

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ETERAMINA  
EM ADSORVENTES NATURAIS E  
SINTÉTICOS**

**PAULO VITOR BRANDÃO LEAL**

**2010**

**PAULO VITOR BRANDÃO LEAL**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ETERAMINA EM ADSORVENTES  
NATURAIS E SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS  
MINAS GERAIS-BRASIL  
2010

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Leal, Paulo Vitor Brandão.

Estudo da adsorção de eteramina em adsorventes naturais e  
sintéticos / Paulo Vitor Brandão Leal. – Lavras : UFLA, 2010.  
90 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.  
Orientador: Zuy Maria Magriotis.  
Bibliografia.

1. Caulinita. 2. Mineração. 3. Flotação. 4. Tratamento. 5.  
Rejeito. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 622.49

**PAULO VITOR BRANDÃO LEAL**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ETERAMINA EM ADSORVENTES  
NATURAIS E SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 19 de fevereiro de 2010.

Prof. Dr. Paulo Roberto de Magalhães Viana                      UFMG

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho                              UFLA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zuy Maria Magriotis  
UFLA  
(Orientadora)

LAVRAS  
MINAS GERAIS-BRASIL

Aos meus pais Welington e Ângela, por serem sempre meu porto seguro e me proporcionarem a realização deste sonho.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida.

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

Aos grandes amigos: Alexandre, César, Douglas, Hebert, Jean, Renato, Vinícius Brandão e Vinícius Dourado, por estarem sempre ao meu lado, pela amizade sincera, por todos os momentos vividos.

Às minhas queridas irmãs, Ana Luiza e Luciana, pelo apoio e carinho.

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

À Prof<sup>ª</sup>. Adelir, por acreditar em mim, pela oportunidade dada quando eu mais precisei.

À co-orientadora Prof<sup>ª</sup>. Rísia Magriotis Papini, pelo esforço e dedicação a este trabalho.

À Universidade Federal de Lavras, por todas as oportunidades.

Ao Departamento de Química, em especial à Prof<sup>ª</sup>. Angelita, pelo esforço na concessão de bolsas de estudo.

À Miriam, por ser sempre tão gentil e prestativa na secretaria da pós-graduação.

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

À FAPEMIG, pelo financiamento do projeto.

À Priscila, por ser meu braço direito durante esse tempo, por toda dedicação e amizade.

Aos amigos do Laboratório, em especial Joalis, Dona Selma, Felipe e Robson, por tornarem o trabalho muito mais agradável.

À “Xulita”, por sempre me ajudar na organização do laboratório.

Ao colega Jaílson, pela realização das análises de fluorescência de raios-X.

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

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha, do Instituto Nacional de Tecnologia, pela realização das análises de área BET das amostras.

Ao Prof. Pedro Augusto Arroyo, da Universidade Federal de Maringá, pela amostra de zeólita beta.

À mineradora Química e Minério de Ijaci/MG, pelas amostras de caulinitas.

Aos professores Luiz, Teodorico, Matheus, Maria das Graças e Walcleé, por estarem sempre atentos aos seus alunos, pelas observações, disponibilidade e idéias que possibilitaram um melhor desenvolvimento do trabalho.

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

A todos que torceram por mim.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 A água.....	3
2.1.1 Qualidade da água.....	3
2.1.2 A escassez da água.....	4
2.2 Mineração .....	5
2.2.1 A mineração e a água.....	5
2.3 Flotação.....	7
2.3.1 Classificação mineralógica na flotação.....	8
2.4 Reagentes utilizados na flotação.....	11
2.4.1 Coletores catiônicos.....	11
2.4.1.1 Características das aminas .....	12
2.4.1.2 Propriedades das aminas.....	13
2.4.1.3 Reações químicas das aminas .....	14
2.4.1.4 Neutralização dos coletores catiônicos .....	14
2.4.2 Espumantes .....	15
2.5 Adsorção .....	16
2.5.1 Isotermas de adsorção.....	16
2.5.2 Cinética de adsorção .....	19
2.6 Zeólitas .....	20
2.6.1 Princípios gerais.....	20
2.6.2 Tipos de zeólitas .....	22

2.6.3 Aplicação das zeólitas.....	22
2.7 Carvão ativado .....	26
2.7.1 Princípios gerais.....	26
2.7.2 Carbonização e ativação .....	26
2.7.3 Aplicação do carvão ativado.....	27
2.8 Adsorção em Caulinita.....	30
2.8.1 Princípios gerais.....	30
2.8.2 Aplicações da caulinita .....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
3.1 Adsorvato.....	34
3.2 Adsorventes .....	34
3.2.1 Caracterização dos adsorventes .....	35
3.2.1.1 Composição Química.....	35
3.2.1.2 Área superficial específica.....	35
3.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	35
3.2.1.4 Potencial Zeta .....	35
3.3 Experimentos de adsorção .....	36
3.4 Isoterma de adsorção .....	36
3.5 Determinação da concentração de eteramina.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Composição química das caulinitas .....	38
4.2 Área superficial.....	39
4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.4 Potencial Zeta .....	48
4.5 Parâmetros de análise da adsorção.....	52
4.5.1 Tempo de contato.....	52
4.5.2 Concentração das soluções .....	55
4.5.3 Relação massa adsorvente/volume da solução de eteramina .....	57

4.5.4 pH .....	59
4.5.5 Comparativo entre os adsorventes .....	64
4.6 Isoterma de Adsorção .....	65
4.7 Cinética de adsorção .....	72
5 CONCLUSÕES .....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
TABELA 1	Composição química das caulinitas amarela, branca e rosa 38
TABELA 2	Área superficial específica dos adsorventes..... 39
TABELA 3	Área superficial específica da caulinita encontrada na literatura..... 39
TABELA 4	Áreas superficiais específica de carvões ativadas encontradas na literatura..... 40
TABELA 5	Áreas superficiais de zeólitas apresentadas na literatura..... 41
TABELA 6	Potencial zeta da superfície dos adsorventes..... 50
TABELA 7	Linearização dos dados das isotermas para Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich..... 70
TABELA 8	Resultados para cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem..... 73

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
FIGURA 1 Estrutura da família de zeólitas BEA.....	22
FIGURA 2 Estrutura da caulinita (Adaptado de Castro, 2007).....	31
FIGURA 3 Estrutura da eteramina Flotigan EDA (Clariant).....	34
FIGURA 4 Micrografia da caulinita amarela com ampliação de 200 vezes.....	42
FIGURA 5 Micrografia da caulinita amarela com ampliação de 1500 vezes.....	42
FIGURA 6 Micrografia da caulinita branca com ampliação de 200 vezes.....	43
FIGURA 7 Micrografia da caulinita branca com ampliação de 1500 vezes.....	43
FIGURA 8 Micrografia da caulinita rosa com ampliação de 200 vezes.	44
FIGURA 9 Micrografia da caulinita rosa com ampliação de 1500 vezes.....	44
FIGURA 10 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 200 vezes.....	45
FIGURA 11 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 1000 vezes.....	45
FIGURA 12 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 1500 vezes.....	46
FIGURA 13 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 2000 vezes.....	46
FIGURA 14 Micrografia da zeólita BEA com ampliação de 200 vezes..	47
FIGURA 15 Micrografia da zeólita BEA com ampliação de 1500 vezes.	47

FIGURA 16	Influência do pH no potencial zeta da caulinita amarela.....	48
FIGURA 17	Influência do pH no potencial zeta da caulinita branca.....	49
FIGURA 18	Influência do pH na superfície da caulinita rosa.....	49
FIGURA 19	Influência do pH no potencial zeta do carvão ativado.....	50
FIGURA 20	Cinética de adsorção de eteramina em caulinita rosa.....	53
FIGURA 21	Cinética de adsorção de eteramina em carvão ativado.....	54
FIGURA 22	Influência da concentração inicial na remoção de eteramina pela caulinita.....	56
FIGURA 23	Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina pelo carvão ativado.....	56
FIGURA 24	Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita.....	58
FIGURA 25	Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em carvão ativado.....	58
FIGURA 26	Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita rosa.....	60
FIGURA 27	Influência do pH na adsorção de eteramina em carvão ativado.....	60
FIGURA 28	Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita amarela.....	61
FIGURA 29	Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita branca.....	62
FIGURA 30	Cinética de adsorção de eteramina nos adsorventes: caulinita, amarela, branca e rosa, carvão ativado e zeólita..	64
FIGURA 31	Isoterma de adsorção da eteramina em caulinita amarela....	65
FIGURA 32	Isoterma de adsorção da eteramina em caulinita branca.....	66
FIGURA 33	Isoterma de adsorção da eteramina em caulinita rosa.....	66
FIGURA 34	Isoterma de adsorção da eteramina em carvão ativado.....	67

FIGURA 35	Isoterma de adsorção da eteramina em zeólita beta.....	67
FIGURA 36	Cinética de adsorção de eteramina em caulinita amarela.....	74
FIGURA 37	Cinética de adsorção de eteramina em caulinita branca.....	74
FIGURA 38	Cinética de adsorção de eteramina em caulinita rosa.....	75
FIGURA 39	Cinética de adsorção de eteramina em carvão ativado.....	75
FIGURA 40	Cinética de adsorção de eteramina em zeólita.....	76

## RESUMO

LEAL, Paulo Vitor Brandão. **Estudo da adsorção de eteramina em adsorventes naturais e sintéticos**. 2010. 90 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.\*

A perspectiva de escassez de água em um futuro próximo acende um sinal de alerta sobre o uso indiscriminado desse recurso, uma vez que sua disponibilidade está cada vez mais limitada. O consumo de água na atividade mineral como um todo é muito grande, especialmente na área de beneficiamento. A técnica mais utilizada na concentração de minério de ferro é a flotação reversa utilizando como agente coletor a eteramina. Nesse processo, quantidades significativas de eteraminas acabam ficando contidas na polpa do rejeito que são descartadas para as barragens sendo, conseqüentemente, uma forma de contaminação de águas. O reaproveitamento da água de efluentes nessa etapa é um passo importante para as empresas, na busca de alcançar a sustentabilidade. Neste contexto, é de suma importância a busca de materiais de baixo custo para serem utilizados como adsorventes com objetivo de reutilizar a água proveniente de efluentes, contribuindo com a diminuição da poluição dos recursos hídricos e uma conseqüente economia de água. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de eteramina em caulinita, carvão ativado e zeólita beta buscando uma possível aplicação na adsorção de efluentes produzidos pela flotação reversa de minério de ferro. Os adsorventes foram caracterizados por adsorção de  $N_2$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X e potencial zeta. Os parâmetros avaliados foram tempo de contato, concentração inicial de eteramina, relação massa de adsorvente por volume de solução de eteramina e pH. Os valores ótimos dos parâmetros estudados foram: concentração inicial ( $200 \text{ mgL}^{-1}$ ), relação massa de adsorvente por volume de solução de eteramina (1:100) e pH=10. O tempo de equilíbrio foi trinta minutos. As isotermas foram realizadas com os valores dos parâmetros otimizados e os dados foram linearizados para o modelo de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushevich. Foram realizados estudos para obtenção da ordem de reação da cinética de adsorção. A partir dos parâmetros de adsorção otimizados obteve-se uma remoção de eteramina de, aproximadamente, 69%, 77%, 80%, 96% e 98% para caulinita amarela, caulinita branca, caulinita rosa,

---

\*Comitê de Orientação: Zuy Maria Magriotis – UFLA (Orientadora); Rísia Magriotis Papini – UFMG

carvão ativado e zeólita beta, respectivamente. As isotermas apresentaram uma quantidade de eteramina adsorvida por unidade de adsorvente de  $23 \text{ mgg}^{-1}$  para a caulinita amarela,  $33 \text{ mgg}^{-1}$  para a caulinita branca,  $34 \text{ mgg}^{-1}$  para a caulinita rosa,  $65 \text{ mgg}^{-1}$  para o carvão ativado e  $79 \text{ mgg}^{-1}$  para a zeólita BEA. A adsorção seguiu um mecanismo de pseudo-segunda ordem e os resultados da linearização da isoterma de adsorção enquadraram-se melhor para o modelo de Langmuir.

## ABSTRACT

LEAL, Paulo Vitor Brandão. **Study of etheramine adsorption in natural and synthetic adsorbents**. 2010. 90 p. Dissertation (Master in Agrochemistry)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.\*

The prospective of water scarcity in a near future lights a warning signal on the use indiscriminate of that resource, since its availability is more and more limited. Water use in mineral activity as a whole is very high, especially in the processing area. The most used technique in the concentration of iron ore and reverse flotation utilizing etheramine as a collecting agent. In that process, significant amounts of etheramines end up staying contained in the pulp of the tailings which are discarded into the dams, their being consequently, a form of water contamination. The re-utilization of effluent water in that stage is an important step for the enterprise in the search to reaching sustainability. In this context, the search for low cost materials to be utilized as adsorbents with the purpose of re-utilizing the water coming from effluents, contributing with pollution decrease of the water resources and a consequent water saving is highly important. So, this work was intended to investigate etheramine adsorption in kaolinite, activated coal and beta zeolite seeking a possible application in the adsorption of effluents produced by reverse flotation of iron ore. The adsorbents were characterized by N<sub>2</sub> adsorption, scanning electron microscopy (MEV), X-ray fluorescence and zeta potential. The parameters evaluated were contact time, initial concentration of etheramine, ratio mass of adsorbent by volume of solution of etheramine and pH. The optimum values of the studied parameters were: initial concentration (200 mgL<sup>-1</sup>), ratio mass of adsorbent by volume of solution of etheramine (1:100) and pH=10. The equilibrium time was thirty minutes. The isotherms were performed with the values of the optimized parameters and the data were linearized for the model of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushevich. Studies for obtaining the reaction order of adsorption kinetics were conducted. From the optimized adsorption parameters, a removal of etheramine of about 69%, 77%, 80%, 96% and 98% for yellow kaolinite, white kaolinite, pink kaolinite, activated coal and zeolite BEA, respectively was obtained. The isotherms presented a amount of adsorbed amine per unit of adsorbent of 23 mgg<sup>-1</sup> for yellow kaolinite, 33 mgg<sup>-1</sup> for white kaolinite, 34 mgg<sup>-1</sup> for pink kaolinite, 65 mgg<sup>-1</sup> for activated coal and

---

\*Guidance Committee: Zuy Maria Magriotis – UFLA (Adviser); Risia Magriotis Papini – UFMG.

79  $\text{mgg}^{-1}$  for beta zeolite. Adsorption followed a pseudo-second order mechanism and the results of the linearization of adsorption isotherm fit in the Langmuir model best.

## 1 INTRODUÇÃO

No século 21, a poluição ambiental é uma das principais ameaças à vida humana. Dentre os diferentes tipos de poluição destaca-se a degradação de recursos hídricos, que é um dos maiores problemas da atualidade devido à grande quantidade de água utilizada em nosso cotidiano (Nandi et al., 2008).

A perspectiva de escassez de água em um futuro não muito distante vem chamando a atenção de organizações internacionais, entidades ambientalistas, órgãos de governo e pesquisadores. A previsão de que em 2025 apenas 25% da humanidade terá água disponível para suas necessidades essenciais vem soando como um alarme e, no Dia Mundial da Água, comemorado em 22 de março, do ano de 2005, a Organização das Nações Unidas (ONU) lançou a Década Internacional de Ação - Água Fonte de Vida. Uma tentativa de ampliar até 2015 o acesso à água, sobretudo nos países do terceiro mundo (Luz, 2005).

O consumo de água na atividade mineral com 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. Para que isso aconteça é necessário conhecer os contaminantes que permanecem na água de rejeito (efluente) e avaliar alguns parâmetros, seja físico ou químico (Andrade et al., 2002).

A partir dessa análise podem-se buscar alternativas para o uso dessa água, sabendo que tipo de dano pode causar, caso não seja previamente tratada, antes de uma destinação futura e, principalmente, pode-se levar as empresas a uma tentativa de sustentabilidade nessa área, tentando diminuir o consumo de água por meio de um maior reaproveitamento da água de rejeito.

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 uma 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.

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou estudar a adsorção de eteramina em caulinita amarela, branca e rosa, carvão ativado e zeólita beta buscando uma possível aplicação na adsorção de efluentes provenientes da flotação reversa de minério de ferro, para tentar levar a mineração a alcançar uma sustentabilidade no uso de recursos hídricos, diminuindo a quantidade e a degradação da água utilizada bem como os impactos gerados.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 A água**

A qualidade da água é representada por características intrínsecas, geralmente mensuráveis, de natureza física, química e biológica. Essas características, se mantidas dentro de certos limites, viabilizam determinado uso. Esses limites constituem os critérios (recomendações), ou padrões (regras legais) da qualidade da água.

#### **2.1.1 Qualidade da água**

Os padrões 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 bastante grande de indicadores de qualidade e eles podem ser agrupados de modo a caracterizar os diversos tipos de fontes poluidoras, como por exemplo:

- a) Poluição orgânica (demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cloretos, fenóis e oxigênio dissolvido);
- b) Poluição inorgânica (metais, praguicidas, 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).

Para caracterizar a qualidade da água são coletadas amostras para

análises, e estas devem obedecer a cuidados e técnicas apropriadas, com volume e número de amostras adequadas.

O homem tem usado a água não só para suprir suas necessidades metabólicas, mas também para outros fins. Existem regiões no planeta com intensa demanda de água, tais como os grandes centros urbanos, pólos industriais e zonas de irrigação. Essa demanda pode superar a oferta de água seja em termos quantitativos, seja porque a qualidade da água local está prejudicada devido à poluição. Tal degradação da sua qualidade pode afetar a oferta de água e também gerar graves problemas de desequilíbrio ambiental (Braga et al., 2002).

### **2.1.2 A escassez da água**

A escassez da água que era considerada no passado recente como uma hipótese restrita a regiões áridas, assume uma importância estratégica em todas as regiões do mundo.

A compreensão da água como recurso natural renovável mais limitado foi estabelecida recentemente. No contexto atual os recursos hídricos começam a ser entendidos como sinônimo de oportunidade de desenvolvimento, e que muito provavelmente será o grande limitador do crescimento humano (Andreoli et al., 2000).

Os recursos hídricos estão sendo comprometidos pela degradação urbana, industrial e agrícola e por desequilíbrios ambientais resultantes do desmatamento e uso indevido do solo. A cada dia cresce a disputa entre os setores da agricultura, indústria e abastecimento humano, que tradicionalmente competem pelo uso da água, gerando sérios conflitos entre os usuários (Figueiredo, 1997).

A crescente demanda por recursos hídricos, tanto em quantidade como em qualidade, aumenta a disputa dos usuários pela sua utilização. A percepção

da escassez faz com que a água passe a ser considerada um recurso natural com valores econômico, estratégico e social. Esse fato tem levado governos do mundo todo a reorganizar o ambiente institucional e definir novos direitos de propriedade por meio de um sistema de gestão participativo e descentralizado que estimule a utilização do recurso de forma racional (Scare, 2003).

## **2.2 Mineração**

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável (Farias, 2002).

A história do Brasil tem íntima relação com a busca e o aproveitamento dos recursos minerais, que sempre contribuíram com importantes insumos para a economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história nacional.

O subsolo brasileiro possui importantes depósitos minerais. Partes dessas reservas são consideradas expressivas quando relacionadas mundialmente. O Brasil produz cerca de 70 substâncias, sendo 21 do grupo de minerais metálicos, 45 dos não-metálicos e quatro dos energéticos. Em termos de participação no mercado mundial em 2000, ressalta-se a posição do nióbio (92%), minério de ferro (20%, segundo maior produtor mundial), tantalita (22%), manganês (19%), alumínio e amianto (11%), grafita (19%), magnesita (9%), caulim (8%) e, ainda, rochas ornamentais, talco e vermiculita, com cerca de 5% (Barreto, 2001).

### **2.2.1 A mineração e a água**

Principal insumo do setor de mineração, a água vem tornando-se cada vez mais objeto da preocupação das empresas desse segmento. O consumo de

água nas indústrias mineiras e metalúrgicas é muito grande, especialmente na área de beneficiamento. A flotação, um dos processos de concentração mais utilizados, destaca-se pelo alto consumo de água na mineração. No entanto, é vinculado a este processo um elevado consumo de água. Para cada tonelada de minério de ferro processada utiliza-se, em média, 4m<sup>3</sup> de água. Quantidades significativas de aminas utilizadas como reagentes na flotação de minérios acabam ficando contidas na polpa do rejeito. Esta polpa é descartada para as barragens de rejeito, e conseqüentemente, é uma forma de contaminação de águas.

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 (Luz, 2005). Entretanto, a preocupação com os recursos hídricos não vem se dando de forma homogênea, ficando restrita, na maioria dos casos, às empresas de grande porte. Ainda assim, é possível afirmar que é crescente entre as mineradoras o interesse pela origem, qualidade, volume de água utilizada no processamento mineral e seu reuso (Luz, 2005).

A extração dos bens minerais do solo, do subsolo e do fundo dos rios implica em alterações do meio ambiente, como desfiguração da paisagem original, remoção do solo superficial e da vegetação que recobrem a área a ser minerada, alterações de cursos d'água, e outros. Estas alterações podem ser minimizadas quando a mineração é realizada de acordo com as normas técnicas estabelecidas pela legislação ambiental. Porém quando realizada em desacordo, e sem as licenças ambientais, pode provocar diversas formas de degradação, às vezes irreversíveis, dentre as quais se destacam: erosão, assoreamento dos cursos d'água, destruição do habitat da fauna nativa, poluição do ar e da água, contaminação do solo e do lençol freático (Mineração, 2008).

De acordo com a Constituição Federal, aquele que explorar os recursos minerais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado (Mineração, 2008).

Apesar do crescente interesse pelo uso da água na mineração, ainda há, no Brasil, carência de dados sobre o consumo, a origem e a qualidade da água utilizada na mineração, bem como um controle mais rígido tanto da origem quanto do material descartado. Tudo isso dificulta a formulação de políticas de controle. Portanto, a necessidade imediata de um levantamento preciso desses dados torna-se cada vez mais urgente (Luz, 2005).

### **2.3 Flotação**

O processo de flotação completou em 2005, na forma que o conhecemos hoje, 100 anos de aplicação industrial. A flotação é, na prática, o único método de concentração de minerais no qual é possível criar e modificar a propriedade diferenciadora - grau de hidrofobicidade de uma superfície. Assim sendo, o método têm aplicações muito diversificadas na indústria mineral e em diversos outros setores industriais tais como o tratamento de águas, de esgotos e de resíduos e, até mesmo, na reciclagem de materiais tais como pigmentos e plásticos (Arias, 2008).

A flotação é um processo físico-químico realizado em meio aquoso de separação sólido-líquido muito utilizado para seleção de minerais na indústria da mineração. São toneladas dos mais diferentes tipos de minérios processados por esse método todos os anos no Brasil. Como o próprio nome diz, na flotação (flutuação) uma parte do material (mineral desejado, por exemplo) flutua aderido às bolhas de ar e a outra (demais minerais) afunda na célula de flotação, local onde o processo é realizado (Arias, 2008).

O processo 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 (surfatantes) 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).

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 meta-estável 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 (Leja, 1982).

### **2.3.1 Classificação mineralógica na flotação**

Os minerais podem ser classificados em grupos que têm respostas similares ao processo de flotação. Estes grupos não representam, a princípio, classes de minerais tais como estas classes são empregadas no campo da mineralogia. Assim, para efeito da aplicação da flotação, os minerais podem ser classificados em cinco grupos (Leja, 1982):

Grupo 1: minerais naturalmente hidrofóbicos (incluindo-se aqui também os carvões minerais cujos macerais são, na sua maioria, naturalmente

hidrofóbicos);

Grupo 2: sulfetos e outros minerais sem oxigênio na sua composição química (como os metais nativos, por exemplo);

Grupo 3: óxidos, hidróxidos e silicatos;

Grupo 4: minerais levemente solúveis (fosfatos, sulfatos, carbonatos);

Grupo 5: minerais tipo sal, solúveis.

Os minerais de cada um desses grupos são processados por flotação de maneiras distintas que podem ser citadas, resumidamente, da seguinte forma:

Grupo 1: Carvões, grafita, talco e molibdenita, que são exemplos de sólidos naturalmente hidrofóbicos, são flotados com o emprego apenas de espumantes e, em alguns casos, de reforçadores não-iônicos de hidrofobicidade (óleos, por exemplo) (Leja, 1982).

Grupo 2: Sulfetos representam o grupo de minerais no qual o comportamento eletroquímico (controle de EH) domina a adsorção de coletores (tiocompostos). Estes reagentes sofrem reações de oxidação (na maioria dos casos) e mesmo cadeias carbônicas de pequena extensão são suficientes para tornar as superfícies dos minerais deste grupo bastante hidrofóbicas. Espumantes são sempre usados uma vez que as cadeias carbônicas dos coletores são pequenas e esta classe de coletores não apresenta um "poder" espumante, afetando muito pouco a tensão superficial da interface líquido-gás (Leja, 1982).

Grupo 3: Óxidos, hidróxidos e silicatos têm sua flotação quase sempre muito influenciada pelo pH da polpa. São transformados em hidrofóbicos pela adsorção de coletores aniônicos ou catiônicos de cadeia carbônica grande (em geral no mínimo 10 C). Espumantes podem não ser necessários quando os coletores também têm esta função. Depressores orgânicos (poliméricos) e inorgânicos são bastante comuns. Outros reagentes modificadores também podem ser necessários tais como ativadores e dispersantes (Leja, 1982).

Grupo 4: A flotação seletiva de minerais levemente solúveis representa,

em geral, um dos maiores desafios da flotação. Os coletores são também de cadeia longa, sendo mais comumente empregados reagentes de caráter aniônico e também anfótero (dupla ionicidade). O pH também é uma variável muito importante para a seletividade em sistemas de flotação que envolvam a flotação de minerais deste grupo. Espumantes podem ser necessários dependendo do tipo de coletor empregado. Depressores são sempre necessários (Leja, 1982).

Grupo 5: Os sais solúveis são flotados, basicamente, por coletores catiônicos de cadeia longa em polpas preparadas com soluções saturadas nos sais em questão para evitar a dissolução dos minerais que se deseja flotar. Espumantes são empregados com pouca frequência e o controle de pH não é exigido na maioria das vezes como uma variável de controle (Leja, 1982).

De uma forma genérica pode-se dizer que os sulfetos já possuem uma tendência de serem naturalmente hidrofóbicos (na verdade, um rigoroso controle de pH pode levar a esta situação, com o aparecimento de enxofre elementar na superfície destes minerais, sendo esta espécie hidrófoba). Já os minerais que são óxidos, fosfatos, carbonatos, etc., representam o grupo de minerais mais hidrofílicos e, portanto, são os que mais consomem reagentes para promover a hidrofobicidade necessária a flotação (Leja, 1982).

O nível de seletividade possível de ser atingido para um dado sistema de flotação depende sobretudo da composição mineralógica do minério. A presença de minerais de grupos distintos de resposta à flotação tende a facilitar a separação. A recíproca é verdadeira, ou seja, nos sistemas em que tanto o mineral que se deseja flotar como os principais minerais de ganga pertencem ao mesmo grupo, são os sistemas mais complexos sob o ponto de vista de aplicação da técnica de flotação (Leja, 1982).

A flotação destaca-se entre os métodos de concentração de minérios adequando-se especialmente às granulometrias mais finas. Com o desenvolvimento tecnológico atingindo também a área de processamento

mineral, materiais que ontem eram considerados rejeitos sem nenhum valor, hoje estão sendo recuperados e utilizados. Esse é o caso dos finos de minérios que, devido ao progresso tecnológico, estão sendo processados industrialmente. Entre os processos que permitem uma maior recuperação desses finos destaca-se a flotação em coluna. Os processos de lavra e beneficiamento mineral são constituídos de diferentes etapas, às quais podem estar associadas probabilidades de contaminação ambiental. Normalmente, o volume de água envolvido na mineração, em particular no beneficiamento, é algumas vezes o responsável pelo transporte de contaminantes, como produtos químicos, óleos, detergentes, sólidos em suspensão, que constituem os efluentes das diferentes etapas do processo. Esses efluentes devem ser tratados para que a água possa ser reutilizada no processo ou devolvida ao meio ambiente em condições físico-químicas aceitáveis (França et al., 2004).

#### **2.4 Reagentes utilizados na flotação**

Para que ocorra o processo de flotação é necessária à presença de reagentes químicos que são divididos 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) (Arias, 2008).

##### **2.4.1 Coletores catiônicos**

Os coletores são compostos heterogêneos que contêm um grupo polar ligado a uma cadeia carbônica. Geralmente, o grupo polar é a porção da molécula que se adsorve na superfície do mineral. A cadeia de hidrocarboneto tem natureza não-iônica e promove a hidrofobicidade da superfície do mineral depois da adsorção do coletor. Existem vários coletores que são classificados

pela composição, podendo existir em solução como cátion, ânion ou molécula (Andrade et al., 2002).

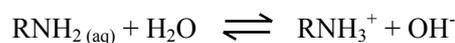
Os coletores catiônicos não foram utilizados industrialmente até 1935, aplicação posterior a flotação com ácidos graxos (1906) e xantatos (1925). Assim, coletores catiônicos podem ser vistos como o mais jovem dos três grandes sistemas de coletores. Coletores catiônicos são usados para flotar minerais que têm uma carga de superfície negativa (Fuerstenau, 1982 citado por Andrade et al., 2002).

Coletores catiônicos são moléculas surfatantes que têm uma carga positiva, quando em ambiente aquoso. A classe pode ser considerada como consistindo principalmente de bases, as quais contem um grupo hidrofóbico típico e pode ser subclassificada de acordo com a essência natural do grupo funcional básico. As aminas e sais quaternários de amônio constituem os maiores grupos de surfatantes catiônicos. As aminas são prontamente convertidas para compostos quaternários de amônio. Eles diferem entre si pelas propriedades físicas e principalmente pela solubilidade (Schwartz & Perry, 1949).

#### **2.4.1.1 Características das aminas**

As principais características das aminas são:

- a) Em solução aquosa podem se apresentar sob três formas principais: iônica, molecular e micelar;
- b) Ionizam-se em solução aquosa por protonação:



Aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas, enquanto aminas quaternárias são bases fortes. Assim, as aminas quaternárias são completamente ionizadas em todos os valores de pH, enquanto a ionização de aminas primárias, secundárias e terciárias depende do pH;

c) Dissociam-se e hidrolisam-se segundo o pH de soluções aquosas. Os sais de aminas estão totalmente dissociados desde a faixa ácida até valores levemente alcalinos de pH. Com o aumento da alcalinidade há a formação de amina molecular, sendo que na faixa de pH entre 8,5 e 11,5 encontra-se amina tanto na forma iônica quanto na molecular;

d) A solubilidade em água diminui com o aumento da cadeia de hidrocarboneto;

e) Diminuição das tensões interfaciais de óleo/l (onde l é a água) em soluções diluídas;

f) Tendência à formação de agregados coloidais, micelas, quando a concentração de amina e a temperatura excedem certo valor mínimo, chamado ponto Krafft. Com o aumento da cadeia de hidrocarboneto, a concentração na qual a formação de micelas ocorre é reduzida (Schwartz & Perry, 1949).

#### **2.4.1.2 Propriedades das aminas**

As principais propriedades das aminas são:

a) Substantividade pronunciada, sob tal conceito entende-se a adsorção, ou seja, a firme aderência dos cátions tensoativos sobre a superfície dos mais diversos materiais;

b) As aminas primárias e secundárias não formam ligações de hidrogênio intermoleculares tão fortes como os alcoóis;

c) Os pontos de ebulição das aminas primárias e secundárias ocupam uma posição intermediária entre os dos alcoóis e os dos hidrocarbonetos de peso molecular semelhantes. As aminas terciárias, por sua vez, apresentam pontos de

ebulição ligeiramente superiores àqueles dos hidrocarbonetos correspondentes;

d) As aminas mais simples têm um odor pronunciado e característico, lembrando algumas vezes o cheiro de peixe;

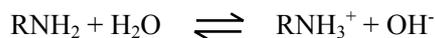
e) As aminas de cinco átomos de carbono ou menos são miscíveis com água, gerando soluções alcalinas ao papel de tornassol;

f) Quase todas as aminas são solúveis em ácidos diluídos, devido à formação de sais de amônio solúveis.

#### 2.4.1.3 Reações químicas das aminas

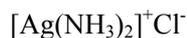
##### 1 Reação das aminas com a água:

As aminas se combinam com a água de uma maneira reversível por meio de íons hidrogênio resultando em derivados substituídos do hidróxido de amônio.



##### 2 Coordenação das aminas com os íons metálicos:

As aminas reagem com os íons metálicos, formando compostos de coordenação comparáveis aos conhecidos complexos metal-amônio.



##### 3 Oxidação das aminas:

A reação provavelmente implica, numa primeira etapa, na formação de um óxido de amina instável. O ataque sobre o nitrogênio pode ser evitado se existir um próton sobre o par de elétrons não compartilhado; por isso, em soluções ácidas, as aminas são resistentes a uma oxidação (Brewster et al., 1970).



#### 2.4.1.4 Neutralização dos coletores catiônicos

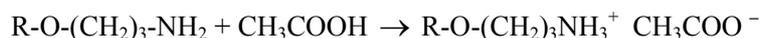
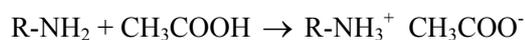
Os coletores catiônicos normalmente empregados na flotação reversa de

minério de ferro estão incluídos na classe de eteraminas e eterdiaminas primárias. O principal papel do grupo hidrofílico (éter) é aumentar a solubilidade da amina em água (Dudenkov et al., 1980).

Para facilitar o manuseio das aminas, possibilitando a sua solubilização em água, é necessário colocá-las sob a forma de sal. A reação para se obter o sal é chamada reação de neutralização (Allinger et al., 1978).

O grau de neutralização das aminas primárias, e também das eteraminas, é variável. Os produtos industriais normalmente são manufacturados com grau de neutralização de 30, 50 e 70%. A neutralização com ácido acético é mais comum por razões econômicas e também pelo fato de ser menos corrosivo que outros ácidos como ácido clorídrico e ácido bromídrico. Os sais quaternários de amônio têm sido utilizados em escala de laboratório, especialmente quando se deseja investigar o efeito de um coletor catiônico completamente dissociado em toda faixa de pH (Dudenkov et al., 1980).

As reações de neutralização para uma amina graxa primária e uma eteramina são, respectivamente, (Allinger et al., 1978):



#### **2.4.2 Espumantes**

Os surfatantes empregados especificamente como espumantes na flotação são alcoóis, éteres, seus derivados contendo grupos óxidos de etileno e de propileno, óleo de pinho e ácidos cresílicos (Fuerstenau et al., 1985).

Os alcoóis de cadeia linear tendem a formar filmes sólidos na interface líquido/gás, efeito esse indesejável na espuma trifásica formada na flotação. Dentre os alcoóis de cadeia ramificada o mais comumente empregado como espumante é o metil isobutil carbinol (MIBC) (Pearse, 2005).

O terpienol é um álcool cíclico que se apresenta como principal

constituente ativo de óleo de pinho, obtido a partir de certas espécies de pinus como Pinus Australis e o Laurix Europeu (Pearse, 2005).

Os chamados poliglicóis são derivados de dois éteres cíclicos, o óxido de etileno e o óxido de propileno. A hidrofilicidade desses grupos aumenta drasticamente a solubilidade dos chamados éteres de poliglicol em relação a alcoóis correspondentes (Pearse, 2005).

## **2.5 Adsorção**

Várias tecnologias são aplicadas para remoção de poluentes da água que incluem precipitação química, osmose, evaporação, flotação de íons, troca iônica e adsorção (Babu & Gupta, 2008).

Dentre os diversos processos utilizados no tratamento de água, destaca-se a adsorção, e cada vez mais é possível observar a ampliação da busca por materiais de baixo custo para serem utilizados como adsorventes com objetivo de reutilizar a água proveniente de efluentes, contribuindo com a diminuição da poluição dos recursos hídricos e uma conseqüente economia de água (Vijayaraghavan et al., 2008).

A degradação de amins ocorre em aproximadamente 28 dias, com o assoreamento, o tempo de residência torna-se insuficiente, sendo necessária uma aceleração no processo de degradação. (Andrade et al., 2002).

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido (adsorvente) é exposta a um gás ou a um líquido (adsorvato). Mais precisamente pode definir-se adsorção como o enriquecimento de um dado fluido, ou o aumento da densidade desse fluido na vizinhança da interface (Atkins, 2004).

### **2.5.1 Isotermas 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. A variação do grau de recobrimento com a concentração, a uma temperatura constante, é uma isoterma de adsorção (Atkins, 2004).

A isoterma de Langmuir é considerada a isoterma mais simples e se baseia nas hipóteses de que a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros; a superfície é uniforme; a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (Atkins, 2004).

A isoterma de Langmuir é definida pela equação:

$$q_e = \frac{V_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (1)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V_m$  é o volume da monocamada,  $k$  é a constante de equilíbrio e  $C_e$  é a concentração da solução de equilíbrio.

A Equação (1) pode ser linearizada na forma da Equação (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k V_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad (2)$$

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a da 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. Muitos estudos levaram em conta essas variações, dentre elas destaca-se a isoterma de Freundlich, cujo princípio fundamental é a distribuição heterogênea dos sítios de adsorção (Atkins, 2004).

A isoterma de Freundlich é representada pela equação (3):

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

Em que  $K_f$  é a constante de Freundlich ( $\text{mgg}^{-1}$ ) e  $1/n$  é a intensidade de adsorção.

Linearizando-se a Equação (3) tem-se:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Em alguns casos as isotermas de Langmuir e Freundlich são insuficientes para explicar as características físicas e químicas da adsorção. A isoterma de Dubinin-Radushevich (D-R) 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 influencie na adsorção de outras moléculas. A isoterma de D-R é expressa pela equação:

$$\ln q_e = \ln V'_m - K' \varepsilon^2 \quad (5)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato ( $\text{mgg}^{-1}$ ) que é removido por unidade de adsorvente,  $V'_m$  é a capacidade de adsorção de D-R ( $\text{mgg}^{-1}$ ),  $K'$  é a constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o potencial Polanyi.

O potencial Polanyi é definido como:

$$\varepsilon = RT' \ln (1 + 1/C_e) \quad (6)$$

Em que  $R$  é a constante dos gases ( $\text{kJK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) e  $T'$  é a temperatura em (K).

As principais energias de adsorção ( $E$ ) ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) pode ser calculado utilizando a seguinte fórmula:

$$E = (-2K')^{-0,5} \quad (7)$$

### 2.5.2 Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção são utilizadas para explicar o mecanismo de adsorção.

A taxa constante de adsorção proposta por Ho (2004), utilizando reação cinética de primeira ordem é representada pela Equação (8):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Em que  $k_1$  é a constante de adsorção para a equação de primeira ordem,  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo ( $t$ ) ( $\text{mgg}^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mgg}^{-1}$ ).

A integração da equação (8) resulta na seguinte equação:

$$\ln (q_e - q_t) = -k_1t + C_1 \quad (9)$$

Em que  $C_1$  é a constante de integração da reação de primeira ordem.

Supondo que quando  $t = 0$ ,  $q = 0$  tem-se:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1t \quad (10)$$

O mecanismo de pseudo-segunda ordem proposta por Ho e McKay (1998) é dado pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Em que  $k_2$  é a constante de adsorção para equação de segunda ordem.

A integração da equação (11) fornece a seguinte expressão:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = k_2 t + C_2 \quad (12)$$

Em que  $C_2$  é a constante de integração de reação de segunda ordem.

Essa reação pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

## 2.6 Zeólitas

A história das zeólitas começou no século XVIII, quando o mineralogista sueco Crönstedt descobriu um mineral (a estilbita,  $\text{Na}_2\text{CaK}_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) que entumescia quando aquecido por uma chama. A esta nova família de minerais (aluminossilicatos hidratados), Crönstedt deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas zeo e lithos (zeólito: pedra que “ferve”). Porém, até a segunda metade do século XIX e princípios do século XX, quando surgiram os primeiros trabalhos sobre as propriedades de troca iônica e adsorção, as zeólitas eram consideradas simples curiosidades mineralógicas (Guisnet & Ribeiro, 2004).

### 2.6.1 Princípios gerais

A primeira aplicação laboratorial de zeólitas naturais desidratadas para

purificação de misturas gasosas foi em 1945. Até esta data todas as zeólitas utilizadas em trabalhos eram minerais naturais. Porém, em 1948 começaram a surgir as primeiras zeólitas sintéticas: mordenitas, zeólitas A, X e Y. Estas zeólitas começaram a ser utilizadas em processos industriais como adsorventes e peneiras moleculares (a partir de 1954), trocadores iônicos (década de 60) e catalisadores ou suportes para fases em catalisadores (a partir de 1962) substituindo aqueles à base de sílica-alumina amorfas (Guisnet & Ribeiro, 2004).

Existem mais de 200 tipos de zeólitas, onde 50 tipos são de ocorrência natural. As zeólitas são diferenciadas pela relação Si/Al na sua estrutura aniônica. As zeólitas sintéticas mais importantes industrialmente são as chamadas zeólitas X e Y com relação Si/Al de 1 a 3 (Buchel, 2000 citado por Teodoro, 2004).

As zeólitas são minerais naturais ou sintéticos, apresentando estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T = átomos de Si ou Al) ligados entre si através de átomos de oxigênio comuns, e que formam assim, canais e cavidades com dimensões moleculares. Esta estrutura microporosa confere às mesmas, elevada área superficial. Como o alumínio é trivalente, os tetraedros  $AlO_4$  induzem uma carga negativa à estrutura da zeólita, que é compensada por cátions extra-rede sujeitos à troca iônica (Breck, 1974). A Figura 1 ilustra a estrutura da zeólita beta (BEA).

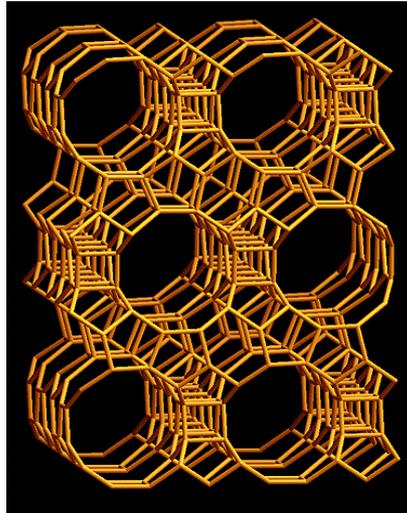


FIGURA 1 Estrutura da família de zeólitas BEA

### 2.6.2 Tipos de zeólitas

#### a) Zeólitas Naturais

São formadas pela transformação de basaltos. Resultam indiretamente de atividades vulcânicas, com grandes depósitos nos EUA, Japão, Rússia, China, Grã-Bretanha, Hungria e Itália. As zeólitas naturais mais importantes industrialmente são: clinoptilolita, mordenita, chabazita e erionita (Buchel, 2000 citado por Teodoro, 2004; Guisnet & Ribeiro, 2004).

#### b) Zeólitas Sintéticas

A síntese tradicional de zeólitas utiliza hidrogéis de aluminato de sódio e sílica como matéria prima. Porém, novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias-primas naturais, como por exemplo, os argilominerais vêm sendo estudados. Dentre as zeólitas sintéticas destacam-se as zeólitas A,X,Y, ZSM-5, ofretita e mordenita (Rigo et al., 2009).

### 2.6.3 Aplicação das zeólitas

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que grande parte se destina à manufatura de detergentes, e cerca de 1/3

aos processos catalíticos. A produção brasileira (Fábrica Carioca de Catalisadores), da ordem de 25 mil t/ano, é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo (Afonso et al., 2004).

Uma propriedade importante das zeólitas é a troca de base ou a troca de cátions que ocorre quando passa uma solução aquosa através dos canais. Nesse processo, os íons em solução podem ser trocados por íons da estrutura. Devido a este processo zeólitas e produtos sintéticos com estrutura das zeólitas são usados para o amolecimento da água, como agentes despoluidores e inibidores de amadurecimentos de frutas (Machado, 2008).

As zeólitas são aluminossilicatos que, em virtude das suas características físico-químicas, possuem propriedades que lhe são únicas, tais como troca iônica, adsorção, hidratação e desidratação. As zeólitas naturais bem como as sintéticas têm sido utilizadas com êxito na adsorção de metais pesados e outros poluentes de efluentes industriais e de mineração graças à capacidade de adsorver compostos orgânicos e inorgânicos, podendo ser utilizadas em vários ciclos de adsorção e de dessorção para a recuperação de aminas (Holmes, 1994 citado por Teodoro, 2004; Machado, 2008).

A explicação para o fenômeno da adsorção baseia-se no fato de que quando a molécula de amina está próxima da superfície da zeólita, os átomos de oxigênio dos grupos Si-O- e Al-O- atraem o hidrogênio do grupo NH<sub>2</sub>, formando ligações de hidrogênio entre os grupos O-Si-O e O-Al-O com o surfatante (Jimenez et al., 2004).

Testes realizados para a adsorção de aminas nas zeólitas estilbita, estilbita homo-iônica, caulinita e vermiculita comprovaram uma média de adsorção da amina nos quatro minerais, para o pH 7,8, de 60% (Andrade et al., 2002).

Andrade et al. (2002) visando aumentar a eficiência no uso da água nos processos minero-metalúrgicos, para obter um desenvolvimento sustentável,

estudaram a necessidade da recuperação de amins residuais contidas nos efluentes, dos processos de concentração de minérios, que utilizam esse composto como coletor. Foi estudada a adsorção dessas amins em estilbita e estilbita quimicamente modificada. O pH ótimo de adsorção encontrado foi em torno de 10 e os resultados obtidos na adsorção em zeólita natural e a quimicamente modificada foram próximos de 78%.

Barbato et al. (2004) estudaram um processo de remoção de amina contida em efluentes da indústria mineral, por adsorção com a zeólita estilbita. A taxa de recuperação foi superior a 95% confirmando a eficiência dessa zeólita na remoção de amina, viabilizando a recirculação da água tratada no processamento de minério de ferro.

Oliveira & Rubio (2007) analisaram a remoção de íons xantato por adsorção utilizando zeólitas naturais modificadas com íons sódio e posteriormente modificadas com íons cobre. A partir dos resultados os autores observaram que ocorreu uma adsorção significativa pelas zeólitas, com remoção de turbidez variando entre 98% e 100%. Os melhores resultados foram para a zeólita modificada com íons cobre.

Zhi-yu et al. (2004) ao estudarem a adsorção de nitrosaminas sobre zeólitas com diferentes tamanhos de poros, superfície e variações na acidez pela técnica de infravermelho “in situ” observaram que a presença de óxidos tais como óxido de cobre e óxido de zinco, pode melhorar a capacidade de adsorção de nitrosaminas voláteis.

Englert & Rubio (2005) caracterizaram uma zeólita natural do Chile e estudaram sua eficiência ao adsorver amônia de soluções aquosas. A zeólita estudada era composta basicamente de clinoptilolita e mordenita. Os autores constataram que a remoção de amônia ocorreu por um mecanismo de troca iônica. Os resultados indicaram um potencial significativo para a zeólita natural do Chile como adsorvente ( $q_e = 55 \text{ mgg}^{-1}$  para adsorção de azul de metileno e

177  $\text{mgg}^{-1}$  para a adsorção de nitrogênio) podendo ser utilizada para o tratamento de águas residuais e a reutilização de água em diversas atividades industriais.

Meshko et al. (2001) avaliaram a influência da agitação, concentração inicial de corante e relação massa adsorvente por volume de solução para a adsorção de corante básico em zeólita natural e carvão ativado. Os resultados mostraram que o carvão ativado tem maior capacidade de adsorção do corante do que a zeólita natural. A quantidade dos corantes MG-400 e MS-300 adsorvidos por carvão ativado foram respectivamente 159,0 e 309,2  $\text{mgg}^{-1}$  já para a zeólita natural as quantidades adsorvidas foram de 14,9 e 55,8  $\text{mgg}^{-1}$ .

Armagan et al. (2004) investigaram a capacidade de remoção de cor de efluentes têxteis a partir da adsorção por zeólita natural (clinoptilolita) e modificada com amina quaternária. A adsorção de corantes azóicos pela zeólita natural não se mostra eficiente, porém com a modificação, a zeólita fica propícia para a adsorção de corantes aniônicos. As quantidades de corantes adsorvidos por zeólita natural foram de 2,9  $\text{mgg}^{-1}$  para o corante Everzol Preto B, 3,7  $\text{mgg}^{-1}$  para o corante Everzol Vermelho 3BS e 7,6  $\text{mgg}^{-1}$  para o corante Everzol Amarelo RS.

As zeólitas também têm sido utilizadas na adsorção de metais pesados.

Erdem et al. (2004) analisaram a remoção dos cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  pela zeólita natural clinoptilolita para sua aplicação em águas residuárias.

De acordo com os estudos de equilíbrio, a seqüência de seletividade dos metais é:  $\text{Co}^{2+}$  ( $q_{\text{eq}} = 244,13 \text{ mgg}^{-1}$ ) >  $\text{Cu}^{2+}$  ( $q_{\text{eq}} = 141,12 \text{ mgg}^{-1}$ ) >  $\text{Zn}^{2+}$  ( $q_{\text{eq}} = 133,85 \text{ mgg}^{-1}$ ) >  $\text{Mn}^{2+}$  ( $q_{\text{eq}} = 76,78 \text{ mgg}^{-1}$ ). Os autores observaram que as zeólitas detêm um grande potencial para remover cátions de metais pesados de águas residuais.

Churtia et al. (2009) no estudo da adsorção de arsênio em zeólitas sintéticas comerciais encontraram uma quantidade máxima de arsênio adsorvido

por unidade de zeólita de 34,8 e 35,8 mgg<sup>-1</sup>.

## **2.7 Carvão ativado**

O carvão é um material carbonáceo de apreciável área superficial específica, podendo ser poroso ou não poroso. O termo carvão ativado tem uma conotação mais específica, como para carvões altamente porosos produzidos por um material rico em carbono por ativação física ou química (Rouqueirol et al., citado por Teodoro, 2004).

### **2.7.1 Princípios gerais**

Os carvões ativados classificam-se de acordo com o diâmetro de seus poros, desta forma têm-se carvões microporosos (diâmetro < 2,0 nm), mesoporosos (diâmetro entre 2,0 e 50,0 nm) e macroporosos (diâmetro > 50 nm). Os poros proporcionam uma área superficial intensa, que se estende de 80 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a 1200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

### **2.7.2 Carbonização e ativação**

Materiais orgânicos sofrem decomposição pirolítica quando aquecidos em uma atmosfera inerte. Estruturas poliaromáticas são desenvolvidas nos estágios iniciais de carbonização. Quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada, o sólido carbonizado ou coque começa a adquirir uma estrutura ordenada de cadeia curta com a formação de lamelas gráficas distorcidas. Além disso, a densificação anisotrópica e localizada leva ao desenvolvimento de espaços livres entre as lamelas (Rouqueirol et al., 1999 citado por Teodoro, 2004).

Madeira e outros precursores de ocorrência natural são compostos de três redes poliméricas tridimensionais de celulose e lignina. A pirólise à temperatura menor que 700°C resulta na perda de água, dióxido de carbono e moléculas

orgânicas de extensões variadas (alcoóis, cetonas, ácidos, etc).

Há um aumento progressivo na relação C/H e C/O, mas os heteroátomos (O, H, Cl, N e S) permanecem quimicamente ligados a macromoléculas aromáticas e estas são finalmente transformadas em complexos superficiais (Rouqueirol et al., 1999 citado por Teodoro, 2004).

A ativação sempre envolve alguma forma de ataque químico. Entretanto, a ativação química é um termo frequentemente usado para indicar a impregnação prévia do precursor com um agente químico tais como o ácido fosfórico ou cloreto de zinco, antes do tratamento térmico. A ativação física significa por outro lado, o tratamento térmico do carbonizado em atmosfera suavemente reativa, tais como vapor d'água ou dióxido de carbono. Este tipo de processo é referido preferencialmente como ativação térmica. (Rouqueirol et al., 1999 citado por Teodoro, 2004).

### **2.7.3 Aplicação do carvão ativado**

A adsorção em carvão ativado está sendo usada em larga escala no tratamento de água, descoloração, recuperação de ouro, entre outros. O carvão ativado apresenta um elevado potencial no uso quanto à remoção de grandes extensões de poluentes tais como hidrocarbonetos aromáticos, ácidos húmicos e íons de metais pesados e para o tratamento de efluentes de processos radioativos (Derbyshire et al., 1995 citado por Teodoro, 2004).

O carvão ativado era considerado um adsorvente barato com uma distribuição dos poros de forma e tamanho indefinidos. Entretanto, nos anos recentes, consideráveis progressos têm sido feitos no desenvolvimento de carvões com poros sob medida. Carvões superativos já são produzidos em escala comercial com áreas superficiais de aproximadamente  $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Podem ser produzidos como partículas finas ou granulares ou na forma de um feltro ou membrana consolidada.

Muitos carvões ativados são altamente microporosos, mas para algumas aplicações é necessário estender essa faixa de tamanho dos poros para mesoporos e macroporos ou até mesmo eliminar a microporosidade. Progressos nesse sentido têm sido feitos por meio do uso de procedimentos de pré-tratamentos especiais e o controle adequado das condições de carbonização e ativação.

A adsorção com carvão ativado é o método mais popular utilizado atualmente uma vez que, esse tem sido o adsorvente mais eficaz para a adsorção de corantes, lodo de esgoto e compostos orgânicos em efluentes (Hsiu-Mei et al., 2009; Namasivayan & Kavitha, 2002).

Dessa forma, a utilização do carvão ativado pode ser uma alternativa em alguns processos de adsorção, uma vez que, o carvão é relativamente barato e os resultados encontrados, em alguns estudos, mostraram valores melhores do que a adsorção com zeólitas.

Teodoro & Leão (2004) compararam a adsorção de aminas em carvão ativado e zeólita (estelerita). A remoção das aminas foi de 100% para o carvão ativado e variaram de 95 a 98% para a zeólita. As isotermas obtidas mostraram que a adsorção se dá por condensação capilar e por formação de camadas múltiplas, sendo que esta se fez por interações hidrofóbicas para o carvão ativado e por interações eletrostáticas para a zeólita.

Rifaqat et al. (2001) estudaram o comportamento da adsorção de difenilamina, naftilamina e anilina sobre pirolusita e carvão ativado. A partir de uma concentração inicial de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  os autores obtiveram uma remoção de 100% de difenilamina, 100%  $\alpha$ -naftatilamina, 99% de BEA-naftilamina e 15% de anilina em carvão ativado enquanto as porcentagens de remoção na pirolusita foram de: 85% de difenilamina, 84%  $\alpha$ -naftatilamina, 85% de BEA-naftilamina. A anilina não foi adsorvida por pirolusita. Os autores observaram que a adsorção de aminas aromáticas é mais eficiente em carvão ativado que na pirolusita,

podendo ser um interessante adsorvente para a remoção de aminas aromáticas de águas residuais.

Byeoung-Ku et al. (2006) modificaram as superfícies do carvão ativado com ácido nítrico a fim de introduzir oxigênio e complexos na superfície para observar a influência desses complexos sobre a adsorção de propilamina. Verificou-se que o oxigênio e os complexos, incluindo grupos fenólicos e carboxílicos, foram predominantemente aumentados, resultando no aumento da acidez na superfície. Porém o tamanho da superfície e o volume de poros diminuíram devido ao aumento do bloqueio de microporos na presença dos complexos. Apesar da diminuição das propriedades texturais, verificou-se uma maior adsorção de propilamina no carvão ativado, ocasionado pela maior reação das aminas com os grupos ácidos.

Vassileva et al. (2008) investigaram a remoção de íons amônio a partir de soluções aquosas com carvão a base de carvões ativados modificados por oxidação. As alterações químicas na superfície do carvão ativado foram mais evidentes na modificação com ácido nítrico, que resultou na maior quantidade de íons amônio adsorvidos. A quantidade de íons amônio adsorvidos por carvão ativado, carvão ativado oxidado por peróxido de hidrogênio e por ácido nítrico foram respectivamente  $10,25 \text{ mgg}^{-1}$ ,  $18,93 \text{ mgg}^{-1}$  e  $28,92 \text{ mgg}^{-1}$ . O tratamento com agente oxidante exerceu um forte efeito sobre a superfície do carvão ativado.

Malik (2004) investigou a adsorção de corantes provenientes de efluentes têxteis por carvão ativado produzido a partir de serragem. Os resultados mostraram que o carvão ativado produzido a partir de serragem de mogno foi eficiente para a remoção de corantes sendo uma alternativa de baixo custo para o tratamento de águas residuais. As quantidades dos corantes adsorvidos por unidade de carvão foram de  $518 \text{ mgg}^{-1}$  e  $327,9 \text{ mgg}^{-1}$  para o corante Direct Blue e Direct Green, respectivamente.

Namasivayan & Kavitha (2002) mostraram que o carvão ativado preparado a partir de fibras de coco foi eficiente na remoção do corante congo vermelho de soluções aquosas. A capacidade de adsorção do corante pelo carvão ativado foi de  $6,72 \text{ mgg}^{-1}$ .

Cabal et al. (2009) estudaram a adsorção de naftaleno de soluções aquosas sobre carvão ativado obtidos de vagem de feijão. Carvões ativados obtidos a partir da ativação de subprodutos agrícolas mostraram-se eficientes para a adsorção de naftaleno de solução aquosa. As quantidades de naftaleno adsorvida por unidade de carvão ativado produzido foram de 300 e  $85 \text{ mgg}^{-1}$  para carvões por ativação química e física respectivamente.

Outra aplicação do carvão ativado é na adsorção de metais.

Sreejalekshmi et al. (2009) investigaram a remoção de Pb(II) e Pb(II)-ácido cítrico de soluções aquosas pela adsorção em carvão ativado obtidos de serragem. A adsorção foi máxima para pH na faixa de 6,5-8,0 para o Pb(II) ( $q_{eq} = 109,81 \text{ mgg}^{-1}$ ) e 2,0-5,0 para Pb(II)-ácido cítrico ( $q_{eq} = 116,02 \text{ mgg}^{-1}$ ). O carvão ativado mostrou-se eficiente para a remoção de chumbo de águas residuais.

## **2.8 Adsorção em Caulinita**

Entre os adsorventes de baixo custo destacam-se os argilominerais devido a sua grande área superficial e a presença de cátions que possibilitam uma troca catiônica (Hong, H. et al., 2008).

### **2.8.1 Princípios gerais**

A caulinita é o principal mineral dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos com presença quase obrigatória de óxidos de ferro e alumínio. Normalmente tais óxidos determinam a cor e influenciam a estrutura e reações de troca iônica dos solos (Wowk, 2003).

A caulinita é de ampla ocorrência, sendo um dos mais abundantes minerais de solos e sedimentos. É derivada da alteração dos silicatos de alumínio, particularmente o feldspato, encontrada em uma mistura com feldspato nas rochas que estão sofrendo alteração, formando depósitos inferiores (Miranda-Trevino & Coles, 2003; Silva, 2005). É um argilomineral do tipo 1:1, com estrutura filossilicatada, formado pelo empilhamento regular de lâminas de tetraedros de Si e octaedros de Al (mineral dioctaedral). As unidades básicas 1:1 são ligadas por ligação de hidrogênio entre o oxigênio basal dos tetraedros e as oxidrilas da camada octaédrica (Figura 2) (Harris et al, 2001; Dixon, 1989 citado por Wowk, 2003).

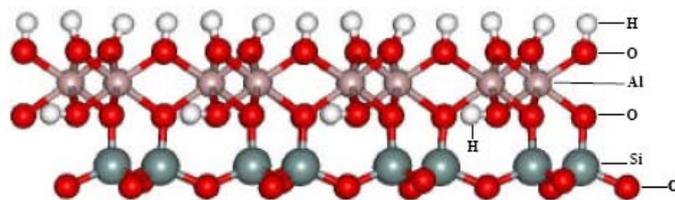


FIGURA 2 Estrutura da caulinita (Adaptado de Castro, 2007)

### 2.8.2 Aplicações da caulinita

Quando diferentes tipos de poluentes como esgotos domésticos, efluentes industriais, lamas e outros resíduos sólidos são despejados sobre a superfície terrestre, as partículas do solo, incluindo argilominerais pode interagir com os poluentes. Os argilominerais desempenham, portanto um papel de filtro do solo (Tekin et al., 2005). Como a caulinita é uma das argilas mais abundantes, disponível em rochas de todo mundo, a sua utilização como adsorvente pode ser economicamente viável (Nandi et al., 2008).

A caulinita funciona como um adsorvente natural de esgoto doméstico, efluentes industriais e resíduos sólidos atirados na superfície terrestre (Ghosh & Bhattacharyya, 2002). Amplamente empregada na indústria de papel, pigmentos, cerâmicas e refratárias, a caulinita, apesar de não possuir histórico comercial como um adsorvente, desponta como um mineral com características adequadas para sua utilização na área ambiental.

Lee & Kim (2002) investigaram a adsorção de naftaleno por caulinita e haloisita modificadas pelo surfactante catiônico hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). A adsorção do naftaleno foi dependente do arranjo tensoativo dos cátions afetados pelo tipo, massa e fração de carbono do mineral.

Tekin et al. (2005) investigaram a adsorção de polivinilimidazola em caulinitas calcinadas a diferentes valores de temperatura, pH e força iônica. Os autores observaram que a adsorção foi máxima ( $q_e = 250 \text{ mgg}^{-1}$ ) para caulinitas calcinadas a  $600^\circ\text{C}$ .

Nandi et al. (2008) analisaram a adsorção dos corantes catiônicos cristal violeta e verde brilhante em caulinita. A caulinita foi um adsorvente eficaz para a remoção de cristal violeta e verde brilhante de soluções aquosas. As quantidades máximas de corante adsorvido por unidade de caulinita foram de  $47,3 \text{ mgg}^{-1}$  para o cristal violeta e  $65,4 \text{ mgg}^{-1}$  para o verde brilhante. A adsorção foi dependente de alguns parâmetros operacionais, tais como: quantidade de adsorvente, tempo de contato, pH, concentração inicial do corante, agitação e temperatura.

Ghosh & Bhattacharyya (2002) investigaram a adsorção do corante azul de metileno em caulinita. O caulim bruto apresentou-se como um bom adsorvente desse corante, porém a capacidade de adsorção foi melhorada pelo tratamento do caulim com solução de NaOH. A calcinação da caulinita reduziu a capacidade de adsorção. A quantidade máxima adsorvida por caulim e caulim modificado com solução de NaOH foram, respectivamente,  $15,55 \text{ mgg}^{-1}$  e  $20,49$

mgg<sup>-1</sup>.

A adsorção de metais em caulinita também tem sido estudada.

Omer et al. (2003) estudaram a remoção de cobalto, cobre, manganês e níquel de uma solução aquosa por caulinita. Os resultados mostraram que a afinidade de adsorção dos íons metálicos com a caulinita possui a seguinte ordem: Cu(II) (10,787 mgg<sup>-1</sup>) > Ni(II) (1,699 mgg<sup>-1</sup>) > Co(II) (0,919 mgg<sup>-1</sup>) > Mn(II) (0,466 mgg<sup>-1</sup>). Os autores mostraram que devido à abundância, e por não necessitar de qualquer tratamento, a caulinita pode ser uma alternativa para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas.

Bhattacharyya & Gupta (2008) avaliaram a remoção de Fe(III), Co(II) e Ni(II) de soluções aquosas por caulinita e montmorilonita. A adsorção aumentou com o pH até que a precipitação de hidróxidos insolúveis se tornou predominante. A montmorilonita apresentou uma maior capacidade de adsorção para os íons metálicos que a caulinita. As quantidades máximas de Fe(III), Co(II) e Ni(II) removidas foram respectivamente 28,9 mgg<sup>-1</sup>, 28,6 mgg<sup>-1</sup> e 28,4 mgg<sup>-1</sup> para montmorilonita e 11,2 mgg<sup>-1</sup>, 11,0 mgg<sup>-1</sup> e 10,4 mgg<sup>-1</sup> para caulinita.

Alkan et al. (2008) estudaram a remoção de íons cobre de soluções aquosas por caulinita. A adsorção aumentou com o aumento de pH e temperatura e com a diminuição da força iônica. A quantidade máxima (em mols) de íons cobre adsorvida por unidade de massa de caulinita foi de 38,17 molg<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que a caulinita tem capacidade adequada para a remoção de íons cobre de soluções aquosas, podendo ser uma alternativa para o tratamento de águas residuárias.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Adsorvato

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorvato a amina Flotigan EDA (Clariant): Acetato de eteramina, com radical dodecila, neutralizada a 30%. As soluções de eteraminas utilizadas nos experimentos foram diluídas a partir de uma solução 4 gL<sup>-1</sup>.

Essa eteramina apresenta a seguinte estrutura:

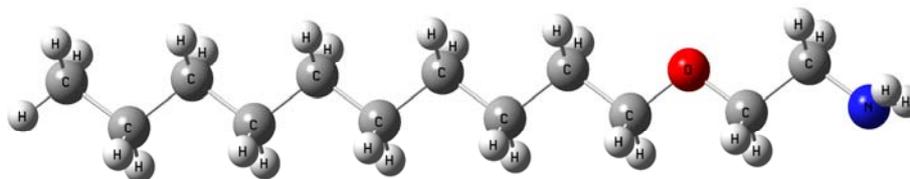


FIGURA 3 Estrutura da eteramina Flotigan EDA (Clariant)

### 3.2 Adsorventes

As caulinitas foram cedidas pela Mineradora Química e Minérios de Ijaci, Estado de Minas Gerais, Brasil. As amostras se diferenciavam na composição química (Tabela 1) e foram denominadas de caulinita rosa, caulinita amarela e caulinita branca, devido à coloração que apresentavam. As caulinitas foram previamente trituradas e peneiradas (0,42 mm) e não sofreram nenhum tratamento antes de serem utilizadas nos experimentos de adsorção.

O carvão ativado em pó utilizado é produzido por Cromoline Química Fina Ltda e possui as seguintes especificações: limite máximo de impurezas, Ferro 0,03%; Chumbo 0,005%; Cloreto 0,1%; Sulfato 0,01% e Zinco 0,001%.

A zeólita BEA foi sintetizada pelo Prof. Pedro Augusto Arroyo da Universidade Estadual de Maringá e esta na sua forma ácida (H-BEA).

### **3.2.1 Caracterização dos adsorventes**

Os adsorventes foram caracterizados pela análise da composição química, área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura e potencial zeta.

#### **3.2.1.1 Composição Química**

As composições químicas foram determinadas por fluorescência de Raios-X (Phillips CUBIX 3600).

#### **3.2.1.2 Área superficial específica**

As áreas superficiais específicas foram determinadas utilizando o método BET. Os resultados foram obtidos por meio de medidas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K utilizando o analisador ASAP 2020 (Micromeritics).

#### **3.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As micrografias dos adsorventes foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (JSM-5410 – JEOL).

#### **3.2.1.4 Potencial Zeta**

O potencial zeta das caulinitas foi medido utilizando-se um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc). As suspensões dos adsorventes, previamente moídos abaixo de 37 µm, foram sedimentadas/condicionadas em temperatura de 22°C por duas horas, no pH selecionado, em provetas de 250mL com a adição de solução  $2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  de NaNO<sub>3</sub>, usado como eletrólito indiferente. A tensão aplicada variou no intervalo de 75-200mV. Tomou-se a

média de 20 medições para a representação do potencial medido.

### 3.3 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se uma mesa agitadora (shaker) com velocidade de agitação de 100 rpm, temperatura de 25°C, 10 mL de solução de adsorvato e caulinita rosa como adsorvente. O pH foi ajustado utilizando-se ácido acético concentrado e KOH 0,1molL<sup>-1</sup>. As amostras eram retiradas em intervalos de tempo regulares, filtradas e a concentração de eteramina que permaneceu na solução foi monitorada por espectroscopia UV-vis. Estudou-se o efeito de vários parâmetros: pH (4, 7, 10 e 12), concentração inicial da solução de eteramina (100 mgL<sup>-1</sup>, 200 mgL<sup>-1</sup> e 400 mgL<sup>-1</sup>), relação massa de adsorvente (g) por volume de solução (mL) (1:50, 1:100, 1:200) e tempo de contato (0,25 a 24 h) na eficiência de remoção da eteramina. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

### 3.4 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se os parâmetros otimizados nos experimentos de adsorção e soluções de eteramina de concentrações 10, 30, 50, 70, 100, 200, 400, 600, 1000, 1500 e 2000 mgL<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A quantidade adsorvida de eteramina por massa de adsorvente ( $q_e$ ) foi determinada utilizando-se a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em que,  $C_0$  é a concentração inicial de eteramina ( $\text{mgL}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de eteramina no equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

### **3.5 Determinação da concentração de eteramina**

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 ( $3\text{gL}^{-1}$ ) 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 de UV-vis (Spectrum Vision) a 410 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição química das caulinitas

A composição química das caulinitas e da zeólita BEA são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 Composição química das caulinitas amarela, branca e rosa

	Caulinita Branca	Caulinita Amarela	Caulinita Rosa	Zeólita BEA
Constituinte	%	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	44,25	53,40	45,75	73,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,08	28,70	37,41	7,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,39	2,77	2,64	0,50
CaO	0,02	0,03	0,00	0,13
MgO	0,41	0,37	0,40	0,27
SO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,08	0,08	0,06
K <sub>2</sub> O	0,43	0,36	0,45	0,00
LOI*	15,99	15,40	15,35	19,80

\*Perda por ignição

Observa-se que a caulinita amarela apresentou diferença significativa nos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação às caulinitas branca e rosa.

## 4.2 Área superficial

As áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET estão apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 Área superficial específica dos adsorventes

Adsorvente	Caulinita Branca	Caulinita Amarela	Caulinita Rosa	BEA	Carvão ativado
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	33,27	30,96	34,32	641,58	643,36

Como pode ser observado na Tabela 3, os valores de área superficial específica obtidos para as caulinitas foram superiores aos resultados apresentados na literatura.

TABELA 3 Área superficial específica da caulinita encontrada na literatura

Procedência	Tratamento	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referências
EUA	Influência do pH sobre a superfície da caulinita	10,0-11,0	Brady et al. (1996)
Índia		13,69	Nandi et al. (2008)
Nigéria	Modificação com tetraborato de sódio	15,84	Unuabonah et al. (2008)
EUA	Modificação por hexadeciltrimetilamônio	20,70	Lee & Kim (2002)
Turquia	Calcinação da caulinita à 600°C	22,72	Tekin et al. (2005)
Austrália		28,13	Angove et al. (1997)

Essa diferença nos valores de área superficial das caulinitas pode ser justificada pela composição química dessas, uma vez que as caulinitas apresentadas nos estudos são provenientes de regiões distintas, fato que influencia nos teores de óxidos dessas caulinitas.

O valor de área superficial específica obtido para o carvão ativado condiz com valores da literatura, apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 Áreas superficiais específica de carvões ativados encontradas na literatura

Precursor	Tratamento	Área superficial Específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Referências
Casca de coco		709-2451	Hu & Srinivasan (1999)
Carvão ativado comercial	Tratamento com HCl, HF e $\text{HNO}_3$ . Ativação química ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )	636-1319 258	Nevskaia et al. (1999)
Vagem de feijão	Ativação física (vapor de água)	1580	Cabal et al. (2009)
Cereja	Ativação química por $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{ZnCl}_2$ e KOH	1170-1690	Olivares-Marín et al. (2009)

Para o carvão ativado foi possível observar que os resultados encontram-se numa faixa de área superficial específica que varia entre  $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a  $2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dependendo do precursor e do tipo de tratamento para a produção do carvão ativado. Os valores mais comuns estão em torno de  $600$  a  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

O valor de área superficial específica da zeólita BEA é condizente com resultados obtidos na literatura que estão dispostos na Tabela 5.

TABELA 5 Áreas superficiais de zeólitas apresentadas na literatura

Matéria-prima	Tratamento	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referências
Síntese de zeólita BEA com estrutura MCM-41		503-562	Guo et al. (2001)
Zeólita BEA comercial	Desaluminização	600-670	Beers et al. (2003)
Síntese zeólita BEA		661	Tosheva et al. (2005)
Zeólita BEA comercial (Valfor CP806B-25)	Diferentes tratamentos pós-síntese.	344-663	Corma et al. (1996)

As zeólitas possuem uma elevada área superficial específica interna, com valores semelhantes à área superficial específica de carvões ativados (Lagmi et al., 2003). Esse fato foi observado neste trabalho, devido à similaridade das áreas superficiais do carvão ativado e da zeólita BEA.

#### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras com o objetivo de investigar a morfologia dos adsorventes. As micrografias estão apresentadas nas Figuras 3 a 14.

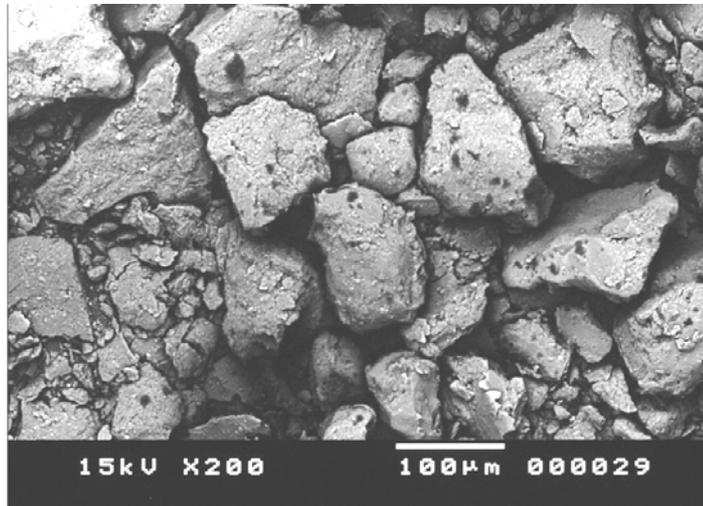


FIGURA 4 Micrografia da caulinita amarela com ampliação de 200 vezes

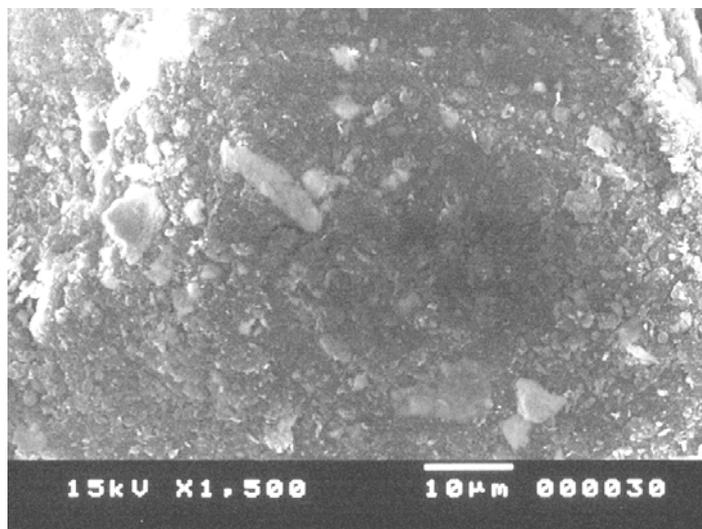


FIGURA 5 Micrografia da caulinita amarela com ampliação de 1500 vezes

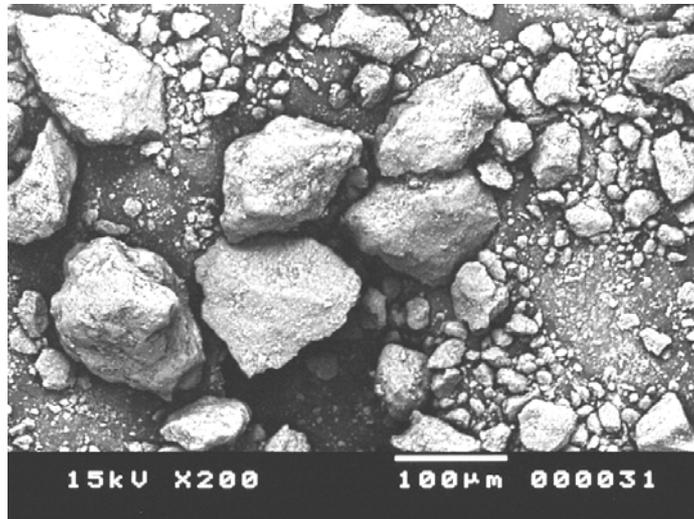


FIGURA 6 Micrografia da caulinita branca com ampliação de 200 vezes

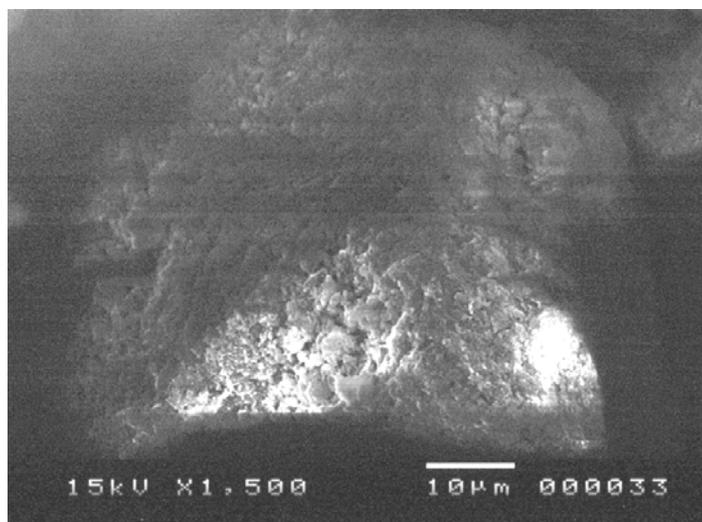


FIGURA 7 Micrografia da caulinita branca com ampliação de 1500 vezes

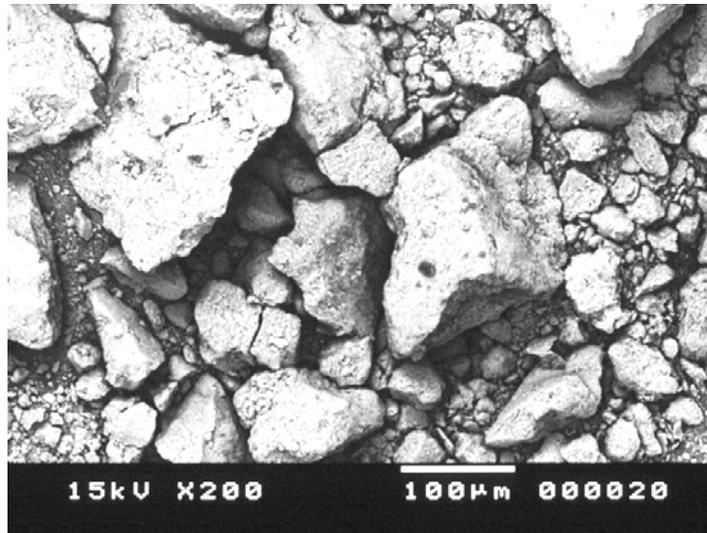


FIGURA 8 Micrografia da caulinita rosa com ampliação de 200 vezes

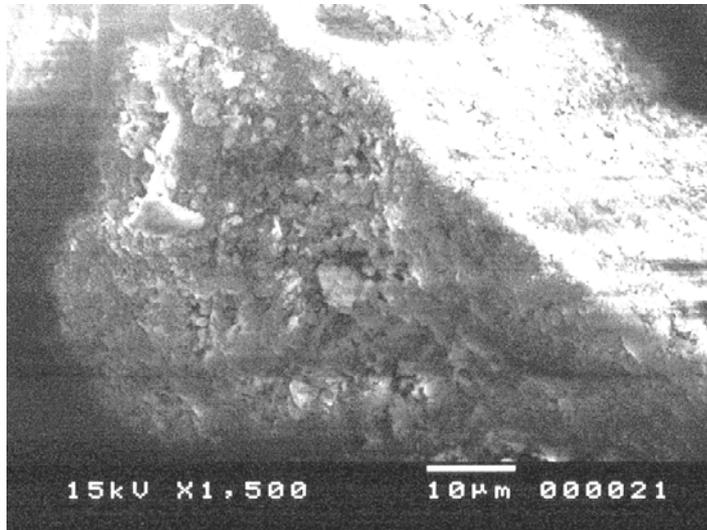


FIGURA 9 Micrografia da caulinita rosa com ampliação de 1500 vezes

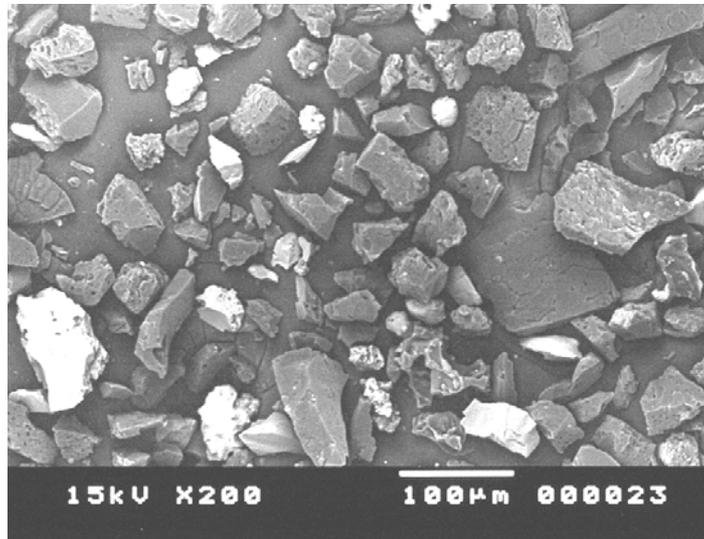


FIGURA 10 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 200 vezes

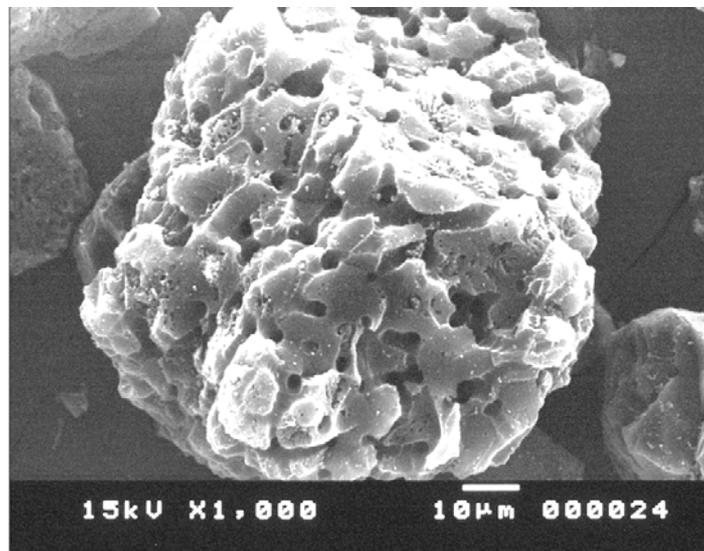


FIGURA 11 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 1000 vezes

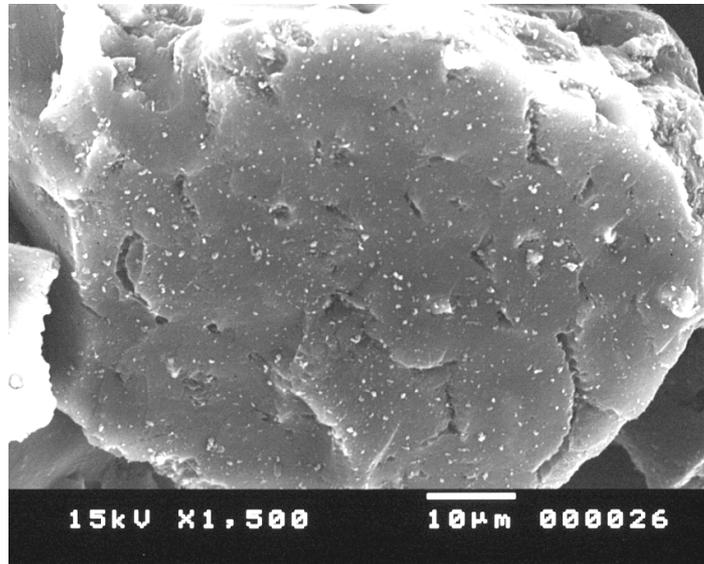


FIGURA 12 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 1500 vezes

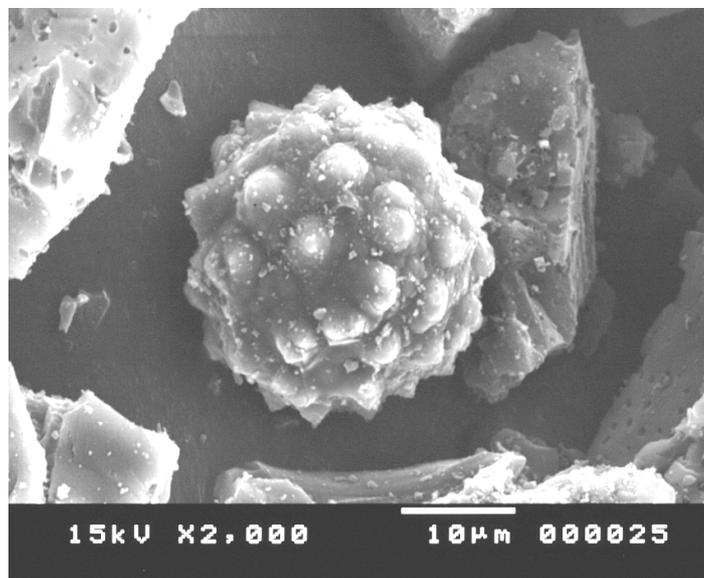


FIGURA 13 Micrografia do carvão ativado com ampliação de 2000 vezes

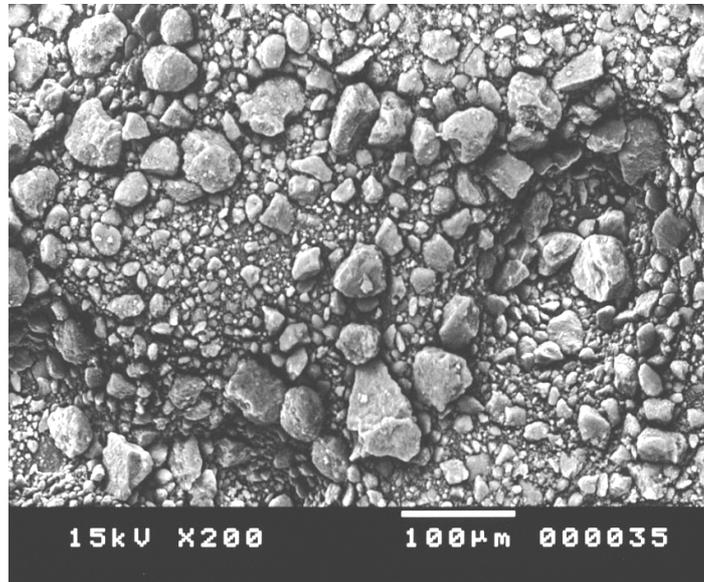


FIGURA 14 Micrografia da zeólita BEA com ampliação de 200 vezes

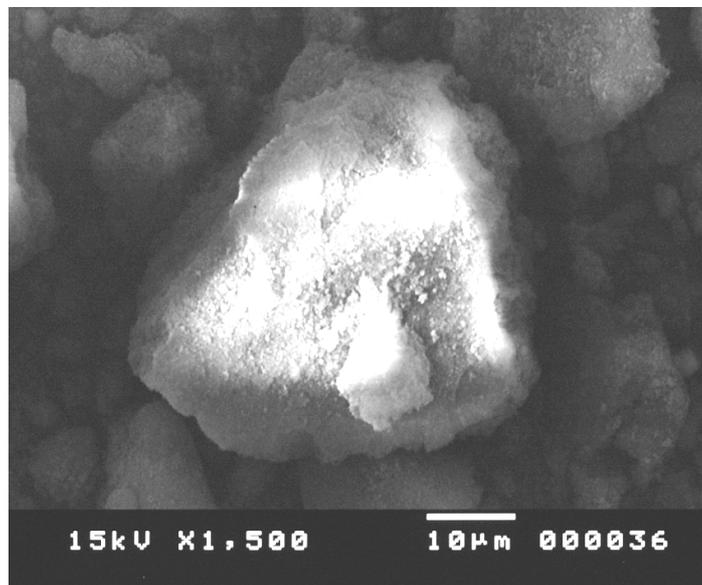


FIGURA 15 Micrografia da zeólita BEA com ampliação de 1500 vezes

Observa-se que as três caulinitas apresentam morfologias parecidas e são porosas. A pequena diferença na morfologia pode ser devido à diferença na composição química (presença de ferro e cálcio).

O carvão apresenta uma morfologia com uma grande quantidade de poros. Na Figura 9 a parte escura refere-se ao carbono puro, e a parte clara parece ser devido à presença de silicato na amostra, porém as análises não foram conclusivas.

A morfologia da zeólita revela a existência de partículas muito finas.

#### 4.4 Potencial Zeta

Foram realizadas análises do potencial zeta com o intuito de investigar a influência da variação de pH na superfície dos adsorventes. As Figuras 15 a 18 apresentam o potencial zeta em diferentes valores de pH da caulinita amarela, caulinita branca, caulinita rosa e carvão ativado, respectivamente.

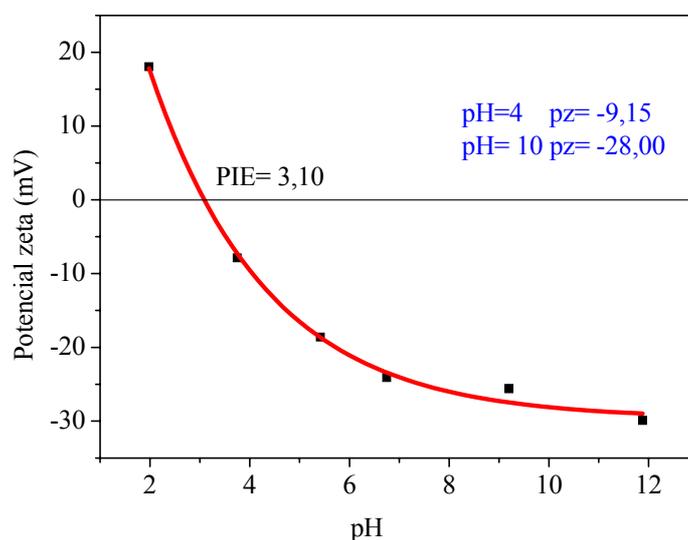


FIGURA 16 Influência do pH no potencial zeta da caulinita amarela

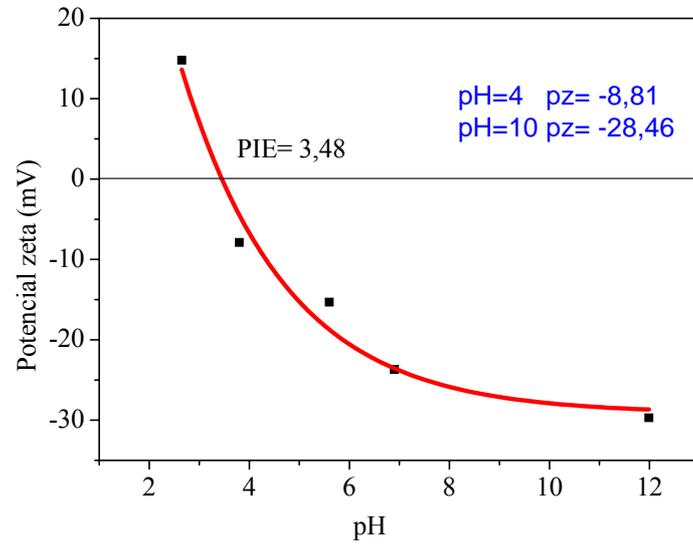


FIGURA 17 Influência do pH no potencial zeta da caulinita branca

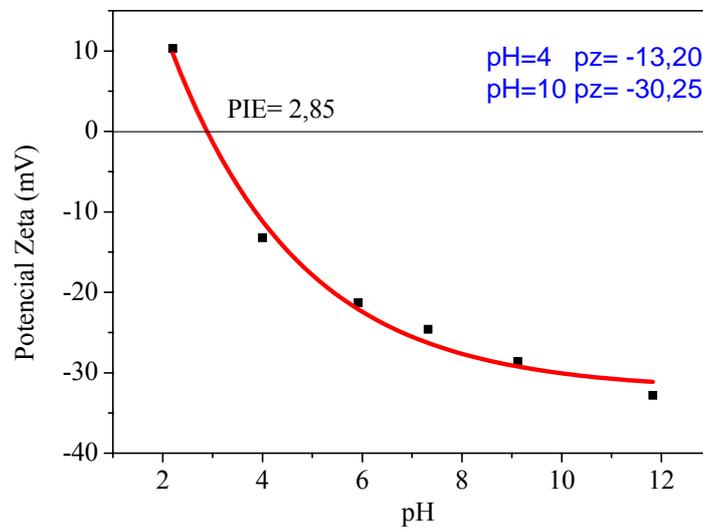


FIGURA 18 Influência do pH na superfície da caulinita rosa

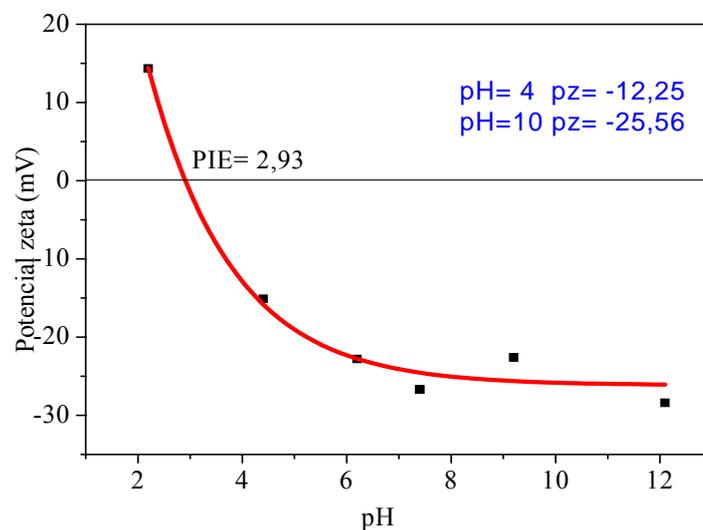


FIGURA 19 Influência do pH no potencial zeta do carvão ativado

O potencial zeta das superfícies dos adsorventes nos pHs utilizados nas adsorções encontram-se na Tabela 6.

TABELA 6 Potencial zeta da superfície dos adsorventes

Adsorventes	Potencial Zeta			
	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12
Caulinita Amarela	-9,15	-24,35	-28,00	-28,85
Caulinita Branca	-8,81	-23,81	-28,46	-28,73
Caulinita Rosa	-13,20	-25,65	-30,25	-31,04
Carvão Ativado	-12,25	-24,14	-25,56	-26,04

Existe uma diferença significativa entre os valores do potencial zeta em pH=4 e pH=10, porém essa diferença é maior para a superfície das caulinitas.

O aumento da carga negativa da superfície com o aumento do pH tem sido atribuído ou à adsorção de íons  $\text{OH}^-$  nos centros de carga positiva da caulinita ou à deprotonação de grupos hidroxil da superfície. A diminuição da carga negativa com a diminuição do pH é devido à adsorção de  $\text{H}^+$  nos centros de carga negativa (Alkan, 2005). Porém, Hu & Liu (2003) propõem que o aumento da carga negativa na superfície da caulinita pode estar relacionado com um aumento de íons de ferro solúvel na superfície da caulinita.

O aumento da carga negativa de superfícies de caulinita e carvão ativado tem sido observado em diversos trabalhos.

Liu et al. (2002) no estudo do potencial zeta em diferentes argilas, dentre elas a caulinita, constataram que o aumento de pH ocasiona uma acentuação na carga negativa da superfície das argilas.

Zaman et al. (2002) investigaram a influência do ácido poliacrílico-sódico (Na-PAA) na superfície da caulinita. Quando adiciona-se um polímero aniônico na solução contendo a caulinita é possível observar uma mudança no potencial zeta desta. Essa mudança pode se dar devido à modificação na adsorção e presença de íons ou modificação na posição de cisalhamento na superfície da argila. O potencial zeta da caulinita em pH=7 era de  $-16$  mV com a adição do Na-PAA na solução o valor do potencial zeta passou a ser  $-42$  mV.

Mpofu et al. (2004) observaram que o potencial zeta da caulinita torna-se mais negativo com o aumento da temperatura, uma vez que em pH=7,5 o potencial zeta a  $20^\circ\text{C}$  foi de  $30$  mV, a  $40^\circ\text{C}$  foi de  $34$  mV e a  $60^\circ\text{C}$  foi de  $46$  mV.

Yukselen & Kaya (2002) ao estudarem a influência de íons metálicos no potencial zeta da caulinita encontraram uma faixa de variação do potencial zeta da caulinita de  $-25$  mV em pH=3 para  $-42$  mV em pH=11. Os resultados mostraram que o potencial zeta da caulinita teve variações mais elevadas em

soluções de NaCl e LiCl do que em água e que diminuiu com a presença de cátions divalentes. Os autores ainda observaram que em ambientes altamente básicos o potencial zeta é extremamente negativo.

Chingombe et al. (2005) ao investigarem a modificação da superfície de um carvão ativado observaram que o aumento do pH tornou a superfície mais negativa em todos os casos.

Lu & Chiu (2006) no estudo da adsorção de zinco (II) de água purificada com nanotubos de carbono observaram que a superfície do carvão ativado ficou mais negativa com o aumento do pH.

Chiang et al. (2002) avaliando o efeito do tratamento de carvão ativado com NaOH e O<sub>3</sub> observaram que a modificação ocasionou um aumento de carga negativa na superfície e que esse fato era intensificado com o aumento de pH.

#### **4.5 Parâmetros de análise da adsorção**

Para a obtenção dos parâmetros de adsorção utilizou-se apenas a caulinita rosa e o carvão ativado, uma vez que na realização de testes preliminares observou-se que essa caulinita apresentou uma maior porcentagem de remoção que as outras. Apesar de a zeólita mostrar-se um bom adsorvente, sua utilização foi apenas com os melhores parâmetros de adsorção devido a pouca quantidade de material disponível.

##### **4.5.1 Tempo de contato**

O estudo da influência do tempo de contato na remoção das eteraminas foi realizado em um sistema batelada, concentração inicial de eteramina 200 mgL<sup>-1</sup>, relação de massa de adsorvente por volume de eteramina de 1:100, pH = 10, utilizando como adsorvente a caulinita rosa e o carvão ativado. Foram tomadas amostras em período de tempo variando entre 0,25 a 24 horas. Os

resultados estão dispostos nas Figuras 19 e 20 para caulinita rosa e carvão ativado, respectivamente.

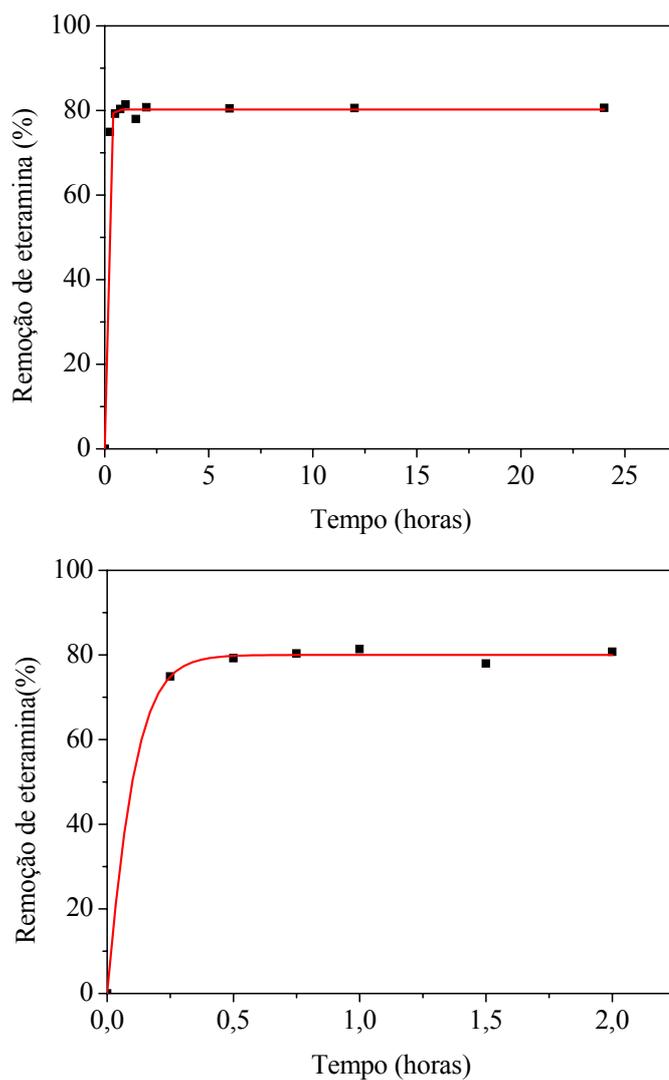


FIGURA 20 Cinética de adsorção de eteramina em caulinita rosa  
(a) até vinte quatro horas (b) até duas horas

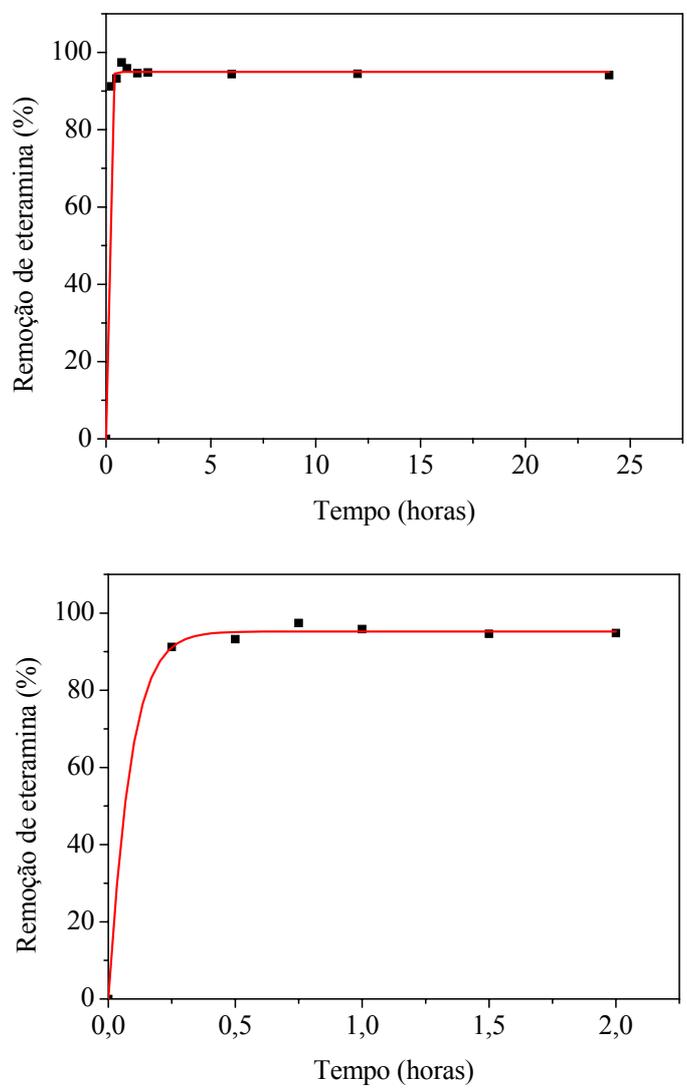


FIGURA 21 Cinética de adsorção de eteramina em carvão ativado  
 (a) até vinte quatro horas (b) até duas horas

Observa-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido após 30 minutos, com remoção de 80% da concentração inicial para a caulinita rosa e 94% para o carvão ativado. Assim, para se garantir a realização dos experimentos em condições de equilíbrio, os experimentos subsequentes, para análise dos outros parâmetros como a concentração inicial de eteramina, quantidade de adsorvente e pH, foram realizados utilizando duas horas como tempo de equilíbrio.

Vassileva et al. (2008), no estudo da remoção de íons amônio a partir de soluções aquosas com carvão, a base de carvões ativados modificados por oxidação, observaram que um tempo de contato de 2 horas foi suficiente para que o equilíbrio fosse atingido.

#### **4.5.2 Concentração das soluções**

Com o intuito de se obter a concentração inicial ótima para a adsorção de eteramina em caulinita rosa e carvão ativado foi realizado um estudo variando a concentração inicial em 100, 200 e 400 mgL<sup>-1</sup>. Para essa análise utilizou-se tempo máximo de contato de 2h, relação de massa de adsorvente por volume de solução 1:100 e pH 10. As amostras foram divididas em frascos contendo 10 mL e foram realizadas leituras nos tempos de contado de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados da influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita rosa e carvão ativado estão apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

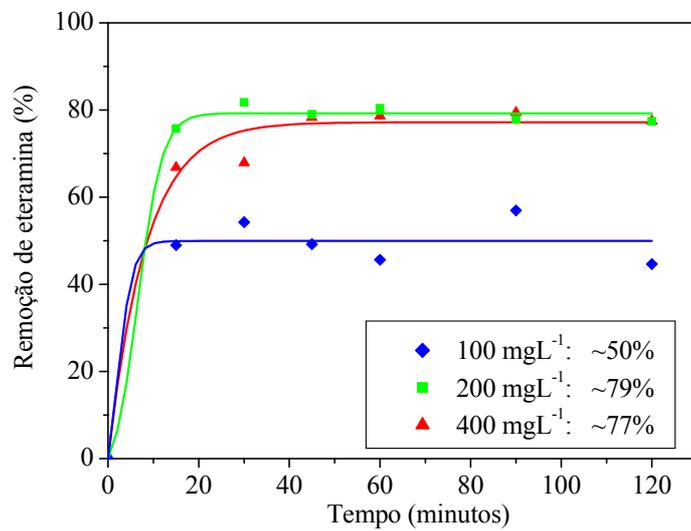


FIGURA 22 Influência da concentração inicial na remoção de eteramina pela caulinita

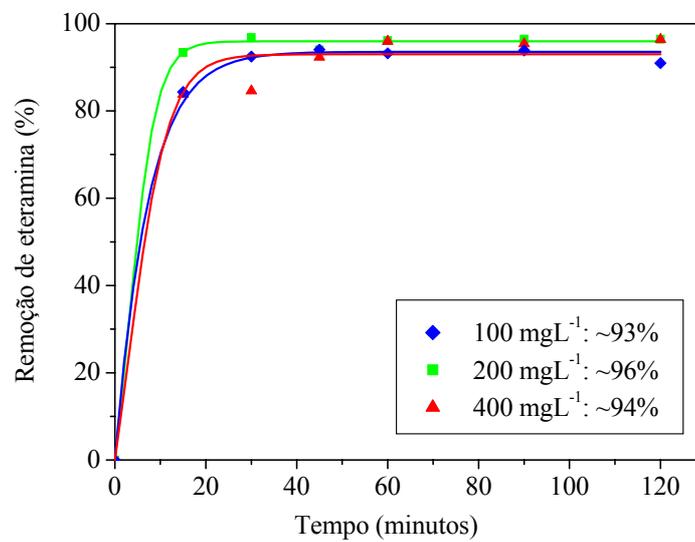


FIGURA 23 Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina pelo carvão ativado

O aumento da concentração inicial de 100 para 200 mgL<sup>-1</sup> aumentou a eficiência de adsorção tanto em caulinita rosa quanto em carvão ativado. Isso pode advir do fato de que a baixas concentrações, existiria ainda uma grande quantidade de locais disponíveis para que ocorresse a adsorção.

Ao se aumentar a concentração inicial de eteramina, haveria mais espécies distribuídas homogeneamente na superfície do adsorvente, o que contribuiria para uma maior formação de ligações químicas na sua superfície, fato que implicou em maior percentual de contaminante adsorvido. Porém o aumento da concentração inicial para 400 mgL<sup>-1</sup> não afetou significativamente a adsorção em nenhum dos adsorventes.

Após a saturação da superfície em que ocorre a adsorção a eteramina não pode mais ser adsorvida. Assim, a concentração inicial ótima de eteramina foi 200 mgL<sup>-1</sup>.

#### **4.5.3 Relação massa adsorvente/volume da solução de eteramina**

A fim de obter a melhor quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita rosa e carvão ativado foram realizados experimentos variando-se as relações massa de adsorvente (g) por volume de solução de eteramina (mL) (1:50, 1:100 e 1:200). As adsorções foram realizadas utilizando-se pH 10 e os parâmetros previamente otimizados: concentração inicial de eteramina 200 mgL<sup>-1</sup>, tempo de equilíbrio de 2h. As amostras foram divididas em frascos contendo 10 mL e foram realizadas leituras nos tempos de contado de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados da influência da massa de caulinita rosa e do carvão ativado na remoção da eteramina estão apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

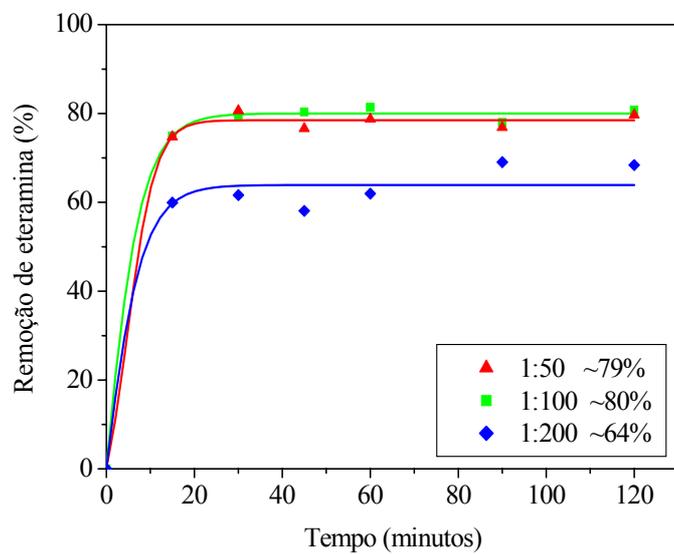


FIGURA 24 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita

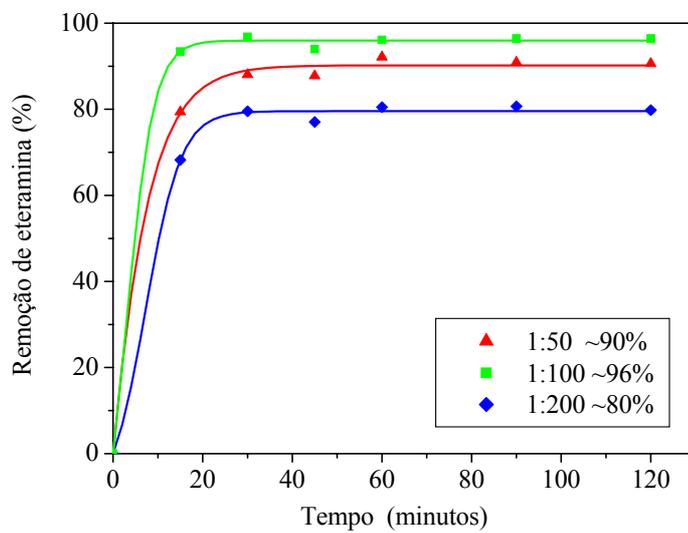


FIGURA 25 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em carvão ativado

A eficiência da adsorção na remoção de eteramina aumentou quando a quantidade de adsorvente aumentou de 0,05g (1:200) para 0,1g (1:100). Este aumento na eficiência pode ser explicado pelo aumento da área superficial onde ocorre a adsorção. Entretanto, o aumento da quantidade de adsorvente para 0,2g (1:50) não acarretou mudanças significativas na adsorção.

A proximidade da adsorção das relações 1:100 e 1:50 pode ser explicada pelo fato que as forças de adsorção podem estar diminuindo, já que se tem uma maior extensão da superfície para uma mesma quantidade de adsorvente, quando se tratar de uma adsorção química.

Desta forma, considerou-se a relação 1:100 como sendo a relação entre massa de adsorvente e volume de adsorvato ótima.

#### **4.5.4 pH**

A influência do pH na adsorção de amins na caulinita rosa e em carvão ativado foi investigada em pH 4, 7, 10 e 12. Os valores de pH foram ajustados utilizando-se ácido acético concentrado (pH 4) e solução de 0,1 molL<sup>-1</sup> de KOH (pH 10 e 12). Para o pH 7 não foi preciso fazer correções, uma vez que a solução quando em contato com os adsorventes apresenta um valor de pH próximo de 7. Utilizaram-se os parâmetros otimizados previamente: concentração inicial de 200 mgL<sup>-1</sup>, relação massa de adsorvente/volume de adsorvato 1:100 e tempo de equilíbrio de 2 horas. As amostras foram divididas em frascos contendo 10 mL e foram realizadas leituras nos tempos de contado de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados de adsorção de eteramina em caulinita rosa e carvão ativado estão apresentados nas Figuras 25 e 26 respectivamente.

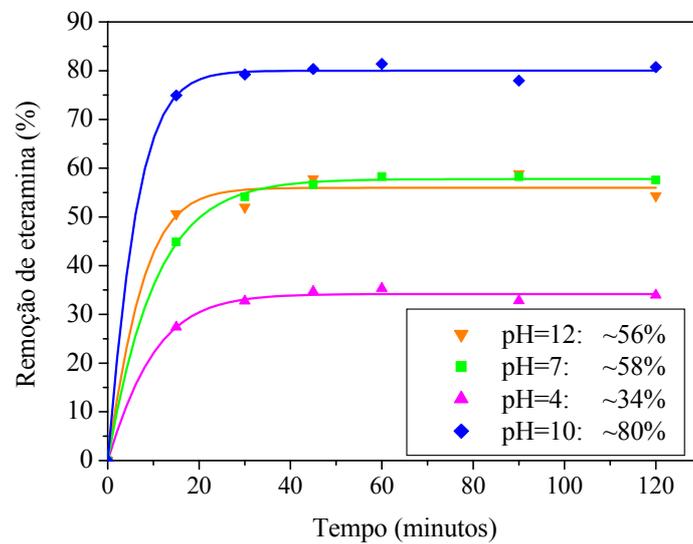


FIGURA 26 Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita rosa

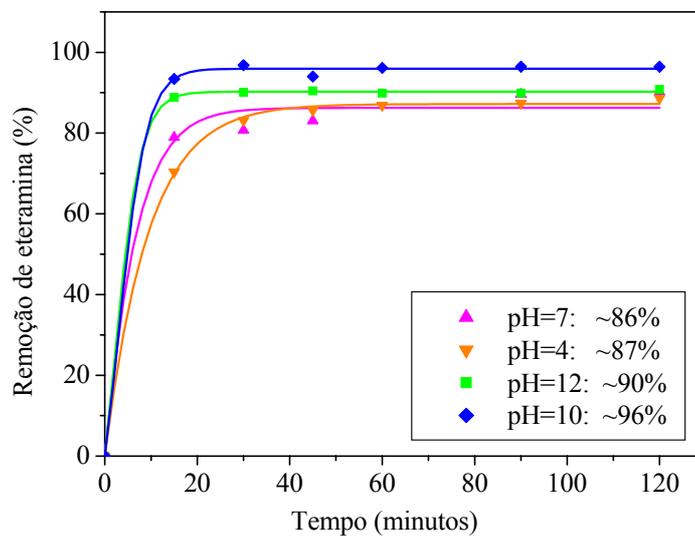


FIGURA 27 Influência do pH na adsorção de eteramina em carvão ativado

A influência do pH na adsorção de eteramina também foi avaliada em pH=4 e 10, utilizando as caulinitas amarela e branca como adsorventes. O mesmo procedimento foi seguido e os resultados encontram-se nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

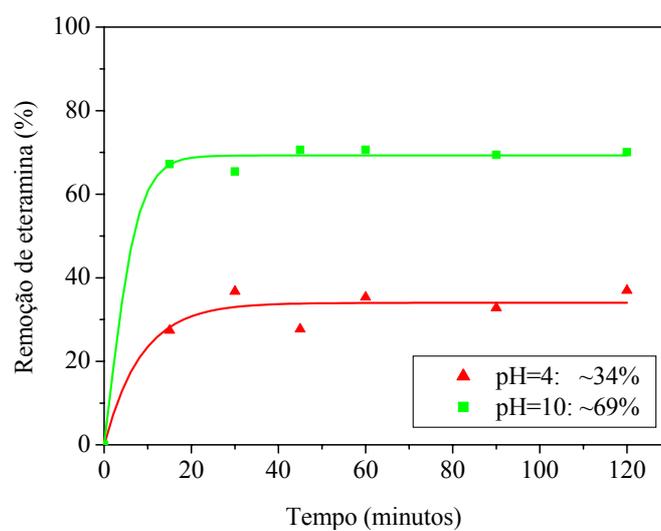


FIGURA 28 Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita amarela

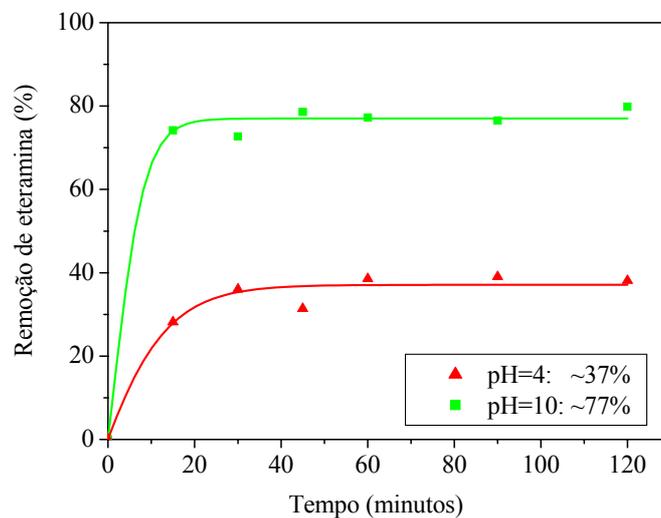
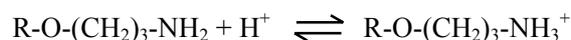


FIGURA 29 Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita branca

As aminas empregadas na flotação de minério de ferro são as eteraminas. Uma amina primária se transforma em eteramina mediante a introdução de um grupo  $O-(CH_2)_3$  entre o radical alquila e o átomo de nitrogênio, segundo a reação:



A principal propriedade das eteraminas, em meio aquoso, é a hidrólise:



A eficiência de adsorção na remoção de eteraminas foi melhor em pH=10 em todos os adsorventes. O pH apresenta grande influência na adsorção de aminas 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).

A adsorção da eteramina na superfície das caulinitas ocorre particularmente devido às forças de interações de natureza eletrostáticas entre a amina na forma iônica e a superfície da caulinita.

Nos pH=4 e pH=7, a amina se encontra 100% na forma iônica. Assim nessa faixa de pH o processo de adsorção é a interação eletrostática. No pH=4 a superfície das caulinitas apresenta uma pequena carga negativa, com o aumento do pH para 7 a carga superficial das caulinitas torna-se mais negativa, favorecendo o processo de adsorção. No pH=12 a amina encontra-se 100% na forma molecular e a carga negativa da superfície da caulinita é grande, neste pH o processo de adsorção ocorre provavelmente devido à precipitação coloidal de amina na superfície da caulinita, porém esta situação deve ser estudada mais detalhadamente para se definir com segurança o efetivo mecanismo de adsorção. A maior adsorção em pH=10 pode ser justificada pela ocorrência simultânea das formas iônica e molecular da amina possibilitando a formação de complexos iônico-moleculares que são mais ativos na superfície da caulinita (Smith, 1963).

A partir da análise das Figuras 25 e 26 é possível observar que na caulinita a adsorção é extremamente influenciada pela carga da superfície, já para o carvão ativado, a carga superficial não apresentou uma influência tão significativa. Esse fato mostra que na adsorção de eteramina em caulinita o fator principal é a carga da superfície, já em carvão ativado o fator principal é o tamanho da área superficial.

Estes resultados indicam que a adsorção de eteramina depende tanto do grau de dissociação da eteramina em solução quanto da carga superficial da caulinita.

#### 4.5.5 Comparativo entre os adsorventes

A Figura 29 apresenta um comparativo da remoção de eteramina pelos adsorventes analisados, utilizando os parâmetros otimizados previamente: concentração inicial ( $200 \text{ mgL}^{-1}$ ), relação massa de adsorvente por volume de solução (1:100), pH (pH=10) e tempo de equilíbrio (2 horas).

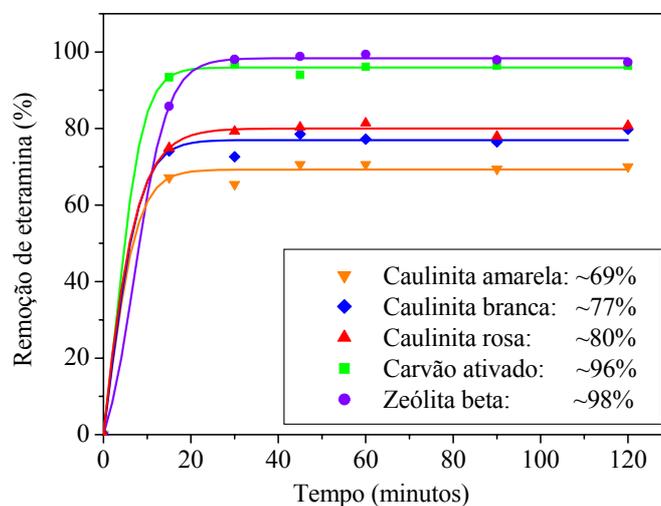


FIGURA 30 Cinética de adsorção de eteramina nos adsorventes: caulinita, amarela, branca e rosa, carvão ativado e zeólita

Observar-se que a adsorção de eteramina difere nos adsorventes. Essa diferença pode ser explicada a partir da área superficial específica, em que a área superficial das caulinitas amarela, branca e rosa foram respectivamente  $30,95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $33,27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $34,32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  enquanto a área superficial do carvão ativado foi de  $643,36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e da zeólita BEA  $641,58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

A remoção de eteramina pelo carvão ativado é próxima da remoção pela zeólita BEA, esse fato pode ser explicado pela proximidade das áreas

superficiais desses adsorventes. Segundo Lagmi et al. (2003) as zeólitas possuem uma elevada área superficial interna, com valores semelhantes à área superficial de carvões ativados.

#### 4.6 Isoterma de Adsorção

Para a análise da isoterma de adsorção preparou-se soluções de concentração inicial variando de 0 a 2000  $\text{mgL}^{-1}$ . O procedimento realizado utilizou os parâmetros otimizados da cinética de adsorção. Os resultados das isotermas de adsorção de eteramina nos adsorventes estão apresentadas nas Figuras 30 a 34.

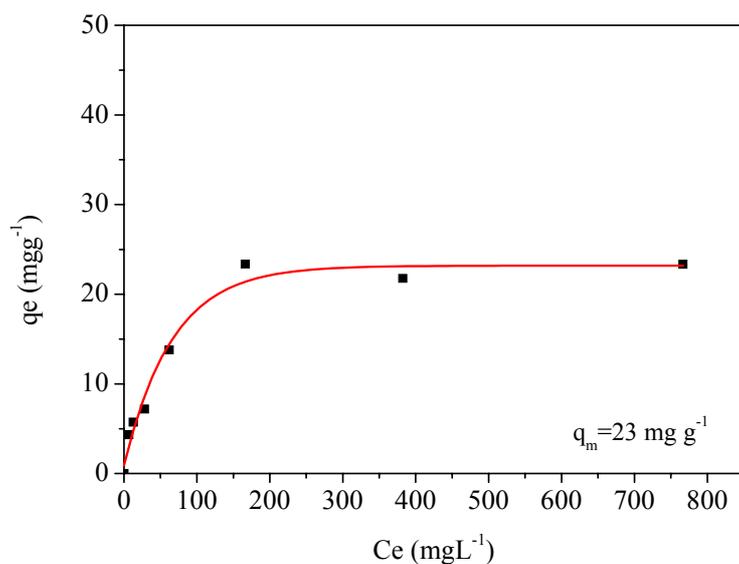


FIGURA 31 Isoterma de adsorção da eteramina em caulinita amarela

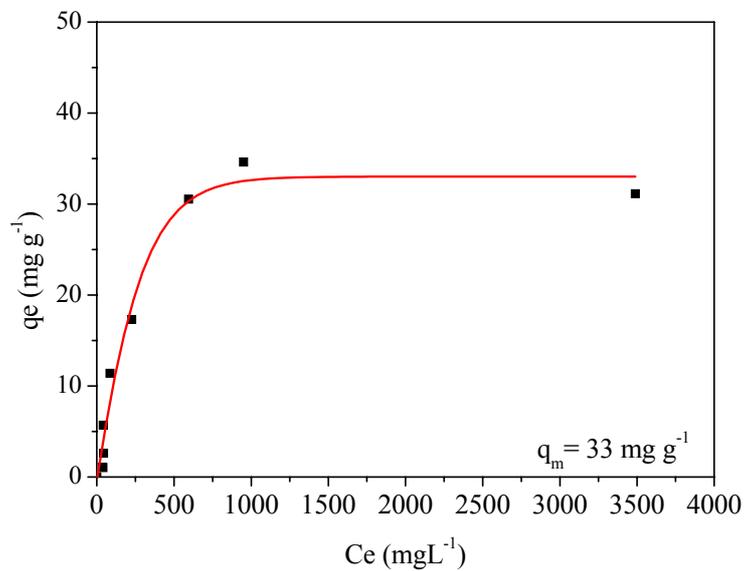


FIGURA 32 Isotherma de adsorção da eteramina em caulinita branca

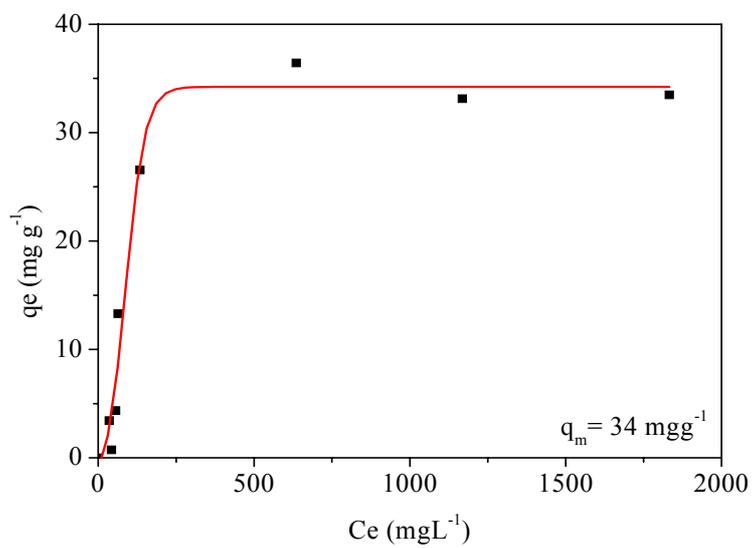


FIGURA 33 Isotherma de adsorção da eteramina em caulinita rosa

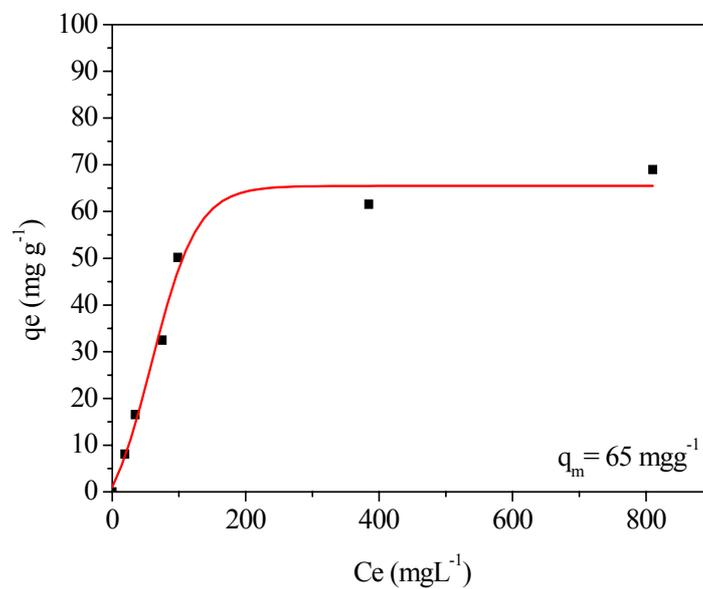


FIGURA 34 Isotherma de adsorção da eteramina em carvão ativado

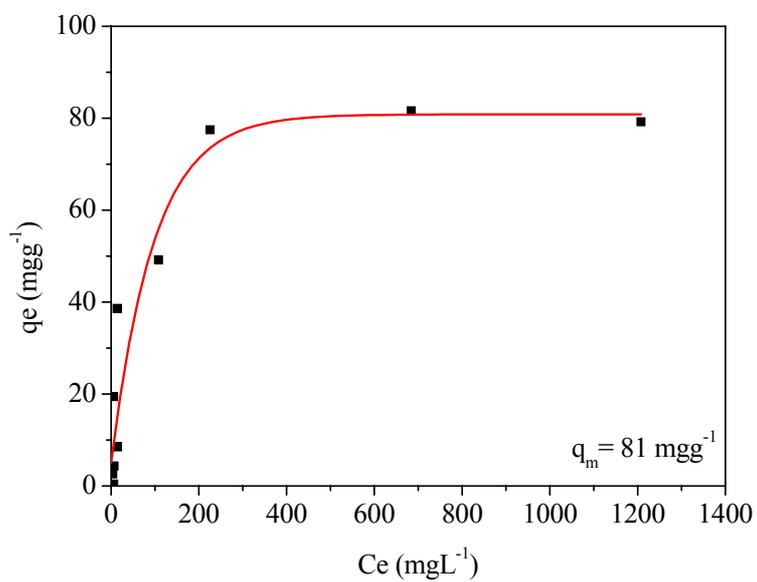


FIGURA 35 Isotherma de adsorção da eteramina em zeólita beta

A partir das Figuras 30 a 34 observa-se que a quantidade máxima da monocamada ( $q_m$ ) foi de aproximadamente 23 mg g<sup>-1</sup> para caulinita amarela, 33 mg g<sup>-1</sup> para caulinita branca, 34 mg g<sup>-1</sup> para caulinita rosa, 65 mg g<sup>-1</sup> para carvão ativado e 81 mg g<sup>-1</sup> para zeólita beta.

Os resultados de quantidade máxima da monocamada ( $q_m$ ) estão de acordo com valores encontrados na literatura.

Tekin et al. (2005) no estudo da adsorção de poliacrilamida catiônica em caulinita obtiveram uma faixa de variação da quantidade de poliacrilamida adsorvida por unidade de caulinita de 21,88 a 73,53 mg g<sup>-1</sup>, quando variou-se o pH de 5,50 a 10,50.

A análise da remoção dos corantes catiônicos cristal violeta e verde brilhante em caulinita apresenta uma faixa de  $q_m$  de 5,89 a 31,84 mg g<sup>-1</sup> para o cristal violeta e 10,06 a 30,59 mg g<sup>-1</sup> para o verde brilhante dependendo da concentração da solução (Nandi, Goswami and Purkait, 2008).

Roulia & Vassiliadis (2008), avaliando a adsorção do corante catiônico BB 41 (Basic Blue 41) em diferentes aluminossilicatos, obtiveram valores que variaram de, aproximadamente, 2 a 160 mg g<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas.

O estudo da adsorção de azul de metileno em caulinita apresenta uma quantidade adsorvida por unidade de massa variando de 7,59 a 20,49 mg g<sup>-1</sup> dependendo da concentração da solução (Bhattacharyya & Gosh, 2002).

A adsorção de anilina azul em caulinita apresenta valores de  $q_m$  variando entre 16,66 a 20 mg g<sup>-1</sup> (Unuabonah et al., 2008).

O resultado de quantidade de eteramina adsorvida por unidade de carvão ativado ( $q_m$ ) também corrobora com dados apresentados na literatura.

Cabal et al. (2009) observaram que a remoção de naftaleno em carvão ativado produzido a partir de vagem de feijão apresenta valores de  $q_e$  iguais a 300 mg g<sup>-1</sup> no carvão ativado quimicamente e 85 mg g<sup>-1</sup> no carvão ativado fisicamente.

Hsiu-Mei et al. (2009) avaliando a adsorção do corante laranja II e crisofenina em lamas e fibras de carvões ativados comerciais obtiveram uma faixa de variação para o  $q_m$  de 25 a 185  $\text{mg g}^{-1}$  em diferentes valores de temperatura.

Figaro et al. (2009) no estudo de adsorção de melão proveniente de águas residuárias sobre carvão ativado observaram que em  $\text{pH} = 10$  a isoterma apresentou um  $q_m$  igual a 66,64  $\text{mg g}^{-1}$ .

Já o valor de quantidade de eteramina adsorvida por unidade de zeólita foi superior a resultados encontrados na literatura para outras zeólitas e outros adsorvatos.

Englert & Rubio (2005) ao estudar a adsorção de amônia e de azul de metileno de soluções aquosas em uma zeólita natural chilena, composta de clinoptilolita e mordenita obtiveram valores de  $q_m$  de 12,8  $\text{mg g}^{-1}$  para a adsorção de amônia e 55  $\text{mg g}^{-1}$  para a adsorção de azul de metileno.

Meshko et al. (2001) ao estudar a adsorção de corantes básicos (Maxilon Goldgelb e Maxilon Schwarsem) em zeólita natural obtiveram um  $q_m$  de 14,51 e 55,86  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Chiung-Fen et al. (2004) ao investigarem a adsorção de naftaleno em soluções aquosas por zeólita obtiveram uma faixa de variação de  $q_m$  entre 4,22 a 31,23  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  a partir da mudança da concentração inicial.

Os resultados obtidos das isotermas de adsorção foram linearizados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Os valores encontrados para a linearização das isotermas para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a adsorção de eteramina em caulinita amarela, branca e rosa, carvão ativado e zeólita BEA estão dispostos na Tabela 7.

TABELA 7 Linearização dos dados das isotermas para Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich

	Langmuir <sup>a</sup>			Freundlich <sup>b</sup>			Dubinin-Radushkevich <sup>c</sup>			
	V <sub>m</sub>	K	r <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n	r <sup>2</sup>	K'	V' <sub>m</sub>	E	r <sup>2</sup>
Caulinita Rosa	30,864	0,005	0,969	0	1,817	0,942	-601,360	1,263	0,029	0,720
Caulinita Amarela	3,311	0,141	0,974	-0,782	2,094	0,966	-12,769	1,011	0,198	0,592
Caulinita Branca	58,173	0,027	0,967	0	1,785	0,952	-898,276	1,262	0,024	0,810
Carvão ativado	76,278	0,011	0,985	-0,921	1,499	0,969	-333,35	1,479	0,039	0,843
Zeólita H-BEA	86,207	0,014	0,992	-0,588	1,634	0,926	-4,159	1,173	0,347	0,337

$${}^a \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kV_m} + \frac{C_e}{V_m}; \quad {}^b \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e; \quad {}^c \ln q_e = \ln V'_m - K' \varepsilon^2, \quad \varepsilon = RT' \ln (1 + 1/C_e)$$

Observa-se que existe uma similaridade dos valores de coeficiente de correlação ( $r^2$ ) entre os modelos de Langmuir e Freundlich, mas que prevalece o modelo de Langmuir uma vez que apresenta melhores valores de coeficiente de correlação. Esse fato é condizente a resultados encontrados na literatura para os três adsorventes.

Para a caulinita, a isoterma de Langmuir tem sido encontrada como o melhor modelo de adsorção para diversos adsorvatos orgânicos tais como: corantes verde brilhante e cristal violeta (Nandi et al., 2008), azul de metileno (Bhattachayya & Gosh, 2002), corante anilina azul (Unuabonah et al., 2008), polivinilimidazola (Tekin et al., 2006).

O modelo de Langmuir também tem sido encontrado na adsorção de diferentes adsorvatos em argilas: corantes reativos em rectorita (Baskaralingam et al., 2007), adsorção de azul de metileno em argilas modificadas (Turak et al., 2004); corantes catiônicos em montmorilonita e bentonita (Rouliia & Vassiliadis, 2008).

Esse modelo também é válido para a adsorção de metais em caulinita: cobre, cobalto, manganês e zinco (Omer et al., 2003), cádmio (Angove et al., 1997).

Na adsorção em carvão ativado existe uma proximidade entre os valores das isotermas de Langmuir e Freundlich para diversos adsorventes, porém prevaleceu o modelo de Langmuir. Esse fato foi comprovado por diversos trabalhos tais como os de Hsiu-Mei et al. (2009) (corante laranja II), Namasivayan & Kavitha (2002) (corante Vermelho de Congo), Malik (2004) (corantes têxteis), Vassileva et al. (2008) (íons amônio) e Hameed et al. (2009) (2,4 diclorofeoxiacético).

O modelo de Langmuir também é válido para a remoção de metais em carvão ativado como chumbo e chumbo ligado a ácido cítrico (Sreejalekshmi et al., 2009), níquel, cobre, cádmio e chumbo (Jha et al., 2008).

Também para a zeólita, a isoterma de Langmuir tem sido encontrada como o melhor modelo de adsorção de diversos adsorvatos tais como naftaleno (Chiung-Fen, 2004), fosfato (Sakadevan & Bavor, 1998) e amônia (Englert & Rubio, 2005).

A adsorção de metais em zeólita também se ajusta melhor para a isoterma de Langmuir como encontrado por Jha et al. (2008) (níquel, cobre, cádmio e chumbo); Ostroki et al. (2009) (ferro (III)); Erdem et al. (2004) ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ).

O modelo de Freundlich foi melhor para adsorção de alguns metais em zeólita tais como:  $\text{Zn}^{2+}$  (Ostroki et al., 2009) e  $\text{Cu}^{2+}$  (Erdem et al., 2004).

#### **4.7 Cinética de adsorção**

O estudo da pseudo-ordem da cinética de adsorção foi realizado para os cinco adsorventes utilizando-se os parâmetros de adsorção otimizados.

Foram testados os modelos de cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 Resultados para cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Adsorvente	q <sub>e max.</sub> exp (mgg <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem <sup>a</sup>			Pseudo-segunda ordem <sup>b</sup>		
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e max.</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (gmg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e max.</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
Caulinita amarela	140,14	0,0459	38,473	0,7210	0,012	140,65	0,9998
Caulinita Branca	159,63	0,0314	45,819	0,5443	0,005	158,73	0,9994
Caulinita Rosa	161,51	0,0390	23,133	0,3699	0,018	160,51	0,9999
Carvão ativado	193,59	0,0410	38,846	0,7481	0,014	192,31	0,9999
Zeólita	198,72	0,0260	40,346	0,4901	0,015	196,46	0,9998

$$^a \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \text{ (não linearizada) e } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \text{ (linearizada)}$$

$$^b \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \text{ (não linearizada) e } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \text{ (linearizada)}$$

A partir dos valores do coeficiente de correlação (r<sup>2</sup>) é possível observar que a adsorção de eteramina apresenta uma cinética de pseudo-segunda ordem para todos os cinco adsorventes. A análise também pode ser comprovada pela proximidade dos valores calculados e experimentais da quantidade de máxima de eteramina adsorvida (q<sub>e</sub>) e pelas Figuras 35 a 39.

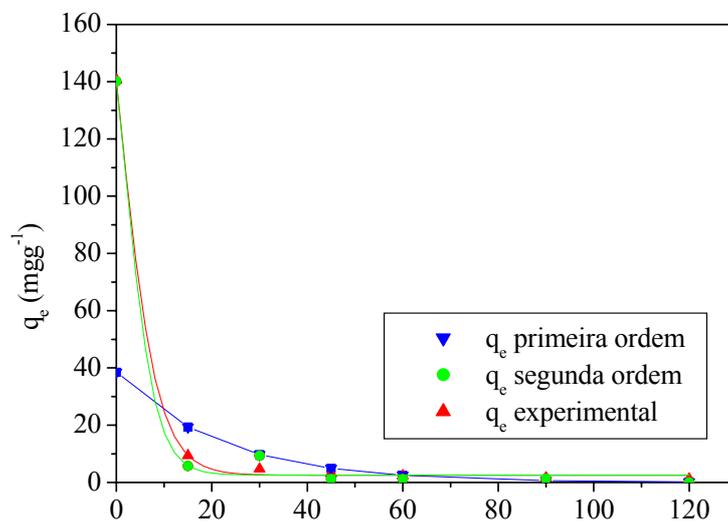


FIGURA 36 Cinética de adsorção de eteramina em caulinita amarela

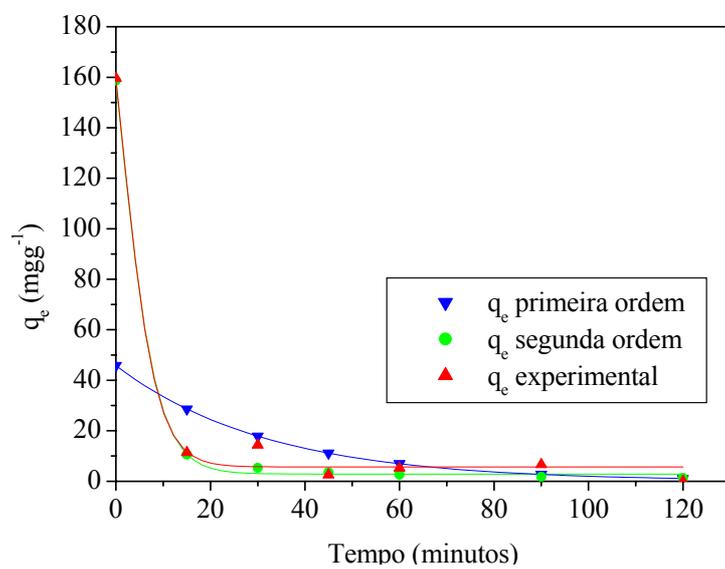


FIGURA 37 Cinética de adsorção de eteramina em caulinita branca

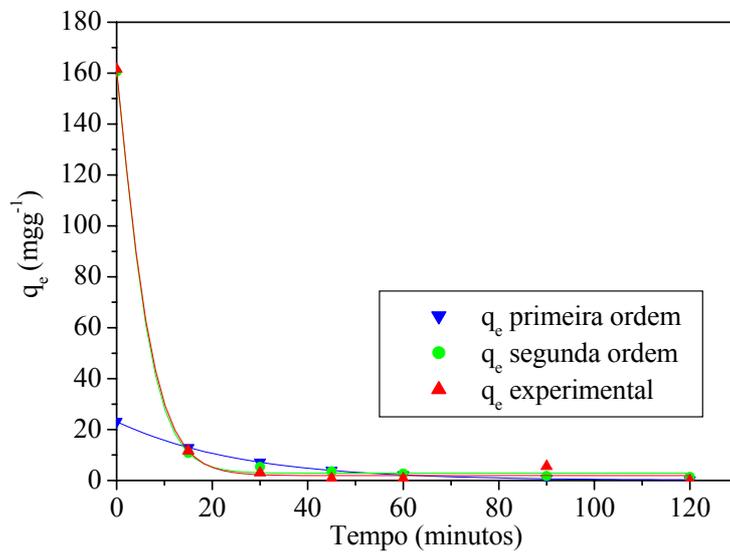


FIGURA 38 Cinética de adsorção de eteramina em caulinita rosa

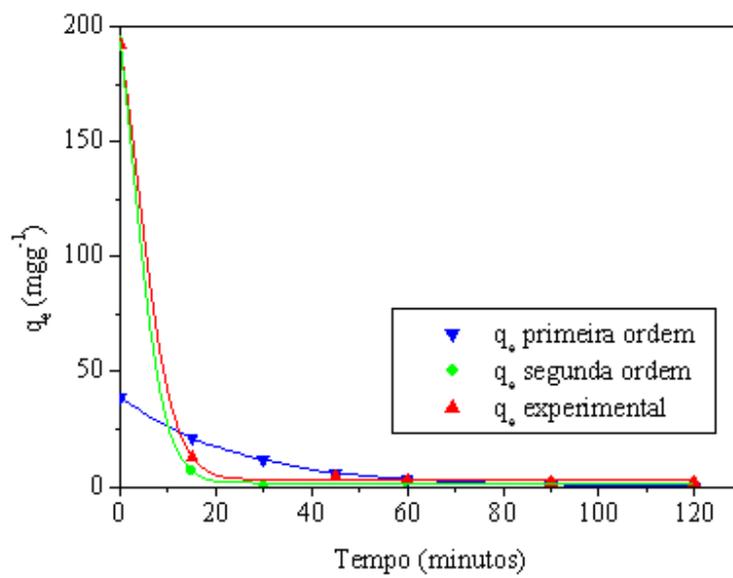


FIGURA 39 Cinética de adsorção de eteramina em carvão ativado

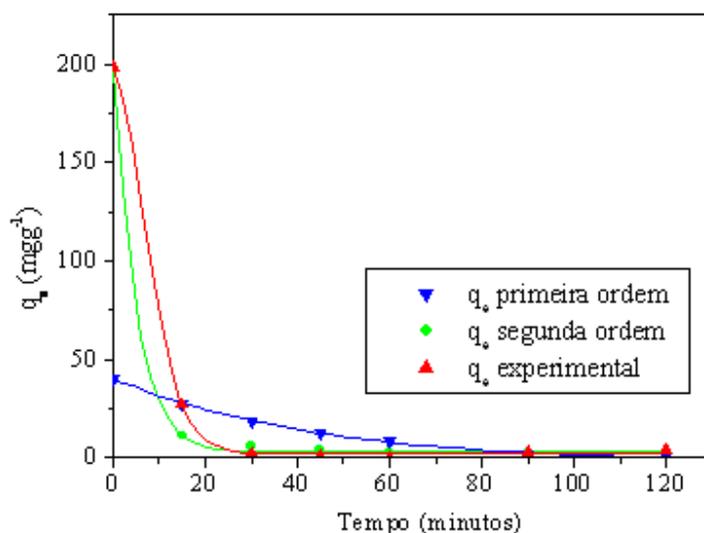


FIGURA 40 Cinética de adsorção de eteramina em zeólita

Esses resultados são comprovados por diversos estudos de adsorção com esses adsorventes, porém com diferentes adsorvatos.

Para a caulinita, trabalhos como os de Dogan et al. (2009) com corantes Maxilon amarelo e vermelho, Unuabonah et al. (2008) com corante anilina azul em caulinita modificada com tetraborato de sódio, Sari et al. (2007) com chumbo, Bhattacharyya & Gupta (2008) com íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em caulinita e montmorilonita e Unuabonah, et al. (2007) com íons de chumbo em caulinita modificada com fosfato têm verificado que a cinética de adsorção segue o mecanismo de pseudo-segunda ordem.

Dentre os trabalhos de adsorção em carvão ativado que seguem o mecanismo de pseudo-segunda ordem destacam-se: Cotoruelo et al. (2009) (sulfonato de sódio dodecilbenzeno), Nunes et al. (2009) (azul de metileno), Aravindhan et al. (2009) (fenol), Nemr et al. (2009) (corante azul-86), Monser &

Adhoum (2009) (íons metálicos), Choi et al. (2009) (efeito de um surfactante catiônico na adsorção de Cr(VI)), Li et al. (2009) (p-nitroanilin e Jha et al. (2008) (íons metálicos). Também para a adsorção em zeólita tem sido encontrado o mecanismo de pseudo-segunda ordem como citam Chiung-Fen et al. (2004) para o naftaleno e Tsai et al. (2009) para o azul de metileno.

## 5 CONCLUSÕES

Para a adsorção de eteramina em caulinita rosa e carvão ativado os melhores parâmetros de adsorção foram: concentração inicial igual a  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , relação de massa de adsorvente (g) por volume de solução de eteramina (mL) de 1:100 e  $\text{pH}=10$ . O tempo de equilíbrio foi de 30 minutos.

Para a adsorção de eteramina em caulinita, o parâmetro que apresentou maior influência foi o  $\text{pH}$ , já que a variação desse parâmetro modificou a carga superficial do adsorvente e o grau de dissociação da eteramina.

A maior adsorção em  $\text{pH}=10$  pode ser justificada pela maior carga negativa da superfície da caulinita e pela ocorrência simultânea das formas iônica e molecular da eteramina possibilitando a formação de complexos iônico-moleculares que são mais ativos na superfície da caulinita.

Estes resultados indicam que a adsorção de eteramina depende tanto do grau de dissociação da eteramina em solução quanto da carga superficial da caulinita.

Já para o carvão ativado a carga superficial não apresentou uma influência tão significativa, mostrando que na adsorção de eteramina em carvão ativado o principal fator foi o tamanho da área superficial.

A remoção de eteramina foi de aproximadamente 69%, 77%, 80%, 96% e 98% para caulinita amarela, caulinita branca, caulinita rosa, carvão ativado e zeólita BEA, respectivamente.

As diferenças significativas na remoção de eteramina nos adsorventes podem ser justificadas pelos valores de área superficial desses adsorventes. Enquanto as áreas das caulinitas eram de  $30,96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para a caulinita amarela  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $33,27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para a caulinita branca,  $34,32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para a caulinita rosa a do carvão ativado foi de  $643,36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $641,58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para a zeólita BEA.

As análises das isotermas mostraram que as quantidades máxima da monocamada ( $q_m$ ) foram de 23 mg g<sup>-1</sup> para a caulinita amarela, 33 mg g<sup>-1</sup> para a caulinita branca, 34 mg g<sup>-1</sup> para a caulinita rosa, 65 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado e 81 mg g<sup>-1</sup> para a zeólita BEA.

A partir da isoterma foi realizada a linearização para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushevich. Foi possível observar uma proximidade entre os valores encontrados nos modelos de Langmuir e Freundlich, porém prevaleceu o modelo de Langmuir.

A cinética de adsorção da eteramina nas caulinitas, no carvão ativado e na zeólita BEA seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem.

A metodologia desenvolvida neste trabalho para a quantificação de eteramina utilizando como indicador o verde de bromocresol foi eficiente, uma vez que apresentou resultados reprodutivos.

A utilização dos adsorventes na remoção de eteraminas provenientes da flotação reversa de minério de ferro apresenta-se como um promissor estudo, podendo ser um passo importante para as empresas na busca de alcançar a sustentabilidade em relação ao seu consumo de água e aos impactos gerados pelo descarte desses efluentes. Desse modo a continuidade do trabalho é de grande importância, uma vez que, a adsorção apresentou resultados satisfatórios para o reaproveitamento de água.

Apesar da menor quantidade de remoção de eteramina quando se utilizaram as caulinitas ainda assim esse adsorvente merece destaque, já que, devido a sua abundância em solos e sedimentos, a caulinita é um material de baixo custo quando comparada a outros adsorventes, o que torna seu uso viável. Além disso, a caulinita não passou por nenhum tratamento, o que mostrou o seu potencial como adsorvente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, C.J.; PONTES, B.A.; SANTOS, E.S.; MENEZES, M.S.; AGUIAR, R.M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.2, p.315-319, jul. 2004.

ALKAN, M.; DERMIBAS, O.; DOGAN, M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono and multivalent electrolyte solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.27, n.83, n.1-3, p.51-59, Sept. 2005.

ALKAN, M.; KALAY, B.; DOGAN, M.; DEMIRBAS, O. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.33, n.153, p.867-876, May 2008.

ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LABEL, N.A.; STEVENS, C.L. **Química orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 961p.

ANDRADE, M.C.; DUARTE, A.C.P.; FRANÇA, A.C.S.; MONTE, M.B.M.; SAMPAIO A.J. Adsorção de amins industriais para recuperação de efluentes. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTOS DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19., 2002. Recife. **Anais...** Recife: Centro de Tecnologia Mineral, 2002. v.2, p.331-337.

ANDREOLI, C.V.; DALARMI, O.; LARA, A.I.; ANDREOLI, F.N. Limites ao desenvolvimento da região metropolitana de Curitiba, impostos pela escassez de água. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 9., 2000, Porto Seguro. **Anais...** Curitiba: Sanepar, 2000. p.185-195.

ANGOVE, J.M.; JOHNSON, B.B.; WELLS D.J. Adsorption of Cadmium (II) on Kaolinite. **Colloids Surfaces**, Amsterdam, v.74, n.126, p.137-147, June 1997.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J.R.; NAIR, B.U. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.162, p.688-694, Mar. 2009.

ARIAS, J. A busca de reagentes para soluções específicas. **Revista Minério & Minerais**, São Paulo, n.301, fev. 2008. Disponível em: <[http://www.minerios.com.br/index.php?id\\_materia=571](http://www.minerios.com.br/index.php?id_materia=571)>. Acesso em: 18 out. 2009.

ARMAGAN, B.; TURAN, M.; ÇELIK, S.M. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. **Desalination**, Amsterdam, v.38, n.170, p.33-39, Oct. 2004.

ATKINS, P.W. **Físico-química**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. v.2, 427p.

BABU, B.V.; GUPTA, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: kinetics studies. **Adsorption**, New York, v.14, p.85-92, Oct. 2008.

BARBATO, C.N.; de ANDRADE, M.C.; FRANÇA, S.C.; da LUZ, A.B. **Adsorção e quantificação de aminas em efluentes de mineração**. JIC-CETEM, 12., 2004. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/serie\\_anais\\_XII\\_jic.htm](http://www.cetem.gov.br/serie_anais_XII_jic.htm)>. Acesso em: 19 nov. 2009.

BARRETO, M.L. **Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2001. 215p. Apostila.

BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.22, n.37, p.207-214, June 2007.

BEERS, A.E.W.; VAN BOKHOVEN, J.A.; DE LATHOUDER, K.M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A. Optimization of zeolite beta by steaming and acid leaching for the acylation of anisole with octanoic acid: a structure-activity relation. **Journal of Catalysis**, New York, v.41, n.218, p.239-248, Sept. 2003.

BHATTACHARYYA, K.G.; GHOSH, D. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.17, n.20, p.295-300, Feb. 2002.

BHARTTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe (III), Co (II) and Ni (II) in aqueous medium. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.23, n.41, p.1-9, Sept. 2008.

BRADY, V.P.; CYGAN, T.R.; NAGY, L.K. Molecular controls on kaolinite surface change. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v.51, n.183, p.356-364, Nov. 1996.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305p.

BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieves**. New York: J. Wiley, 1974. 250p.  
BREWSTER, R.Q.; MCEWEN, W.E.; VANDERWERT, C.A. **Curso prático de química orgânica**. 2.ed. Madrid: Alhambra, 1970. v.1-2.

BYEOUNG-KU, K.; SEUNG-KON, R.; BYUNG-JOO, K.; SOO-JIN, P. Adsorption behavior of propylamine on activated carbon fiber surfaces as induced by oxygen functional complexes. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v.61, n.302, p.695-697, Oct. 2006.

CABAL, B.; BUDINOVA, T.; ANIA, O.C.; TSYNTSARSKI, B.; PARRA, B. J.; PETROVA, B. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.1150-1156, jan. 2009.

CASTRO, E.A.S. **Estudo teórico da adsorção em aluminossilicatos**. 2007. 128p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília.  
CHIANG, HUNG-LUNG.; HUANG, C.P.; CHIANG, P.C. The surface characteristics of activated carbon affected by ozone and alkaline treatment. **Chemosphere**, Oxford, v.30, n.47, p.257-265, Apr. 2002.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. **Carbon**, Elmsford, v.43, p.3132-3143, Dec. 2005.

CHIUNG-FEN, C.; CHING-YUAN, C.; KEN-HUNG, C.; WEN-TIEN, T.; JELUENG, S.; YI-HUNG, C. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v.59, n.277, p.29-34, Sept. 2004.

CHOI, HYUN-DOC.; CHO, JUNG-MIN.; BAEK, K.; YANG, JUNG-SEOK.; LEE, JAE-YOUNG. Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr (VI) onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.1565-1568, Jan. 2009.

CHURTIA, P.; KATO, S.; KOJIMA, T.; SATOKAWA, S. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.162, p.440-447, Feb. 2009.

CORMA A.; MARTÍNEZ, A.; ARROYO, P.A.; MONTEIRO, J.L.F.; AGUIAR, E.F.S. Isobutane/ 2-butene alkylation on zeolite beta: Influence of post-synthesis treatments. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v.84, n.142, p.139-150, Aug. 1996.

COTORUELO, L.M.; MARQUES, M.D.; MIRASSOL, J.R.; RODRIQUEZ, J.J.; CORDERO, T. Lignin-based activated carbons for adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.64, n.332, p.39-45, Apr. 2009.

DOGAN, M.; KARAOGLU, M.H.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.165, p.1142-1151, June 2009.

DUDENKOV, S.V.; SHUBOV, L.V.; GLAZUNOV, L.A. **Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación**. Moscú: MIR, 1980. 403p.

ENGLERT, A.H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v.31, n.75, p.21-29, Jan. 2005.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v.59, n.280, p.309-314, Dec. 2004.

FARIAS, C.G.E. **A mineração e o meio ambiente no Brasil**. Relatório. 40p. 2002. Disponível em: <[http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo011\\_02.pdf](http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf)> Acesso em: 10 out. 2009.

FIGARO, S.; AVRIL, J.P.; BROUERS, F.; OUENSANGA, A.; GASPARD, S. Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.649-656, Jan. 2009.

FIGUEIREDO, S.V.A. Conflitos relativos ao uso da água. In: RECURSOS HÍDRICOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DA AGRICULTURA, 1997, Brasília. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997. p.37-44.

FRANÇA, S.C.A.; ANDRADE, M.C.; LUZ, A. B. Flotação por ar dissolvido na recuperação de água de processo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20., 2004, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ENTMME, 2004. v.2, p.103-110.

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.C.; KUHN, M.C. **Chemistry of flotation**. Johannesburg: R.P. King, 1985. 175p.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, G.K. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.17, n.20, p.295-300, Feb. 2002.

GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. p.17-23.

GUO, H.; XIONG, C.; HUANG, L.; LI, Q. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite beta with MCM-42 structures. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v.10, n.11, p.1886-1890, 2001.

HAMEED, B.H.; SALMAN, J.M.; AHMAD, A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from stones. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.163, p.121-126, Apr. 2009.

HARRIS, R.G.; WELLS, J.D.; JOHNSON, B.B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v.78, n.180, p.131-140, May 2001.

HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, Budapest, v.26, n.59, n.1, p.171-177, Oct. 2004.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.41, n.70, p.115-124, June 1998.

HONG, H.; JIANG, WEI-THE.; ZHANG, X.; TIE, L.; LI, Z. Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.23, n.42, p.292-299, Dec. 2008.

HSIU-MEI, C.; TING-CHIEN, C.; SAN-DE, P.; HUNG-LUNG, C. Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.1384-1390, Jan. 2009.

HU, Y.; LIU, X. Chemical composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, Oxford, v.16, p.1279-1284, Nov. 2003.

HU, Z.; SRINIVASAN, P.M. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.21, n.27, p.11-18, Jan. 1999.

JHA, V.K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.33, n.160, p.148-153, Dec. 2008.

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

LAGMI, W.H.; WALTON, A.; AL-MAMOURI, M.M.; JOHNSON, R.S.; BOOK, D.; SPEIGHT, D.J.; EDWARDS, P.P.; GAMESON, I.; ANDERSON, A.P.; HARRIS, R.I. Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v.188, n.357, p.710-715, Aug. 2003.

LEE, Y.S.; KIM, J.S. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.17, n.22, p.55-63, Nov. 2002.

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. 2.ed.New York: Plenum, 1982. 758p.

LI, K.; ZHENG, Z.; FENG, J.; ZHANG, J.; LUO, X.; ZHAO, G.; HUANG, X. Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.166, p.1180-1185, July 2009.

LIU, J.; ZHOU, Z.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Bitumen-clay interactions in aqueous media studied by zeta potential distribution measurement. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.57, n.252, p.409-418, Aug. 2002.

LU, C.; CHIU, H. Adsorption of zinc (II) from water purified carbon nanotubes. **Chemical Engineering Science**, Lausanne, v.55, n.61, p.1138-1145, Feb. 2006.

LUZ, B.A. A importância da água na mineração. **Informativo do Centro de Tecnologia Mineral**, v.6, n.1, jan./mar. 2005. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/informativo/inf\\_cetem\\_jan-mar-2005.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/informativo/inf_cetem_jan-mar-2005.pdf)>. Acesso em: 20 nov. 2009.

MACHADO, F.B. **Grupo das Zeólitas**. Disponível em:  
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.htm>  
>. Acesso em: 26 mar. 2008.

MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazard. Materials**, Amsterdam, v.29, n.113, p.81-88, Sept. 2004.

MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, New York, v.34, n.35, p.3357-3366, Oct. 2001.

MINERAÇÃO. Auditoria ambiental. Disponível em:  
<[www.auditoriaambiental.com.br/artigos/26.pdf](http://www.auditoriaambiental.com.br/artigos/26.pdf)>. Acesso em 05 abr. 2008.  
MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.18, n.23, p.133-139, Oct. 2003.

MONSER, L.; ADHOUM, N. Tartrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II), Cd (II) and Cr (III). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.263-269, Jan. 2009.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Temperature influence of nonionic polyethylene oxide and anionic polyacrylamide on flocculation and dewatering behavior of kaolinite dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.59, n.271, p.145-156, Mar. 2004.

NAMASIVAYAN, C.; KAVITHA, D. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, London, v.22, n.54, p.47-58, July 2002.

NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M.K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.23, n.42, p.583-590, Jan. 2008.

NEMR, A.E.; ABDELWAHAB, O.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.102-110, Jan. 2009.

NEVSKAIA, D.M.; SANTINES, A.; MUNOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, Elmsford, v.37, p.1065-1074, 1999.

NUNES, A.A.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, S.L.; Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, Essex, v.53, n.100, p.1786-1792, Mar. 2009.

OLIVARES-MARÍN, M.; DEL PRETE, V.; GARCIA-MORUNO, E.; FERNÁNDEZ-GONZÁLES, C.; MACÍAS-GARCÍA, A.; GÓMEZ-SERRANO, V. The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine. **Food Control**, Guildford, v.20, p.298-303, Mar. 2009.

OLIVEIRA, R.C.; RUBIO, J. Remoção de íons Xantato por adsorção-flotação utilizando zeólitas naturais modificadas. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTOS DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 22; ENCONTOR DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 7., 2007, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto. 2007. v.2, p.573-580.

OMER, Y.; ALTUNKAYNAK, Y.; GUZEL, F. Removal of cooper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. **Water Research**, New York, v.37, p.948-952, Feb. 2003.

OSTROSKI, C.I.; BARROS, A.S.D.M.; SILVA, A.E.; DANTAS, H.J.; ARROYO, A.P.; LIMA, C.M.O. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn (II) on zeolite NaY. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.1404-1412, Jan. 2009.

PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, Oxford, v.18, p.139-149, Feb. 2005.

RIFAQAT A.K.; RAO, K.; AJMAL, M.; AHMAD, R.; BILQUEES A.S. Adsorption behaviour of some aromatic amines on pyrolusite and activated carbon and recovery of naphthylamine from water sample. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v.20, n.68, p.235-247, May 2001.

RIGO, R.T.; PERGHER, J.B.C.; PETROWICZ, D.; SANTOS, J.H. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.1, p.21-25, dez. 2009.

ROULIA, M.; VASSILIADIS, A.A. Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite. **Microporous Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.30, n.116, p.732-740, Dec. 2008.

SAKADEVAN, K.; BAVOR, H.J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. **Water Research**, New York, v.32, p.393-399, Feb. 1998.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.32, n.149, p.283-291, Oct. 2007.

SCARE, R.F. **Escassez de água e mudança institucional**: análise da regulação dos recursos hídricos no Brasil. 2003. 169p. Dissertação (Mestrado em Administração e Contabilidade)-Universidade de São Paulo, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, São Paulo.

SCHWARTZ, A.M.; PERRY, J.W. Cationic active agents. In: \_\_\_\_\_. **Surface active agents, their chemistry and technology**. Baltimore: Interscience, 1949. Cap.7, p.151-201.

SILVA, F.R.A. **Avaliação de processos de adsorção de metais pesados**: um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. 2005. 91p. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão)-Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

SMITH, R.W. Coadsorption of dodecilamine ion and molecule on quartz. **Transactions of the Society of Mining Engineers**, Salt Lake City, v.297, p.427-433, Dec. 1963.

SREEJALEKSHMI, K.G.; KRISHNAN, A.K.; ANIRUDHAN, T.S. Adsorption of Pb (II) and Pb (II)- citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.161, p.1506-1513, Jan. 2009.

TEKIN, N.; DEMIRBAS, O.; ALKAN, M. Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. **Microporous Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.27, n.85, p.340-350, Nov. 2005.

TEKIN, N.; DERMIRBAS, O.; ALKAN, M.; KARA, A. Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v.61, n.296, p.472-479, Apr. 2006.

TEODORO, A.L. **Remoção de amina em carvão ativado e zeólita como alternativa para o tratamento de efluentes na indústria de minério de ferro.** 2004. 67p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral)-Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

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.

TOSHEVA, L.; PARMENTIER, J.; VALTCHEV, V.; VIX-GUTERI, C.; PATARIN, J. Carbon spheres prepared from zeolite beta beads. **Carbon**, Elmsford, n.43, p.2474-2480, Oct. 2005.

TSAI, WEN-TIEN.; HSIEN, KUO-JONG.; HSU, HSIN-CHIEH. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.34, n.166, p.635-641, July 2009.

TURAK, F.; OZGUR, M. U.; AFSAR, H. Use of natural and activated clay to remove methylene blue from aqueous solutions. In: AACD CONGRESS, 4., 2004, Kusadasi. **Proceedings...** Kusadasi: Adnan Menderes University, 2004. p.280-282.

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.33, n.157, p.397-409, Sept. 2008.

UNUABONAH, E.I.; ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI, B.I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.32, n.144, p.386-395, June 2007.

VASSILEVA, P.; TZVETKOVA, R.; NICKOLOV, R. Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation. **Fuel**, London, v.88, p.387-390, Feb. 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; WON, S.W.; MAO, J.; YUN, Y. Chemical modification of *Corynebacterium glutamicum* to improve methylene blue biosorption. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.51, n.145, p.1-6, Dec. 2008.

WOWK, G.I.T.H. **Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paula Freitas (PR)**. 2003. 86p. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Zeta potential of kaolinite the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. **Water, Air and Soil Pollution**, Amsterdam, n.145, p.155-168, May 2003.

ZAMAN, A.A.; TSUCHIYA, R.; MOUDGIL, B.M. Adsorption of a Low-Molecular-Weight Polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolin. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.57, n.256, p.73-78, Dec. 2002.

ZHI-YU, Y.; YANG, X.; JIA-HUI, X.; ZHENG-YING, W.; YI-LUM, W.; ZHI-PING, Z.; JIAN, H.Z. In situ FTIR investigation on the adsorption of nitrosamines in zeolites. **Microporous Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.26, n.72, p.127-135, July 2004.