instantâneo dos outros elétrons. Ele é também o ponto de partida para todos os outros métodos quânticos *ab initio* (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

A origem do método HF se insere na década de 1920, logo depois da derivação da equação de Schrödinger, em 1926. Em 1927 J. R. Hartree introduziu o método do campo autoconsistente para o cálculo aproximado de funções de onda e de energias para átomos e íons. Seu método proposto tornou-se conhecido como o método de Hartree (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Em resumo, no método de HF, cada elétron é representado por uma função de onda que possui dependência apenas nas coordenadas daquele elétron. A probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto nas vizinhanças de um núcleo é determinada apenas pela posição em relação ao núcleo, mas não em relação aos outros elétrons. Certo elétron interage apenas com o campo médio dos outros elétrons, em que, os movimentos não estão correlacionados (MORGON; COUTINHO, 2007).

Então, o método de Hartree-Fock faz cinco simplificações para tratar sistemas multieletrônicos:

- 1) Considera a aproximação de Born-Oppenheimer;
- 2) Despreza efeitos relativísticos;

- 3) Usa uma combinação linear de um número finito de funções ortonormais, que se supõe formar uma base completa.
- 4) Cada autofunção do operador Hamiltoniano retorna a energia e é descrita por um determinante de Slater.
- 5) A aproximação está implícita e somente parte da correlação eletrônica é considerada.

Os orbitais de Hartree-Fock podem ser representados como combinações lineares de um conjunto completo de funções conhecidas, que são chamadas de conjunto de base ou simplesmente função de base. Deve-se relacionar qual conjunto de base será usada a fim de representar os orbitais Ψ_i em termos de funções analíticas simples f_v com suas propriedades conhecidas.

Um conjunto de bases é um conjunto de funções matemáticas usadas para representar os orbitais atômicos e moleculares, que são expandidos como uma combinação linear de tais funções com coeficientes a serem determinados.

A escolha da base é fundamental no cálculo teórico, uma vez que as precisões dos cálculos de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares dependem do conjunto de funções de base. Funções de onda dos elétrons em uma molécula são orbitais espaciais. O orbital espacial $\Psi_i(r)$ é uma função ortogonal do vetor posição r , que descreve a distribuição eletrônica no espaço.

Se os orbitais espaciais forem bases completas, o orbital espacial pode ser expandido:

$$F(r) = \sum_{i=1}^{N \rightarrow \infty} a_i \Psi_i = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + a_3 \Psi_3 \dots + a_\infty \Psi_\infty \quad (13)$$

A forma dessas funções é muito importante para uma boa convergência. Para escolher um conjunto de bases é necessário fixar um número mínimo de bases para cada átomo. Para isso deve-se considerar a distribuição eletrônica de cada átomo, e a partir dela pode-se saber o número mínimo de funções que uma base para aquele átomo deve ter.

3.11.2 Método Semiempírico

Os métodos semiempíricos pretendem encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger empregando parâmetros empíricos e restrições matemáticas mais drásticas que as utilizadas em métodos *ab initio*. Estas restrições, por vezes, não são muito bem fundamentadas teoricamente, mas são compensadas pelos parâmetros ajustáveis que aparecem no formalismo semiempírico específico. Esses parâmetros são variados até que se reproduzam da melhor maneira possível os valores experimentais de propriedades selecionadas. Portanto, tais métodos são denominados semiempíricos porque parte de sua estrutura (o esqueleto formal) tem algum grau de fundamentação na teoria *ab initio*, e outra parte é empiricamente determinada (LASCHUK, 2005).

Os métodos semiempíricos, em virtude das simplificações e da substituição de termos difíceis de calcular por outros mais fáceis, são computacionalmente muito mais baratos do que os métodos *ab initio*. Com efeito, hoje os métodos semiempíricos podem ser utilizados em sistemas com centenas ou até milhares de átomos sem maiores problemas (LASCHUK, 2005).

3.11.3 Teoria de Densidade Funcional (DFT)

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades e explicar a natureza da ligação química estão entre os principais objetivos da Química Quântica. Considerando-se estes interesses a Teoria do Funcional Densidade (DFT – Density Functional Theory) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e

semiempíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem da metodologia do funcional densidade sobre os métodos *ab initio* padrões está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Em contraste com métodos semiempíricos, o hamiltoniano na DFT é bem definido e faz menos aproximações em suas equações que os métodos semiempíricos. (MORGON; CUSTÓDIO, 1994).

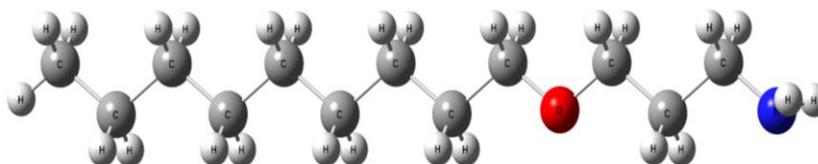
A entidade básica na DFT é a densidade eletrônica que descreve a distribuição de uma carga em uma molécula. Ela deve ser adotada como o “observável” mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrodinger (MORGON; CUSTÓDIO, 1994).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Adsorvato

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando a amina Flotigan EDA (Clariant) como adsorvato: acetato de eteramina com radicais dodecila, neutralizada a 30%. Para tal, foram preparadas soluções estoque de eteramina de concentração 2 g L^{-1} .

Figura 5 - Representação estrutural da eteramina.



Fonte: Dados do autor (2016)

4.2 Adsorventes

A caulinita natural (KN) utilizada como adsorvente e matriz para os tratamentos foi fornecida pela Mineradora Química e Minérios de Ijaci, Minas Gerais. Para os testes de adsorção a caulinita foi macerada e peneirada em uma peneira com malha de 0,420 mm de abertura (35 Tyler).

4.3 Tratamentos da caulinita

Com o intuito de avaliar a eficiência de adsorção de eteramina foram propostos diferentes tratamentos na caulinita.

4.3.1 Tratamento ácido

O tratamento ácido foi realizado empregando solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (1 mol L^{-1} , 2 mol L^{-1} e 5 mol L^{-1}) sob refluxo a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação por 3 horas. A razão de sólido/líquido usado foi de 1:20 (1 g de caulinita para 20 mL de solução de ácido). Após o tratamento, as amostras foram

submetidas à filtração a vácuo com água deionizada até pH neutro e secas em estufa a 100 °C por 2 horas. As amostras denominadas (KA-01, KA-02 e KA-05), respectivamente, foram maceradas e peneiradas em uma peneira com malha de 0,420 mm de abertura (35 Tyler).

4.3.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio

Este tratamento foi realizado com peróxido de hidrogênio (35% v/v) durante 3 horas e temperatura de 25 °C. A relação sólido/líquido foi de 45 g de caulinita para 1.000 mL de peróxido. A amostra denominada (KP) foi lavada em água deionizada até pH neutro e seca a 60 °C durante 12 horas, macerada e peneirada com malha de 0,420 mm de abertura (35 Tyler).

4.3.3 Intercalação com dimetilsulfóxido (DMSO)

A metodologia de intercalação foi adaptada da proposta por Zhang et al. (2014) que consiste na intercalação da caulinita com dimetilsulfóxido (DMSO). Em um recipiente fechado foram adicionados 50 g de caulinita, 90 mL de DMSO e 10 mL de água deionizada. A mistura foi agitada a 60 °C durante 12 horas e, em seguida a suspensão foi separada por centrifugação, lavada com etanol (P.A.) e seca a 60 °C por 24 horas. A amostra obtida, denominada KDMSO, foi macerada e peneirada com malha de 0,420 mm de abertura (35 Tyler).

4.4 Caracterização dos adsorventes

As caulinitas natural e modificada foram caracterizadas a partir de análises de área superficial específica, potencial zeta, difratometria de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

4.4.1 Área superficial específica

As áreas superficiais específicas foram avaliadas por meio da medição da adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,5K, tempo desgaseificação de 14 horas, temperatura de desgaseificação de 110 °C, intervalo de pressão relativa p/p_0 de 0 a 1,09 com 13 pontos, de acordo com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), com o auxílio do equipamento da marca Quantachrome Instruments (Flórida, EUA) modelo 10.01. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.4.2 Potencial Zeta

Para a determinação do potencial zeta, suspensões de caulinita (tamanho de partícula $< 37\mu\text{m}$) foram sedimentadas/condicionadas em temperatura $-78\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h em pH selecionado (no intervalo de 2-12) em frascos de 250 mL contendo solução de 2 mmol L^{-1} de nitrato de sódio utilizado como eletrólito suporte. Os potenciais foram medidos utilizando um medidor marca Zeta Meter 3.0+ (Staunton, VA, EUA) modelo ZM3-DG. A tensão aplicada variou no intervalo de 75-200mV. A média de 20 medições foi tomada para a representação do potencial medido. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.4.3 Difractometria de raios-X

Os dados de DRX foram obtidos num espectrômetro Phillips (Amsterdam, Holanda) modelo PW1710 utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha_1$ em uma varredura entre 4° e $90^\circ 2\theta$, a uma taxa de varredura de $6^\circ 2\theta\text{s}^{-1}$. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada por ATR (reflectância total atenuada). As análises foram efetuadas no intervalo de 4.000 e 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans, num espectrofotômetro Bruker, série Vertex 70V. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

4.5 Delineamento Experimental

Para estudar o efeito dos parâmetros: concentração inicial de eteramina, massa de adsorvente e pH da solução na remoção de eteramina na amostra de caulinita natural e submetida aos tratamentos químicos e intercalação, experimentos foram conduzidos empregando o Delineamento Composto Central (CCD). Para esse tipo de delineamento, n é definido como o número de experimentos e consiste de 2^n pontos fatoriais com $2n$ pontos axiais e pontos centrais, em que n é o número de variáveis. Para as três variáveis estudadas, o delineamento envolveu oito pontos fatoriais, seis pontos axiais e três pontos centrais, os quais foram utilizados com o propósito de se estimar o erro experimental e verificar a reprodutibilidade dos resultados. Desse modo, o número total de experimentos para as três variáveis analisadas foram 17. As respostas obtidas para a adsorção de eteramina na amostra de caulinita foram correlacionadas usando o modelo quadrático e os testes estatísticos foram conduzidos com 95% de confiança (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; CHATTERJEE et al., 2012).

O programa Chemoface, versão 1.4 (NUNES et al., 2012) foi utilizado para delinear o experimento, bem como estimar os parâmetros estatísticos do planejamento.

4.6 Experimentos de adsorção

A adsorção de eteramina foi conduzida de acordo com o delineamento fatorial descrito. Para tanto, alíquotas de 10 mL de solução de eteramina com concentrações conhecidas e pH ajustados com solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ ou ácido acético glacial P.A. foram colocadas em contato com as quantidades de adsorvente pré-determinadas. As misturas foram mantidas em agitação a 200 rpm em uma Incubadora Shaker (ACB Labor) na temperatura de 25 °C por 24 horas.

As concentrações de eteramina que permaneceram em solução foram determinadas por espectroscopia de UV-vis utilizando-se o indicador verde de bromocresol. Após a filtração das amostras, retiravam-se 0,5 mL da solução que foram colocados em funil de separação. Ao funil adicionou-se 0,5 mL de solução de verde de bromocresol (3gL⁻¹) e 10 mL de clorofórmio. Agitou-se o funil por 5 minutos e deixou-se em repouso por mais 5 minutos. Observou-se a formação de uma coloração amarela na fase mais densa. Alíquotas dessa fase foram retiradas e analisadas por espectroscopia UV-vis (Femto, modelo 800 XI) em 410 nm. Para cada pH estudado, foram construídas curvas analíticas fazendo a varredura para a determinação do melhor comprimento de onda.

A quantidade de eteramina removida foi determinada usando a equação (14):

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (14)$$

Em que C_o é a concentração inicial de eteramina (mg L⁻¹) e C_t é a concentração de eteramina (mg L⁻¹) no tempo t. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata a fim de permitir sua reprodutibilidade.

4.6.1 Cinética de adsorção

A fim de se determinar o tempo de equilíbrio, foi conduzida uma cinética de adsorção em um intervalo de tempo situado entre 5 minutos e 24 horas nas condições otimizadas e definidas pelo emprego da superfície de resposta.

4.6.2 Isotherma de adsorção

As isothermas de adsorção foram obtidas utilizando os parâmetros otimizados da cinética e soluções de eteramina de 0, 10, 30, 50, 100, 250, 400, 500, 1.000 e 2.000 mgL⁻¹. Os experimentos foram realizados em duplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (15)$$

Em que C_o é a concentração inicial de eteramina (mg L⁻¹), C_e é a concentração de eteramina no equilíbrio (mg L⁻¹), m é a massa do adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

4.7 Dessorção

Os testes de dessorção de eteramina foram conduzidos a partir da metodologia proposta em trabalho anterior (MAGRIOTIS et al., 2014). Após a adsorção nas condições otimizadas pelo delineamento experimental, a solução foi filtrada e a caulinita foi submetida à lavagem com água deionizada (1 g de adsorvente e 20 mL de água) na temperatura de 60 °C por 2 horas, sendo em seguida, filtrada, seca em estufa por 16 horas e reutilizada no experimento de adsorção de eteramina. Esse procedimento foi repetido por três vezes.

4.8 Cálculos teóricos

As otimizações de geometria foram realizadas empregando o método Semiempírico AM1. Este método foi escolhido para os cálculos por possuir parâmetros adequados para todos os átomos presentes nas estruturas moleculares. Após os cálculos de otimização foram realizados cálculos *single point* usando a teoria do funcional de densidade com o funcional híbrido B3LYP e com conjunto de função de base 6-31+G(d,p). Este nível de teoria foi utilizado para os cálculos das cargas atômicas e mapas de potencial eletrostático. As cargas atômicas calculadas foram as cargas atômicas NPA (*Natural Population Analysis*) (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985).

Neste trabalho, todos os cálculos foram realizados utilizando-se o programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) no Instituto de Química da UNICAMP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

As análises das propriedades texturais, potencial zeta e difratometria de raios-X da caulinita natural e tratada estão apresentadas a seguir.

5.1.1 Propriedades texturais

A Tabela 4 apresenta valores de área superficial específica de caulinitas provenientes de diferentes regiões encontrados na literatura.

Tabela 4 - Área superficial específica da caulinita encontrada na literatura

Procedência	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Referência
China	8,08	XU et al., 2015
China	10,0	JIANG et al., 2014
Egito	12,7	MORSY et al., 2014
Índia	13,7	NANDI et al., 2009
Estados Unidos	14,9	NDLOVU et al., 2015
Nigéria	15,8	UNUABONAH et al., 2008
China	16,6	WEI et al., 2014
Taiwan	18,9	CHEN; LU., 2015
Estados Unidos	20,7	LEE; KIM, 2002
Turquia	22,7	TEKIN et al., 2005
Índia	23,0	PANDA et al., 2010
Austrália	28,1	ANGOVE et al., 1997
Brasil	35,3	MELO et al, 2010

Fonte: Dados do autor (2016)

As diferenças observadas nos valores de área superficial podem ser justificadas pela diferença da composição química ou na cristalinidade existentes

entre as caulinitas, uma vez que elas são provenientes de regiões distintas. Porém é possível observar uma similaridade entre o valor de área superficial de KN ($33,53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e o valor apresentado por Melo e colaboradores ($35,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para uma argila proveniente da cidade de Goianinha – RN, Brasil. Assim os valores próximos podem estar relacionados a composições químicas parecidas, uma vez que ambos os materiais são de solos brasileiros.

A caulinita frequentemente apresenta baixo grau de cristalinidade, sendo esta dependente de características químicas e morfológicas. A diminuição da cristalinidade proporciona o aumento da área superficial específica, uma vez que os defeitos no empilhamento resultam em um alto grau de desordem estrutural.

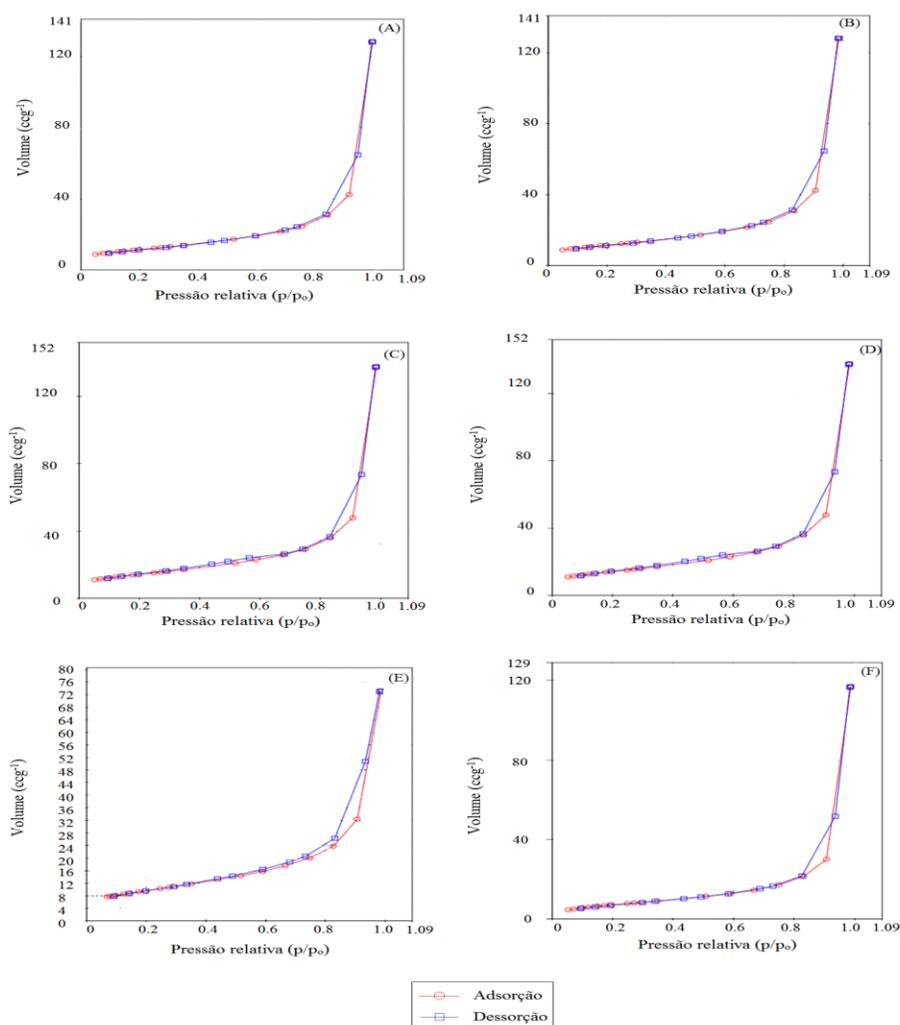
As propriedades texturais das amostras de caulinita estão apresentadas na Tabela 5 e na Figura 6.

Tabela 5 - Propriedades texturais das amostras caulinita.

Amostras	Poros		Diâmetro de poros
	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	BJH (Å)
KN	33,53	0,18	36,67
KA-01	40,80	0,19	37,11
KA-02	50,18	0,20	37,46
KA-05	45,13	0,19	37,21
KP	34,26	0,11	37,27
KDMSO	27,48	0,18	212,85

Fonte: Dados do autor (2016)

Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção do método de BET para (A) KN, (B) KA-01, (C) KA-02, (D) KA-05, (E) KP e (F) KDMSO.



Os tratamentos ácidos proporcionaram um aumento na área superficial da caulinita com destaque para o KA-02 (concentração de H_2SO_4 de 2 mol L^{-1}). Este fato está de acordo com trabalhos apresentados na literatura (CHEN; LU, 2015; PANDA et al., 2010) em que ocorreu um aumento significativo da área superficial com o tratamento com ácido sulfúrico.

O tratamento com peróxido não resultou em mudança significativa na área superficial da caulinita, porém ocasionou uma diminuição significativa no volume de poro.

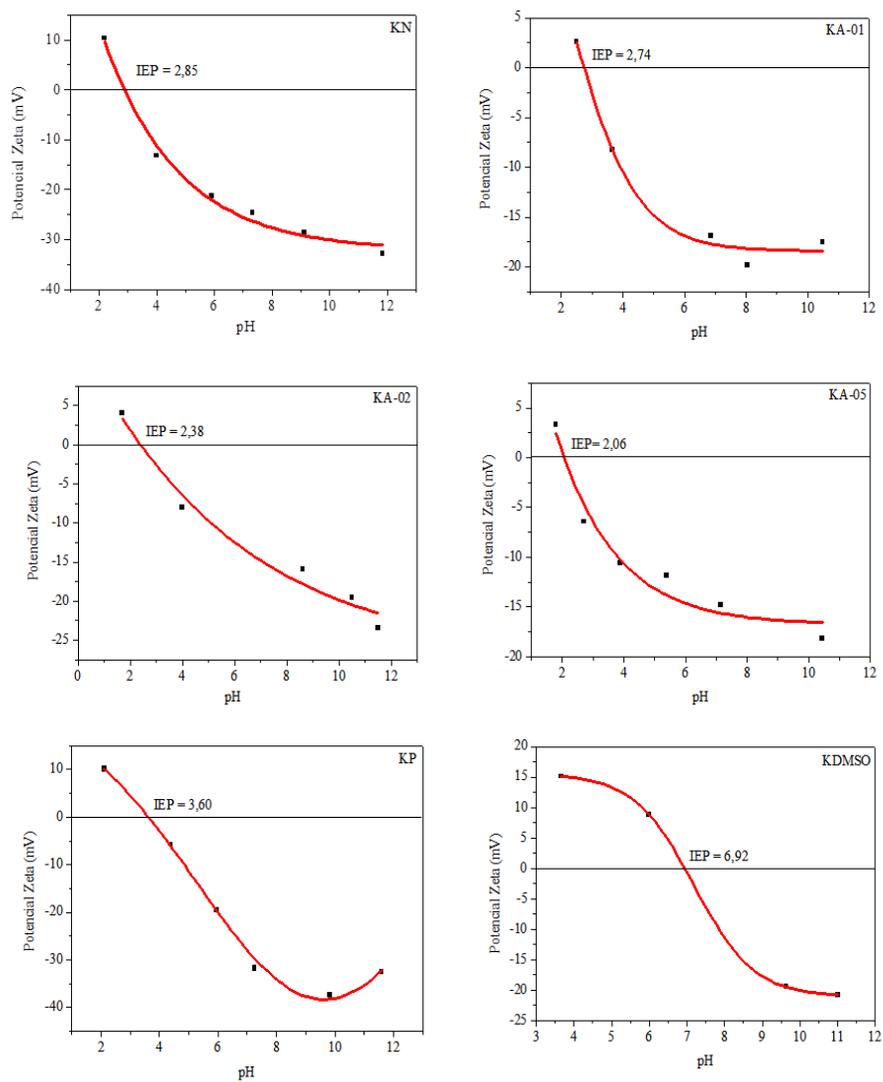
A partir dos resultados foi possível observar que ocorreu uma diminuição da área superficial da caulinita intercalada em comparação à caulinita natural. Essa diminuição está relacionada à ocupação parcial dos sítios de adsorção por moléculas de dimetilsulfóxido.

Outro fator importante na análise das propriedades texturais da caulinita intercalada foi o aumento significativo no diâmetro de poro do material (aproximadamente 5,8 vezes maior em relação à KN). Este fato pode ser justificado pela entrada das moléculas de dimetilsulfóxido nos espaços interlamelares da caulinita, que ocasionou o distanciamento das camadas da argila e o conseqüente aumento no diâmetro de poro que pode contribuir com o processo de adsorção, pois disponibiliza sítios de adsorção que antes eram indisponíveis.

5.1.2 Potencial Zeta

A carga da superfície dos adsorventes foi avaliada a partir da variação do pH e está apresentada na Figura 7. Os tratamentos resultaram em diferentes interações entre a carga da superfície da caulinita modificada com o aumento do pH.

Figura 7 - Influência do pH no potencial zeta nos diferentes adsorventes.



A carga da superfície da caulinita se tornou negativa com o aumento do pH. O fenômeno observado pode estar relacionado ao fato de que o pH ácido do grupo aluminol (Al-OH) é protonado por íons H^+ presentes na solução, formando

uma espécie positiva AlOH_2^+ . Já em um ambiente básico as espécies de AlOH doam um próton para o íon hidróxido presente na solução, possibilitando a formação de um ânion (Al-O^-) e água. Dessa forma, as cargas tendem a ficar negativas com o aumento de pH (ALKAN et al., 2008).

Para as amostras tratadas com ácido sulfúrico observa-se que o ponto isoelétrico é deslocado para valores menores à medida que a concentração do ácido aumentou. A amostra tratada com menor concentração de ácido (KA-01) é possível verificar que o ponto isoelétrico foi o mais próximo do material de partida (KN). Este resultado permite inferir que essa concentração de ácido utilizada não atuou na completa substituição dos cátions trocáveis da amostra KN por íons H^+ .

Os valores de ponto isoelétrico inferiores obtidos para as amostras KA-02 e KA-05 podem estar relacionados às condições mais drásticas de tratamento, as quais ocasionam maior efeito de lixiviação dos íons Al^{3+} das camadas octaédricas durante a hidrólise e de substituição dos cátions trocáveis por íons H^+ .

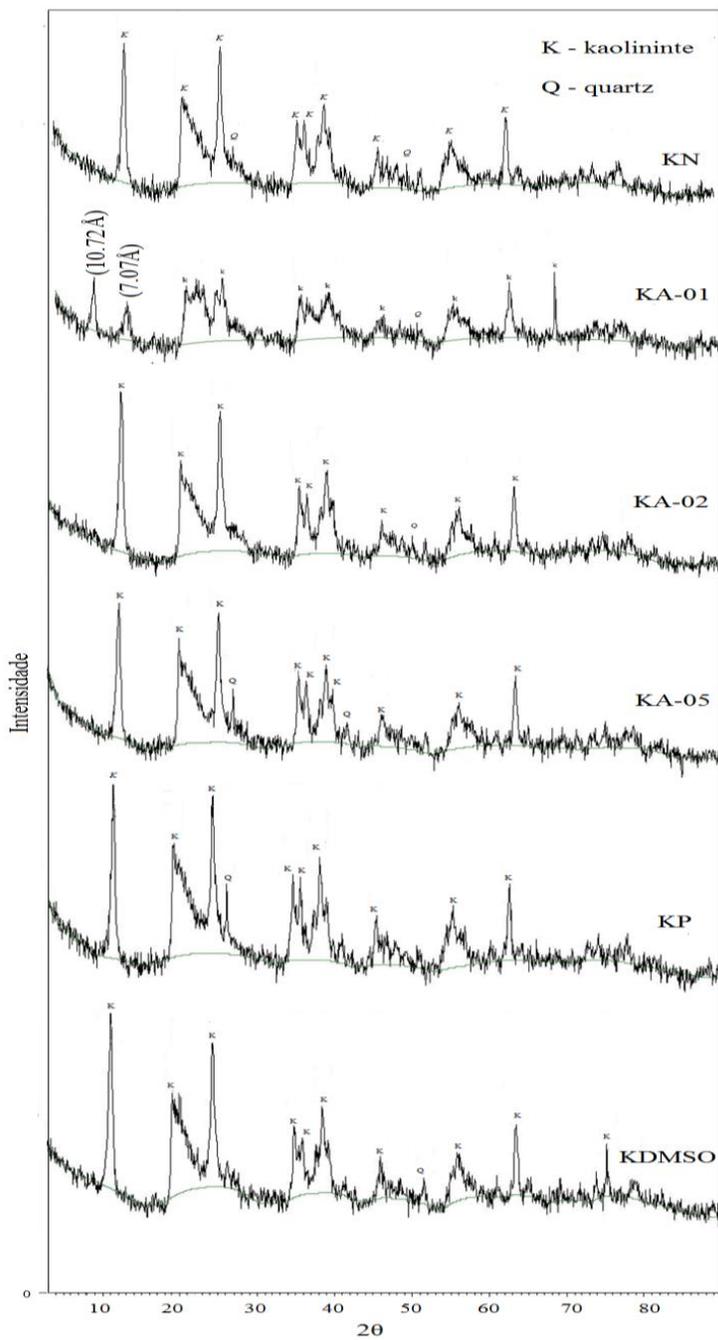
O tratamento com peróxido (KP) contribuiu com um aumento do ponto isoelétrico quando comparado à KN. Esse fato pode estar relacionado à oxidação parcial da matéria orgânica presente na superfície do material, ocasionando a limpeza desta e a possível formação do grupo “peroxo” de superfície.

O processo de pré-intercalação ocasionou um aumento significativo do ponto isoelétrico. Essa diferença pode estar associada à desordem e modificações nas propriedades texturais na caulinita ocasionada pela inserção do dimetilsulfóxido.

5.1.3 Difração de raios-X

A Figura 8 apresenta a análise de difração de raios-X dos adsorventes.

Figura 8 - Difractometria de raios-X nos diferentes adsorventes.



Os resultados de DRX mostram que os adsorventes apresentam algumas impurezas (uma fração de quartzo), mas em quantidades insuficientes para dificultar o processo de adsorção.

A partir da comparação dos difratogramas de KN e KDMSO foi possível observar a diminuição da intensidade do primeiro pico ($7,07\text{\AA}$) e o surgimento de um pico de $10,72\text{\AA}$. De acordo com a literatura, esse fato demonstra a ocorrência do processo de intercalação. Porém foi possível observar que tal processo foi incompleto, uma vez que o pico da caulinita ainda se manteve. O valor obtido para o aumento do espaçamento basal está em consonância com trabalhos apresentados na literatura que citam valores próximos a $11,20\text{\AA}$ (MBEY et al., 2013; ZHANG et al., 2014).

Os difratogramas referentes aos tratamentos químicos não mostraram modificações significativas quando comparados ao difratograma de KN, desse modo, de acordo com os padrões de difração de raios-X, a estrutura é basicamente caulinita após o tratamento químico. Este fato está de acordo com trabalhos relatados na literatura (MELO et al., 2010; SALES et al., 2013).

5.2 Análise por superfície de resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta foi empregada com a finalidade de modelar, otimizar e avaliar o efeito das interações entre as variáveis estudadas na adsorção de eteramina em caulinita natural e modificada.

5.2.1 Proposição de ensaio

Os ensaios propostos, realizados em duplicata, bem como a média dos valores da porcentagem de remoção da eteramina estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz contendo os resultados para a adsorção de eteramina.

Ensaio	Concentração inicial de eteramina (mg L ⁻¹)	Massa de adsorvente (g)	pH	Adsorção de eteramina Q _e (mg.g ⁻¹)						
				KN	KA-01	KA-02	KA-05	KP	KDMSO	
1	F	100	0,050	4	0,08	1,04	2,55	2,42	2,49	0,142
2		100	0,05	10	12,6	12,97	10,42	9,71	2,42	12,86
3		100	0,200	4	0,28	0,08	1,1	0,73	1,8	0,95
4		100	0,200	10	1,80	4,41	4,21	2,61	3,52	3,94
5		400	0,050	4	8,89	3,82	2,82	1,44	2,70	0,85
6		400	0,050	10	0,02	3,36	5,28	4,08	3,34	6,27
7		400	0,200	4	1	0,02	2,2	0,142	0,87	2,38
8		400	0,200	10	7,5	13,25	15,11	12,68	15,62	16,86
9	A	10	0,125	7	0,17	0,0008	0,0016	0,0232	0,19	0,42
10		500	0,125	7	11,6	10,9	14,95	20,4	14,05	22
11		250	0,001	7	0	0	0	0	0	0
12		250	0,251	7	1,29	5,03	4,29	4,39	7,31	7,96
13		250	0,125	2	1,13	1,31	2,90	0,59	4,69	10,39
14	C	250	0,125	12	0,83	9,16	10,48	2,23	2,89	14,30
15		250	0,125	7	4,1	8,59	8,88	8,48	10,60	15,33
16		250	0,125	7	3,6	9,02	8,72	8,48	10,31	15,14
17		250	0,125	7	3,9	8,72	8,36	7,84	10,52	14,96

Fonte: Dados do autor (2016)

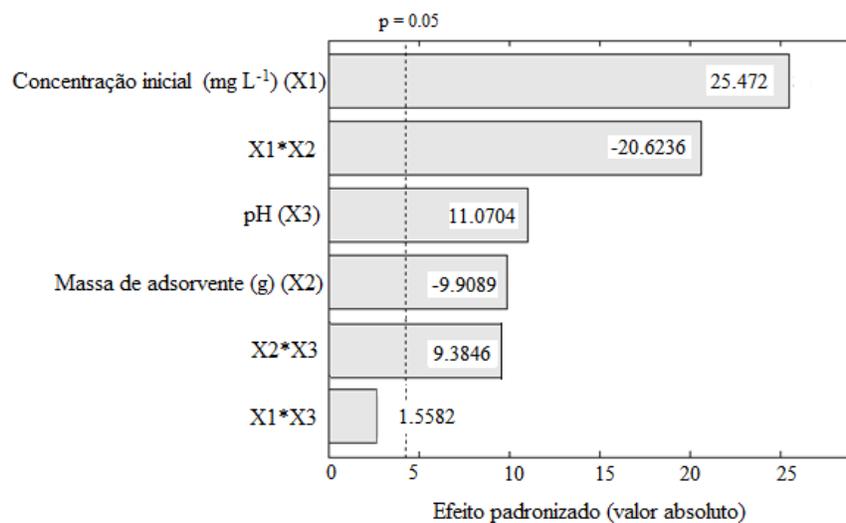
F – Pontos fatoriais (2ⁿ); A – Pontos axiais (2.n); C – Pontos centrais (n)

5.2.2 Análise do efeito das variáveis

O gráfico de Pareto pode ser definido como uma ferramenta estatística que permite uma nítida visualização do efeito das variáveis (NUNES et al., 2012). Nesta ferramenta a análise é realizada a partir de contribuições dos parâmetros individuais ou da combinação destes parâmetros, por meio de correlações positivas ou negativas. Esses efeitos correlacionam a adsorção ao parâmetro analisado, em que um efeito positivo indica que a adsorção é diretamente proporcional ao parâmetro ou combinação de parâmetros e o efeito negativo indica que a adsorção é inversamente proporcional ao parâmetro ou combinação de parâmetros.

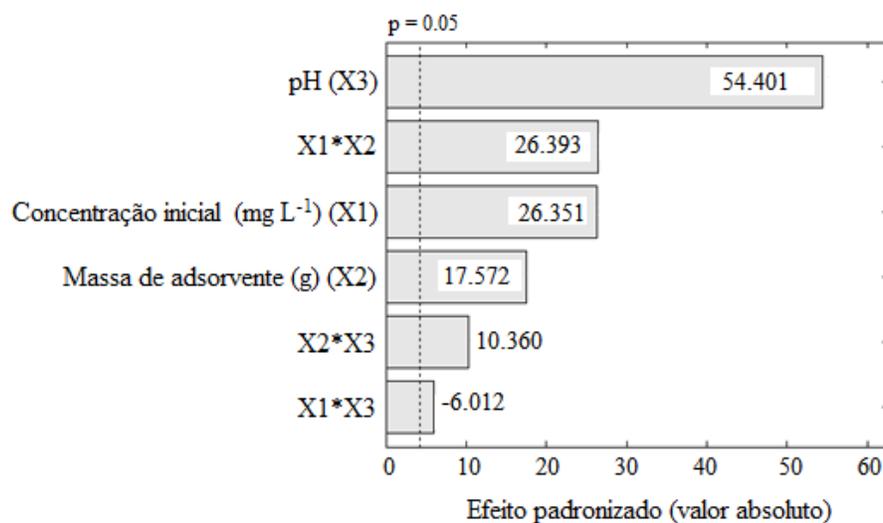
Os resultados obtidos para adsorção de eteramina em caulinita natural (KN), pelos tratamentos ácidos (KA-01, KA-02 e KA-05), pelo tratamento com peróxido (KP) e intercalação com dimetilsulfóxido (KDMSO) estão apresentados nas Figuras 9 a 14 para KN, KA-01, KA-02, KA-05 e KDMSO respectivamente. Os parâmetros analisados foram denominados X1, X2 e X3 para concentração inicial, massa de adsorvente e pH respectivamente.

Figura 9 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KN.



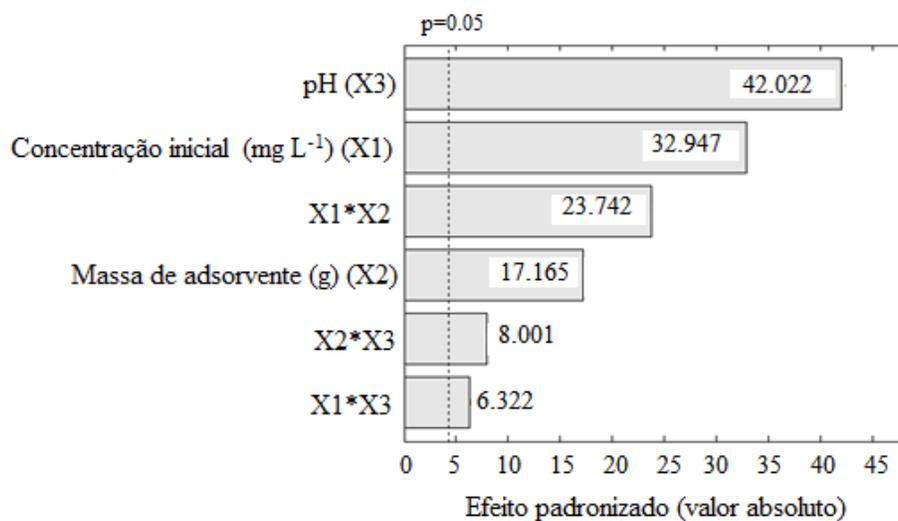
Fonte: Dados do autor (2016)

Figura 10 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KA-01.



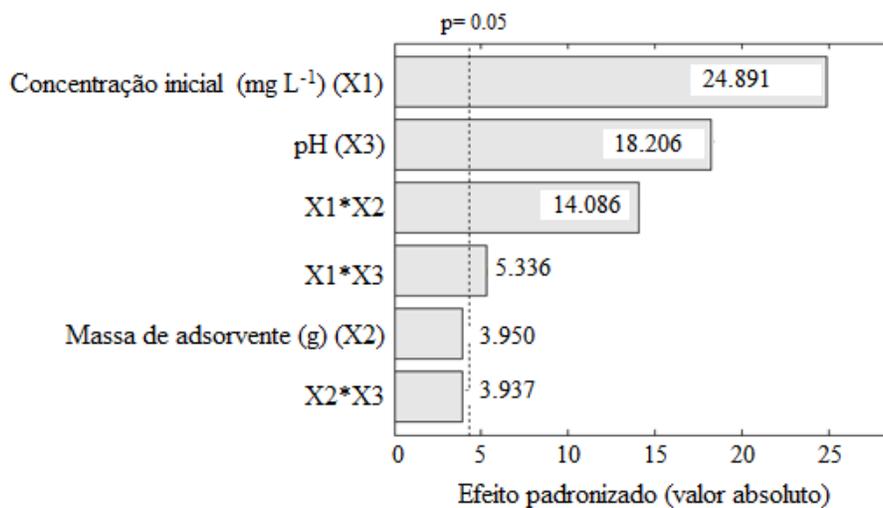
Fonte: Dados do autor (2016)

Figura 11 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KA-02.



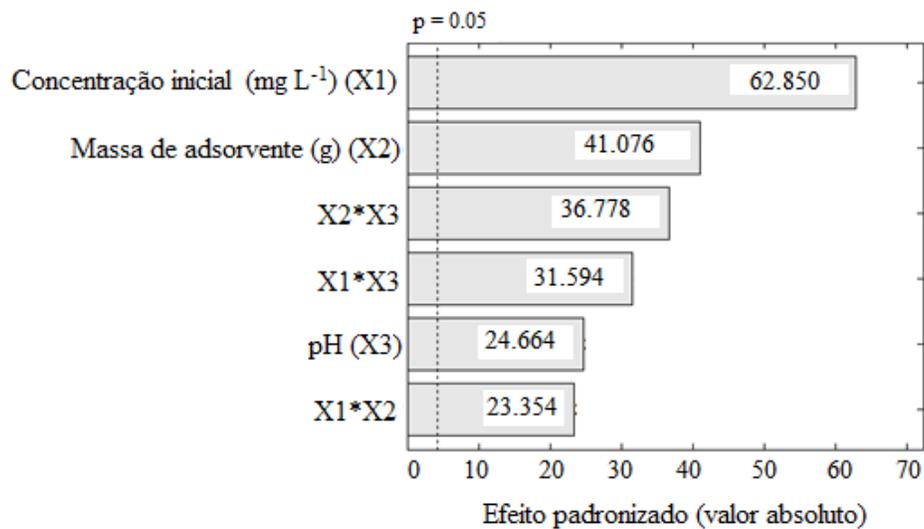
Fonte: Dados do autor (2016)

Figura 12 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KA-05.



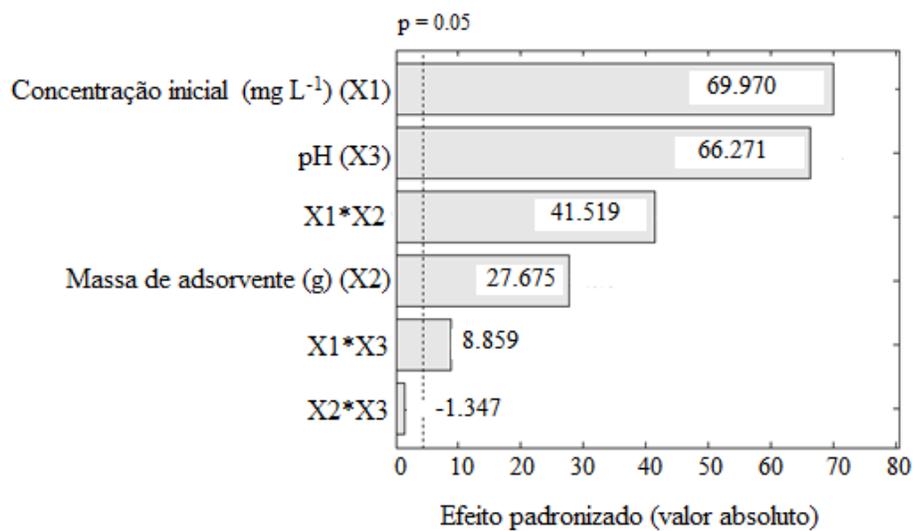
Fonte: Dados do autor (2016).

Figura 13 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KP.



Fonte: Dados do autor (2016)

Figura 14 - Gráfico de Pareto para a adsorção de eteramina em KDMSO.



Fonte: Dados do autor (2016)

Na análise comparativa entre os adsorventes, foi possível observar diferentes relações entre os parâmetros e as interações entre esses parâmetros, na adsorção da eteramina, fato que revela que os tratamentos realizados na caulinita afetaram de forma significativa as variáveis influenciáveis no processo.

O pH apresenta grande influência na adsorção de amina uma vez que, um meio ácido favorece a forma dissociada e um meio alcalino, a forma molecular. Para valores de pH em torno de 8,5, a concentração do cátion se aproxima de 100%, o mesmo ocorrendo com a forma molecular a partir de valores de pH de 11,5. Já em pH 10, a amina se encontra 50% na forma iônica e 50% molecular (LEJA, 1982). O pH foi significativo para todos os adsorventes, apresentando maior influência na adsorção quando se utilizou KA-01, KA-02 e KDMSO.

A massa de adsorvente está relacionada à disponibilidade de sítios de adsorção. Sendo assim, quanto maior a massa de adsorvente maior a disponibilidade de sítios para o processo. A massa foi significativa para todos os adsorventes sendo que o seu aumento resultou na melhoria da eficiência do processo, exceto em KN, no qual o aumento de massa prejudicou a eficiência de adsorção. Este fato ajuda a explicar a diferença entre as massas adotadas no processo em KN e nos demais adsorventes.

A concentração inicial está relacionada à quantidade de moléculas de adsorvato disponíveis para a adsorção. Tal parâmetro foi bastante significativo na remoção de eteramina em KN, KA-02, KA-05, KP e KDMSO sendo que o aumento da concentração resultou numa melhor eficiência de remoção de eteramina.

Na observação das interações entre os parâmetros, foi possível inferir que a relação concentração inicial versus massa de adsorvente foi significativa para todos os parâmetros. Porém na avaliação dessa interação em KN foi possível observar uma relação inversa à eficiência de adsorção. Fato oposto foi

observado para os outros adsorventes, em que, o aumento da interação conduziu a melhores valores de Q_e . A relação concentração inicial versus pH foi menos significativa no processo, apresentando resultado não significativo na adsorção em KN. A relação massa de adsorvente versus pH não foi significativa em KA-05 e KDMSO.

5.2.3 Análise da superfície de resposta

Com o intuito de determinar as condições mais adequadas para o processo de adsorção, o sistema foi otimizado pela aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta. A qualidade do ajuste dos dados foi avaliada de acordo com a análise de variância. Os coeficientes do modelo, bem como os respectivos resultados para o teste de significância são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Coeficientes e testes de significância.

(Continua)

Adsorvente	Termo	Coeficiente	Erro	T_S	P	
KN	X_1	3,1944	0,1362	23,4538	0,0018	Sim
	X_2	-0,9764	0,1362	-7,1690	0,0189	Sim
	X_3	1,6308	0,1362	11,9734	0,0069	Sim
	$X_1 * X_2$	2,5500	0,1780	14,3298	0,0048	Sim
	$X_1 * X_3$	-4,1000	0,1780	1,5501	0,0744	Não
	$X_2 * X_3$	1,1000	0,1780	6,1815	0,0252	Sim
KA-01	X_1	2,9687	0,1127	26,3512	0,0014	Sim
	X_2	1,9797	0,1127	17,5721	0,0032	Sim
	X_3	6,1288	0,1127	54,4010	$3,37 \times 10^{-4}$	Sim
	$X_1 * X_2$	3,8850	0,1472	26,3934	0,0014	Sim
	$X_1 * X_3$	-0,8850	0,1472	-6,0124	0,0266	Sim
	$X_2 * X_3$	1,5250	0,1472	10,3603	0,0092	Sim
KA-02	X_1	4,4874	0,1362	32,9475	0,0001	Sim
	X_2	2,3378	0,1362	17,1646	0,0034	Sim
	X_3	5,7234	0,1362	42,0224	0,00005	Sim
	$X_1 * X_2$	4,2250	0,1780	23,7425	0,0018	Sim
	$X_1 * X_3$	1,1250	0,1780	6,3220	0,0241	Sim
	$X_2 * X_3$	1,4250	0,1780	8,0078	0,0152	Sim

Tabela 8 - Coeficientes e testes de significância.

Adsorvente	Termo	Coeficiente	Erro	T_s	(Conclusão)	
					P	
KA-05	X1	5,4441	0,2187	24,8907	0,0016	Sim
	X2	0,8640	0,2187	3,9503	0,0585	Não
	X3	3,9820	0,2187	18,2058	0,0030	Sim
	X1* X2	4,0250	0,2858	14,0846	0,0050	Sim
	X1* X3	1,5250	0,2858	5,3364	0,0334	Sim
	X2* X3	1,1250	0,2858	3,9367	0,0589	Não
KP	X1	5,1957	0,0827	62,8499	0,0002	Sim
	X2	3,3957	0,0827	41,0755	0,0006	Sim
	X3	2,0389	0,0827	24,6639	0,0016	Sim
	X1* X2	2,5225	0,1080	23,3538	0,0018	Sim
	X1* X3	3,4125	0,1080	31,5936	0,0010	Sim
	X2* X3	3,9725	0,1080	36,7782	0,0007	Sim
KDMSO	X1	6,5589	0,0937	69,9702	0,0002	Sim
	X2	2,5942	0,0937	27,6751	0,0013	Sim
	X3	6,2121	0,0937	66,2711	0,0002	Sim
	X1* X2	5,0850	0,1225	41,5189	0,0006	Sim
	X1* X3	1,0850	0,1225	8,8590	0,0125	Sim
	X2* X3	-0,1650	0,1225	-1,3472	0,3103	Não

T_s – teste T-student; P – significância; X_1 – concentração inicial; X_2 – massa de adsorvente; X_3 – pH

Diante dos resultados obtidos pelo Delineamento Composto Central foram construídos gráficos de Superfície de Resposta levando em consideração as interações significativas entre massa de adsorvente, concentração inicial de eteramina e pH. Os gráficos estão apresentados nas Figuras 16 a 18.

Com o intuito de facilitar a leitura dos gráficos de Superfície de Resposta foi proposto um índice de cores, em relação à eficiência do processo de adsorção, apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Índice de cores da eficiência de adsorção nos gráficos de Superfície de Resposta.

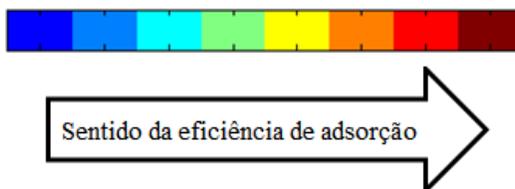
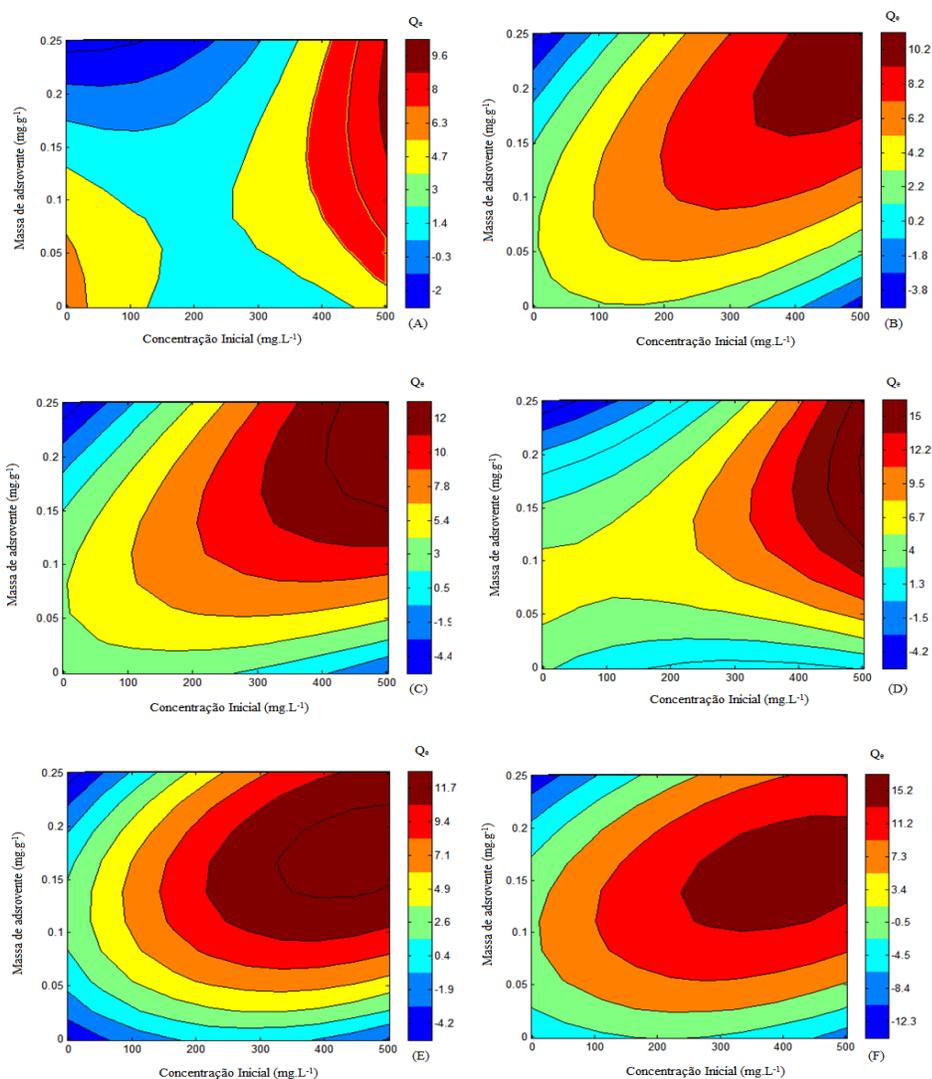


Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de eteramina em relação ao efeito da concentração versus o massa de adsorvente em KN (A), KA-01 (B), KA-02 (C), KA-05 (D), KP (E).e KDMSO (F).

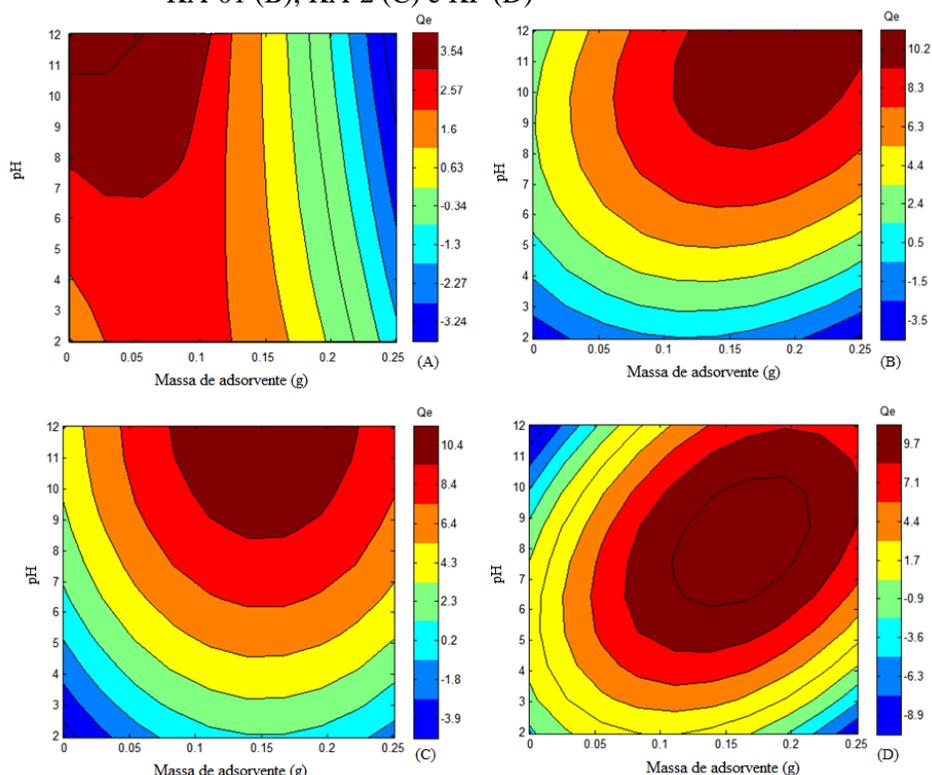


Na análise foi possível verificar que a interação entre massa de adsorvente e concentração inicial exerceu efeito significativo quando o pH foi

mantido no ponto central para todos os adsorventes. Desse modo, pode-se inferir que quando esses dois parâmetros são combinados, a adsorção é mais dependente da disponibilidade de moléculas de eteramina e a superfície do adsorvente do que da disponibilidade dos sítios de adsorção. Os resultados conduzem a uma relação direta entre o aumento da eficiência e o aumento da interação. No processo foi observando uma ampla região equivalente à adsorção máxima. Assim a adsorção ótima foi definida como concentração inicial de 400 mgL^{-1} e 0,1 gramas de adsorvente para KN e 0,2 gramas de adsorvente para os demais adsorventes.

O efeito da interação entre massa de adsorvente e pH, com a concentração inicial correspondente ao ponto central de 0,125 g está apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de eteramina em relação ao efeito da massa versus o pH em KN (A), KA-01 (B), KA-2 (C) e KP (D)



Fonte: Dados do autor (2016)

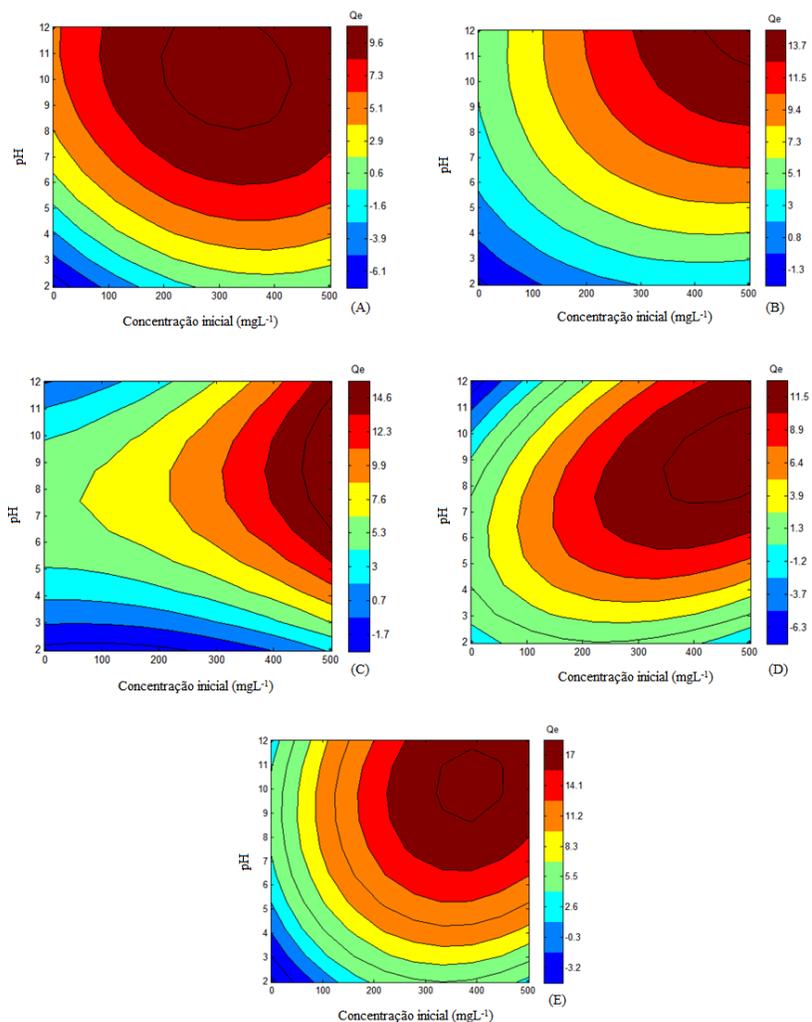
A partir da análise dos resultados, foi possível observar que as regiões que apresentaram maiores valores de Q_e foram em pH básico, em que o pH 10 é destacado por considerar que a adsorção pode ser potencializada pela formação de um complexo iônico-molecular da eteramina (MAGRITIS et al., 2013), uma vez que em pH 10, a eteramina encontra-se 50% na forma iônica e 50% molecular (LEJA, 1982). Os resultados permitem validar que a adsorção pode ser considerada como um processo viável no tratamento de efluentes de mineração, visto que é nesse pH que ocorre a flotação reversa do minério de ferro. Com relação à massa de adsorbente, foi possível verificar que em KN a

adsorção máxima apresenta uma tendência para menores quantidades de massa, enquanto nos demais adsorventes essa tendência é contrária, ou seja, os resultados são otimizados em regiões com maiores quantidades de massa. Tal fato pode estar relacionado à influência negativa da massa no processo de adsorção em KN, observado no gráfico de Pareto e na tabela com os coeficientes de significância.

Desse modo foram considerados parâmetros otimizados de pH e massa sendo $\text{pH} = 10$ para todos os adsorventes e massa de 0,1 g para KN e 0,2 g para os demais adsorventes.

O efeito da interação entre concentração inicial e pH, com a massa correspondente ao ponto central de 0,125 g está apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de eteramina em relação ao efeito da concentração versus o pH em KN (A), KA-01 (B), KA-2 (C), KA-5 (D), KP (E) e KDMSO (F).



Os resultados apresentados nesta figura mostraram que a maior remoção de eteramina é otimizada em concentrações mais elevadas, próxima de 400 mg L⁻¹. A maior adsorção em concentrações mais elevadas pode ser atribuída à existência de uma quantidade superior de moléculas de adsorvato em interação

com a superfície do material adsorvente. Pode-se ainda inferir que os dois parâmetros combinados foram bastante influenciáveis no processo em estudo, para todos os adsorventes. O pH básico foi novamente apresentado como o mais adequado para o processo de adsorção.

Desse modo, a partir da análise dos gráficos de superfície de resposta, foi possível inferir que os parâmetros otimizados foram: pH = 10, concentração inicial de eteramina de 400 mg L⁻¹, pH =10 e massa de adsorvente de 0,1 g para KN e 0,2 g para os demais adsorventes.

Os resultados demonstram que a adsorção pode ser considerada como um processo viável no tratamento de efluentes de mineração, visto que é no pH otimizado que ocorre a flotação reversa do minério de ferro. A maior adsorção em concentrações mais elevadas pode ser atribuída à existência de um maior número de moléculas de adsorvato que favorece o processo de adsorção. O aumento da significância da relação de massa de adsorvente, quando considerado as caulinitas modificadas, dá a ideia de uma maior dependência da disponibilidade dos sítios de adsorção no processo de adsorção. Pode-se ainda inferir que os parâmetros combinados foram bastante influenciáveis no processo em estudo.

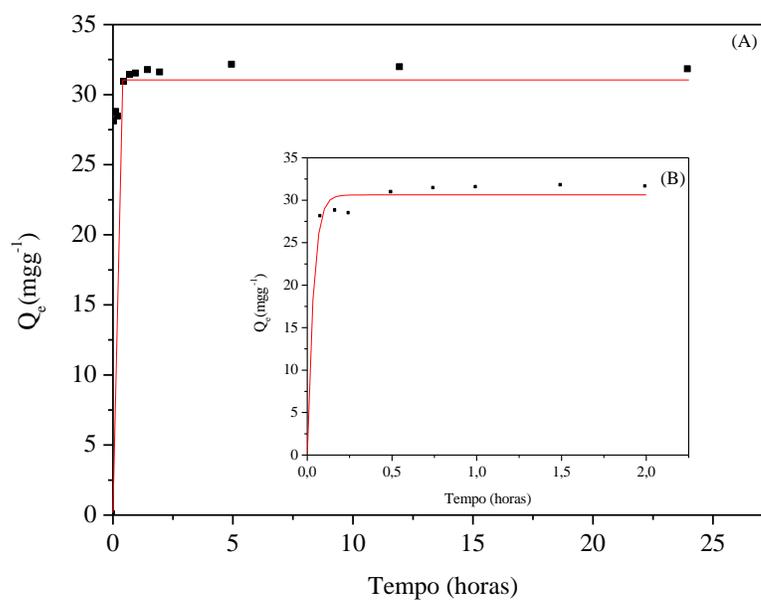
Os valores encontrados foram semelhantes aos resultados obtidos em trabalhos anteriores em que foi avaliada a influência individual dos parâmetros (MAGRITIS et al., 2010). Desse modo é possível observar que a análise por superfície de resposta é uma técnica rápida e eficiente. Além do fato de levar em consideração as interações existentes entre as variáveis, fato que não ocorre na análise univariada.

5.3 Cinética de adsorção da eteramina em caulinita natural e modificada

Com os resultados experimentais planejados de acordo com o Delineamento Composto Central e com a construção da Superfície de Resposta,

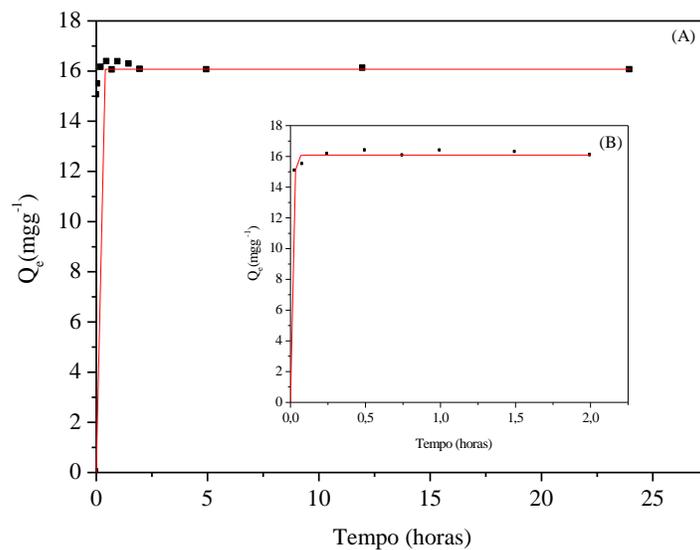
foram definidas as condições ideais para a análise do tempo de contato a partir da realização de uma cinética de 24 horas. Os experimentos foram conduzidos em um intervalo de tempo situado entre 5 minutos e 24 horas, cujos resultados são apresentados nas Figuras 19 a 24.

Figura 19 - Cinética de adsorção da eteramina em KN: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.



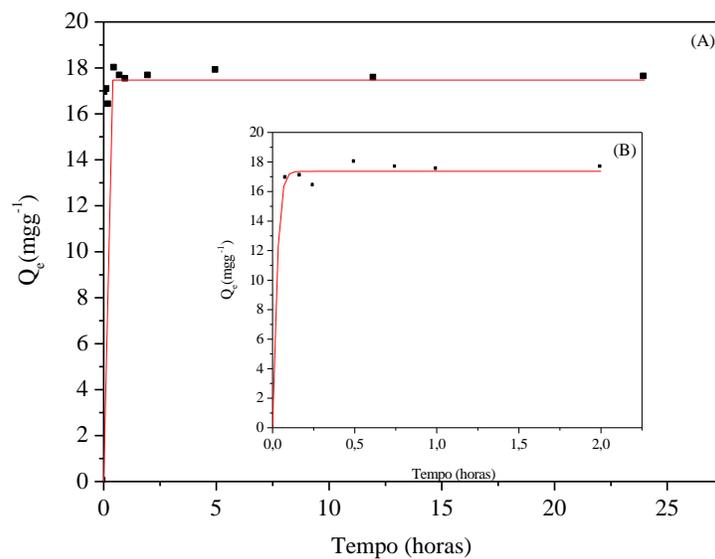
Fonte: Dados do autor (2016).

Figura 20 - Cinética de adsorção da eteramina em KA-01: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.



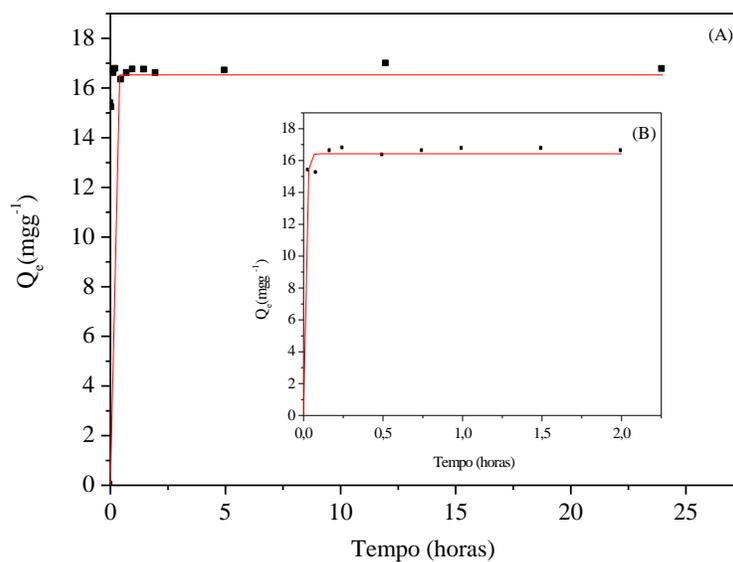
Fonte: Dados do autor (2016).

Figura 21 - Cinética de adsorção da eteramina em KA-02: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.



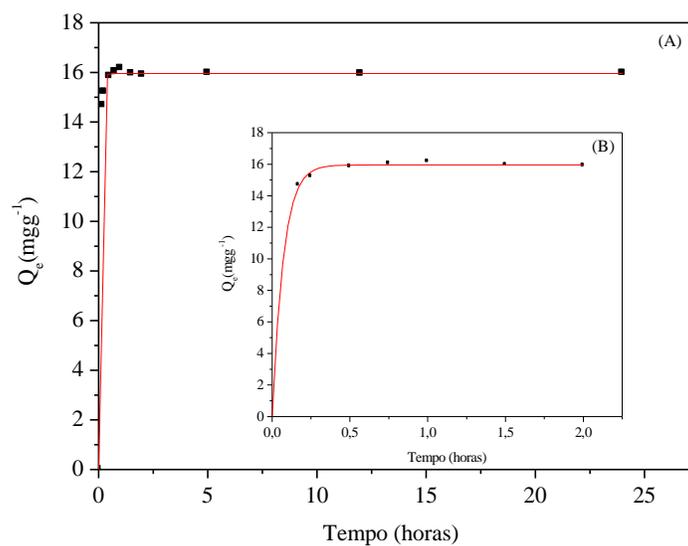
Fonte: Dados do autor (2016).

Figura 22 - Cinética de adsorção da eteramina em KA-05: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.



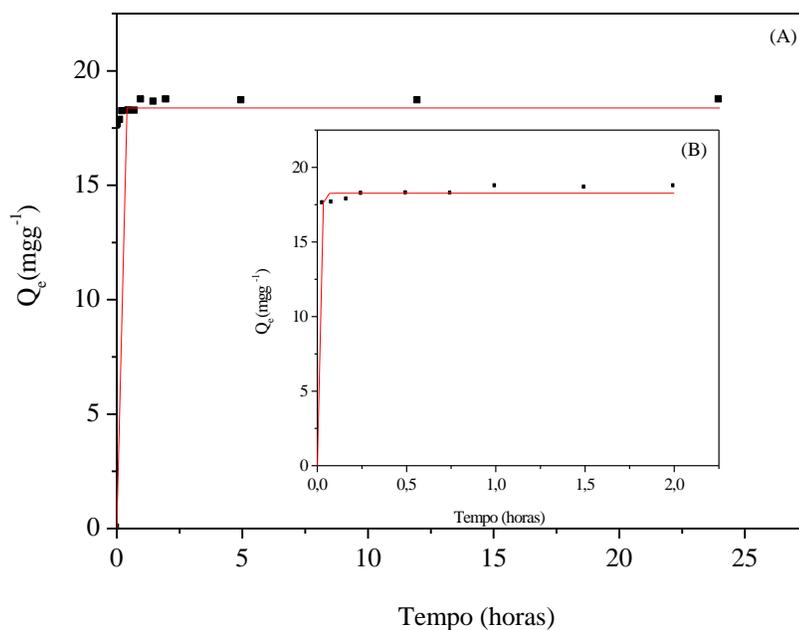
Fonte: Dados do autor (2016).

Figura 23 - Cinética de adsorção da eteramina em KP: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.



Fonte: Dados do autor (2016).

Figura 24 - Cinética de adsorção da eteramina em KDMSO: (A) até 24 horas e (B) até 2 horas.

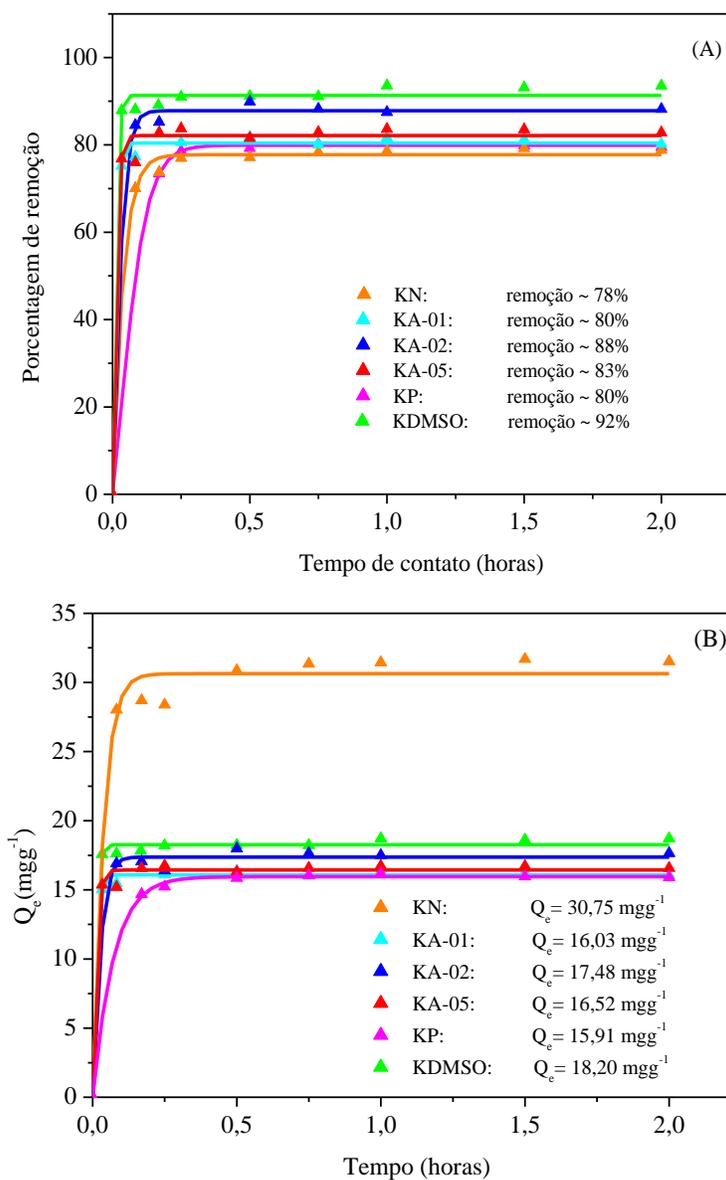


Fonte: Dados do autor (2016).

Os resultados apresentados mostram que o processo é relativamente rápido e que o equilíbrio foi atingido em até 30 minutos. Entretanto, de modo a certificar que o equilíbrio foi atingido, as análises foram conduzidas considerando um tempo de duas horas, com o intuito de garantir que o equilíbrio já estivesse sido atingido.

A Figura 25 apresenta os comparativos da eficiência de adsorção dos diferentes adsorventes em termos de: (A) porcentagem de remoção e (B) quantidade de eteramina (mg) por adsorvente (g) (Q_e), utilizando os parâmetros otimizados previamente e o tempo de equilíbrio de 2 horas.

Figura 25 - Comparativos da adsorção nos adsorventes analisados em termo de: (A) % de remoção de eteramina; (B) Quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente - Q_e .



Fonte: Dados do autor (2016)

A partir da análise do comparativo da porcentagem de remoção foi possível observar melhores resultados para os adsorventes KA-02 e KDMSO, fato que demonstra que os aumentos da área superficial e do diâmetro de poros influenciaram no processo. Porém a análise apenas em termos de porcentagem é incompleta, pois, desconsidera a quantidade de adsorvente utilizada no processo.

Nesse sentido uma avaliação mais completa se dá em termos da quantidade de eteramina por unidade de adsorvente. A partir da avaliação de Q_e (mgg^{-1}), foi possível observar que os tratamentos realizados não ocasionaram melhoria no processo de adsorção. Este fato pode estar associado a maior exigência de massa nos adsorventes modificados. Uma vez que nos testes com KN a massa utilizada foi de 0,1 g enquanto nos demais adsorventes as análises foram realizadas considerando a massa de 0,2 g.

Guerra, Airoidi e Sousa (2008), no estudo sobre a adsorção de Cu^{+2} e Zn^{+2} em caulinita modificada com dimetilsulfóxido (DMSO), observaram uma melhoria na eficiência de adsorção na caulinita intercalada, porém em testes considerando a mesma quantidade de adsorvente.

Do ponto de vista da eficiência econômica, o resultado é interessante, uma vez que, os diferentes tratamentos ocasionaram custos em termos de gastos energéticos e de reagentes e não ocasionou melhoria significativa na remoção da eteramina, ao contrário, a eficiência diminuiu quando se avaliou a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente. Assim a caulinita é uma alternativa eficaz no processo de remoção de eteramina e sua melhor aplicação é na forma natural.

Dentre os tratamentos realizados ocorreram diferenças na quantidade de eteramina adsorvida sendo que KDMSO apresentou maior valor de Q_e . Esse fato pode estar relacionado com o aumento do diâmetro de poros da caulinita modificada com dimetilsulfóxido, uma vez que o processo de intercalação tem por finalidade aumentar o espaçamento basal entre as camadas da caulinita e

consequentemente facilitar o acesso das moléculas de eteramina entre as camadas da caulinita.

5.4 Modelos cinéticos

Existem diferentes modelos cinéticos disponibilizados na literatura que permitem estabelecer o mecanismo pelo qual ocorre a adsorção. Dessa forma, os dados foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudossegunda ordem (HO; MCKAY, 2000), e Elovich (ELOVICH; ZHABROVA, 1939) e Avrami (AVRAMI, 1940). Os resultados dos dados ajustados aos modelos propostos são mostrados na Tabela 8.

Tabela 9 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos.

		KN	KA-01	KA-02	KA-05	KP	KDMSO
Pseudoprimeira ordem	Q_e (mg g ⁻¹)	32,2415	32,2889	35,8381	33,0683	31,7281	38,1727
	k_1 (min ⁻¹)	0,4352	1,3386	0,7749	1,3108	1,214	1,5751
	R^2	0,9841	0,9956	0,9881	0,9916	0,9925	0,9951
	EMR	0,3231	0,1500	0,3035	0,1919	0,1716	0,2000
Pseudossegrunda ordem	Q_e (mg g ⁻¹)	32,9395	32,4704	36,0813	33,3979	31,9575	38,4500
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0357	0,2061	0,1309	0,1402	0,1314	0,1857
	R^2	0,9904	0,9958	0,9893	0,9959	0,9951	0,9975
	EMR	0,1522	0,1536	0,2790	0,1533	0,1320	0,1560
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,98 x 10 ⁹	3,36x10 ⁹	4,14x10 ⁹	3,14x10 ⁹	2,74x10 ⁹	3,73x10 ⁹
	β (g mg ⁻¹)	0,6795	0,6715	0,6128	0,6522	0,6846	0,5643
	R^2	0,9752	0,9121	0,9470	0,9410	0,9486	0,9392
	EMR	0,4059	0,8329	0,622	0,6755	0,6179	2,0227
Avrami	k_{AV} (min ⁻¹)	11,5884	5,734	17,2787	23,4900	7,717	54,15
	n_{AV}	2,2532	14,01	2,6909	3,348	9,437	1,745
	R^2	0,9840	0,9956	0,9881	0,9916	0,9925	0,9951
	EMR	0,3223	0,7541	0,5312	0,3564	0,4251	0,8254

Fonte: Dados do autor (2016)

Q_e – quantidade máxima de adsorvato por unidade de adsorvente (mgg⁻¹); k_1 – constante de velocidade da equação de primeira ordem (min⁻¹); k_2 – é a constante de velocidade da equação de segunda ordem (gmg⁻¹min⁻¹); α (mg g⁻¹min⁻¹) – taxa de adsorção inicial; β (g mg⁻¹) – constante de desorção; R^2 – coeficiente de confiabilidade; EMR – Erro relativo médio.

Os resultados revelaram que os dados foram ajustados de maneira mais adequada ao modelo cinético de pseudosegunda ordem na adsorção de eteramina em todos os adsorventes. Este ajuste revela que a etapa limitante da taxa de adsorção é a adsorção na superfície, a qual se mostra dependente da disponibilidade dos sítios de adsorção; bem como aponta para a natureza química das interações adsorvato-adsorvente (MAGRIOTIS et al., 2010).

Porém foi possível observar uma proximidade dos resultados ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Tal fato sugere que a adsorção possa ser regida por um modelo cinético fracionário entre primeira e segunda ordens, contudo, com uma maior tendência para o modelo de segunda ordem, como foi possível observar tanto pelo R^2 quanto pelos valores de ARE.

5.5 Isotermas de adsorção

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips, Jovanovich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushevich e está apresentado na Tabela 9.

Tabela 10 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.

		KN	KA-01	KA-02	KA-05	KP	KDMSO
Langmuir	Q_m (mg g ⁻¹)	39,95	46,99	52,57	47,87	46,19	52,59
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0232	0,0327	0,0496	0,0326	0,0343	0,0453
	R^2	0,9281	0,9172	0,8817	0,8695	0,9124	0,7656
	ARE	2,2014	11,9387	8,8392	5,3803	23,0608	17,1218
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} kg ⁻¹ L ^{1/n})	7,9448	11,1472	11,3811	8,2996	8,4024	10,4212
	n_F	4,3941	4,4095	4,5772	4,2151	4,1569	4,3782
	R^2	0,7740	0,6952	0,6354	0,5975	0,6825	0,5924
	ARE	7,3137	31,0758	21,7025	21,7442	37,7479	27,1447
Sips	Q_m (mg g ⁻¹)	37,24	43,51	48,46	41,55	42,21	48,83
	K_S (L mg ⁻¹)	0,0208	0,0365	0,0530	0,0520	0,0444	0,0557
	M	0,4237	0,4635	0,2768	0,3791	0,4370	0,1175
	R^2	0,9659	0,9849	0,9859	0,9906	0,9919	0,9771
	ARE	2,6981	1,2530	3,4722	13,2478	1,4246	4,000783
Redlich-Peterson	A_{RP}	0,5464	1,2330	1,6957	1,0791	1,0944	1,7125
	B_{RP}	0,0025	1,0057	0,0068	0,0046	0,0054	0,0050
	g	1,2455	0,0045	1,2395	1,2322	1,2226	1,2819
	R^2	0,9598	0,9630	0,9399	0,9325	0,9588	0,8149
	ARE	2,2143	8,2172	5,7629	34,8463	2,4995	14,7178
Jovanovich	Q_m (mg g ⁻¹)	37,35	44,00	49,53	43,83	43,08	50,41
	K_J	0,0163	0,0253	0,0387	0,0283	0,0387	0,0379
	R^2	0,9615	0,9629	0,9355	0,9241	0,9584	0,8087
	ARE	2,1505	8,9188	6,5416	38,2674	18,8117	15,3614
Dubinin-Radushkevich	Q_m (mg g ⁻¹)	36,51	42,97	49,46	40,89	40,93	51,67
	b_{DR} (mol ² kJ ²)	0,0002	0,000087	0,000038	0,000036	0,000043	0,0000381
	E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	50,00	75,73	113,60	122,53	107,63	114,46
	R^2	0,9502	0,9626	0,9730	0,9862	0,9779	0,9088
	ARE	3,0045	3,1859	3,5685	7,5640	3,0038	4,1494

Os resultados revelaram que os dados experimentais foram ajustados de maneira mais adequada ao modelo de Sips. Estes resultados permitem inferir que a adsorção ocorreu em uma superfície heterogênea, na qual se verifica a distribuição energética dos sítios de adsorção (RANGABHASHIVAM et al., 2014).

A energia média de adsorção representa a energia liberada durante o processo de adsorção. O valor de E_{ads} no intervalo de 1 a 8 kJ mol⁻¹ indica fisissorção, no intervalo de 8 a 16 kJ mol⁻¹ indica troca iônica e o valor de E_{ads} maior que 20 kJ mol⁻¹ representa uma adsorção química (OYANGO et al., 2004; TAHIR; RAUF, 2006). Os valores de E_{ads} obtidos (50,00 kJ mol⁻¹ para KN; 75,73 kJ mol⁻¹ para KA-01; 113,60 kJ mol⁻¹ para KA-02; 122,53 kJ mol⁻¹ para KA-05; 107,63 kJ mol⁻¹ para KP e 114,46 kJmol⁻¹ para KDMSO) indicam que a adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada envolveu a quimissorção.

Com o intuito de verificar, por meio dos dados da isoterma de adsorção, se o processo é favorável ou não foi avaliado o fator de separação (R_L), calculado a partir da isoterma de Langmuir, pela Equação 16.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (16)$$

Em que o fator de separação (R_L) apresenta as seguintes informações: $R_L > 1$ o processo não é favorável; $R_L = 1$ o processo é linear; $R_L = 0$ o processo é irreversível e $0 < R_L < 1$ o processo é favorável.

Os resultados do fator de separação estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 11 - Cálculo do fator de separação para os diferentes adsorventes.

KN		KA-01		KA-02	
C _o	R _L	C _o	R _L	C _o	R _L
-	-	10	0,754	10	0,688
30	0,590	-	-	30	0,402
50	0,463	50	0,380	50	0,287
100	0,301	100	0,234	100	0,168
250	0,147	250	0,109	250	0,075
400	0,097	400	0,071	400	0,048
500	0,079	500	0,058	500	0,039
1000	0,041	1000	0,030	1000	0,020
2000	0,021	2000	0,015	2000	0,010
KA-05		KP		KDMSO	
C _o	R _L	C _o	R _L	C _o	R _L
10	0,754	10	0,744	10	0,688
30	0,506	30	0,499	30	0,424
50	0,380	50	0,368	50	0,306
100	0,235	100	0,226	100	0,181
250	0,109	250	0,104	250	0,081
400	0,071	400	0,068	400	0,052
500	0,058	500	0,055	500	0,042
-	-	1000	0,028	1000	0,022
2000	0,015	2000	0,014	2000	0,011

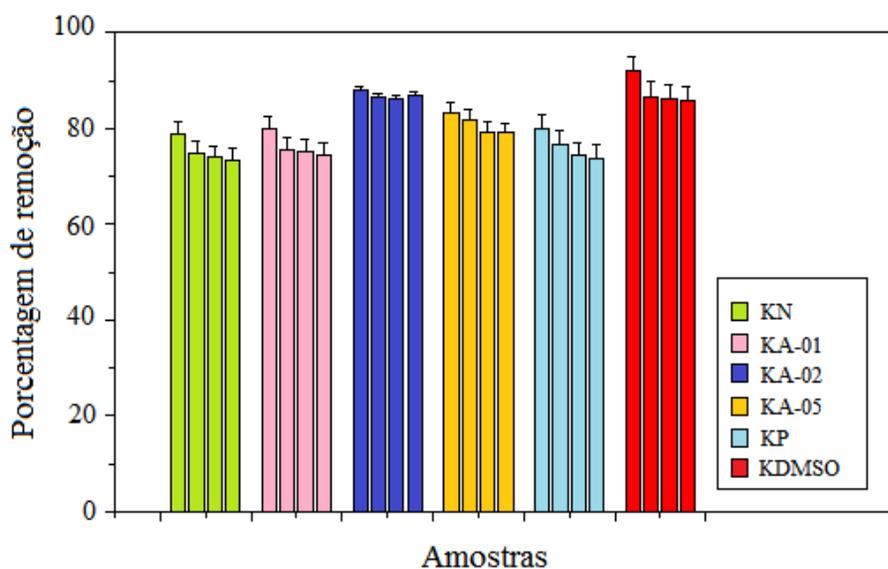
Fonte: Dados do autor (2016).

A partir dos resultados obtidos para o fator de separação, foi possível observar que a adsorção foi favorável para todos os adsorventes, uma vez que os valores obtidos estão entre 0 e 1.

5.6 Teste de reuso

O teste de reuso foi realizado a partir de quatro usos de cada adsorvente, sendo o primeiro uso referente à remoção de eteramina no adsorvente e os consecutivos testes referentes ao reuso após o processo de dessorção. Deste modo os quatro usos são descritos como uso, reuso 1, reuso 2 e reuso 3, respectivamente, e estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Teste de reuso dos adsorventes.



Fonte: Dados do autor (2016).

A partir da Figura 26 foi possível observar que houve uma diminuição pouco significativa da eficiência (cerca de 4,0%; 4,5%; 1,5%; 1,4%; 3,3% e 5,4% para KN, KA-01, KA-02, KA-05, KP e KDMSO, respectivamente) no primeiro reuso e que se manteve constante nos reusos sucessivos.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura tanto para a caulinita natural (MAGRIOTIS et al., 2014; UNUABONAH; ADEBOWALE; DAWODU, 2008) quanto para a caulinita modificada (GUERRA; SILVA, 2014; GUO et al., 2011; JIN et al., 2014; UNUABONAH; ADEBOWALE; DAWODU, 2008).

A regeneração do adsorvente é um fator importante para a viabilidade econômica do seu uso (MAGRIOTIS et al., 2014). Foi possível observar que a metodologia de dessorção proposta foi eficiente. Além disso, o adsorvato

dessorvido durante o processo de dessorção pode ser reutilizado na flotação, tornando o processo economicamente viável.

Figura 27 - ATR comparativo de eteramina, adsorvente, uso e reusos: KN (A); KA-01 (B); KA-02 (C); KA-05 (D); KP (E) e KDMSO (F).

(Continua)

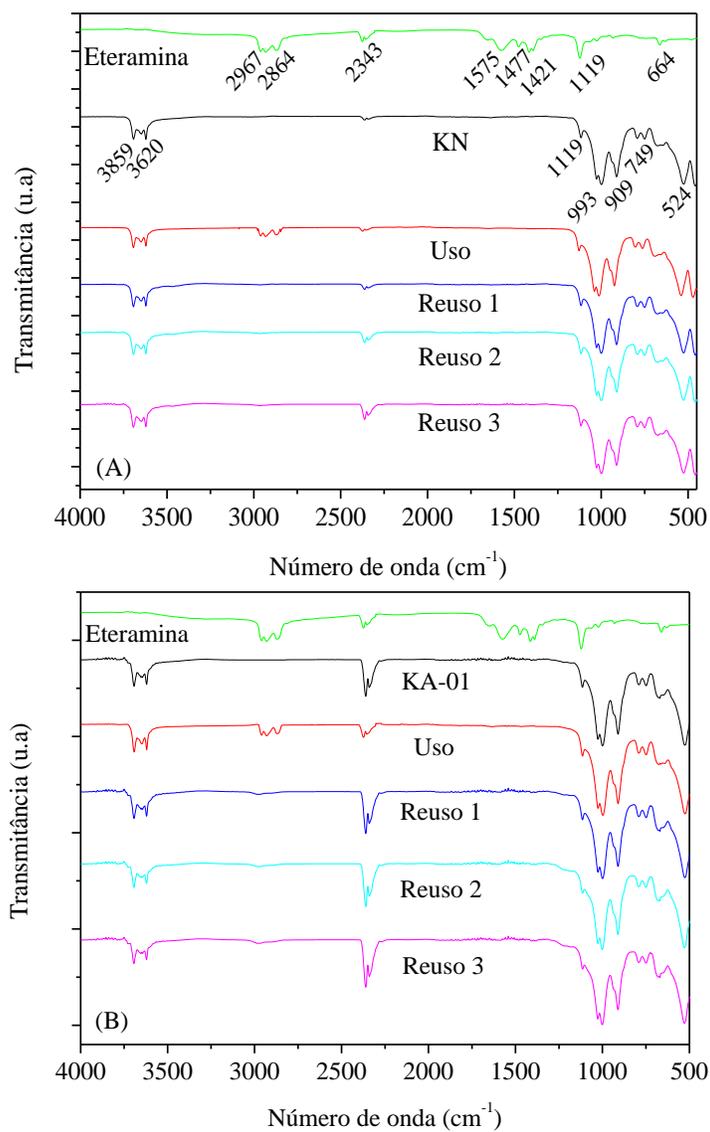


Figura 27 - ATR comparativo de eteramina, adsorvente, uso e reusos: KN (A); KA-01 (B); KA-02 (C); KA-05 (D); KP (E) e KDMSO (F).

(Continuação)

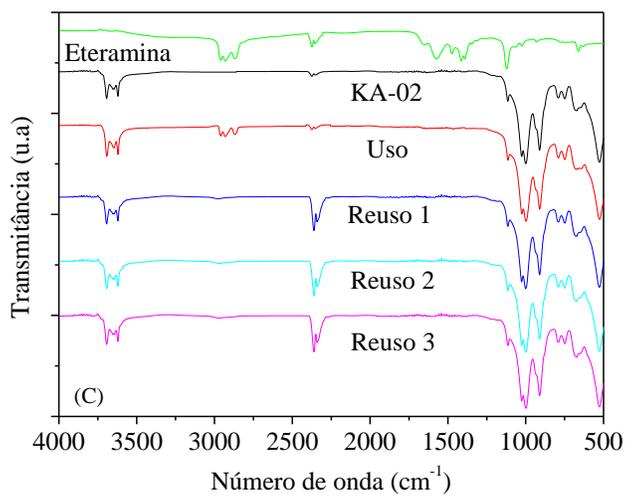
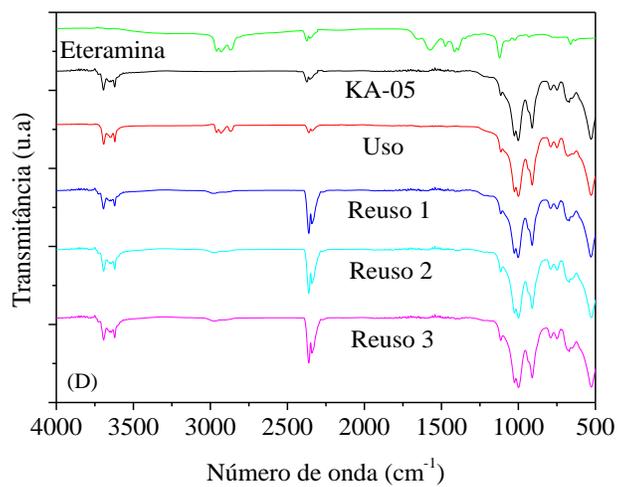
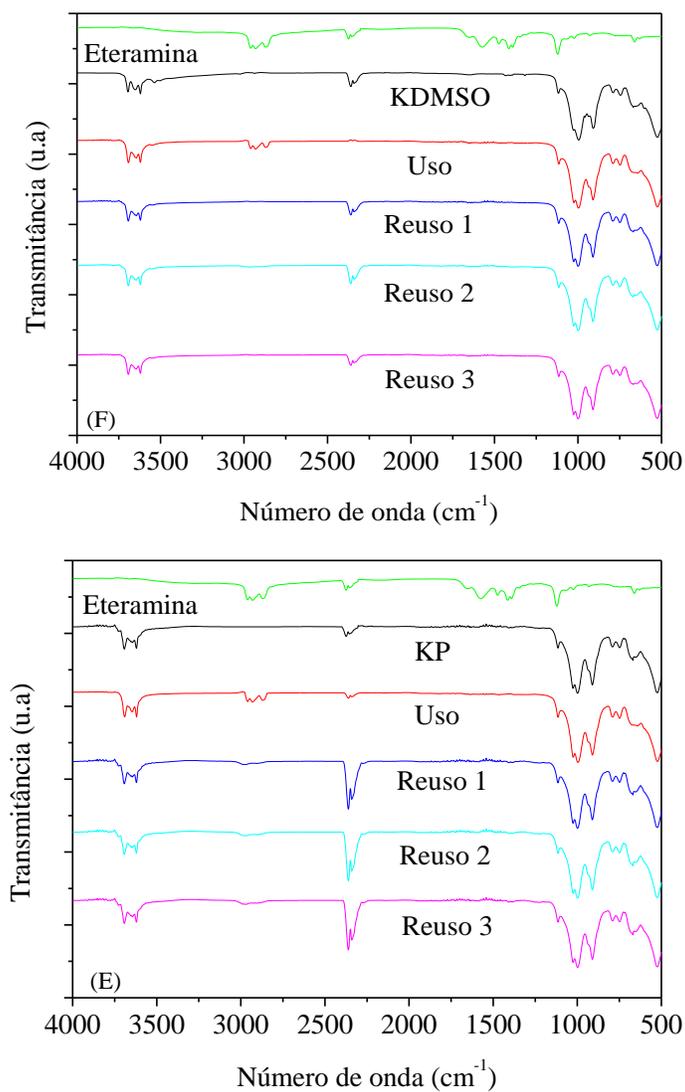


Figura 27 - ATR comparativo de eteramina, adsorvente, uso e reusos: KN (A); KA-01 (B); KA-02 (C); KA-05 (D); KP (E) e KDMSO (F).

(Conclusão)



Fonte: Dados do autor (2016)

No sentido de validar os processo de adsorção e dessorção, foram analisados os espectros da eteramina, do adsorvente antes do teste de adsorção,

do adsorvente logo após o teste de adsorção (denominado uso) e os espectros após os testes de dessorção (denominados reuso 1, reuso 2 e reuso 3) apresentados na Figura 27.

As eteraminas utilizadas no processamento mineral, em condições operacionais de pH 10, tem uma estrutura molecular que corresponde a R-O-(CH₂)₃-NH₂ e, na forma iônica, R-O-(CH₂)₃-NH₃⁺. Desse modo, no espectro de infravermelho da eteramina, as bandas de 2.967 e 2.864 cm⁻¹ identificam as vibrações de deformação axial de átomos de hidrogênio ligados a grupos metila. A absorção na região de 2.300 cm⁻¹ e entre 1.590 e 1.550 cm⁻¹ estão associadas às deformações angulares do NH₂. A região entre 1.500 e 600 cm⁻¹ está associada com vários tipos de vibração: axial e deformações angulares de C-O, C-N e ligações C-C. A banda em 1.477 cm⁻¹ está relacionada com a deformação angular de (CH₂)₃. A banda de 1.119 cm⁻¹ refere-se à deformação axial de C-O de éteres alifáticos.

Na comparação entre os espectros da eteramina e caulinita, foi possível verificar o surgimento de bandas (2.967 cm⁻¹ e 2.864 cm⁻¹) na caulinita após a adsorção, as quais são características da eteramina. Tais resultados validam a adsorção de eteramina. A banda na região de 2.368 cm⁻¹ é referente ao CO₂ adsorvido. Na análise dos espectros de reuso, foi possível observar que não ocorreram modificações significativas nas intensidades das bandas à medida que a caulinita foi reutilizada, tal fato valida a eficácia do processo de dessorção.

5.7 Cargas atômicas e mapa de potencial eletrostático

A análise teórica das cargas atômicas e os mapas de potencial eletrostático da eteramina molecular e protonada estão apresentadas nas Figuras 28 e 29. As cargas foram calculadas com base nas cargas atômicas NPA (Natural Population Analysis) (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985).

Figura 28 - Carga atômica: (A) da eteramina molecular (B) da eteramina protonada.

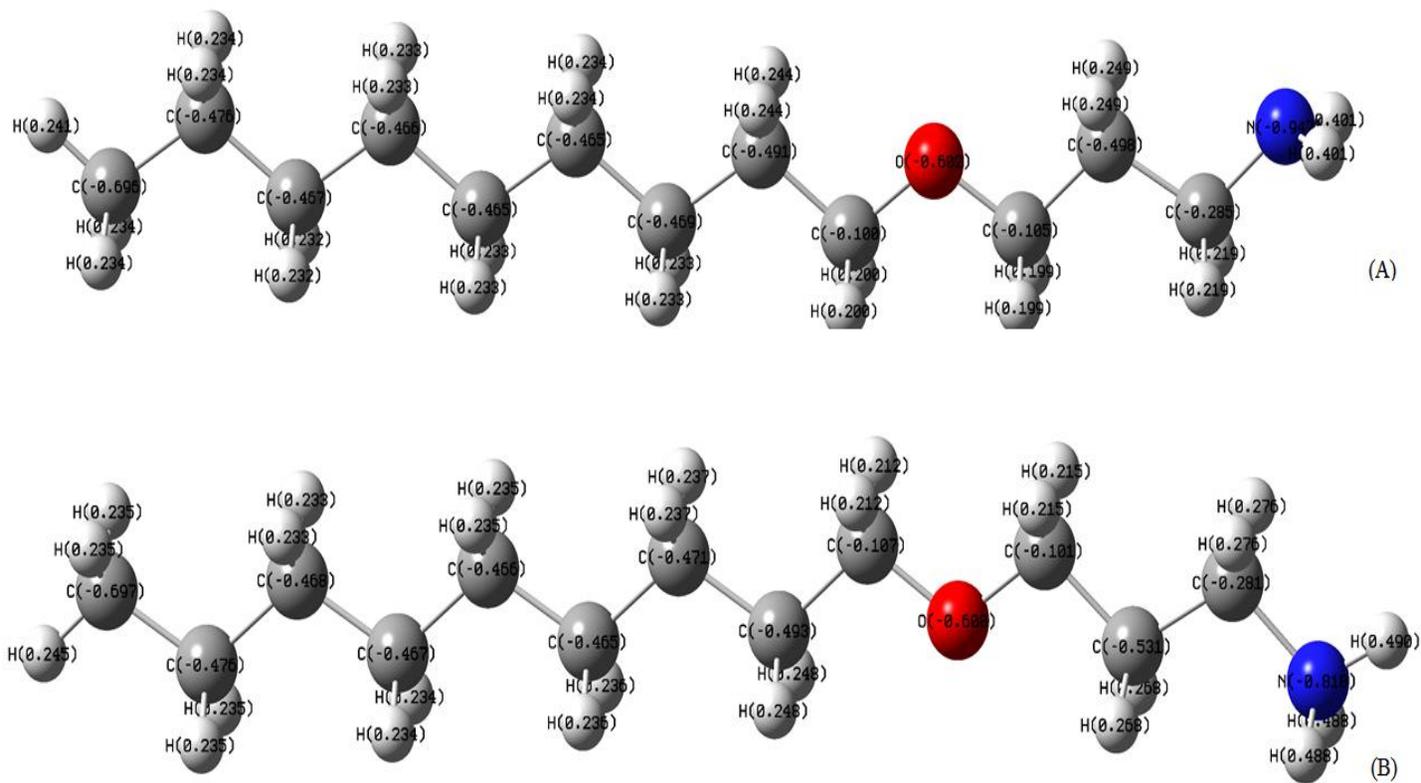
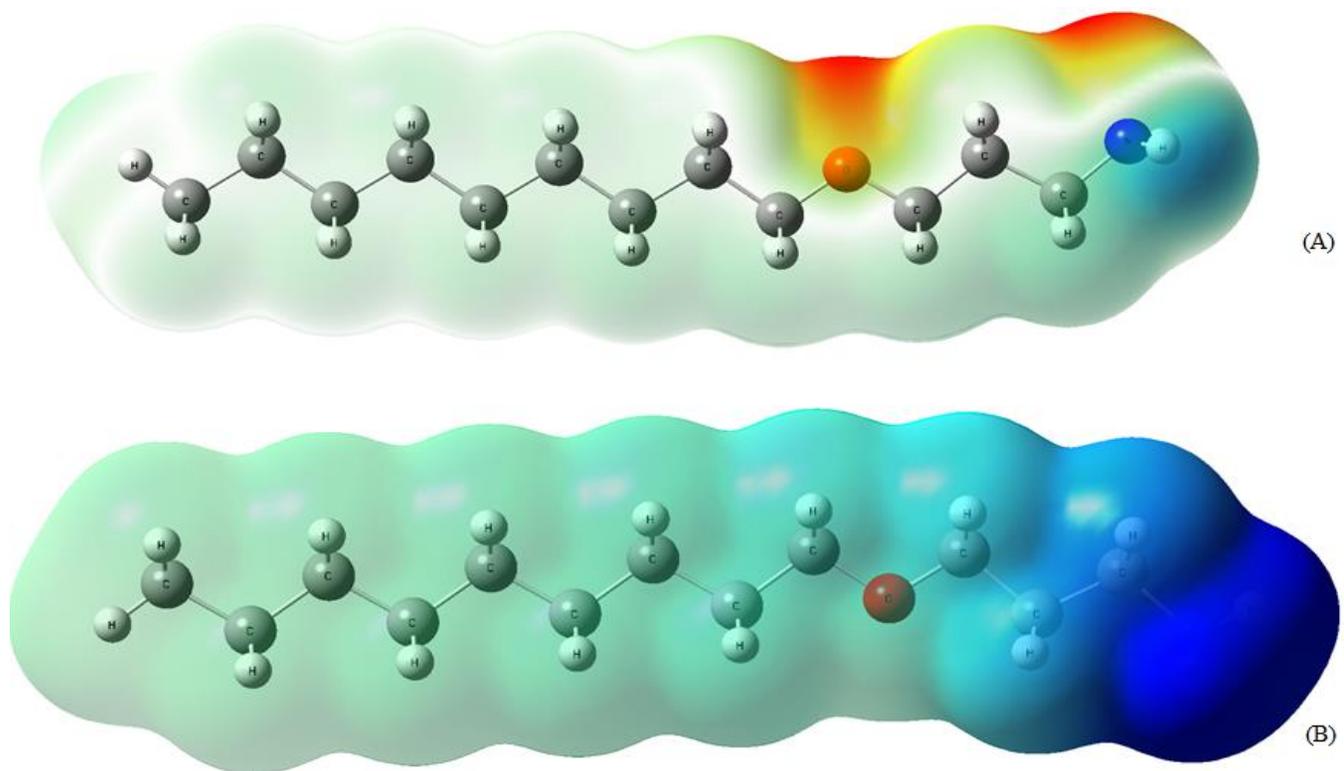


Figura 29 - Mapa de potencial eletrostático: (A) da eteramina molecular (B) da eteramina protonada.



A partir da análise da carga dos átomos da eteramina molecular e protonada, apresentadas nas Figuras 28A e 28B, foi possível observar que a protonação ocasionou um aumento do caráter positivo dos hidrogênios pertencentes ao grupo amino, uma vez que o valor da carga atômica dos hidrogênios desse grupo foi de 0,404 para a eteramina molecular e 0,488 e 0,495 na eteramina protonada.

Outro fato ainda observado com relação à carga atômica foi que este caráter positivo se deslocalizou sobre a molécula, ou seja, o aumento desse caráter não ocorreu apenas no grupo amino, sendo observado um acréscimo também nos átomos vizinhos.

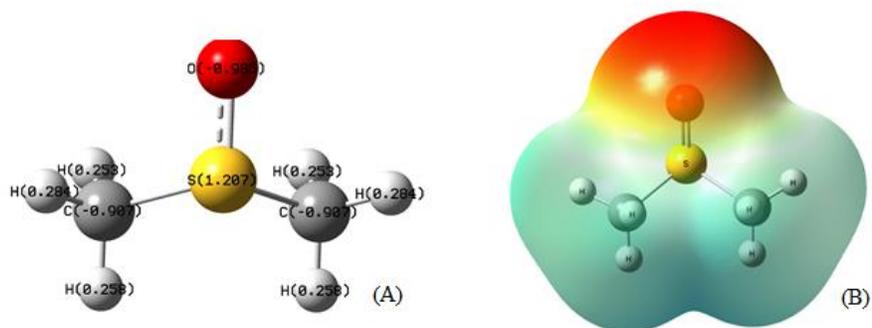
Assim é possível inferir que a eteramina protonada apresenta uma dispersão do caráter positivo na molécula com uma diminuição gradativa à medida que a cadeia se afasta do grupo amino.

Esse fato também pode ser observado na análise dos mapas de potencial eletrostático, apresentados na Figura 29. Esses mapas diferenciam as densidades de carga na molécula a partir de diferentes colorações, em que as regiões com caráter negativo apresentam uma coloração vermelha enquanto as regiões com caráter positivo apresentam uma coloração azul.

Na eteramina protonada, a região positiva, representada pela coloração azul, está deslocalizada, sendo mais pronunciada próxima ao grupo amino e nos átomos vizinhos a esse grupo.

A análise teórica dos mapas de potencial eletrostático do dimetilsulfóxido está apresentada na Figura 30.

Figura 30 - Análise da molécula de DMSO em termos de: (A) Carga atômica e (B) Mapa de potencial eletrostático.



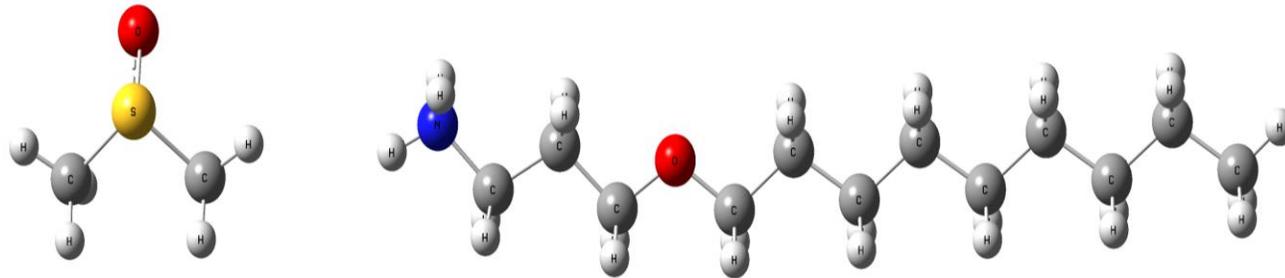
Fonte: Dados do autor (2016)

A partir da análise da Figura 30, foi possível observar que a molécula apresenta uma região negativa bem evidente. Tal fato pode contribuir para o processo de adsorção da eteramina uma vez que pode ocasionar a formação de novos sítios ativos negativos na caulinita intercalada.

5.8 Comparativo entre as moléculas de eteramina e dimetilsulfóxido

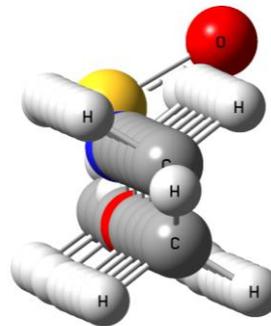
Com o intuito de entender a diminuição da área superficial e o aumento do diâmetro de poro na caulinita intercalada, foi realizada uma análise comparativa entre as moléculas de eteramina e dimetilsulfóxido apresentada nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 - Comparativo entre as moléculas de DMSO e eteramina perfiladas.



Fonte: Dados do autor (2016)

Figura 32 - Comparativo entre as moléculas de DMSO e eteramina alinhadas.



Fonte: Dados do autor (2016)

A partir da análise da Figura 31 é possível observar que a molécula de dimetilsulfóxido é mais curta, porém mais alta que a molécula de eteramina. Este fato fica evidenciado quando as moléculas são alinhadas, conforme a Figura 32, em que parte do grupo sulfóxido da molécula de DMSO sobressai à molécula de eteramina. Esse fato contribui para elucidar a diminuição da área superficial, o aumento do diâmetro de poro do KDMSO em relação à KN.

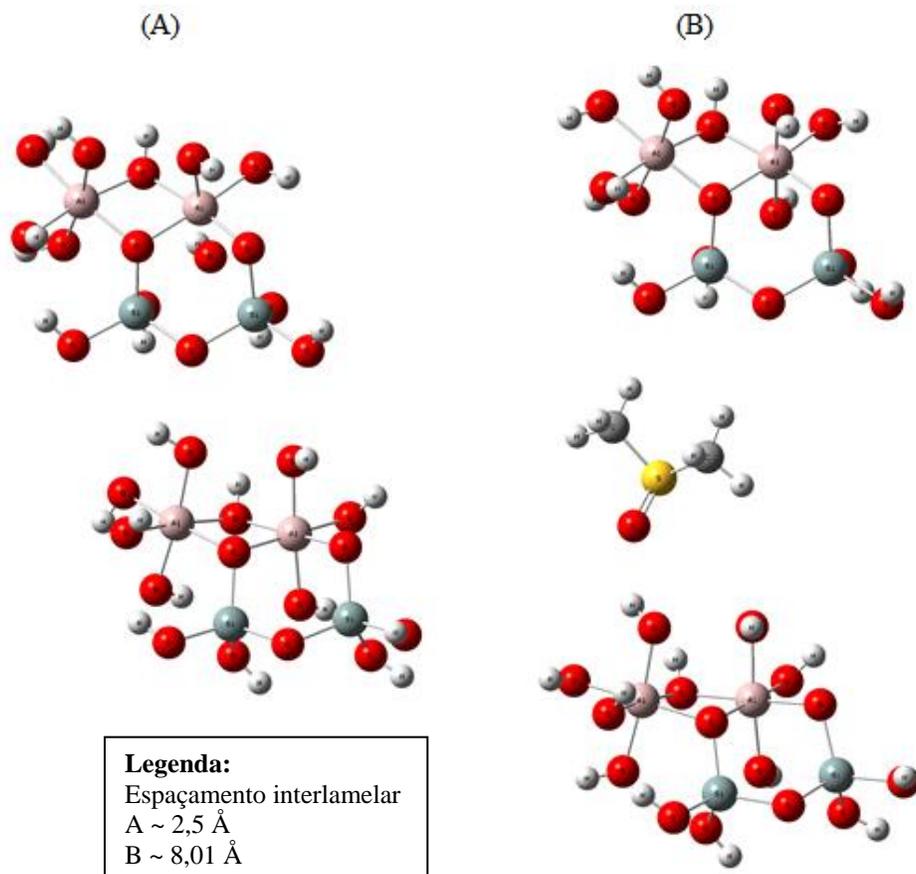
A diminuição da área superficial e o aumento do diâmetro de poro estão relacionados à entrada de moléculas de DMSO nas camadas interlamelares da caulinita. A diminuição da área pode ser justificada pela adsorção de moléculas de DMSO nos sítios interlamelares, porém como a molécula é alta, ela ocasiona a abertura da lamela, explicada pelo aumento do tamanho de poro. O tamanho da molécula favorece o processo, fato que não ocorre na avaliação da eteramina. Como a molécula é comprida, ela precisaria de uma orientação específica para alcançar os espaços interlamelares.

5.9 Avaliação do processo de intercalação

Com o intuito de verificar o processo de intercalação foi avaliada a disposição da caulinita na ausência e na presença de dimetilsulfóxido. Nesse sentido, foram realizados cálculos com a intenção de obter o arranjo espacial das moléculas bem como a influência do DMSO neste arranjo.

A Figura 33 apresenta a disposição espacial otimizada da caulinita na presença e na ausência da molécula de dimetilsulfóxido.

Figura 33 - Arranjo espacial otimizado: da (A) caulinita (B) caulinita intercalada com DMSO.



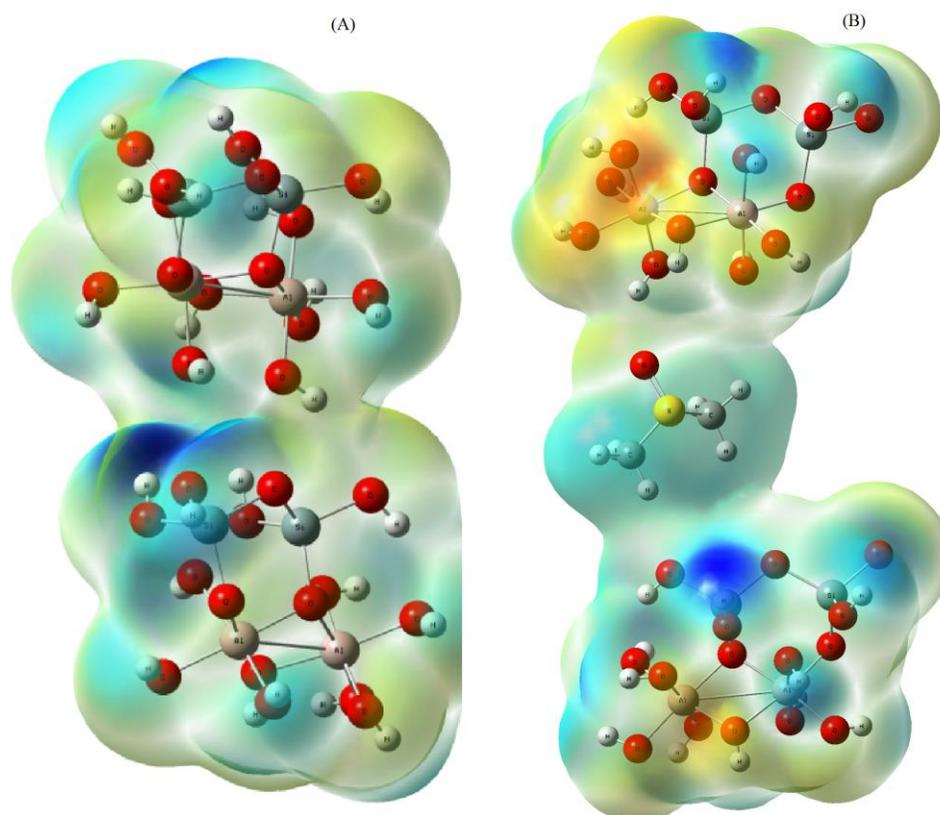
Fonte: Dados do autor (2016)

A partir dos resultados obtidos na Figura 33, foi possível observar que o espaçamento interlamelar aumentou de aproximadamente 2,5 Å para 8,01 Å com a entrada do DMSO na estrutura.

5.9.1 Avaliação dos mapas de potencial eletrostático do processo de adsorção de eteramina em caulinita intercalada

Com o intuito de elucidar a influência da molécula de dimetilsulfóxido na estrutura da caulinita intercalada, foram construídos os mapas de potencial eletrostático apresentados das caulinitas na ausência de DMSO (Figura 34A) e na presença de DMSO (FIGURA 34B).

Figura 34 - Mapa de potencial eletrostático da caulinita: (A) na ausência e (B) na presença de DMSO.



Fonte: Dados do autor (2016)

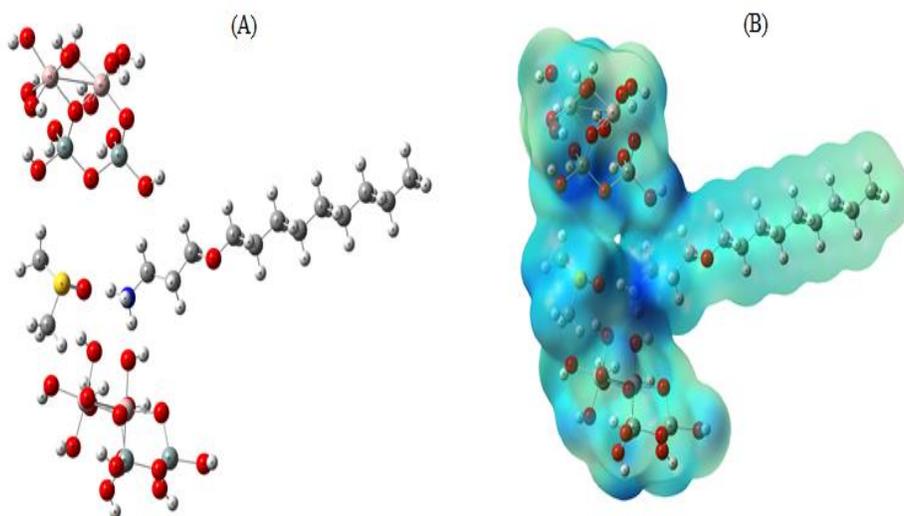
A partir da Figura 34 foi possível observar que a presença do dimetilsulfóxido modifica a nuvem eletrônica do arranjo intercalado contribuindo para a formação de uma região negativa, inexistente no arranjo onde esta molécula não está presente.

Desse modo a presença de moléculas de dimetilsulfóxido no espaço interlamelar além de contribuir com a criação de novos sítios de adsorção, antes inacessíveis, pode ainda criar uma seletividade no processo de adsorção, uma vez que essa região negativa pode influenciar na adsorção por meio de interações eletrostáticas.

5.10 Influência da presença do DMSO na adsorção de eteramina nas diferentes formas: molecular, protonada e dimerizada

As Figuras 35 e 36 apresentam o arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina e os respectivos mapas de potencial eletrostático da eteramina protonada, molecular, respectivamente.

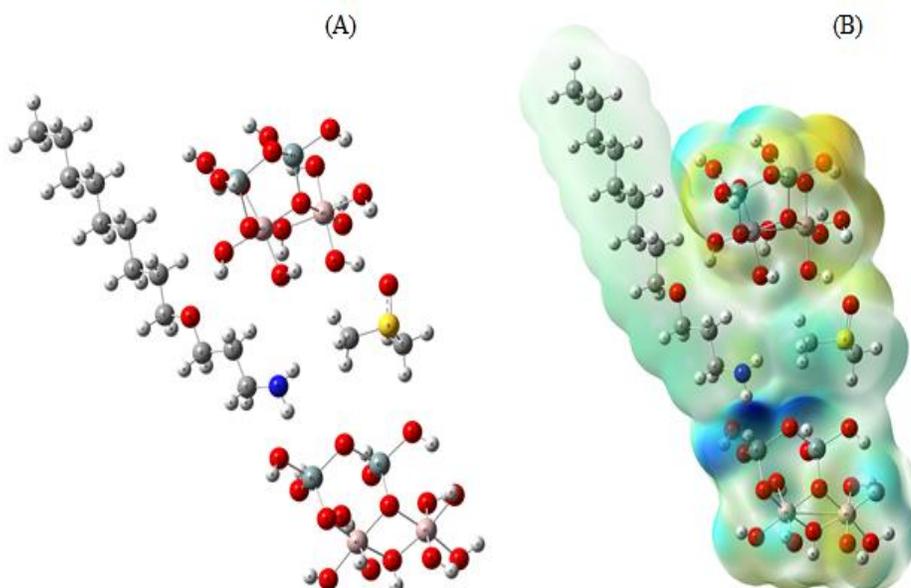
Figura 35 - Arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina protonada (A) e mapa de potencial eletrostático do arranjo (B).



A Figura 35A contribuiu para determinar o arranjo espacial otimizado do sistema caulinita – DMSO – eteramina. Com base nessa figura, foi possível observar uma interação eletrostática entre o grupo amina da eteramina protonada e o oxigênio do DMSO. Este fato fica ainda mais evidente com a rotação da molécula de DMSO com o intuito de favorecer essa interação. A partir da avaliação da Figura 35B foi possível observar que esta interação eletrostática contribuiu com a neutralização da região negativa observada no mapa eletrostático do processo de intercalação Figura 30B.

Desse modo foi possível observar que, no processo de adsorção da eteramina protonada, a intercalação também colaborou com a orientação do processo a partir da interação eletrostática entre a parte positiva da eteramina e a parte negativa do DMSO. Este fato pode ser comprovado pela melhoria da adsorção em pH ácido, observado na matriz contendo os resultados para a adsorção de eteramina (Tabela 6) quando foi utilizado o KDMSO como adsorvente.

Figura 36 - Arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina molecular (A) e mapa de potencial eletrostático do arranjo (B).

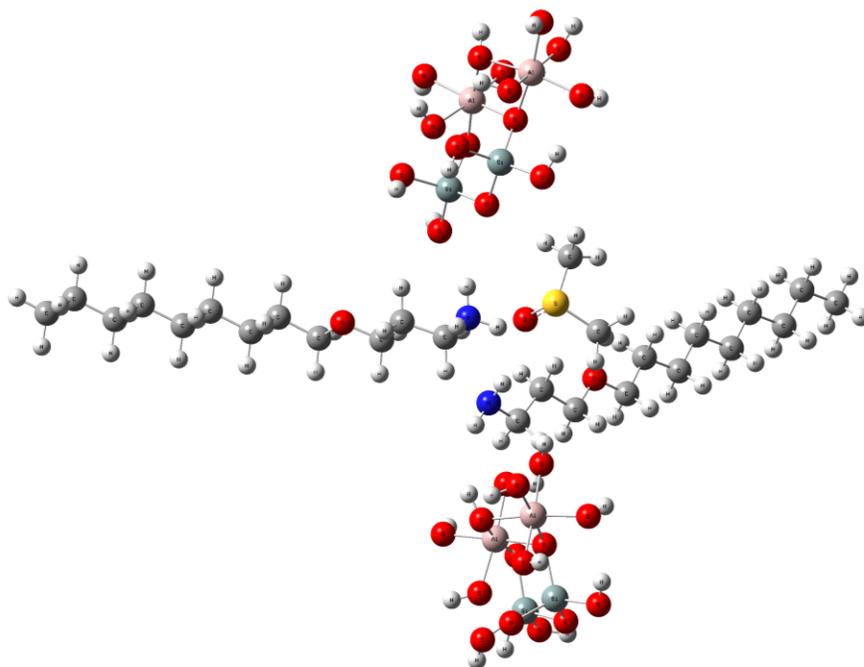


Fonte: Dados do autor (2016).

A partir da análise da Figura 36A, foi possível analisar que ao contrário da adsorção da eteramina protonada, onde ocorre uma interação grupo $-NH_3$ com o oxigênio do DMSO, o processo de adsorção da eteramina molecular ocorre, porém, com a interação do grupo $-NH_2$ com um hidrogênio do grupo metila do DMSO. De modo similar à análise realizada para a eteramina protonada, foi possível observar uma rotação na molécula de dimetilsulfóxido de modo a favorecer a adsorção da eteramina molecular. Com a análise do mapa de potencial eletrostático, a partir da Figura 36B, observou-se que essa interação também contribuiu para a neutralização da região negativa localizada próxima ao átomo de oxigênio do DMSO, similar ao mapa da interação com a eteramina protonada (Figura 35B). Esse fato também está relacionado à rotação da molécula de DMSO que favoreceu a interação e a consequente neutralização.

A Figura 37 apresenta o arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina dimerizada.

Figura 37 - Arranjo espacial do sistema caulinita – DMSO – eteramina dimerizada



Fonte: Dados do autor (2016).

A partir da Figura 37 foi possível observar que a presença do dimetilsulfóxido na adsorção de eteramina nas diferentes formas continua sendo favorecida mesmo quando esta se encontra na forma de dímeros.

Assim é possível inferir que a molécula de DMSO se ajusta no sistema de modo a otimizar o processo de adsorção. Porém, devido à diferença na quantidade de massa utilizada, o processo não resultou numa melhoria na eficiência de adsorção, em termos de quantidade de adsorvato por unidade de

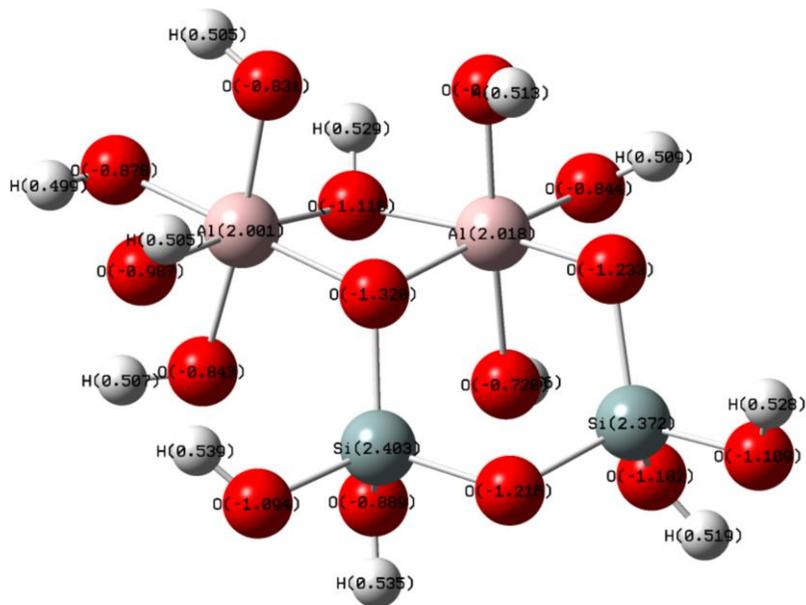
adsorvente. Dessa forma, o KN continua apresentando uma melhor eficiência econômica no processo de remoção de eteramina.

Cabe ressaltar que a otimização objetivou-se em determinar a melhor disposição das moléculas, desse modo os resultados apresentados representam os arranjos moleculares que melhor explicam o sistema e suas interações.

5.11 Avaliação do processo de intercalação por meio da análise das cargas atômicas

Com o intuito de validar as observações feitas sobre o processo de intercalação foram realizadas as seguintes análises das cargas atômicas: da caulinita (Figura 38), do arranjo entre caulinitas na ausência do DMSO (Figura 39) e do arranjo entre caulinitas na presença do DMSO (Figura 40).

Figura 38 - Cargas atômicas da caulinita.



Fonte: Dados do autor (2016).

A partir dos resultados de cargas atômicas foi possível observar uma similaridade entre as cargas da caulinita com apenas uma espécie (Figura 38) e do arranjo das moléculas de caulinita interagindo na ausência do DMSO (Figura 39). Quando é adicionado o DMSO, verificou-se que, além do aumento do espaçamento interlamelar, ocorre uma interação entre esta molécula e a caulinita. Este fato pode ser comprovado pela modificação nas cargas atômicas do DMSO avaliado de forma individual (Figura 30A) e no arranjo espacial (Figura 40).

A partir da avaliação dessa molécula foi possível observar uma maior distribuição das cargas quando o dimetilsulfóxido está presente no arranjo espacial. Este fato contribui para o aumento do caráter positivo dos hidrogênios nas extremidades e uma diminuição no caráter negativo do átomo de oxigênio na molécula de DMSO. Porém, apesar da diminuição do caráter negativo evidente desta molécula, a sua presença continua pronunciada. Esse fato contribui para a formação de um sítio ativo negativo inexistente no arranjo sem o DMSO, fato verificado pelo mapa de potencial eletrostático apresentado na Figura 34B.

Dessa forma a inserção de moléculas de DMSO além de contribuir com o processo de intercalação que possibilita o acesso das moléculas de eteramina entre as lamelas, região antes inacessível a estas moléculas, cria regiões de cargas opostas gerando dessa forma um sítio ativo negativo que favorece a interação com a eteramina protonada. Porém, foi observado que pela possibilidade de rotação dessa molécula a adsorção não se restringiu apenas a essa conformação da eteramina.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caulinita se destacou como uma alternativa para a adsorção de eteramina por ser material de baixo custo e apresentar uma remoção considerável mesmo após o reuso.

Vale ainda ressaltar que uma análise de custo-benefício deve ser considerada, uma vez que a caulinita apresenta um potencial promissor para utilização como adsorvente alternativo e um custo relativamente baixo quando comparado a adsorventes comerciais.

Nesse sentido, como proposição para futuros trabalhos algumas ideias poderão ser desenvolvidas tais como:

- a) Realizar análises com o efluente de mineração proveniente da flotação reversa de minério de ferro;
- b) Realizar a análise em fluxo contínuo a partir de uma proposição de adsorção em coluna;
- c) Avaliar a possibilidade da aplicação em uma planta piloto e escala plena.
- d) Avaliar outros reagentes no processo de intercalação com o intuito de obter um material com melhores eficiências de remoção e econômica;
- e) Dar continuidade aos estudos teóricos com o intuito de aprofundar o entendimento sobre o processo de intercalação.

7 CONCLUSÕES

Levando em consideração os resultados obtidos foi possível concluir que as modificações realizadas na caulinita natural influenciaram na adsorção da eteramina. Os efeitos dessas modificações no adsorvente foram avaliados pelas diferentes caracterizações realizadas.

Na verificação da influência dos parâmetros, foi possível concluir que as condições otimizadas de adsorção foram: concentração de eteramina de 400 mg L⁻¹, pH = 10 e massa de adsorvente 0,1 g para KN e 400 mg L⁻¹, pH = 10 e massa de adsorvente 0,2 g para os outros adsorventes. Essa diferença na massa de adsorvente pode estar relacionada ao aumento do nível de significância desse parâmetro na adsorção nas caulinitas modificadas, como foi observado pelos gráficos de Pareto.

O tempo de equilíbrio foi próximo de 30 minutos para todos os adsorventes e, a partir da comparação da cinética de adsorção de eteramina nas caulinita *in natura* e modificadas, foi possível observar que os tratamentos não resultaram numa melhoria na eficiência de adsorção, sendo o KN o melhor adsorvente utilizado.

Do ponto de vista econômico, este fato é interessante, uma vez que os tratamentos estão associados a gastos energéticos e de reagentes, fato que pode inviabilizar o emprego da caulinita no processo.

Pela avaliação da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (Qe), foi possível observar uma maior remoção em KN. Tal fato está associado a menor quantidade de massa adsorvente utilizada no processo com KN em relação aos demais adsorventes

No ajuste dos dados experimentais e dos modelos cinéticos foi possível observar um melhor ajuste para o modelo de pseudossegunda ordem.

Os resultados da isoterma de adsorção mostram que os dados se ajustaram ao modelo de Sips e o valor de E_{ads} obtido indica que a adsorção envolveu um processo de quimissorção.

A partir dos testes de reuso foi possível observar que houve uma diminuição pouco significativa na eficiência de remoção à medida que os adsorventes foram reutilizados. Tal fato mostrou que a metodologia de dessorção proposta foi eficiente.

A análise teórica possibilitou validar o processo de intercalação e ainda revelou que a molécula de DMSO além de contribuir para o aumento do espaço interlamelar, possibilitando o acesso da eteramina a sítios ativos antes inacessíveis, colabora com a formação de uma região com caráter negativo. Porém a molécula de DMSO tem a capacidade de rotacionar no espaço interlamelar de forma a favorecer a adsorção das diferentes formas de eteramina. Assim é possível inferir que a molécula de DMSO se ajusta no sistema de modo a contribuir no processo de adsorção.

Desse modo a intercalação se mostrou como um processo eficaz para a melhoria da eficiência do processo de adsorção. Porém o custo-benefício de sua aplicação em escala industrial deve ser observada, pois este processo é relativamente lento e ocorre uma perda de material durante o procedimento.

REFERÊNCIAS

ALKAN, M. et al. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 1/2, p. 867-876, May 2008.

ALMEIDA, G. et al. Estimating the potential water reuse based on fuzzy reasoning. **Journal of Environmental Management**, London, v. 128, p. 883-892, Oct. 2013.

ALTMANN, J. et al. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water Research**, New York, v. 55, p. 185-193, May 2014.

AMBROZEK, B.; ZWARYCZ-MAKLES, K. Theoretical and experimental studies of the recovery of volatile organic compounds from waste air streams in the thermal swing adsorption system with closed-loop regeneration of adsorbent. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 85, p. 646-654, Sept. 2014.

ANGOVE, M. J.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D. Adsorption of cadmium(II) on kaolinite. **Colloids And Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 126, n. 2/3, p. 137-147, June 1997.

ARAUJO, D. M. et al. Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 64, n. 2, p. 151-155, Mar. 2010.

ASADOLLAHZADEH, M. et al. Response surface methodology based on central composite design as a chemometric tool for optimization of dispersive-solidification liquid-liquid microextraction for speciation of inorganic arsenic in environmental water samples. **Talanta**, London, v. 123, p. 25-31, June 2014.

ATKINS, P.; PAULA J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488 p.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change: transformation-time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 8, n. 2, p. 212-224, 1940.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 401 p.

BATISTELI, G. M. B.; PERES, A. E. C. Residual amine in iron ore flotation. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 21, n. 12/14, p. 873-876, Nov. 2008.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, Washington, v. 2, n. 4, p. 455-475, Nov. 1960.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2007. 336 p.

CHAN, S. N.; THOE, W.; LEE, J. H. W. Real-time forecasting of Hong Kong beach water quality by 3D deterministic model. **Water Research**, New York, v. 47, n. 4, p. 1631-1647, Mar. 2013.

CHATTERJEE, S. et al. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 181/182, p. 289-299, Feb. 2012.

CHAUDHARY, N.; BALOMAJUMDER, C. Optimization study of adsorption parameters for removal of phenol on aluminum impregnated fly ash using response surface methodology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 3, p. 852-859, May 2014.

CHEN, Y.; LU, D. CO₂ capture by kaolinite and its adsorption mechanism. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 104, p. 221-228, Feb. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 053, 2005. p. 58-63.

DAS, K.; TIWARI, R. K. S.; SHRIVASTAVA, D. K. Techniques for evaluation of medicinal plant products as antimicrobial agent: Current methods and future trends. **Journal of Medicinal Plants Research**, Oxford, v. 4, n. 2, p. 104-111, 2010.

DAWODU, F. A.; AKPOMIE, K. G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. **Journal of**

Materials Research and Technology, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 129-141, abr. 2014.

DEKA, B. C.; BHATTACHARYYA, P. K. Understanding chitosan as a gene carrier: a DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 1051, p. 35-41, Jan. 2015.

ELOVICH, S. Y.; ZHABROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 13, p. 1761-1764, 1939.

FEITOZA, N. C. et al. Fabrication of glycine-functionalized maghemite nanoparticles for magnetic removal of copper from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 264, p. 153-160, Jan. 2014.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 597, n. 2, p. 179-186, Aug. 2007.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V.; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 127, p. 62-69, Mar. 2014.

FRISCH, M. J. et al. **GAUSSIAN**: software. Wallingford: Iosias Jody, 2009. 76 p.

GOHARI, A. et al. Water transfer as a solution to water shortage: a fix that can backfire. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 491, p. 23-39, May 2013.

GRACE, A. O.; URMILLA, B.; VADI, M. Households coping strategies for climate variability related water shortages in Oke-Ogun region, Nigeria. **Environmental Development**, Oxford, v. 5, p. 23-38, Jan. 2013.

GUERRA, D. J. L. et al. Equilibrium, thermodynamic, and kinetic of Cr(VI) adsorption using a modified and unmodified bentonite clay. **International Journal of Mining Science and Technology**, Amsterdam, v. 24, n. 4, p. 525-535, July 2014.

GUERRA, D. J. L.; SILVA, R. A. R. Kinetic and thermodynamic studies of Brazilian illite-kaolinite in natural and intercalated forms as adsorbents to removal of Zn²⁺ from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 1, p.268-274, Jan. 2014.

GUERRA, D. L. et al. Influence of the acid activation of pillared smectites from Amazon (Brazil) in adsorption process with butylamine. **Polyhedron**, New York, v. 25, n. 15, p. 2880-2890, Nov. 2006.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; SOUSA, K. S. Adsorption and thermodynamic studies of Cu(II) and Zn(II) on organofunctionalized-kaolinite. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 254, n. 16, p. 5157-5163, June 2008.

GUNSON, A. J. et al. Reducing mine water requirements. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 21, n. 1, p. 71-82, Jan. 2012.

GUO, W. et al. Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/Fe₃O₄ composites. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 171, n. 2, p. 603-611, July 2011.

GUPTA, V. K. et al. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: effect of pre-treatment conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 417, p. 420-430, Mar. 2014.

GUSAIN, D.; BUX, F.; SHARMA, Y. C. Abatement of chromium by adsorption on nanocrystalline zirconia using response surface methodology. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 197, p. 131-141, Sept. 2014.

GUSMÃO, K. A. G. et al. Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, London, v. 133, p. 332-342, Jan. 2014.

HARIHARAN, G. An efficient wavelet based approximation method to water quality assessment model in a uniform channel. **Ain Shams Engineering Journal**, Amsterdam, v. 5, n. 2, p. 525-532, June 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, New York, v. 34, n. 3, p. 735-742, Feb. 2000.

IZQUIERDO, M. T. et al. Influence of activated carbon characteristics on toluene and hexane adsorption: application of surface response methodology. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 264, p. 335-343, Jan. 2013.

JIANG, H. et al. A comparison study of the flotation and adsorption behaviors of diaspoere and kaolinite with quaternary ammonium collectors. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 65, p. 124-129, Oct. 2014.

JIN, X. et al. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 20, n. 5, p. 3025–3032, Sept. 2014.

JOVANOVICH, D. S. Physical adsorption of gases. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, Darmstadt, v. 235, n. 1, p. 1214-1225, Nov. 1969.

KNANI, S. et al. Modeling of adsorption isotherms of water vapor on Tunisian olive leaves using statistical mechanical formulation. **Physica A: statistical mechanics and its applications**, Oxford, v. 400, p. 57-70, Apr. 2014.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 55, p. 100-107, Jan. 2012.

KULKARNI, et al. Adsorption of phenol from wastewater in fluidized bed using coconut shell activated carbon. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 51, p. 300-307, 2013.

KWIATKOWSKI, M.; DUDA, J. T.; DUDA, J. M. Application of the Ibet class models with the original fluid state model to an analysis of single, double and triple carbon dioxide, methane and nitrogen adsorption isotherms. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 457, p. 449-454, Sept. 2014.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kongl Svenska Vetenskapsakad. Handl**, Oikos, v. 24, n. 1, p. 1-39, 1898.

LARA, M. A. M. et al. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 81, p. 120-129, Oct. 2014.

LASCHUK, E. F. **Novo formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos**. 2005. 143 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LEE, Y. S.; KIM, J. S. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 22, n. 1/2, p. 55-63, Nov. 2002.

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. Caxias do Sul: Plenum Press, 1982. 758 p.

LIMA, N. P.; VALADÃO, G. E. S.; PERES, A. E. C. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 45, p. 180-184, May 2013.

LIMA, O. A. de; LEAL FILHO, L. de S.; BARBOSA, F. S. Caracterização hidrodinâmica de células mecânicas de flotação: capacidade de bombeamento de célula denver de laboratório. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n. 4, p. 415-419, out./dez. 2006.

LIU, Y. et al. Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 184, p. 248-255, Mar. 2012.

LOGANATHAN, P. et al. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 131, p. 363-374, Dec. 2013.

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 263, n. 1, p. 542-547, July 2003.

LUNA, M. D. G. de et al. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls – optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 44, n. 4, p. 646-653, July 2013.

LUTANDULA, M. S.; MWANA, K. N. Perturbations from the recycled water chemical components on flotation of oxidized ores of copper: the case of bicarbonate ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 1, p. 190-198, Mar. 2014.

MA, W. et al. Adsorption and bio-sorption of nickel ions and reuse for 2-chlorophenol catalytic ozonation oxidation degradation from water. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 266, p. 19-25, Feb. 2014.

MA, X.; MARQUES, M.; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of vale iron ore. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 100, n. 3/4, p. 179-183, Sept. 2011.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 91/92, p. 55-62, Apr. 2014.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1/3, p. 465-471, Dec. 2010.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Influence of pH and of the interaction involved in etheramine removal in kaolinite: insights about adsorption mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 117, n. 42, p. 21788-21794, 2013.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Kaolinite: a cheap alternative for industrial and mining wastewater treatment. In: BHATNAGAR, A. **Application of adsorbents for water pollution control**. Abu Dhabi: Betham Science, 2012. p. 272-290.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Removal of dyes by lingocellulose adsorbents originating from biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 2199-2210, Dec. 2014.

MAKÓ, E. et al. Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 83/84, p. 24-31, Oct. 2013.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 163, n. 3, p. 256-263, Oct. 2010.

MANGWANDI, C. et al. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 2, p. 1123-1130, June 2014.

MARCOS, C.; RODRÍGUEZ, I. Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 87, p. 219-227, Jan. 2014.

MARETTO, M. et al. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 77, p. 22-34, Aug. 2014.

MASSOUMI, A.; GHAEMY, M. Removal of metal ions from water using nanohydrogel tragacanth gum-g-polyamidoxime: isotherm and kinetic study. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 108, p. 206-215, Aug. 2014.

MATUSIK, J.; KLAPYTA, Z. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 83/84, p. 433-440, Oct. 2013.

MATUSIK, J.; MATYKOWSKA, L. Behaviour of kaolinite intercalation compounds with selected ammonium salts in aqueous chromate and arsenate solutions. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 1071, p. 52-59, Aug. 2014.

MBEY, J. A. et al. An insight on the weakening of the interlayer bonds in a Cameroonian kaolinite through DMSO intercalation. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 83/84, p. 327-335, Oct. 2013.

MELO, J. D. D. et al. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. **Ceramics International**, Faenza, v. 36, n. 1, p. 33-38, Jan. 2010.

MENDIGUCHÍA, C. et al. Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water: a case study. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 515, n. 1, p. 143-149, May 2004.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539 p.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, p. 44-55, 1994.

MORSY, F. A. et al. Modification and evaluation of Egyptian kaolinite as pigment for paper coating. **Powder Technology**, Lausanne, v. 264, p. 430-438, Sept. 2014.

- MUDD, G. M. The environmental sustainability of mining in Australia: key mega-trends and looming constraints. **Resources Policy**, Guildford, v. 35, n. 2, p. 98-115, June 2010.
- NANDI, B.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 42, n. 3/4, p. 583-590, Jan. 2009.
- NDLOVU, B. et al. Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour via crystallinity measurements. **Powder Technology**, Lausanne, v. 269, p. 505-512, Jan. 2015.
- NGUYEN, C.; DO, D. D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 9, p. 1327-1336, Aug. 2001.
- NUNES, C. A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, nov. 2012.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, nov. 2013.
- ONYANGO, M. S. et al. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 279, n. 2, p. 341-350, Nov. 2004.
- PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 363, n. 1/3, p. 98-104, June 2010.
- PAVLOVIC, M. D. et al. Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds: a response surface methodology approach. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 4, p. 1691-1699, July 2014.
- PÉREZ, A. et al. Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 95, p. 18-24, June 2014.

PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. **Journal of Environmental Management**, London, v. 133, p. 284-292, Jan. 2014.

POONKUZHALI, K. et al. Reduction of hexavalent chromium using *Aerva lanata* L.: elucidation of reduction mechanism and identification of active principles. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 272, p. 89-95, May 2014.

RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 1, p. 398-414, Mar. 2014.

RATH, S. S. et al. Influence of band thickness of banded hematite quartzite (BHQ) ore in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 130, p. 48-55, July 2014.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, June 1959.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 83, n. 2, p.735-746, 1985.

RODRIGUES, O. M. S. et al. Kaolinite and hematite flotation separation using etheramine and ammonium quaternary salts. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 40, p. 12-15, Jan. 2013.

ROUT, P. R.; BHUNIA, P.; DASH, R. R. Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 3, p. 1331-1342, Sept. 2014.

SALES, P. F. et al. Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue dye on natural and acid-treated clays. **Journal of Environmental Management**, London, v. 130, p. 417-428, Nov. 2013.

SALES, P. F. et al. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, London, v. 128, p. 480-488, Oct. 2013.

SARI, A.; TUZEN, M. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 88/89, p. 63-72, Feb. 2014.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.

SIMANJUNTAK, W. et al. Characteristics of aluminosilicates prepared from rice husk silica and aluminum metal. **Ceramics International**, Faenza, v. 39, n. 8, p. 9369-9375, Dec. 2013.

SMRCOK, L. et al. The combined inelastic neutron scattering and solid state DFT study of hydrogen atoms dynamics in a highly ordered kaolinite. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 37, n. 8, p. 571-579, Feb. 2010.

SOUZA, J. R. et al. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. **Revista Eletrônica do Prodema**, Fortaleza, v. 8, n. 1, p. 26-45, abr. 2014.

TAHIR, M.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, June 2006.

TAIWO, O.; KING, R. Determination of kinetic parameters for the adsorption of a protein on porous beads using symbolic computation and numerical Laplace inversion. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 42, n. 7, p. 561-568, July 2003.

TARLEY, C. R. T. et al. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, New York, v. 92, n. 1, p. 58-67, May 2009.

TAVARES, L. C. et al. Adsorção de nitrato em caulinita a partir de rejeito de caulim modificado com uréia. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 352, p. 640-648, out./dez. 2013.

TEKIN, N.; DEMIRBAS, Ö.; ALKAN, M. Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 85, n. 3, p. 340-350, Nov. 2005.

TEODORO, A. L.; LEÃO, V. A. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. **Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, n. 3, p.197-201, jul. 2004.

TICHAI, A. et al. Hartree–Fock many-body perturbation theory for nuclear ground-states. **Physics Letters B**, Amsterdam, v. 756, p. 283-288, May 2016.

UGOCHUKWU, C. et al. Effect of acid activated clay minerals on biodegradation of crude oil hydrocarbons. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 88, p. 185-191, Mar. 2014.

UNUABONAH, E. I. et al. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 93, n. 1/2, p. 1-9, July 2008.

UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; DAWODU, F. A. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2/3, p. 397-409, Sept. 2008.

VANDENBRUWANE, J. et al. Comparison of different isotherm models for dissolved organic carbon (DOC) and nitrogen (DON) sorption to mineral soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 139, n. 1/2, p. 144-153, Apr. 2007.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. 401 p.

VISA, M. Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 263, p. 753-762, Dec. 2012.

VÖRÖSMARTY, C. J. et al. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, London, n. 467, p. 555-561, Sept. 2010.

WANG, F. Y.; WANG, H.; MA, J. W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—bamboo charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 300-306, May 2010.

WANG, X. et al. The DFT study of adsorption of 2,4-dinitrotoluene on kaolinite surfaces. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 1025, p. 16-23, Dec. 2013.

WEI, S. et al. Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. **Geoderma**, Amsterdam, v. 213, p. 478-484, Jan. 2014.

WONG, H.; HU, B. Q. Application of improved extension method to water quality evaluation. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 509, p. 539-548, Feb. 2014.

WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME. **The United Nations World Water Development Report 3: water in a changing world**. 3. ed. London: UNESCO, 2009. 349 p.

WU, Q. et al. Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 311, p. 264-272, Aug. 2014.

WU, Y. et al. Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH₂-MCM-41 using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 20, n. 5, p. 2792-2800, Sept. 2014.

XU, H. et al. Preparation of kaolinite nanotubes by a solvothermal method. **Ceramics International**, Faenza, v. 41, n. 5, p. 6463-6469, June 2015.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 209, p. 172-184, July 2014.

YANG, W.; ZAOUI, A. Uranyl adsorption on (001) surfaces of kaolinite: a molecular dynamics study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 80/81, p. 98-106, Aug. 2013.

YOUNG, T. D.; VARGAS, R.; GARZA, J. A Hartree–Fock study of the confined helium atom: local and global basis set approaches. **Physics Letters A**, Amsterdam, v. 380, n. 5/6, p. 712-717, Feb. 2016.

YUAN, G. D. et al. Clays and clay minerals for pollution control. **Developments in Clay Science**, Oxford, v. 5, p. 587-644, 2013.

ZHANG, H. et al. Effects of particle size on lignite reverse flotation kinetics in the presence of sodium chloride. **Powder Technology**, Lausanne, v. 246, p. 658-663, Sept. 2013.

ZHANG, S. et al. Intercalation of dodecylamine into kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 430, p. 345-350, Sept. 2014.

ZHANG, S. et al. Treatment of hypersaline industrial wastewater from salicylaldehyde production by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation on commercial activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 252, p. 141-149, Sept. 2014.

ZHANG, X. et al. Investigation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto MIEX resin: optimization using response surface methodology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 4, p. 1835-1841, July 2014.

ZHENG, W. et al. Formation of intercalation compound of kaolinite–glycine via displacing guest water by glycine. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 432, p. 278-284, Oct. 2014.

ZHENG, Y. et al. Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 171, n. 3, p. 1201-1208, July 2011.