



PRISCILA FERREIRA DE SALES

**ESTUDO DOS TRATAMENTOS QUÍMICO E
TÉRMICO NA CAULINITA E A INFLUÊNCIA
NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM
EFLUENTES DE MINERAÇÃO**

LAVRAS - MG

2011

PRISCILA FERREIRA DE SALES

**ESTUDO DOS TRATAMENTOS QUÍMICO E TÉRMICO NA
CAULINITA E A INFLUÊNCIA NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
EM EFLUENTES DE MINERAÇÃO**

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

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS - MG

2011

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

Sales, Priscila Ferreira de.

Estudo dos tratamentos químico e térmico na caulinita e a
influência na remoção de contaminantes em efluentes de mineração /
Priscila Ferreira de Sales. – Lavras : UFLA, 2011.

110 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Eteramina. 2. Tratamento ácido. 3. Tratamento térmico. 4.
Tratamento com peróxido. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD – 549.13

PRISCILA FERREIRA DE SALES

**ESTUDO DOS TRATAMENTOS QUÍMICO E TÉRMICO NA
CAULINITA E A INFLUÊNCIA NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
EM EFLUENTES DE MINERAÇÃO**

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

APROVADA em 12 de maio de 2011.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dr. Walclée de Carvalho Melo UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

LAVRAS - MG

2011

A Deus, pelo dom da vida, por tudo que tenho e pela pessoa que sou.
Aos meus pais, Orlando e Sirley, pelo amor sem limites, dedicação e incentivo durante todo esse tempo.
A minha irmã, Luanna, pela sinceridade e por toda a amizade.
A minha avó Nazaré, pela essência, amor e sabedoria.
A minha orientadora, Zuy, pelo incentivo, orientação e carinho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo que tenho e o que sou. por mais uma etapa vencida e porque sei que sem Ele não sou nada.

Aos meus pais, pelos valores transmitidos; pela paciência, dedicação e amor ilimitado e por serem anjos enviados por Deus.

A minha irmã, Luanna, por tanto carinho, compreensão e amor. Por ser minha melhor amiga e confidente.

À minha avó Nazaré, pela presença marcante em todos os momentos de minha vida e por tanto amor dedicado.

Aos familiares, pela força.

À minha orientadora, Zuy, por ser essa pessoa certa enviada por Deus, pela orientação adequada, pela amizade incondicional e por agir comigo como uma verdadeira mãe.

À professora Adelir, por sempre acreditar em mim e pela contribuição fundamental para eu estar onde estou.

Aos membros da banca, Jonas e Walclée, pela disponibilidade de avaliação.

Aos professores Adelir, Elaine, Guerreiro, Luiz, Teodorico e Zuy, com os quais convivi durante o mestrado, por serem exemplos de profissionais competentes.

A Letícia, que tanto se dedicou em me ajudar durante esta trajetória. Pela companhia, esforço e dedicação. Pelo exemplo da amizade.

Aos amigos conquistados no Laboratório de Gerenciamento de Resíduos Químicos: Felipe Moreira, Felipe Vilela, Robson, Hugo, Thays, Thaís, Elaisa, Nadiene, Sara, Bárbara, Ricardo, Máisa, Maiara, Adrielly, Thallis, Letícia, Francisco, Marco e Carina por tornarem meus dias inesquecíveis, pelas brincadeiras, auxílio e apoio.

Aos amigos Bethânia, Jéssica, Alessandro, Aline, Sthefanie, Ward, Stephani, Karina, Tauana, por me fazerem tão bem e me fazerem descobrir que ainda existe amizade sincera.

As minhas afilhadas Cristine, Déborah e Wanessa, por serem essenciais em minha vida.

Ao pessoal da Química com quem tive a oportunidade de trabalhar como docente voluntária, pelo imenso carinho.

A Eloísa e Lucimara, pelo auxílio nas análises de MEV.

Ao Jailson, pela dedicação na análise fluorescência de raios X.

A Cris, pelas análises térmica e de infravermelho.

Ao professor Paulo Roberto de Magalhães Viana, pelas análises do potencial zeta.

À professora Rísia Magriotis Papini, pelas análises de difração de raios X.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

À Fapemig, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os efeitos de tratamentos químicos (ácido e com peróxido) e térmico na estrutura da caulinita, bem como a influência das modificações na remoção de eteramina, coletor catiônico empregado no beneficiamento de minério de ferro. Os materiais preparados foram caracterizados empregando-se as técnicas de difração em pó e fluorescência de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura, além do teste de determinação dos sítios ácidos de um sólido. Os parâmetros avaliados na cinética de adsorção foram tempo de contato, concentração inicial de eteramina, quantidade de adsorvente e pH. Os dados cinéticos otimizados para cada sistema de adsorção foram então ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, em que foi possível verificar que, para a amostra submetida aos tratamentos químicos, o modelo mais adequado foi o de pseudo-2ª ordem, enquanto que para a submetida ao tratamento térmico, o coeficiente de correlação se mostrou superior para o modelo cinético de pseudo-1ª ordem. Com relação às isothermas de adsorção, verificou-se que para os três adsorventes empregados, a adsorção se mostrou mais ajustável ao modelo de Langmuir do que Freundlich. As quantidades adsorvidas na monocamada foram de q_m de 27 mg g⁻¹, 29 mg g⁻¹ e 59 mg g⁻¹, para a amostra submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, respectivamente. O tratamento com peróxido se mostrou o mais adequado para a remoção de eteramina, uma vez que o material natural apresenta valor de q_m correspondente a 34 mg g⁻¹.

Palavras-chave: Caulinita. Eteramina. Tratamento ácido. Tratamento térmico. Tratamento com peróxido.

ABSTRACT

It has been studied the chemical treatments effects (acid and with peroxide) and thermal treatment in the kaolinite structure, as well as the influence of the changes in the etheramine removal, cationic collector employed in iron ore flotation. The samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Fourier transform infrared spectroscopy, zeta potential, scanning electron microscopy techniques, besides the determination a solid acid. The parameters in the kinetic adsorption were contact time, initial concentration of etheramine, adsorbent dosage and pH. The optimized kinetic dates were adjusted for each pseudo-first-order and pseudo-second-order, where was possible to realize that the sample submitted in the chemicals treatments, the better model was pseudo-second-order, while for the sample submitted in the thermal treatment, the dates were greater than the pseudo-first-order kinetic. In the adsorption isotherm, in the three adsorbents employed, the adsorption was more adjustable in the Langmuir rather than in the Freundlich isotherm. The amounts adsorbed in the monolayer were 27 mg g^{-1} , 29 mg g^{-1} and 59 mg g^{-1} for the samples submitted in the acid, thermal and with peroxide treatments, respectively. The treatment with peroxide was the more adequate for the etheramine removal, because the natural sample shows the value of the q_m correspondent a 34 mg g^{-1} .

Keywords: Kaolinite. Etheramine. Acid treatment. Thermal treatment. Treatment with peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema representativo de um tensoativo (NEDER; LEAL FILHO, 2005).....	21
Figura 2	Representação estrutural da eteramina	22
Figura 3	Estrutura da caulinita (RODRIGUES, 2009)	33
Figura 4	Representação esquemática da estrutura da caulinita (1:1) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).....	34
Figura 5	Micrografia eletrônica de tunelamento de microcristais lamelares de perfil hexagonal de caulinita (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007)	35
Figura 6	Fotografia da caulinita (a) natural, (b) tratamento ácido, (c) tratamento térmico e (d) tratamento com peróxido	61
Figura 7	Esquema representativo da caulinita após ter sido submetida ao tratamento com peróxido.....	68
Figura 8	Micrografia da caulinita natural com ampliação de (A) 200 vezes (B) 1.500 vezes.....	77
Figura 9	Micrografia da caulinita submetida ao tratamento ácido com ampliação de (A) 200 vezes e (B) 500 vezes	78
Figura 10	Micrografia da caulinita submetida ao tratamento térmico com ampliação de (A) 1.000 vezes e (B) 500 vezes	79
Figura 11	Micrografia da caulinita submetida ao tratamento com peróxido com ampliação de (A) 200 vezes e (B) 50 vezes.....	80
Figura 12	Esquema comparativo das estruturas de caulinita e metacaulinita (WANG; LU; YAN, 2010).....	83

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Análise térmica da caulinita natural: TG (-) e DTA (-).....	62
Gráfico 2	Influência do pH no potencial zeta da caulinita natural.....	63
Gráfico 3	Influência do pH no potencial zeta da caulinita submetida ao tratamento ácido.....	64
Gráfico 4	Influência do pH no potencial zeta da caulinita submetida ao tratamento térmico.....	64
Gráfico 5	Influência do pH no potencial zeta da caulinita submetida ao tratamento com peróxido.....	65
Gráfico 6	Difratograma de raios X da caulinita natural.....	69
Gráfico 7	Difratograma de raios X da caulinita submetida ao tratamento ácido.....	69
Gráfico 8	Difratograma de raios X da caulinita submetida ao tratamento térmico.....	70
Gráfico 9	Difratograma de raios X da caulinita submetida ao tratamento com peróxido.....	70
Gráfico 10	Espectro de absorção na região do infravermelho do material natural.....	72
Gráfico 11	Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de caulinita submetida ao tratamento ácido.....	73
Gráfico 12	Espectro de absorção na região do infravermelho para a caulinita submetida ao tratamento térmico.....	73
Gráfico 13	Espectro de absorção na região do infravermelho para a caulinita submetida ao tratamento com peróxido.....	74
Gráfico 14	Influência do tipo de tratamento na caulinita para a adsorção de eteramina.....	82
Gráfico 15	Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento ácido.....	85
Gráfico 16	Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento térmico.....	86
Gráfico 17	Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento com peróxido.....	86
Gráfico 18	Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento ácido.....	89
Gráfico 19	Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento térmico.....	89
Gráfico 20	Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento com peróxido.....	90
Gráfico 21	Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento ácido.....	92

Gráfico 22	Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento térmico.....	92
Gráfico 23	Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento com peróxido.....	93
Gráfico 24	Cinética de adsorção de eteramina em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido.....	96
Gráfico 25	Isoterma de adsorção de eteramina em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química em base seca da caulinita antes e após os tratamentos ácido, térmico e com peróxido	59
Tabela 2	Determinação da acidez da caulinita antes e após os tratamentos ácido, térmico e com peróxido.....	66
Tabela 3	Resultados dos dados cinéticos de adsorção nos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido	97
Tabela 4	Resultados dos dados de isoterma de adsorção nos modelos Langmuir e Freundlich em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido.....	99

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Água e meio ambiente	17
2.2	Beneficiamento mineral	18
2.2.1	O processo de flotação	19
2.2.2	Mineração e impactos ambientais	20
2.3	Coletores	20
2.3.1	Coletores catiônicos	21
2.3.1.1	Eteraminas	22
2.4	Processos empregados no tratamento de efluentes de mineração	24
2.4.1	Adsorção	25
2.4.1.1	Cinética de adsorção	27
2.4.1.1.1	Pseudoprimeira ordem	28
2.4.1.1.2	Pseudossegunda ordem	28
2.4.1.2	Isotermas de adsorção	29
2.4.1.2.1	Isoterma de Langmuir	29
2.4.1.1.2	Isoterma de Freundlich	30
2.5	Adsorventes	31
2.6	Minerais argilosos	31
2.6.1	Caulim	32
2.6.2	Caulinita	33
2.6.2.1	Aplicações da caulinita	35
2.7	Tratamento nos argilominerais	38
2.7.1	Tratamento ácido	39
2.7.2	Tratamento térmico	45
2.7.3	Outros tratamentos	49
3	METODOLOGIA	53
3.1	Adsorvato	53
3.2	Adsorventes	53
3.2.1	Tratamento ácido	53
3.2.2	Tratamento com peróxido	53
3.2.3	Tratamento térmico	54
3.3	Caracterização dos adsorventes	54
3.3.1	Composição química	54
3.3.2	Análise térmica	54
3.3.3	Titulação dos sítios ácidos de um sólido	54
3.3.4	Difração de raios X	55

3.3.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
3.3.7	Potencial Zeta	56
3.4	Ensaio de adsorção	57
3.4.1	Cinética de adsorção	57
3.4.2	Isotermas de adsorção	58
3.4.3	Quantificação de eteramina	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	Caracterização dos adsorventes	59
4.1.1	Composição química	59
4.1.2	Análise térmica	61
4.1.3	Potencial zeta	63
4.1.4	Determinação dos sítios ácidos	66
4.1.5	Difração de raios X	68
4.1.6	Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	72
4.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.2	Ensaio de adsorção	81
4.2.1	Influência do tipo de tratamento no tempo de equilíbrio	81
4.2.2	Influência da concentração inicial	84
4.2.3	Influência da relação massa adsorvente/volume adsorvato	88
4.2.4	Influência do pH	91
4.2.5	Cinética de adsorção de eteramina nas condições otimizadas	95
4.2.6	Isoterma de adsorção	98
5	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

A água é considerada recurso indispensável à manutenção da vida e à realização de grande parte das atividades humanas. Sua disponibilidade, entretanto, tem sido afetada pela utilização inadequada nos mais diversificados setores.

Dentre as atividades humanas que a empregam como insumo básico, destaca-se o processo de beneficiamento mineral. Embora a mineração seja indispensável ao adequado desenvolvimento de nossa sociedade, vale à pena ressaltar que as atividades mineiras podem trazer consequências ambientais desfavoráveis provenientes do emprego crescente de reagentes destinados à obtenção de maiores eficiências do processo de tratamento dos minérios.

As eteraminas têm sido empregadas como coletores catiônicos no processo de flotação reversa de minério de ferro. Porém, sua utilização de forma inadequada pode trazer efeitos maléficos uma vez que, ao serem lançadas nas barragens de rejeito podem eventualmente alcançar cursos d'água e aumentar a demanda química de oxigênio (DQO), reduzindo, desse modo, a disponibilidade de oxigênio dissolvido. Dessa forma, buscam-se processos de tratamento de efluentes destinados à recuperação da água utilizada.

Como as técnicas de beneficiamento se tornaram cada vez mais apuradas, o controle de pH e a utilização de tratamentos tradicionais tornaram-se insuficientes.

Diante disso, a adsorção desponta como uma técnica emergente que apresenta vantagens em relação a outros métodos, por ser de fácil operação e economicamente viável. Essas características acabam tornando o processo aplicável, já que o tratamento de efluentes representa sempre um custo adicional para a indústria.

Com uma vasta extensão de adsorventes, tem-se buscado utilizar os minerais argilosos, uma vez que são abundantes e apresentam características físico-químicas adequadas, tais como elevada capacidade de troca catiônica e estabilidade térmica e química.

A caulinita desponta como um dos minerais aluminossilicatados mais comuns e de extrema importância na indústria mineral. Hoje, milhões de toneladas de caulinita são utilizadas a cada ano, em todo o mundo, para uma grande variedade de aplicações. Devido à grande disponibilidade deste mineral, o seu uso como um possível material adsorvente alternativo e de baixo custo torna-se viável.

Tendo em vista os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa, da Universidade Federal de Lavras, com a caulinita sem modificações prévias para a adsorção de eteraminas (Leal, 2010; Magriotis et al., 2010), este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o efeito de tratamentos químicos e térmico na estrutura da caulinita, bem como na eficiência da remoção de contaminantes contidos nos efluentes de mineração.

Com o trabalho em desenvolvimento, busca-se aproveitar ao máximo a água contaminada, pois somente por meio de pesquisas nesta área pode-se almejar um futuro com qualidade de vida, sabendo que haverá água para o mesmo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Água e meio ambiente

Por registros científicos, verifica-se que a água é definida como o recurso indispensável à origem e à manutenção da vida na Terra. Sendo responsável pela conservação do meio ambiente, se mostra aplicável a um largo espectro de atividades humanas (PAVANIN et al., 2007).

Entretanto, sua disponibilidade tem se tornado cada vez menor, tornando-se necessário atentar pela contabilidade de seus volumes acumulados, bem como seu tempo de permanência nos ambientes terrestres (CIMINELLI et al., 2006).

A água contém, geralmente, diversos componentes, sendo necessários diversos parâmetros, físicos, químicos e biológicos, para caracterizá-la. Tais parâmetros são indicativos de sua qualidade e resultam dos processos que ocorrem sobre a bacia hidrográfica, tais como as condições naturais e a ação antrópica (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2009).

A qualidade da água não é sempre um valor absoluto e tanto indica a adequabilidade para um determinado uso quanto mede o estado de conservação do corpo hídrico e a intensidade do impacto ambiental a que está submetido o ambiente aquático do qual provém (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2009).

Esse recurso pode ser classificado como saudável ou nocivo. Para ser saudável, a água deve estar isenta de substâncias tóxicas, vírus, bactérias e parasitas. A presença de substâncias tóxicas impede de classificá-la como saudável, uma vez que esse recurso é particularmente vulnerável de contaminação proveniente de descargas de contaminantes por várias indústrias (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2009).

Desse modo, o foco na água como problema operacional e item de dispêndio é mudado para o de produto com alto valor agregado nas mais diversificadas operações. Desta forma a água deve, portanto, receber atenção especial quanto ao seu manejo, controle e qualidade de uso (CIMINELLI et al., 2006).

De modo geral, tem-se a utilização da água na maioria das atividades humanas destacando-se sua utilização na agricultura e no processo de beneficiamento mineral.

2.2 Beneficiamento mineral

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 (FARIAS, 2002).

Além do impacto econômico e da geração de empregos, a mineração brasileira, em seu aspecto macro, tem contribuído para interiorizar um país de dimensões continentais, levando até populações carentes educação, saúde e cultura (CIMINELLI et al., 2006).

O processo de beneficiamento mineral consiste de operações destinadas a concentrar espécies minerais, sem, contudo, alterar as identidades físicas e químicas (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

No processo de concentração, as partículas devem estar devidamente liberadas. Para que isso ocorra, a redução de tamanho das partículas é de fundamental importância, uma vez que promove a liberação adequada das espécies minerais para que possam adequadamente ser separadas, constituindo, desse modo, uma polpa e um rejeito (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

Para o tratamento de minérios, utilizam-se quantidades expressivas de água. Dados encontrados em literatura reportam que, no caso do beneficiamento de minério de ferro, para cada tonelada processada, são gastos, em média, 5,48 m³ h⁻¹ de água (CIMINELLI et al., 2006).

2.2.1 O processo de flotação

Considerada uma das etapas do processo de beneficiamento mineral, o processo de flotação consiste em uma separação feita numa suspensão em água (polpa). Nesse caso, as partículas são obrigadas a percorrer um trajeto e, num dado instante, as partículas que se deseja flotar são levadas a abandoná-lo, tomando um rumo ascendente (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

A diferenciação entre as espécies minerais é dada pela capacidade de suas partículas se prenderem a (ou prenderem a si) bolhas de gás (geralmente ar). Se uma partícula consegue capturar um número suficiente de bolhas, a densidade do conjunto partícula-bolha torna-se menor que a do fluido. Com tal efeito, o conjunto se desloca verticalmente para a superfície, onde fica retido e é separado numa espuma, enquanto as partículas das demais espécies minerais mantêm inalterada a sua rota (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998). O resultado final obtido é um leito de partículas que se organizam segundo suas densidades e tamanhos (CIMINELLI et al., 2006).

No caso do beneficiamento de minério de ferro, a flotação é designada de reversa, pois, ao serem utilizadas eteraminas e eterdiaminas como coletores e o amido como depressor, retira-se o constituinte de menor interesse no produto final do processo produtivo (PIRES et al., 2003).

Além de ser considerada como o processo de concentração de minérios mais utilizado no Brasil e no mundo, a flotação é citada como uma das operações que representam o maior consumo de água (CIMINELLI et al., 2006).

2.2.2 Mineração e impactos ambientais

De acordo com a Organização dos Estados Americanos, as indústrias que mais contaminam o meio ambiente são as do setor minero-metalúrgico. Estas lançam diariamente grandes volumes de gases, resíduos aquosos e/ou sólidos, contendo elementos de toxicidade variável (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

Os chamados efluentes líquidos ou águas efluentes contêm, na maioria dos casos, sólidos em suspensão e uma variada gama de reagentes utilizados fundamentalmente nos processos de tratamento e processamento metalúrgico de minérios. Esses reagentes que permanecem nas águas recirculadas podem ser emitidos com os efluentes ou com os rejeitos sólidos (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

Desse modo, a água é considerada particularmente como o recurso vulnerável de contaminação proveniente de descargas de contaminantes empregados, a fim de se aumentar a eficiência do processo (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2009).

2.3 Coletores

A propriedade de determinadas espécies minerais de capturarem bolhas de ar no seio da polpa é designada por hidrofobicidade e exprime a tendência da espécie mineral em ter maior afinidade pela fase gasosa do que pela fase líquida. Tal comportamento, entretanto, não é regra no reino mineral, sendo necessário adicionar judiciosamente substâncias à polpa, capazes de induzir a hidrofobicidade em uma espécie mineral ou atuar no processo de hidrofobicidade seletiva (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

Entre os compostos adicionados a fim de se obter eficiência do processo de flotação estão os denominados coletores, que podem ser definidos como substâncias detentoras de uma parte hidrofílica e uma porção hidrofóbica. A polaridade que compõe a parte hidrofílica e as inúmeras variações dos tipos de cadeias carbônicas que podem compor a parte hidrofóbica permite obter um grande número de combinações, gerando produtos distintos e com propriedades únicas. Por conta disso, os tensoativos (Figura 1) podem ser classificados de diversas formas. A mais usual e clássica agrupa os produtos quanto à sua carga iônica, dividindo-os em catiônicos (positivos), aniônicos (negativos), não iônicos (sem carga) e anfotéricos (positivos em pH ácido e negativos em pH alcalino) (NEDER; LEAL FILHO, 2005).

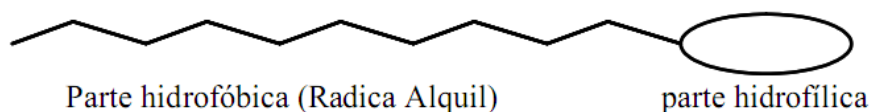


Figura 1 Esquema representativo de um tensoativo (NEDER; LEAL FILHO, 2005)

2.3.1 Coletores catiônicos

Os coletores catiônicos têm sido utilizados na flotação de minerais desde o final dos anos 1930 e a química desses compostos é baseada nas aminas e seus derivados (NEDER; LEAL FILHO, 2005).

As aminas graxas podem ser consideradas como um composto derivado da amônia, alifático, cujas matérias-primas principais são óleos, gorduras ou alcoóis sintéticos. A porção oleosa das aminas graxas é hidrofóbica e está ligada ao átomo de nitrogênio que tem um par de elétrons não compartilhados em sua camada de valência, apresentando características iônicas. Uma característica dos

coletores catiônicos é a capacidade de formar agregados (micelas) a partir de uma determinada concentração (NEDER; LEAL FILHO, 2005).

2.3.1.1 Eteraminas

Os sais de amina são utilizados como coletores importantes usados na flotação de minério de ferro. Todas as flotações de silicato no estado de Minas Gerais são executadas usando aminas graxas e o processo consiste basicamente da separação de partículas de quartzo de óxidos de ferro (ARAÚJO; OLIVEIRA; SILVA, 2005).

Neste processo, as aminas graxas são adicionadas ao sistema sendo adsorvidas na superfície do quartzo e ambos são removidos do sistema como espuma. No pH em que o processo ocorre, ambas as superfícies de quartzo e hematita são negativas e, então, podem adsorver amina apesar da atração preferencial pelo quartzo (ARAÚJO; OLIVEIRA; SILVA, 2005).

A solubilidade das eteraminas empregadas na flotação dos minérios de ferro é muito baixa e, para que esse reagente possa ser utilizado com sucesso, deve ser neutralizado por ácido acético, quando há formação de um sal de amina primário em que o acetato é o radical aniônico e o íon alquil amônio, o centro catiônico (LIMA; BRANDÃO; PERES, 2005).

Na Figura 2 apresenta-se uma representação da estrutura de eteraminas empregadas no processo de beneficiamento de minério de ferro.

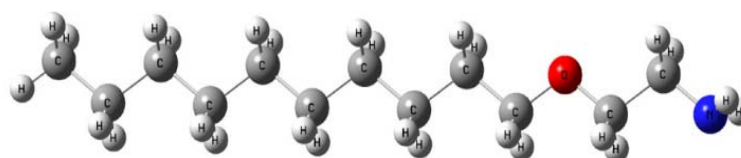
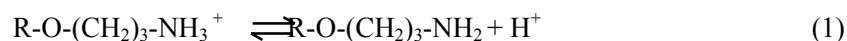


Figura 2 Representação estrutural da eteramina

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



A equação acima mostra que a acidez favorece a forma dissociada e a alcalinidade, a forma molecular. A condição que leva ao equilíbrio entre as concentrações das duas espécies se situa em pH 10,5. Para valores de pH em torno de 9,5, a concentração do cátion se aproxima de 100%, o mesmo ocorrendo com a forma molecular a partir de valores de pH de 11,5 (LEJA, 1982).

As espécies moleculares agem como espumantes, conferindo elasticidade à película interlamelar na espuma, aumentando, desse modo, a seletividade da separação. No momento da adesão partícula-bolha ocorre a interpenetração entre as espécies coletor e espumante, fazendo com que espécies que possuem o papel de espumante permaneçam adsorvidas ao quartzo (BARBATO; ANDRADE, 2004).

Aumentando o comprimento da cadeia carbônica, aumentam-se as propriedades coletoras e diminui-se a solubilidade. Minerais facilmente flotáveis usam aminas de 8 a 15 carbonos, enquanto os mais difíceis precisam de aminas de até 22 carbonos (PERES et al., 2000).

No processo de flotação, a amina é adicionada na faixa entre 20 e 200 g t⁻¹, dependendo da composição do minério e da qualidade da concentração desejada (PERES et al., 2000).

Apesar de quase todas as aminas serem consideradas biodegradáveis, seus derivados são classificados como perigosos. Em geral eles são irritantes aos olhos e à pele. Emitem vapores amoniacais e, se inalados, podem causar náuseas ou vômitos e cuidados específicos devem ser tomados em caso de ingestão

acidental. Diante disso, seu manuseio deve ser feito com toda a segurança possível (NEDER; LEAL FILHO, 2005).

Além disso, depois de serem empregadas como componentes do sistema, são liberadas e sua introdução no meio ambiente pode ser prejudicial para os organismos aquáticos. Estima-se que aproximadamente 5.500 toneladas de derivados de aminas por ano sejam utilizadas no processo de flotação, somente no Brasil. Apesar de ser prejudicial, há relatos de que, com o aumento da demanda mundial por óxido de ferro, o consumo de aminas tende a aumentar constantemente (ARAÚJO; OLIVEIRA; SILVA, 2005).

2.4 Processos empregados no tratamento de efluentes de mineração

A preocupação com o impacto ambiental das atividades de mineração sempre foi um tema bastante debatido pelo setor. O uso de produtos químicos em processos de flotação se insere neste contexto porque a maior parte dos compostos usados na etapa de concentração acaba, de alguma forma, sendo carregados para uma unidade de tratamento ou para as barragens de rejeitos (NEDER; LEAL FILHO, 2005).

Os processos de tratamento de água na indústria mineral abrangem não somente a remoção de impurezas incorporadas ao longo da atividade industrial, como também tratamentos prévios da água captada de forma a ajustar suas especificações a uma dada utilização. Em ambos os casos, sejam os tratamentos da água de alimentação ou do efluente, as impurezas associadas à fase aquosa encontram-se na forma de sólidos em suspensão, material coloidal (incluídas as emulsões oleosas) ou na forma de espécies dissolvidas (cátions, ânions ou moléculas neutras) (BUSTAMANTE, 1996).

O tratamento tradicional dos efluentes e das águas recicladas no processamento mineral envolvendo somente a separação sólido/líquido e o

controle de pH não é mais suficiente, pois se diversificaram as técnicas de beneficiamento, aumentaram a qualidade e a quantidade dos produtos em cada etapa do processo, principalmente com compostos orgânicos, elevando-se o teor de contaminantes existentes na água das bacias de rejeitos, que pode contaminar os recursos hídricos e as águas subterrâneas. Desse modo, os processos existentes no controle dos impactos ambientais são diversos e com eficiências muito variadas (BUSTAMANTE, 1996).

Esses tratamentos empregados que visam atenuar os impactos causados pelas operações de beneficiamento e metalurgia extrativa devem ser economicamente viáveis, simples e eficientes, considerando o fato de que o custo é sempre tido como extra na produção. Além disso, estes precisam ser específicos devido à enorme variação do fluxo na indústria, tipo, associação e concentração do elemento contaminador e devido aos padrões de emissão, que variam inclusive dentro do mesmo país (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

Em unidades de tratamento de efluentes líquidos, os processos de precipitação, flotação, biossorção, filtração convencional e não convencional são empregados de forma a atender os objetivos de recirculação de água e reutilização dos reagentes empregados (LUZ; POSSA; ALMEIDA, 1998).

Entretanto, a adsorção, em particular, tem sido apontada como um processo bastante promissor e efetivo no tratamento de efluentes, isso porque possui características adequadas, tais como baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

2.4.1 Adsorção

Quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, a concentração de uma substância numa fase torna-se maior na interface do que no seu interior.

A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra dá-se o nome de adsorção, resultado da manifestação de interações complicadas dos três componentes envolvidos: adsorvente, adsorvato e solvente (ARFAOUI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2008; CIOLA, 1981).

Este fenômeno foi descoberto por Scheele e Fontana, na segunda metade do século XVIII, quando observaram o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, durante a Segunda Guerra Mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativado como adsorvente (RUTHVEN, 1996).

Já a aplicação da adsorção como meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida em um componente desejável, passou a ser observada somente a partir de 1950, sendo aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos. Foi então que a adsorção começou a se destacar como um processo de separação, já que, ao possuir alta seletividade em nível molecular, acaba permitindo a separação de vários componentes (RUTHVEN, 1984, 1996).

Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação controladora da adsorção, embora a existente entre o adsorvato e o solvente possa também exercer papel significante no processo (ARFAOUI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2008).

A ocorrência da adsorção só é possível porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o plano balanceadas e, portanto, detêm certo grau de insaturação (CIOLA, 1981).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, o processo pode ser diferenciado em dois tipos principais: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e adsorvato são relativamente fracos, envolvendo, principalmente, interações de van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre, normalmente, com a deposição de mais de uma camada de adsorvato, cuja força diminui à medida que o número de camadas aumenta. Nesse tipo de adsorção, a energia de ligação adsorvente-adsorvato apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ mol^{-1} , sendo considerado interessante às operações unitárias por ser reversível (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

A adsorção química, também denominada de quimissorção, resulta de uma interação mais intensa entre o adsorvente e o adsorvato. Nela ocorre uma significativa transferência de elétrons, equivalente à da formação de uma ligação química entre o adsorvato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são obviamente limitadas à cobertura monocamada, cuja força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta. Nesse tipo de adsorção, uma vez que as interações entre o adsorvente e o adsorvato são de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico é variável entre 250 e 500 kJ mol^{-1} , sendo um processo de interesse para a catálise heterogênea (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

2.4.1.1 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Nesta situação, a quantidade de adsorvato que está sendo adsorvida está em equilíbrio com a quantidade que está sendo dessorvida.

Atualmente, existem diferentes modelos cinéticos disponibilizados na literatura e a maioria deles mostra que as cinéticas de adsorção são bem descritas pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

2.4.1.1.1 Pseudoprimeira ordem

A taxa constante de adsorção proposta por Lagergren (1898), utilizando reação cinética de primeira ordem, é representada pela Equação (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

em que k_1 (min^{-1}) é a constante de adsorção para a equação de primeira ordem, q_t e q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

Da integração da Equação 2, supondo que $t=0$, $q=0$ obtém-se a Equação 3:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

2.4.1.1.2 Pseudossegunda ordem

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

em que k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de adsorção para equação de segunda ordem.

A integração da Equação 4, supondo que quando $t = 0$, $q = 0$, conduz à Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

2.4.1.2 Isotermas de adsorção

A fim de se especificar o equilíbrio da adsorção e o seu tratamento teórico são utilizadas as isotermas de adsorção, as quais são representadas por equações simples, nas quais se relaciona diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato.

2.4.1.2.1 Isoterma de Langmuir

A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi cinética. Ele supôs, implicitamente, que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados; cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, molécula adsorvida; a energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos (CIOLA, 1981).

A isoterma de Langmuir é definida por:

$$q_e = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (6)$$

em que q_e é definido como a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); q_m é a capacidade de adsorção da monocamada

(mg g^{-1}); k é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) e C_e é a concentração da solução de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Vale a pena salientar que o modelo proposto por Langmuir apresenta falhas ao relatar, principalmente, que os sítios de adsorção são equivalentes e simultaneamente independentes.

Assim, com a finalidade de minimizar os erros provenientes da isoterma de Langmuir, surgiram novos modelos. Dentre essas isotermas, destaca-se a de Freundlich.

2.4.1.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um dos modelos capazes de considerar as interações existentes entre o substrato e o substrato adsorvido na superfície, além de levar em conta a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (ATKINS, 2008).

Ao partir de tais considerações, busca-se uma aproximação com situações que ocorrem na realidade.

A forma da isoterma de adsorção de Freundlich pode ser equacionada conforme se segue:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

em que $1/n$ representa a intensidade da adsorção e K_f , a constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$).

2.5 Adsorventes

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de propriedades adequadas, tais como resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém, a mais importante é a área superficial específica (NÓBREGA, 2001).

Nos recentes anos, a busca por materiais econômicos e melhorados tem recebido considerável atenção. Desse modo, é reportada em literatura uma vasta quantidade de adsorventes convencionais e não convencionais destinados à regularização de espécies químicas e remoção de diferentes poluentes secundários que comprometam a qualidade de vida (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008, 2009; UNUABONAH; ADEBOWALE; DOWODU, 2008).

Diante desta vasta quantidade, os minerais argilosos têm sido empregados como adsorventes em processos de tratamento de água.

2.6 Minerais argilosos

Argilas são aluminossilicatos definidos como aqueles minerais que correspondem à fração colóide de sólidos, sedimentos, pedra e água. As partículas dos minerais argilosos podem ser cristalinas ou amorfas, cujas dimensões podem ser vistas nos limites da resolução de um simples microscópio podendo ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006; SANTOS, 1989).

A estrutura cristalina dos argilominerais é construída a partir de grupos tetraédricos e octaédricos de átomos de oxigênio e de grupamentos hidroxila, ao redor de pequenos cátions. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si, formando hexágonos que se organizam em lâminas contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em lâminas. Essas lâminas são chamadas tetraédricas e octaédricas, respectivamente (SANTOS, 1989).

Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as lâminas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas 1:1 e 2:1. O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, com um arranjo do tipo 1:1. Entre as argilas 2:1, a montmorilonita figura entre as mais abundantes (SANTOS, 1989).

Sendo considerados minerais relacionados à existência de muitos organismos no planeta e contando com uma aplicabilidade industrial de aproximadamente 75%, os aluminossilicatos são potencialmente empregados como adsorventes por serem de baixo custo, altamente disponíveis, não tóxicos e com um elevado potencial para troca iônica (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010; PTÁCEK et al., 2011; SILVA; GARLA, 1999).

As propriedades adsorptivas das argilas são provenientes da alta área superficial, capacidade de troca iônica e presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, aliadas à tendência em adsorver água em sítios entre camadas (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006).

2.6.1 Caulim

Caulim é uma pedra finamente granulada, usualmente branca e quimicamente inerte. Sendo detentor de propriedades adequadas, é considerado material chave na indústria. Sua aplicabilidade é estendida em artigos cerâmicos, plásticos, medicina, catálise e fertilizantes, dentre outros (BERTOLINO et al., 2010; PANDA et al., 2010).

O componente mais importante e comumente usado é a caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, cuja composição teórica é de 39,5% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O . A quantidade de ferro estrutural pode ser variável para cada caulim, fato dependente do processo geológico e a origem do processo (BERTOLINO et al., 2010).

2.6.2 Caulinita

A caulinita é o componente majoritário do caulim, que usualmente pode conter quartzo e mica. Quimicamente, a caulinita pode ser definida como um silicato hidratado de alumínio com camada estruturada do tipo 1:1 com um tamanho de partícula contendo uma camada de sílico oxigênio (SiO_4) tetraédrico e uma camada de alumínio octaédrico $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, com distanciamento basal de 7 Å (PANDA et al., 2010).

Cada camada de caulinita é constituída pela união, por meio de oxigênios comuns, de uma lâmina de sílica hidratada, conforme mostrado na Figura 3.

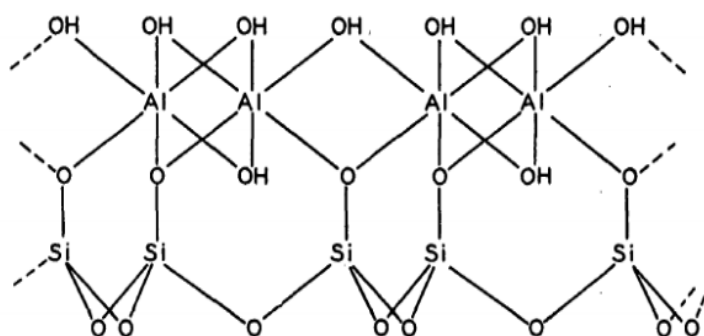


Figura 3 Estrutura da caulinita (RODRIGUES, 2009)

As camadas que constituem o aluminossilicato são mantidas por ligações de hidrogênio envolvendo os grupos aluminol (Al-OH) e siloxano, em que é possível verificar que os grupos hidroxila do alumínio são passíveis de solvatação e reações covalentes (LOMBARDI et al., 2002).

Sua fórmula é dada por $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (outras fórmulas são $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_7\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e tem uma massa molecular de 258,071 g mol⁻¹ (PANDA et al., 2010).

Pela existência de sítios diferentes nas faces basais e camadas, a superfície da caulinita é considerada como detentora de uma química complexa (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

Dependendo da gênese natural, caulinitas apresentam pequena, média ou alta ordem cristalina, o que determina sua reatividade química. Dentre as reações nas quais a caulinita pode estar submetida, a substituição isomórfica de átomos de Al^{3+} por Fe^{2+} e Fe^{3+} é a mais comum. O íon Fe^{3+} é uma das impurezas mais comuns na estrutura da caulinita, cuja existência reflete na pequena capacidade de troca catiônica da mesma (LOMBARDI et al., 2002).

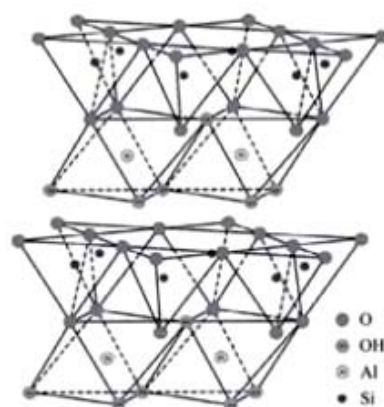


Figura 4 Representação esquemática da estrutura da caulinita (1:1) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007)

Conforme visualizado na Figura 4, a superfície dos cristais da caulinita é constituída por ânions, OH^- e O^{2-} , o que lhe confere um caráter hidrofílico (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Sua estrutura orienta preferencialmente o crescimento dos microcristais que têm o formato de placas com perfil hexagonal resultante dos arranjos de oxigênio nas folhas silicato e hidróxido. Essa morfologia pode ser vista na

Figura 5, que apresenta cristais lamelares de perfil hexagonal de caulinita (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

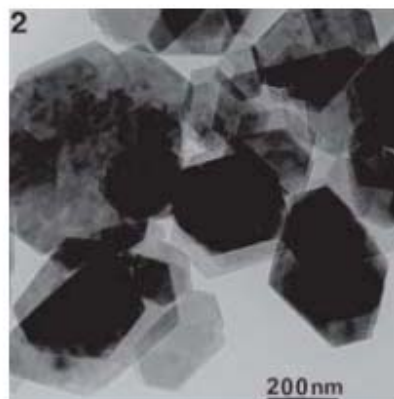


Figura 5 Micrografia eletrônica de tunelamento de microcristais lamelares de perfil hexagonal de caulinita (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007)

Desse modo, a compreensão estrutural das propriedades superficiais de argilominerais é fundamentalmente importante em vários ramos científicos, como solo e desenvolvimento das ciências, como materiais especialmente avançados (LOMBARDI et al., 2002).

2.6.2.1 Aplicações da caulinita

Durante o século XX, o processamento dos argilominerais para fins industriais nos países desenvolvidos ampliou-se a partir de tecnologias de baixa qualidade, utilizando equipamentos baratos de operações unitárias para processos altamente sofisticados de engenharia química e de química (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Sendo assim, os minerais argilosos que constituem a principal fração coloidal do solo têm sido amplamente estudados, já que podem ser aplicados

como adsorvente e/ou catalisadores, cujo comportamento é notoriamente governado pela extensão e a natureza da superfície externa (MORALES-CARRERA et al., 2009).

Considerados como não-poluentes, exibem grande capacidade adsortiva, o que os coloca em um lugar privilegiado em processos de purificação de água (ARFAOUI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2008; LOMBARDI et al., 2002).

Suas aplicações tecnológicas são baseadas nas propriedades físico-químicas relacionadas à estrutura, composição mineral, tamanho de partícula, área superficial específica, porosidade e morfologia cristalina (CRISTÓBAL et al., 2010).

Dentre os argilominerais, a caulinita desponta como um mineral dotado de uma ampla variedade de aplicações na indústria, particularmente na de papel e pigmentos. É considerada um aditivo barato que pode conferir propriedades ao material em que for dispersa (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2009).

Seu reconhecimento como adsorvente tem sido reportado em virtude de ser quimicamente inerte entre os valores de pH compreendidos entre 4 e 9, além de possuir um baixo custo e fácil disponibilidade, estando presente em pedras industriais em forma de estruturas cristalinas (CRISTÓBAL et al., 2010; KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010; SARI et al., 2007).

A presença de uma carga variável pode ser aplicável em reações entre grupos superficiais ionizáveis nas extremidades e os íons presentes em soluções aquosas, o que faz da caulinita um potencial adsorvente na remoção de vários metais pesados (SARI et al., 2007).

Isso pode ser visto no trabalho de Sari et al. (2007), cujo objetivo foi estudar a adsorção de íons Pb(II) de soluções aquosas usando a argila da Turquia. Verificou-se que o pH é a variável mais importante que afeta na adsorção de metal no adsorvente. Isto porque os íons são fortemente competitivos com o adsorvato. Em valores de pH alcalinos ($\text{pH} > 7$), a superfície

da caulinita torna-se negativamente carregada e a repulsão eletrostática decresce com o aumento do pH pela redução da carga positiva. Como resultado, os autores encontraram uma capacidade de adsorção de monocamada correspondente a $31,75 \text{ mg g}^{-1}$ nas condições experimentais otimizadas (pH=5; relação massa adsorvente/volume adsorvato: 1:100, 30 minutos e 20°C) (SARI et al., 2007).

Nas últimas três décadas, vários pesquisadores têm investigado a sua aplicabilidade na adsorção de fenóis, que se mostrou muito eficaz na remoção de poluentes orgânicos (ALKARAM; MUKHLIS; AL-DUJAILI, 2009).

O processo de remoção de corantes têxteis e aniônicos tem sido relatado como satisfatório, como foi o caso da remoção do azul reativo 221 (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

No caso de sua aplicação na remoção de contaminantes aniônicos, particularmente oxianions inorgânicos como nitrato e arsenato, o processo de adsorção deve ser mais estudado, uma vez que os mesmos podem ser repelidos pela carga superficial negativa do material adsorvente (XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010).

Nos estudos realizados por Magriotis et al. (2010), foi avaliada a influência dos parâmetros físico-químicos no processo de adsorção de eteramina, coletor catiônico empregado na flotação reversa de minério de ferro em caulinitas diferenciadas pela composição química, denominadas de amarela, branca e rosa. Contando com um tempo de equilíbrio de aproximadamente 30 minutos, os resultados apontaram a caulinita como um adsorvente adequado, já que foram adsorvidos 69%, 77% e 80%, quando foram empregadas as caulinitas amarela, branca e rosa, respectivamente, com valores de q_m correspondentes a 23,11, 33,03 e $34,32 \text{ mg g}^{-1}$. Sua utilização ainda pode ser relatada por ser um material barato, dotado de características físico-químicas adequadas (MAGRIOTIS et al., 2010).

2.7 Tratamento nos argilominerais

A eficiência dos argilominerais nos processos catalíticos e de adsorção pode ser aumentada por meio de modificações estruturais obtidas por intercalação, pilarização, ativação ácida e processos hidrotérmicos, bastante relatados nos recentes anos (FALCÃO; PAIVA, 2004; MORALES-CARRERA et al., 2009).

Dentre os argilominerais que podem ser tratados, a caulinita aparece em destaque por possuir características adequadas, em que é possível identificar sua pureza relativa, bem como uma composição reprodutível. Essas características são também responsáveis por inseri-la como um material interessante e amplamente empregado no preparo de materiais catalíticos (CRISTÓBAL et al., 2009).

Há relatos de que a reatividade da caulinita tem sido aumentada alterando suas propriedades com os tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos (CRISTÓBAL et al., 2010).

As tendências atuais de aplicação dos tratamentos são de se produzir materiais mais puros e com áreas específicas maiores. Tais resultados podem então influenciar de maneira significativa indústrias e, simultaneamente, fazendo com que os mesmos possam competir com outros minerais naturais e compostos sintéticos (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

As argilas modificadas são usadas em diversas aplicações tecnológicas, desde a formulação de tintas e graxas até a fabricação de sistema de liberação controlada de fármacos (TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

2.7.1 Tratamento ácido

Do ponto de vista industrial, o termo “argilas ativadas com ácidos” foi inicialmente reservado para o tratamento de bentonitas e, nos dias atuais, o termo tem sido amplamente estudado como um método de tratamento químico voltado para a melhoria da superfície e das propriedades catalíticas das argilas (PANDA et al., 2010).

O processo em si consiste na lixiviação das argilas em ácidos inorgânicos, sendo geralmente empregados os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄). As tarefas dos mesmos são de promover a desagregação das partículas de argila, eliminar impurezas e aumentar a acidez de superfície pela substituição de cátions trocáveis por íons hidrogênio ou pelo surgimento de sítios do tipo ácidos de Lewis, nos átomos de alumínio (DIAS; SANTOS, 2001; PANDA et al., 2010; SILVA; GARLA, 1999).

Como consequência de todas essas mudanças, verifica-se que o material submetido ao tratamento tem sua área superficial e os diâmetros de poro aumentados. Normalmente, a área superficial pode ser aumentada com o tratamento ácido em uma faixa que se estende de 200 a 400 m² g⁻¹, fazendo com que os materiais se tornem promissores adsorventes e suportes catalíticos competitivos com aplicações referentes ao tratamento de efluentes e usos industriais. Entretanto, vale ressaltar que tal tratamento é capaz de reduzir a capacidade de troca iônica do material de origem (ARFAOUI; FRINI-SRANRA; SRANRA, 2008; DIAS; SANTOS, 2001; PANDA et al., 2010).

Uma vez que a solubilidade dos argilominerais nos ácidos é de fundamental importância por revelar certos atributos do material de origem, são relatados em literatura trabalhos comparativos dos efeitos do tipo de agente lixiviador nas propriedades estruturais e superficiais, já que um tratamento

eficaz influencia significativamente os processos de desaluminização e produção de materiais porosos (PANDA et al., 2010).

Em trabalhos desenvolvidos por Foletto e colaboradores (2001), verificou-se que as amostras da caulinita submetidas estudar o efeito dos ácidos clorídrico e sulfúrico na ativação da argila bentonítica, pela ativação do material de partida em condições de refluxo e agitação mecânica a 90°C, por 2 horas, utilizando concentrações correspondentes a 4 N e 8 N. Pelos resultados, os autores puderam observar que o tratamento da bentonita com ácido sulfúrico originou um produto com maior modificação estrutural quando comparado ao tratamento com ácido clorídrico, trabalhando em condições operacionais iguais. O tratamento com ácido sulfúrico provocou um ataque de 13,5% e 17,7% maior que o tratamento com o ácido clorídrico, para concentrações de 4 e 8N, respectivamente.

Registros encontrados em literatura indicam que a caulinita comporta-se de maneira semelhante, uma vez que o ácido sulfúrico é capaz de solubilizar todos os grupos aluminol, enquanto o tratamento realizado com ácido clorídrico permite a formação de uma mistura de camadas argilosas não atacadas e sílica amorfa parcialmente protonada (CRISTÓBAL et al., 2009; MAKÓ et al., 2006; PANDA et al., 2010).

Em trabalhos desenvolvidos por Foletto et al. (2001), verificou-se que as amostras de caulinita submetidas ao tratamento com ácido clorídrico e ácido sulfúrico perderam, respectivamente, 11,89% e 20,42% da lâmina octaédrica, sob as mesmas condições de ativação. O maior ataque ocorreu quando se utilizaram ácidos nas maiores concentrações. A ativação ácida também se mostrou responsável pela redução das quantidades de cátions trocáveis (Ca^{2+} , Na^+ e K^+), apesar de ainda permanecerem os feldspatos, insolúveis aos ácidos empregados (FOLETTTO et al., 2001).

Já o trabalho de Bieseki et al. (2009) foi desenvolvido no intuito de se avaliar o efeito de três diferentes ácidos: clorídrico, sulfúrico e nítrico. Os sistemas foram mantidos em refluxo com solução dos ácidos na concentração de 4 M, por 6 horas à temperatura de 50°C. Pelos resultados, os autores observaram que, enquanto os ácidos sulfúrico e clorídrico mostraram-se eficientes na remoção de Fe^{2+} , o ácido nítrico mostrou uma baixa eficiência na remoção do mesmo. Entretanto, todos os ácidos foram responsáveis pelo aumento significativo das áreas superficiais dos materiais tratados.

A concentração dos ácidos é outro parâmetro influenciável nas modificações estruturais e propriedades adsorptivas propostas pelo tratamento. Em consonância com as abordagens relatadas em literatura, verifica-se uma maior remoção de metais com o aumento da severidade do tratamento com ácidos inorgânicos (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006; ELOUSSAIEF; BENZINA, 2010).

Tal efeito pôde ser observado por Eloussaief, Jarraya e Benzina (2009), em que foi avaliado o processo de remoção de íons Cu^{2+} em argilas naturais e ativadas com ácidos. No mesmo trabalho, os autores verificaram que a ativação ácida pode ainda atuar na mudança da composição química do material de origem, pela diminuição dos conteúdos de ferro, cálcio magnésio, e alumina, além de modificar as propriedades influenciáveis na capacidade de adsorção, tais como área superficial específica, tamanho e volume total de poro (ELOUSSAIEF; JARRAYA; BENZINA, 2009).

Já em trabalhos realizados por Mouzdahir et al. (2010), avaliou-se o efeito da concentração de ácido nítrico no tratamento. Os autores verificaram que, quando o experimento foi realizado em condições moderadas, a amostra de caulinita lixiviada apresentou capacidade de adsorção superior à do tratamento realizado em condições mais severas. Isso porque, enquanto as condições moderadas são responsáveis pela criação de porosidade, desagregação e

desaluminização das lâminas argilosas, aumentando as propriedades estruturais, os tratamentos mais severos produzem materiais parcialmente dissolvidos, o que afeta negativamente no processo de adsorção. Diante disso, os autores concluíram que somente as condições moderadas são responsáveis pela produção de materiais alternativos no tratamento de águas contaminadas por cores e corantes.

No trabalho desenvolvido por Arfaoui, Frini-Sranra e Sranra (2008), foram empregadas duas concentrações de ácido clorídrico (0,5 e 3 M) para o tratamento de bentonita tunisiana. Como resultado, os autores verificaram que o tratamento foi capaz de remover cátions octaédricos, intensificada pelo aumento da concentração do ácido. Para as duas concentrações de ácido, a adsorção de Cr (III) se mostrou similar à argila sem tratamento prévio. Entretanto, foi observada a presença de mesoporos. Com relação às propriedades superficiais, os autores verificaram que a área superficial passou de $93,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $153,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a ativada com HCl 0,5 M e para $354,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a tratada com HCl 3,0 M. Os volumes de poro também passaram de 0,002 para 0,192 cc g^{-1} (0,5 M) e 0,502cc g^{-1} (3M) (ARFAOUI; FRINI-SRANRA; SRANRA, 2008).

A temperatura em que o tratamento ácido é realizado também se mostra como uma variável importante. De acordo com Bhattacharyya e Gupta (2006), o controle de elevadas temperaturas é importante para o mineral, já que permitem que o mesmo resista à gênese, deixando os grupos SiO_4 intactos.

Belver, Munoz e Vicente (2002) estudaram a ativação ácida da caulinita em diferentes temperaturas. Os resultados indicaram que enquanto o tratamento químico com ácido clorídrico realizado na temperatura ambiente não provocou alteração na estrutura do material, o refluxo por 6 horas realizado com HCl 6M à temperatura de 90°C removeu cerca de 90% dos cátions Al^{3+} octaédricos, produzindo, assim, uma superfície amorfa de alta área de fase (área BET até $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Apesar da quantidade expressiva de trabalhos que envolvem o tratamento ácido, vale a pena ressaltar que a presença de alumínio octaédrico em sua estrutura, faz da caulinita um material especialmente resistente ao ataque ácido, sendo, algumas vezes, necessário modificá-la (CRISTÓBAL et al., 2009).

A transformação em metacaulinitas parece ser ideal, já que sua estrutura é detentora de átomos de alumínio tetra e pentacoordenados que, por sua vez, são mais facilmente atacados, convertendo-as em materiais de acidez comparável às montmorillonitas ativadas com ácido (CRISTÓBAL et al., 2009).

Desse modo, há uma tendência em ampliar o termo para uma expressão mais abrangente “surface treated clays” ou “argilas tratadas superficialmente”, a qual inclui mudanças superficiais causadas por transformações térmicas (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

No trabalho de Volzone e Ortiga (2006), foram comparadas retenções dos gases N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 e SO_2 em caulinita natural e no material submetido ao tratamento ácido combinado com a calcinação da amostra. Os autores verificaram que a calcinação realizada a $600^\circ C$, seguida do tratamento ácido realizado com ácido sulfúrico (2,5M), aumentou a capacidade de adsorção dos gases SO_2 (0,914-1,242 $mmol\ g^{-1}$), C_2H_2 (0,450-0,721 $mmol\ g^{-1}$) e CO_2 (0,437-0,602 $mmol\ g^{-1}$), enquanto nos demais a mesma se mostrou inferior.

No trabalho desenvolvido por Panda et al. (2010), o ácido sulfúrico nas concentrações de 1, 3, 5 e 10 M foi mantido em refluxo com caulim natural na temperatura de $110^\circ C$, por 4 horas, seguido de calcinação a $500^\circ C$, por 2 horas. Os estudos de fluorescência de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicaram que o tratamento ácido sob condições de refluxo promoveram a remoção progressiva do cátion Al^{3+} e outras impurezas com a intensidade do tratamento, enquanto a difração em pó de raios X mostrou que o tratamento a altas concentrações de ácido, tais como 5M e 10 M, provocaram uma amorfização, resultando na formação da fase de sílica amorfa. Foi também

verificado que o tratamento empregado aumentou a relação de Si/Al de 0,65 para 8,09, a área superficial de $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $143 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume de poro de $0,361 \text{ cc g}^{-1}$ para $1,18 \text{ cc g}^{-1}$, quando a concentração do ácido foi aumentada para 10 M. Os autores concluíram que os sólidos então obtidos pela combinação dos tratamentos ácidos e térmico poderiam ser usados como promissores adsorventes e suportes catalíticos (PANDA et al., 2010).

Lenarda et al. (2007) prepararam sólidos mesoporosos a partir da ativação ácida de metacaulins. Para o tratamento, as amostras de caulinita calcinadas a 850 e 950°C foram tratadas com H_2SO_4 1M, à temperatura de 90°C, nos períodos de 4 e 20 horas. Os resultados indicaram a formação de um sistema adequado de poros e com uma acidez ajustada na amostra submetida aos dois tratamentos. O material obtido possuía elevada área superficial específica, propriedades catalíticas adequadas e elevada densidade de sítios ácidos.

Cristóbal et al. (2009) analisaram as modificações ocorridas em uma caulinita por meio de ativação ácida e térmica. O tratamento ácido que envolveu o refluxo do material HCl 6M, a 90°C, por 3 horas, foi aplicado tanto ao material natural quanto no termicamente modificado. Enquanto os resultados apontam que o tratamento ácido, por si só, não causou alterações substanciais nas amostras naturais, a combinação dos tratamentos forneceu amostras amorfas com propriedades físico-químicas, mineralógicas e morfológicas alteradas, com área superficial fortemente aumentada.

Diante da expressiva quantidade de trabalhos encontrados na literatura, pode-se dizer que a condição ótima desse tipo de tratamento se mostra variável para cada argilomineral, uma vez que é dependente da composição química, do nível de hidratação e, principalmente, da natureza dos cátions trocáveis (VACCARI, 1998).

2.7.2 Tratamento térmico

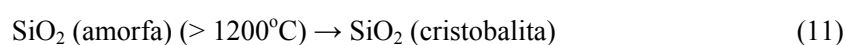
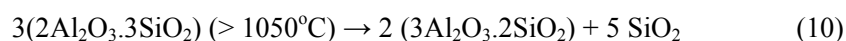
Assim como as lixiviações ácidas, tratamentos térmicos podem aumentar a área específica e o volume de poros dos argilominerais, além de levar ao surgimento de sítios ácidos dos tipos de Lewis, nos átomos de alumínio, e de Brønsted, com força ácida elevada, produzindo materiais com alta acidez e termicamente estáveis (MORONTA et al., 2002; SILVA; GARLA, 1999).

Dentre os argilominerais, a caulinita vem sendo estudada pelo fato de possuir um alto conteúdo de grupos OH e a localização dos mesmos na estrutura cristalina, permitindo a exposição de grupos aluminol durante o processo de desidroxilação, podendo, dessa forma, verificar com maior precisão os efeitos do tratamento (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

Vale ressaltar que, durante a calcinação, a argila original passa por um processo de transformação em fase amorfa ou uma mistura de fases amorfas e cristalizadas (mullita e cristobalita), dependendo das condições do tratamento térmico. Tal processo é acompanhado da eliminação de porosidade (MICHOT et al., 2008).

Há relatos na literatura de que as transformações ocorridas durante o aquecimento da caulinita são as seguintes: (i) $T < 100^{\circ}\text{C}$: liberação de água nos poros, superfície, etc.; (ii) entre 100°C e 400°C : perda de massa correlacionada com o processo de pré-desidratação, em que há reorganização da camada octaédrica, primeiro ocorrendo nos grupos hidroxila superficiais; (iii) entre 400 e 650°C : desidroxilação da caulinita e formação de metacaulinita; (iv) entre 500 e 900°C : decomposição da alunita em 2 estágios e (v): 1000°C : formação da mullita (TEKIN; DEMIRBAS; ALKAN, 2005).

O comportamento térmico da caulinita, em muitos casos, segue as seguintes reações:



Estas reações mostram, no entanto, uma complexidade considerável em relação à composição e à origem das fases, nas etapas de reação de pré-desidroxilação, bem como no processo de formação de mullita, já que se mostra dependente do grau de desordem da estrutura da caulinita, pressão parcial do vapor de água, taxa de aquecimento e tratamentos mecânicos da amostra (PTÁCEK et al., 2011).

As modificações estruturais provenientes da calcinação da caulinita fazem com que a mesma apresente propriedades distintas do material de origem, influenciadas pela taxa de aquecimento que permite a liberação de água estrutural (LEE; YEH, 2008; MICHOT et al., 2008).

Tratamentos térmicos reportados em literatura apontam que, em temperaturas compreendidas entre 550° e 950°C, a caulinita é transformada em metacaulinita. O material originado é definido como uma fase meta-estável da caulinita, já que a mesma passa por uma reorganização da sua estrutura. Com tal efeito, apenas uma pequena parte do AlO_6 octaédrico é mantida, enquanto os demais são transformados em unidades tetra e pentacoordenadas (BELVER; MUNOZ; VICENTE, 2002; MORAES; MACHADO; PERGHER, 2003). Essas modificações são acompanhadas por mudanças na condutividade térmica, calor específico, área superficial e capacidade de adsorção (LEE; YEH, 2008; MICHOT et al., 2008).

Os tratamentos térmicos podem ser realizados em diferentes temperaturas e condições experimentais, em que é possível notar uma expressiva quantidade de trabalhos reportados em literatura.

Nos trabalhos realizados por Moraes, Machado e Pergher (2003), a calcinação da caulinita foi realizada em três temperaturas: 400°C, 600°C e 800°C. Enquanto o tratamento na caulinita na temperatura de 400°C apenas produziu uma diminuição na intensidade dos picos do difratograma, indicando perda de cristalinidade, o tratamento realizado nas temperaturas de 600°C e 800°C fez com que os picos referentes à estrutura do material desaparecessem, fato que permitiu os autores concluir que temperaturas elevadas são responsáveis por sua destruição. Foi também observado que as condições de tratamento afetaram a área superficial do material de partida. Para as temperaturas de calcinação de 400°C e 600°C, a amostra apresentou praticamente a mesma área superficial, enquanto a amostra tratada a 800°C tem área significativamente menor, relacionada ao colapso da estrutura do argilomineral.

No trabalho de Tekin, Demirbas e Alkan (2005), a amostra de caulinita foi submetida à calcinação na temperatura de 600°C. Verificou-se que a amostra passou por uma mudança estrutural, em que pode ser iniciada a síntese de zeólitas, já que nessa temperatura os átomos de silício e alumínio são liberados, propiciando um ambiente favorável à síntese.

Nos trabalhos de Michot et al. (2008), a caulinita foi submetida à calcinação nas temperaturas compreendidas entre 1050° e 1450°C. Verificou-se que os tratamentos realizados promoveram a desidroxilação, em que nenhuma fase cristalina pode ser detectada. Por meio de análises realizadas por microscopia, o tratamento térmico na menor temperatura revelou uma estrutura constituída por camadas semelhante à amostra fresca. Entretanto, a microestrutura da amostra tratada a 1250°C se mostrou mais complexa, por

consistir de uma fina camada de cristais de mullita aumentados, correspondendo a uma fase amorfa e algumas regiões remanescentes estruturadas em camadas, referentes a uma situação intermediária. Já as micrografias das amostras tratadas a 1350°C e a 1450°C não revelaram alongamento na estrutura. Quanto à porosidade, os autores verificaram que o tratamento realizado em temperaturas superiores a 1400°C se mostrou responsável pela diminuição da porosidade, reduzindo de 40% (material natural) para 4% (MICHOT et al., 2008).

Em trabalhos desenvolvidos por Wang, Lu e Yan (2010), a amostra de caulinita foi calcinada, a 800°C, por 2 horas. Os autores verificaram que o tratamento empregado foi capaz de mudar a composição química do material de origem, pela ativação dos conteúdos de silício e alumínio e a remoção de componentes de carbono.

Além dos efeitos estruturais, há relatos de que o tratamento térmico é capaz de atuar na modificação na capacidade de adsorção do material de origem.

Em testes realizados por Cristóbal et al. (2010), a capacidade de adsorção de azul de metileno pela caulinita natural foi comparada à submetida à calcinação realizada em diferentes temperaturas. Os autores observaram que quando a amostra de caulinita foi calcinada em temperaturas compreendidas entre 50°C e 300°C, a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno passou de 350 mg g⁻¹ para 500 mg g⁻¹ e os resultados apresentados podem ser explicados pela desaluminização das camadas de aluminossilicatos. A retirada de alumínio octaédrico conduz a um aumento no espaço disponível entre as camadas de silicato para segurar as espécies de argila nos locais próprios de reação. Com efeito, forma-se uma estrutura unida em cruz, mesoporosa e de elevada área superficial, o que acaba por melhorar a capacidade de adsorção. Entretanto, os mesmos estudos revelaram que a calcinação realizada a temperaturas superiores a 300°C reduziu a capacidade adsortiva para menos de 250 mg g⁻¹, atribuída à desidroxilação das camadas de argila que podem ser

acompanhadas por movimentos de cátions dentro das camadas octaédricas (CRISTÓBAL et al., 2010).

Diante dos resultados abordados em literatura, pode-se verificar que o tratamento térmico realizado na caulinita modifica suas propriedades e a morfologia da construção cristalina, afetando, desse modo, o processo de adsorção.

2.7.3 Outros tratamentos

Tratamentos que incluem ativação mecânico-química, intercalação, pilarização e tratamento termoquímico vêm sendo reportados na literatura com o objetivo de promover a utilização industrial da caulinita pelo aumento de sua reatividade e de suas propriedades superficiais, dependentes dos processos de modificação (PANDA et al., 2010).

Bhattacharyya e Gupta (2009) modificaram a caulinita com tetrabutylamônio, seguida de calcinação. Verificou-se que a área superficial específica passou de $3,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $14,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, após o processo de modificação. Os resultados da análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicaram a intercalação como responsável pela ordenação do mineral argiloso, uma vez que a troca das frequências indicou fortes interações.

Dudkin (2010) avaliou a ativação mecânica da caulinita na presença do cristal hidratado de sulfato de alumínio. Os autores verificaram que a intercalação dos íons sulfato na caulinita com conseqüente formação de sulfato de alumínio resultou na completa extração de alumínio do argilomineral. Foi também observado que o tratamento foi acompanhado do aparecimento de prótons próprios do processo de hidrólise que, por sua vez, participam da destruição da estrutura da caulinita. Os autores concluíram que o tratamento mecânico pode ser usado para obter materiais amorfos pela quebra da caulinita e

recombinação de grupos hidroxila originais, a fim de formar novas coordenações de moléculas de água. Tais mudanças foram acompanhadas pela alteração da capacidade de troca iônica, porosidade e área superficial, capacidade de absorção de água e solubilidade ácida do material, resultando na formação de agregados esféricos de partículas (DUDKIN, 2010).

Nos trabalhos de Guerra, Airoidi e Souza (2008), as amostras de caulinita do Peru e do estado de São Paulo foram usadas para o processo de modificação com dimetil sulfóxido e organofuncionalizada com o agente $(RO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$. Os resultados mostraram que o processo de modificação química aumentou o espaçamento basal da caulinita de 0,711 para 0,955 nm.

Apesar de haver trabalhos desenvolvidos com o processo de intercalação, verifica-se que o mesmo não é muito empregado quando o argilomineral tratado é a caulinita. Isso porque a mesma é detentora de uma estrutura mantida por ligações de hidrogênio de grande energia coesiva entre as camadas adjacentes e que acaba impedindo a intercalação de polímeros, embora seja possível acomodar moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; MELO et al., 2010).

Diante disso, outros relatos encontrados na literatura apontam para o fato de que a combinação de tratamentos químicos pode ser satisfatória com relação às mudanças estruturais e superficiais dos argilominerais. Esses tratamentos são também investigados no intuito de facilitar a desaglomeração da argila e promover o clareamento quando processadas grandes quantidades de materiais (MELO et al., 2010).

No trabalho realizado por Melo et al. (2010) foi realizada uma combinação de dois tratamentos químicos: ácido e com peróxido. As amostras foram primeiramente tratadas com H_2O_2 (PA 30%), a fim de eliminar a matéria orgânica. Este tratamento foi conduzido usando um *shaker* magnético por 6

horas. Em seguida, as amostras foram submetidas ao ataque ácido usando ácido nítrico 65% e ácido sulfúrico 98%, para reduzir o conteúdo de óxido de ferro. Para o tratamento, 10 g de argila foram misturados com 20 mL de ácido nítrico, 20 mL de H₂SO₄ e 100 mL de H₂O destilada em um *shaker* magnético, por 24 horas, a 30°C. Os autores verificaram que o tratamento com peróxido se mostrou capaz de remover parte da matéria orgânica, com nenhum outro efeito significativo na composição química da argila. Enquanto isso, o tratamento ácido foi responsável pela redução dos conteúdos dos óxidos de magnésio, cálcio e ferro (III). Em adição a mudanças na composição, foi observado que as amostras apresentaram uma cor mais clara após o ataque químico. Isto foi relatado pela redução de Fe₂O₃ e do conteúdo de matéria orgânica. Ainda foi possível verificar um pequeno aumento na capacidade de troca iônica após submissão aos tratamentos. Com relação à área superficial, foi observado um aumento após o tratamento químico (35,3 para 53,0 m² g⁻¹), resultado da redução do efeito aglomerativo da matéria orgânica na superfície da argila (MELO et al., 2010).

Tratamentos realizados pela combinação dos tratamentos mecânico e químicos também vêm sendo reportados em literatura.

No trabalho desenvolvido por Dudkin et al. (2005) foram combinados os tratamentos químico, com emprego de ácido sulfúrico e mecânico com a finalidade de desorganizar a estrutura da caulinita pela migração de prótons em suas camadas. Os autores também verificaram que foram extraídas quantidades significativas de óxido de alumínio.

Em trabalhos desenvolvidos por Makó et al. (2006) foi realizada uma combinação entre os tratamentos mecânico-químico e térmico. Para tanto, após a trituração, 6 g do material ativado mecanicamente foram lavados com 300 cm³ H₂SO₄ (20%), por 2 horas, a 90°C, seguindo-se a adição de água destilada. Como resultado, os autores verificaram que, depois de 25 minutos de trituração e tratamento ácido, partes substanciais de Al₂O₃ e Fe₂O₃ são removidas, enquanto

a área superficial específica diminuiu durante a trituração aplicada e tendeu a um valor constante. Com tais resultados, os autores verificaram que a ativação mecânico-química, em combinação com tratamento ácido, foi mais efetiva em produzir sílica porosa do que o simples tratamento ácido (MAKÓ et al., 2006).

Diante de tais trabalhos, pode-se verificar que esses tipos de tratamento são importantes por atuarem significativamente na estrutura e na composição química do material de origem, que influenciam o processo de adsorção.

3 METODOLOGIA

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 2 g L^{-1} .

3.2 Adsorventes

A caulinita natural foi fornecida pela Mineradora Química e Minérios de Ijaci/MG. A amostra foi submetida aos tratamentos químicos (ácido e com peróxido) e térmico.

3.2.1 Tratamento ácido

O tratamento ácido foi realizado com solução de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} , por 3 horas, à temperatura de 90°C sob refluxo e agitação. A relação sólido/líquido foi de 1 g de caulinita para 30 mL de solução ácida. Após o tratamento, a amostra foi lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa a 100°C , por 24 horas.

3.2.2 Tratamento com peróxido

O tratamento foi realizado com peróxido de hidrogênio (35% v/v) por 3 horas e temperatura de 25°C . A relação sólido/líquido foi de 45 g de caulinita para 1.000 mL de peróxido. A amostra foi lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa, a 60°C , por 12 horas.

3.2.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado em forno mufla por 5 horas. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente (25°C) até 750°C, com taxa de aquecimento de 30°C min⁻¹. A amostra, depois de submetida à calcinação, foi colocada em estufa a 100°C e, posteriormente, em um dessecador, até atingir a temperatura ambiente para a realização dos experimentos de adsorção.

3.3 Caracterização dos adsorventes

3.3.1 Composição química

As composições químicas foram determinadas por fluorescência de raios X (Phillips CUBIX 3600). As análises foram realizadas na Fábrica de Cimentos Cauê.

3.3.2 Análise térmica

Para a determinação da temperatura de calcinação, a amostra de caulinita natural foi submetida à análise térmica. O material foi aquecido numa faixa de temperatura situada entre 30°C e 1000°C, em atmosfera de ar sintético, sob taxa de aquecimento correspondente a 10°C min⁻¹. As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH do Centro de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras.

3.3.3 Titulação dos sítios ácidos de um sólido

Para a determinação da acidez, 0,1 g dos materiais natural e tratados foram colocados em contato com 20 mL de solução de hidróxido de potássio (0,01 mol L⁻¹).

O sistema foi agitado a 50 rpm em uma mesa agitadora “shaker” por 3 horas, seguido de titulação com solução de ácido clorídrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

3.3.4 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um espectrômetro Phillips modelo PW 1710 usando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ com scanning de 4° a 90° , com velocidade de varredura correspondente a 6° s^{-1} . As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras natural e submetidas aos tratamentos foram caracterizadas utilizando a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando pastilha de KBr (300 mg de KBr para 3 mg de amostra) com faixa de varredura compreendida entre 4.000 e 400 cm^{-1} .

As análises foram realizadas no Centro de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras, utilizando o equipamento DIGILAB EXCALIBUL, série FTS 3000.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, da marca Carl Zeiss SMT, empregando tensão de 25 kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, usando fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, localizado no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

3.3.7 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 250 mL com a adição de solução $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , usado como eletrólito indiferente. A tensão aplicada foi variada no intervalo de 75-200mV. Foram realizadas 20 medições para a representação do potencial médio medido. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.4 Ensaios de adsorção

3.4.1 Cinética de adsorção

Para a determinação do tempo de equilíbrio dos sistemas eteramina/caulinita submetida aos tratamentos, realizou-se uma análise monitorada de 12 horas. Para tanto, 10 mL de solução de eteramina na concentração inicial de 200 mg L⁻¹ ajustada ao pH 10 foram colocados em contato com 0,1 g de adsorvente.

A fim de verificar a influência da concentração inicial, utilizaram-se soluções com concentrações correspondentes a 100, 200 e 400 mg L⁻¹. Para tanto, foi considerada uma relação de massa adsorvente/volume adsorvato 1:100 (0,1 g de adsorvente e 10 mL de solução de eteramina).

A fim de continuar o estudo do processo de adsorção, foi verificada a influência da relação massa adsorvente/volume adsorvato. Para que fossem obtidas as proporções de 1:50, 1:100 e 1:200, colocaram-se, respectivamente, 0,2; 0,1 e 0,05 g do adsorvente em contato com 10 mL de solução de eteramina, ajustada a pH 10.

Como último parâmetro, analisou-se a influência do pH. Preparou-se uma solução de eteramina na concentração inicial de eteramina otimizada, ajustada a quatro valores de pH: 4;7;10 e 12, utilizando-se ácido acético e solução de hidróxido de potássio 0,1 molL⁻¹.

Os sistemas de adsorção foram mantidos sob agitação de 100 rpm (mesa agitadora shaker), à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). Os experimentos foram realizados em duplicata, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando-se os parâmetros otimizados na cinética do processo em estudo. Para tanto, foram preparadas soluções do adsorvato em concentrações variáveis entre 10 e 1.000 mg L⁻¹.

3.4.3 Quantificação de eteramina

A concentração final de eteramina foi determinada por espectrofotometria UV/VIS (comprimento de onda de 410 nm), utilizando-se a metodologia do verde de bromocresol (LEAL, 2010), em que alíquotas de 0,5 mL de solução filtrada foram colocadas em contato com 10 mL de clorofórmio, na presença do indicador verde de bromocresol (3g L⁻¹) preparado em tampão ácido (pH = 5). O sistema foi, então, agitado por 5 minutos, seguido do repouso no mesmo intervalo de tempo para separação das fases. Alíquotas da fase amarela densa (clorofórmio) foram retiradas e analisadas por espectroscopia de UV-vis (Spectrum Vision) a 410 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos adsorventes

A fim de se verificar o efeito dos tratamentos químicos e térmico na composição, na estrutura e na morfologia dos materiais, foram empregadas técnicas que permitiram caracterizá-los.

4.1.1 Composição química

Os resultados provenientes da análise da composição química da caulinita antes e após os tratamentos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 Composição química em base seca da caulinita antes e após os tratamentos ácido, térmico e com peróxido

	Natural	Tratamento ácido	Tratamento térmico	Tratamento peróxido
Constituinte	%	%	%	%
SiO ₂	52,75	60,2	52,67	52,84
Al ₂ O ₃	43,13	36,41	43,58	43,30
Fe ₂ O ₃	3,05	2,42	2,90	3,11
CaO	0	0,08	0,02	0,01
MgO	0,46	0,25	0,25	0,20
Na ₂ O	0,09	0,11	0,09	0,09
K ₂ O	0,52	0,53	0,49	0,44

Em consonância com relatos encontrados na literatura, verifica-se, ao analisar os dados da Tabela 1, que a caulinita é um argilomineral constituído principalmente de óxidos de silício e alumínio. Tais constituintes permaneceram majoritários após a amostra ser submetida aos tratamentos.

Verifica-se, ainda, que os tratamentos térmico e com peróxido não alteraram significativamente os constituintes, principalmente SiO₂ e Al₂O₃. Esse

último tratamento é relatado em literatura como efetivo na remoção da matéria orgânica, sem outro efeito significativo na composição química da argila (MELO et al., 2010).

A amostra submetida ao ataque ácido apresentou um conteúdo de alumínio inferior, quando comparada às amostras natural e submetidas aos demais tratamentos. Isso é relatado em literatura pelo fato da solubilidade dos cátions de alumínio octaédricos se mostrar superior à da sílica (ELOUSSAIEF; BENZINA, 2010). Os resultados encontrados estão de acordo com Dudkin (2010) que afirma que as tecnologias ácidas são promissoras no processo de desaluminização, de maneira a formar um material amorfo com elevado conteúdo de sílica.

Quando se avalia o efeito dos tratamentos na quantidade de Fe_2O_3 , verifica-se que o mesmo permaneceu praticamente inalterado, apresentando uma pequena remoção quando foi empregada a lixiviação ácida. O fato de o conteúdo de óxido de ferro não ter sido removido permite inferir que o mesmo se encontra no interior das camadas lamelares e sua permanência nas amostras faz com que as mesmas não sejam consideradas materiais puros (FALCÃO; PAIVA, 2004).

Ainda é possível verificar a redução no conteúdo de óxido de magnésio após o tratamentos químicos (ácido e peróxido), o que ratifica os resultados dos trabalhos de Eloussaief, Jarraya e Benzina (2009) e Melo et al. (2010).

Pode-se verificar que, dentre os tratamentos empregados, o mais efetivo na mudança da composição química do material de partida foi o ácido. Isso porque a lixiviação ácida atua na eliminação de impurezas minerais (PANDA et al., 2010).

Em adição a tais modificações, pode-se verificar que as amostras apresentaram mudanças relacionadas à coloração, conforme pode ser observado na Figura 6.



Figura 6 Fotografia da caulinita (a) natural, (b) tratamento ácido, (c) tratamento térmico e (d) tratamento com peróxido

Conforme pode ser observado na Figura 6, os tratamentos químicos se mostraram responsáveis pela redução da cor quando se compara com o material natural. De acordo com Melo et al. (2010), tal fato é esperado, já que, enquanto o tratamento ácido atua na redução do conteúdo de Fe_2O_3 e o tratamento com peróxido, reduz significativamente o conteúdo da matéria orgânica.

4.1.2 Análise térmica

As medidas de termogravimetria/análise térmica diferencial (TG/DTA) foram realizadas, a fim de se avaliar a estabilidade térmica da caulinita natural, bem como definir as condições para a realização do tratamento térmico. Os resultados se encontram no Gráfico 1.

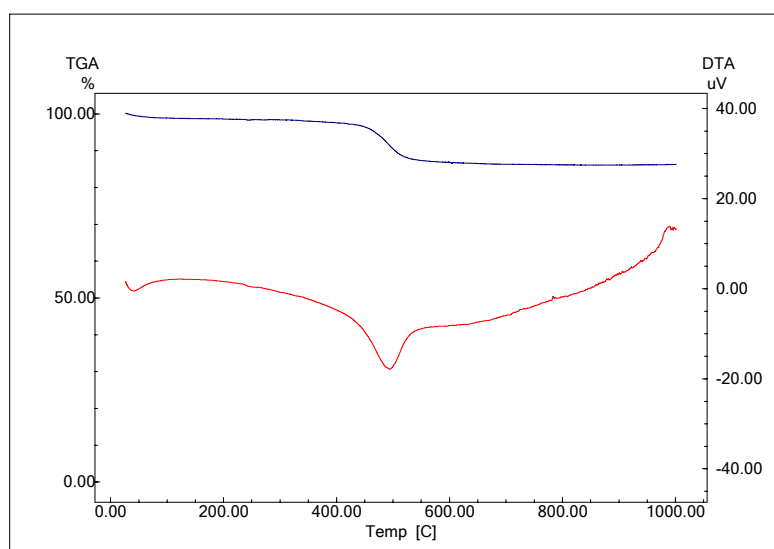


Gráfico 1 Análise térmica da caulinita natural: TG (-) e DTA (-)

Conforme observado, a caulinita pode ser considerada um material com elevada estabilidade, uma vez que sofreu somente uma perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 400° e 600°C, correspondente a aproximadamente 13,96%.

O pico endotérmico em, aproximadamente, 500°C, pode estar associado ao processo de desidroxilação da caulinita, com conseqüente transformação do material de partida. O processo que também pode ocorrer no intervalo de temperatura situado entre 400° e 800°C é dependente do grau de desordem da estrutura cristalina, bem como das quantidades e tipos de impurezas contidas no argilomineral (CHENG et al., 2010; COSTA, 2009; FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

A partir dos resultados obtidos, definiu-se a temperatura de 750°C para a realização do tratamento térmico do material natural, visto que nessa

temperatura o argilomineral já está modificado e almeja-se, desse modo, verificar a influência de sua estrutura no processo de adsorção de eteramina.

4.1.3 Potencial zeta

A fim de se verificar mudanças quanto à carga superficial após a amostra ter sido submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, foram realizadas análises do potencial zeta.

Os resultados obtidos para a caulinita natural, bem como para a submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, se encontram nos Gráficos 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

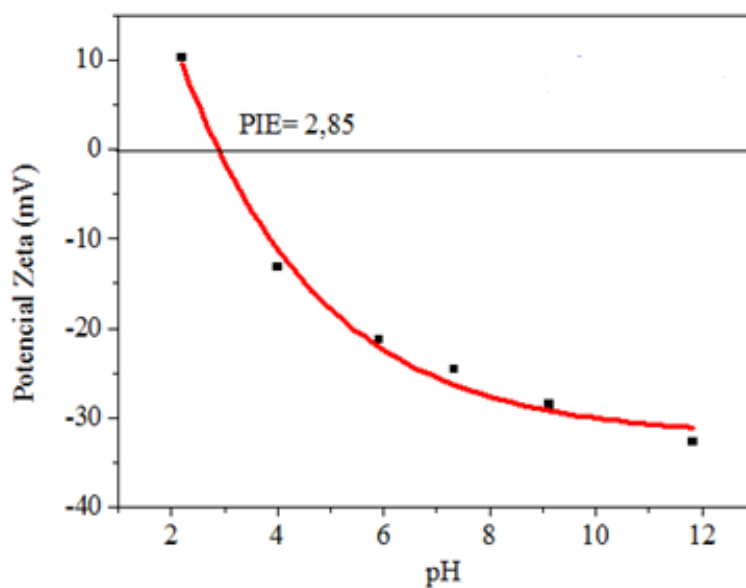


Gráfico 2 Influência do pH no potencial zeta da caulinita natural.

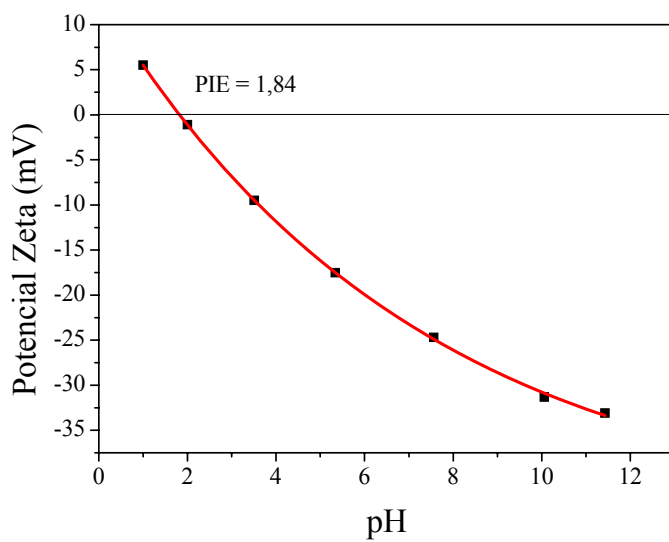


Gráfico 3 Influência do pH no potencial zeta da caulinita submetida ao tratamento ácido

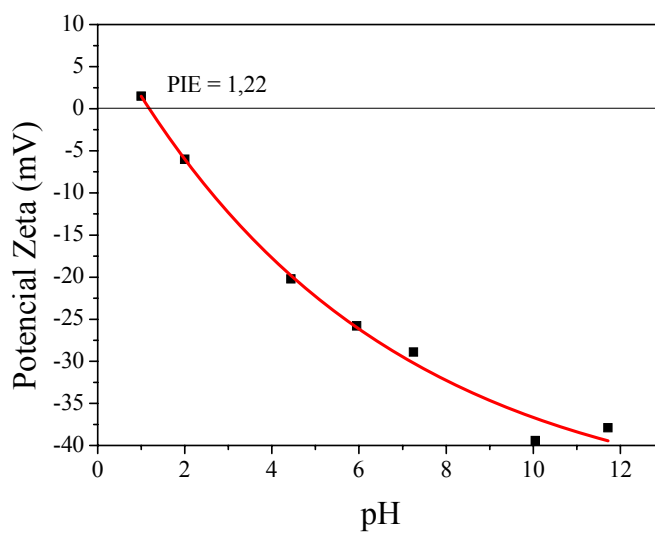


Gráfico 4 Influência do pH no potencial zeta da caulinita submetida ao tratamento térmico

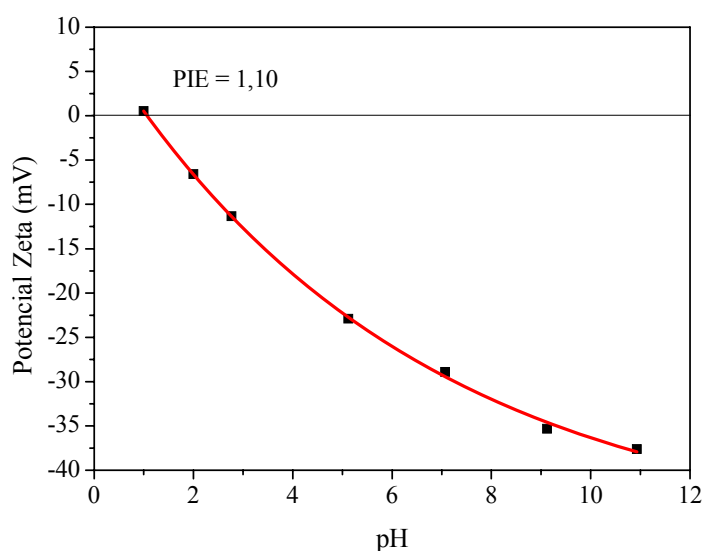


Gráfico 5 Influência do pH no potencial zeta da caulinita submetida ao tratamento com peróxido

De forma geral, observa-se que os resultados provenientes da análise do potencial zeta apresentam a mesma tendência, com uma reversão de carga de positiva para negativa, de acordo com o aumento do pH. Isso porque a caulinita tem uma característica da superfície peculiar: a existência de carga elétrica de natureza estrutural, devido à substituição dos íons Si^{4+} por Al^{3+} . Ao possuir os grupos SiO_3^{2-} e AlO_2^- , esse filossilicato é capaz de deter uma carga sempre negativa nas suas faces. As arestas, por outro lado, possuem o comportamento, quanto à geração de carga elétrica, similar aos demais silicatos, sendo essa controlada pelo pH (RODRIGUES, 2009; TEODORO; LEÃO, 2004).

Em meio ácido, verifica-se que todas as amostras de caulinita apresentam um valor positivo para o potencial zeta. Tal fato pode estar relacionado à adsorção de íons H^+ em centros de carga negativa (ALKAN et al., 2008; RODRIGUES, 2009).

Em meio básico, observa-se o aumento da carga negativa da superfície da caulinita devido ao processo de adsorção de íons hidroxila nos centros de carga positiva ou ao mecanismo de desprotonação de grupos hidroxila existentes na superfície do material em estudo (ALKAN et al., 2008) ou, ainda, ao aumento da quantidade de ferro solúvel da estrutura da caulinita (ARAÚJO; SILVA, 2003).

Observa-se que os tratamentos realizados no material natural causaram mudanças com relação ao ponto isoelétrico (correspondente ao pH cujo valor de potencial zeta se anula).

O potencial zeta de um mineral é um parâmetro influenciado por sua composição química (RODRIGUES, 2009). Tais observações se mostram coerentes com os resultados obtidos, uma vez que os tratamentos realizados no material natural causaram modificações relacionadas à composição química, afetando, desse modo, na medida de tal parâmetro.

4.1.4 Determinação dos sítios ácidos

Os resultados provenientes da titulação dos sítios ácidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 Determinação da acidez da caulinita antes e após os tratamentos ácido, térmico e com peróxido

Amostra	Acidez (mmol g⁻¹)
Caulinita natural	0,85
Caulinita (tratamento ácido)	0,91
Caulinita (tratamento térmico)	0,77
Caulinita (tratamento peróxido)	0,33

Os resultados apresentados na Tabela 2 sugerem que os tratamentos químicos e térmico são responsáveis pela mudança nas propriedades da superfície do material adsorvente.

A elevada acidez do material natural pode ser atribuída à presença dos sítios de Brønsted, provenientes das hidroxilas terminais e aos íons hidrogênio ligados aos átomos de oxigênio interlamelares (SILVA; GARLA, 1999).

Conforme pode ser observado, a lixiviação ácida atuou significativamente no aumento da acidez do material de partida. Isso ocorre porque, durante o tratamento, os cátions trocáveis são substituídos por prótons, ocasionando um aumento na acidez de Brønsted. Além disso, é relatado em literatura que o tratamento ácido promove uma dissolução de cátions de alumínio octaédricos, criando sítios ácidos de Lewis na estrutura (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006; SILVA; GARLA, 1999).

De acordo com estudos de Araújo e Silva (2003), a presença de ferro tende a impedir o aparecimento dos sítios ácidos de Lewis. Tal fato corrobora com os dados experimentais, uma vez que a caulinita submetida ao tratamento com peróxido apresentou uma menor acidez, condizente com uma maior quantidade de óxido de ferro (III). Efeito contrário é observado quando a amostra foi submetida ao tratamento com ácido, já que esse possui um percentual inferior desse óxido.

A diminuição da acidez da amostra submetida ao tratamento térmico tem sido atribuída à remoção dos grupos OH das camadas de aluminol constituintes do material de origem (FERNANDES; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

Em temperaturas superiores a 600°C, o tratamento térmico remove os grupos hidroxila da caulinita. Os sítios ácidos de Brønsted são, geralmente, representados pelo próton H^+ ligado ao átomo de oxigênio presente na superfície dos óxidos constituintes dos argilominerais (Al-OH). Dessa forma, a remoção

dos grupos OH altera a acidez do material de partida (FERNANDES; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; SAND; COMER, 1954).

Como, no presente trabalho, não foi observada variação significativa da quantidade de alumínio, a redução da acidez pode, então, ser atribuída à remoção de grupos hidroxila superficiais.

Ainda pela análise da Tabela 2, é verificada uma drástica redução da acidez da caulinita, quando submetida ao tratamento com peróxido. Este fato pode estar relacionado à formação de grupos superficiais “peroxo” que atuam drasticamente na redução de grupos superficiais hidroxila, conforme esquema da Figura 8.

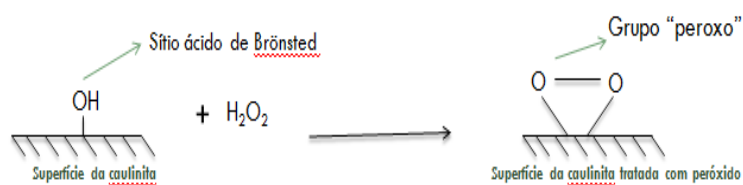


Figura 7 Esquema representativo da caulinita após ter sido submetida ao tratamento com peróxido (CARVALHO, 2009)

Outra possível explicação para a redução da acidez da caulinita se refere à capacidade do tratamento com peróxido em reduzir a quantidade de matéria orgânica, possivelmente detentora de grupos superficiais ácidos.

4.1.5 Difração de raios X

A fim de se verificar as fases constituintes da amostra submetida aos diferentes tratamentos, foram realizadas análises por difração de raios X.

Os resultados da amostra natural, bem como das submetidas aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, são mostrados nos Gráficos 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

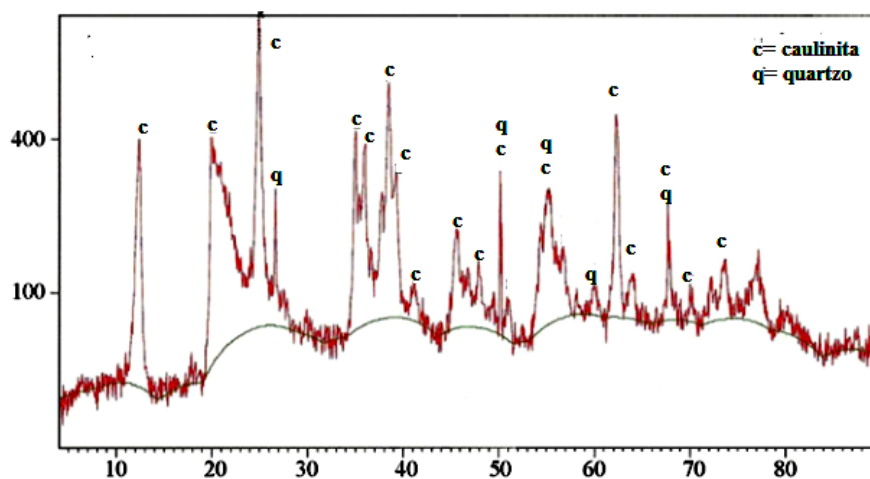


Gráfico 6 Difratoograma de raios X da caulinita natural

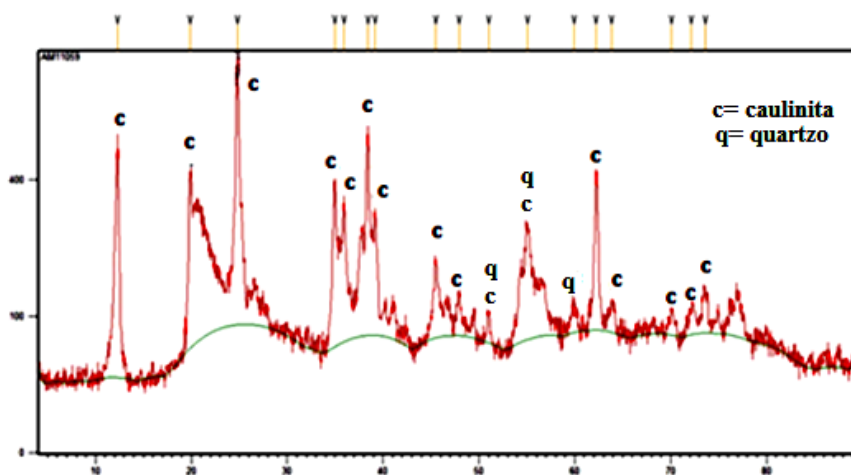


Gráfico 7 Difratoograma de raios X da caulinita submetida ao tratamento ácido

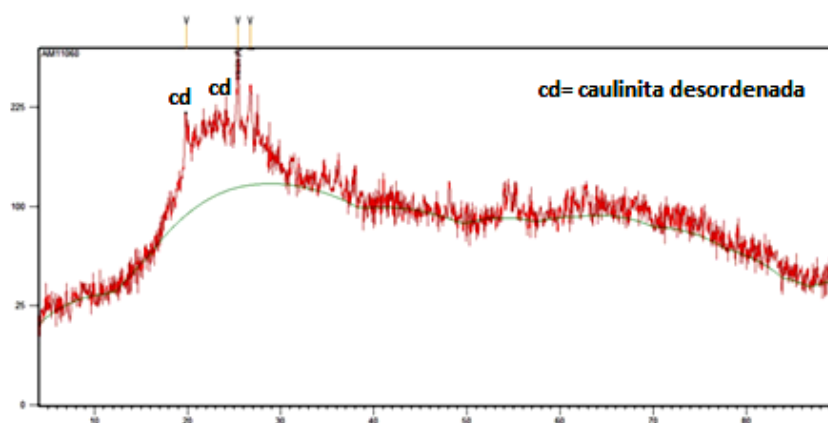


Gráfico 8 Difratoograma de raios X da caulinita submetida ao tratamento térmico

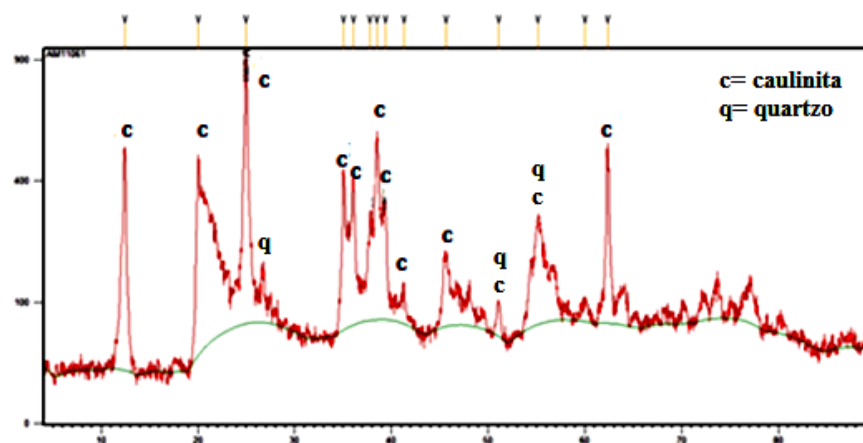


Gráfico 9 Difratoograma de raios X da caulinita submetida ao tratamento com peróxido

Observa-se que os tratamentos químicos, realizados com ácido ou peróxido, mantiveram intacta a estrutura da caulinita, apesar de ocasionarem o desaparecimento ou a diminuição da intensidade dos picos referentes ao quartzo. Esses resultados corroboram os de Costa (2009), que afirma que os tratamentos ácido e com peróxido não produziram nenhuma alteração notável nos testes

padrões de difração de raios X. Entretanto, conforme pode ser visualizado no Gráfico 8, tanto os picos característicos da caulinita, como os do quartzo, desapareceram quando a amostra foi submetida ao tratamento térmico, o que efetiva a eficiência do mesmo no rompimento da estrutura da caulinita e sua perda de cristalinidade.

Em consonância com os resultados encontrados, Araújo e Silva (2003) verificaram que, no tratamento térmico realizado à temperatura de 600°C, praticamente todos os picos correspondentes à caulinita desapareceram, enquanto o tratamento térmico realizado à temperatura de 800°C não produz mudanças adicionais na estrutura quando se compara com a calcinação realizada na temperatura de 600°C.

Já nos estudos realizados por Moraes, Machado e Pergher (2003), verificou-se que a calcinação realizada nas temperaturas de 600° e 800°C foi capaz de contribuir para o desaparecimento de picos referentes à caulinita, fato que os fizeram concluir que elevadas temperaturas são responsáveis pela sua destruição.

Além disso, os picos de 4,46 Å e 3,5 Å, identificados no Gráfico 8, correspondentes aos espaçamentos das reflexões da caulinita submetida ao tratamento térmico, se referem à estrutura da caulinita desordenada, o que se mostra coerente com o trabalho de Wang, Lu e Yan (2010).

De acordo com os resultados obtidos pelos autores, o tratamento na temperatura de calcinação em que a amostra foi submetida permite, pois, a transformação da caulinita em um material com estrutura mais desorganizada, denominada metacaulinita (WANG; LU; YAN, 2010).

4.1.6 Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fim de verificar as modificações estruturais provenientes dos tratamentos na caulinita, foram realizadas análises por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

Os espectros obtidos para o material antes e após os tratamentos são mostrados nos Gráficos 10 a 13.

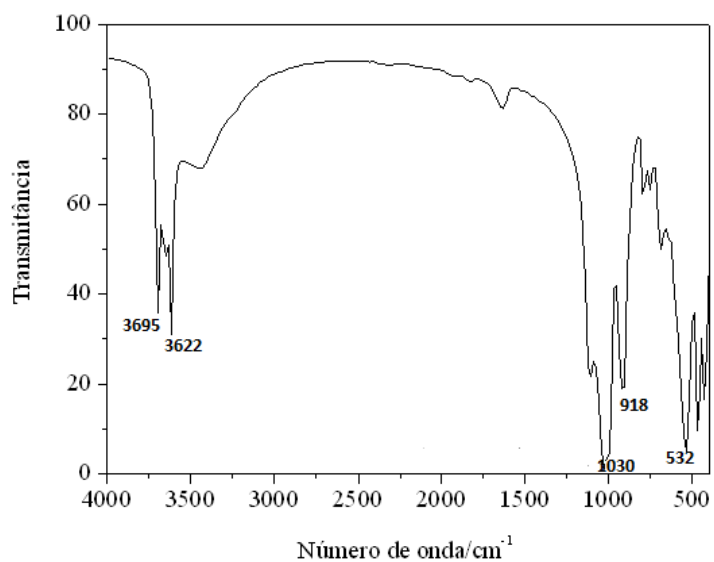


Gráfico 10 Espectro de absorção na região do infravermelho do material natural

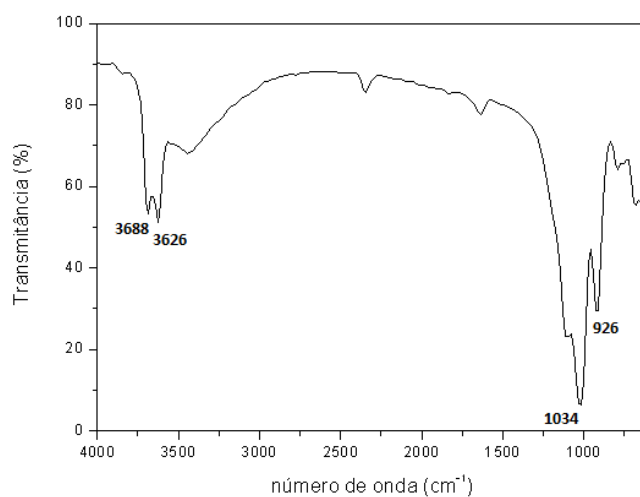


Gráfico 11 Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de caulinita submetida ao tratamento ácido

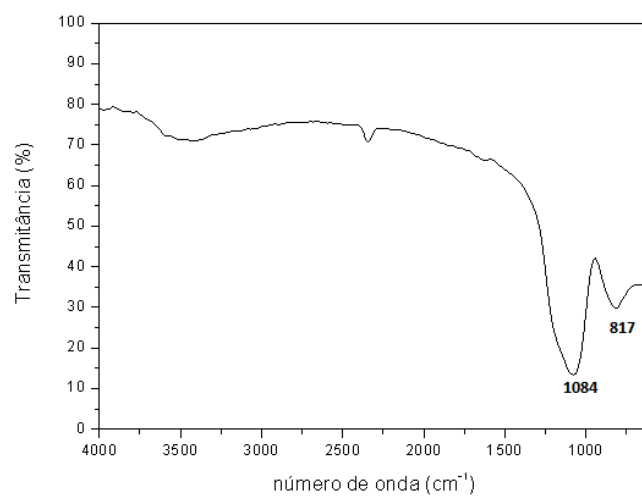


Gráfico 12 Espectro de absorção na região do infravermelho para a caulinita submetida ao tratamento térmico

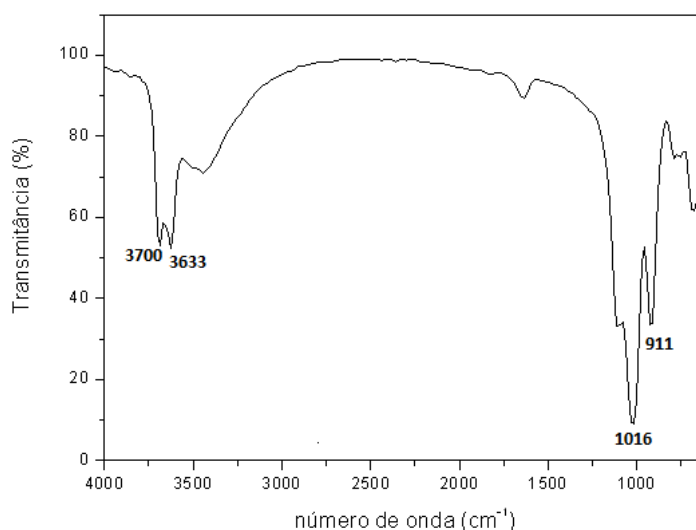


Gráfico 13 Espectro de absorção na região do infravermelho para a caulinita submetida ao tratamento com peróxido

É possível verificar, pela análise do Gráfico 10, vibrações das ligações que compõem a estrutura da caulinita natural.

Enquanto a banda de 3.696 cm^{-1} revela o estiramento vibracional de grupos hidroxila interno à superfície, a banda de 3622 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional do grupo OH externo. As vibrações de deformação axial de OH do grupo SiOH ocorrem na região de 3.700 a 3.200 cm^{-1} . Essas bandas foram identificadas no espectro como sendo as de 3.680 e 3.604 cm^{-1} . Bandas atribuídas a Si-O ocorrem entre 1.100 e 830 cm^{-1} . Esses são os verificados em 914 e 1.029 cm^{-1} (MAKÓ et al., 2006).

Algumas bandas identificadas no espectro foram detectadas por Hildebrando et al. (2009), no estudo da Caracterização Mineralógica de Material Argiloso. As bandas de 3.696 e $3,619\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento do grupo OH característico da caulinita.

Absorções compreendidas entre 1.103 e 1.008 cm^{-1} correspondem ao modo de deformação da ligação Si-O da caulinita. A banda observável no espectro em torno dessa região está em 1.029 cm^{-1} , validando a estrutura do material adsorvente.

Uma banda de deformação de amplitude em 914 cm^{-1} corresponde à ligação Al-O-H da caulinita, bem como as bandas desdobradas em torno de 799 cm^{-1} . A banda de 536 cm^{-1} é atribuída à ligação Si-O-Al (HILDEBRANDO et al., 2009). As bandas em torno de 400 cm^{-1} identificam a vibração Al-O (SOUZA et al., 2000).

É possível verificar, pela análise do espectro da caulinita submetida aos tratamentos químicos (ácido e com peróxido) (Gráficos 11 e 13), alargamento e diminuição das bandas situadas entre 3.700 e 3.200 cm^{-1} , o que pode indicar uma distorção das camadas octaédricas que compõem a estrutura do argilomineral (MAKÓ et al., 2006).

O desaparecimento das bandas de 3.695 e 3.622 cm^{-1} , observado na Gráfico 12, corrobora os dados encontrados na literatura, já que a temperatura de calcinação na qual a amostra foi submetida é responsável pela retirada de grupos OH do material de partida (FERNANDES; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

Outra mudança que pode ser verificada na análise do Gráfico 12 é o desaparecimento da banda de 918 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos Al-OH da estrutura da gibsita que compõe a caulinita. De acordo com Cristóbal et al. (2010), tais resultados possivelmente identificam uma alteração na geometria das lâminas de gibsita com mudança no índice de coordenação do alumínio, passando de octaédrico para tetraédrico, como resultado do processo de calcinação da amostra.

O aparecimento da banda em 817 cm^{-1} é um indicativo de que a estrutura foi modificada, uma vez que a banda em torno de 800 cm^{-1} é característica da vibração da ligação Al-O referente à estrutura da metacaulinita.

Tais resultados permitem inferir que o tratamento térmico foi efetivo na destruição da estrutura da caulinita, resultando na formação da estrutura de metacaulinita.

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As diferenças estruturais entre a caulinita antes e após sua modificação foram também observadas com a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias para a amostra do material natural, bem como para as amostras submetidas aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, são mostradas nas Figuras de 8 a 11.

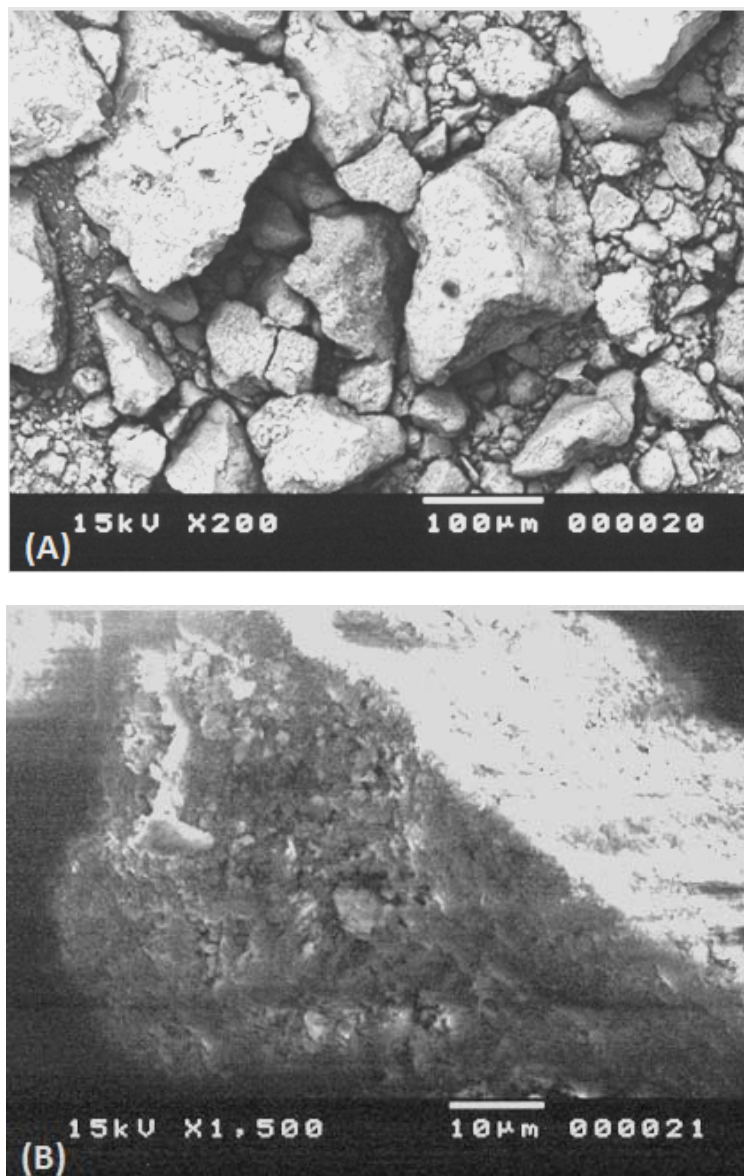


Figura 8 Micrografia da caulinita natural com ampliação de (A) 200 vezes (B) 1.500 vezes

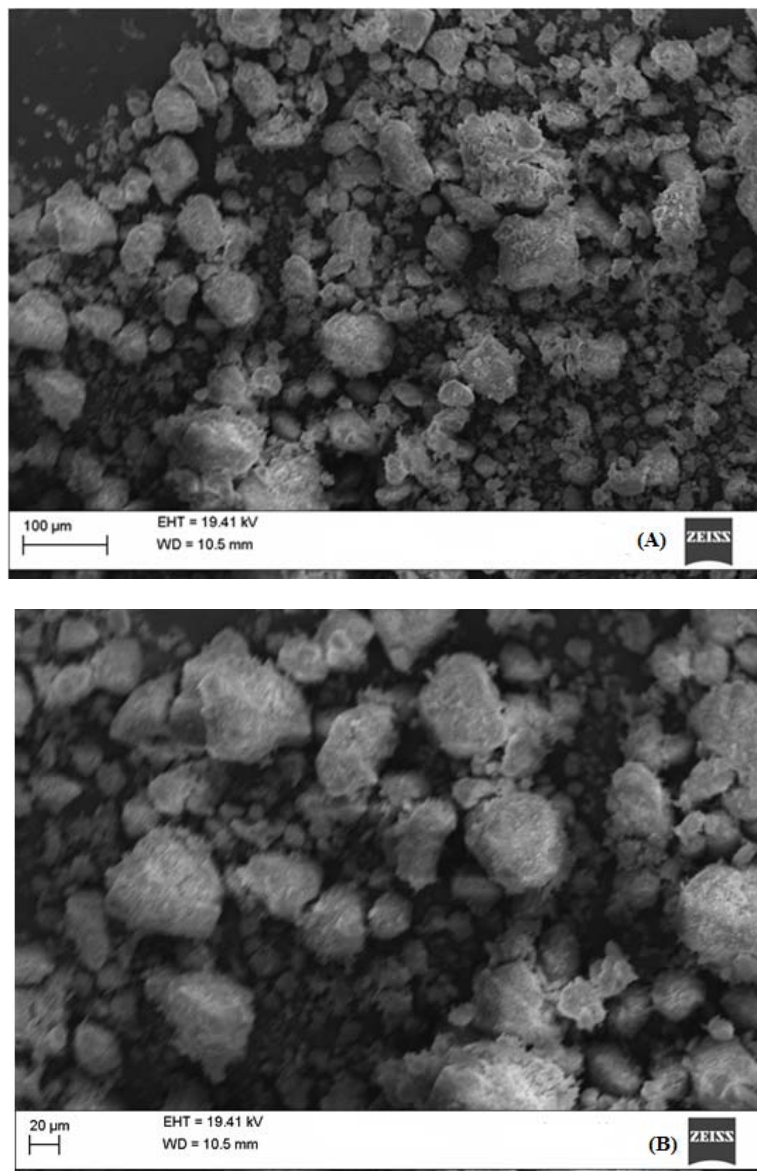


Figura 9 Micrografia da caulinita submetida ao tratamento ácido com ampliação de (A) 200 vezes e (B) 500 vezes

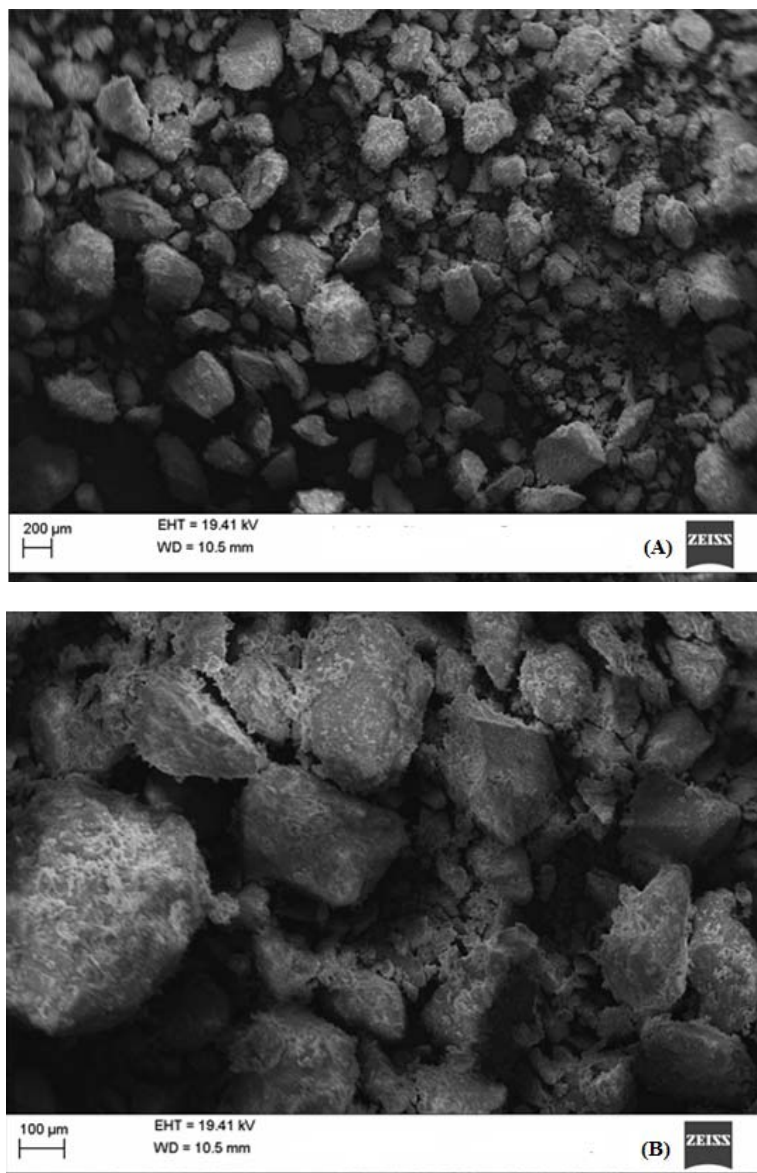


Figura 10 Micrografia da caulinita submetida ao tratamento térmico com ampliação de (A) 1.000 vezes e (B) 500 vezes

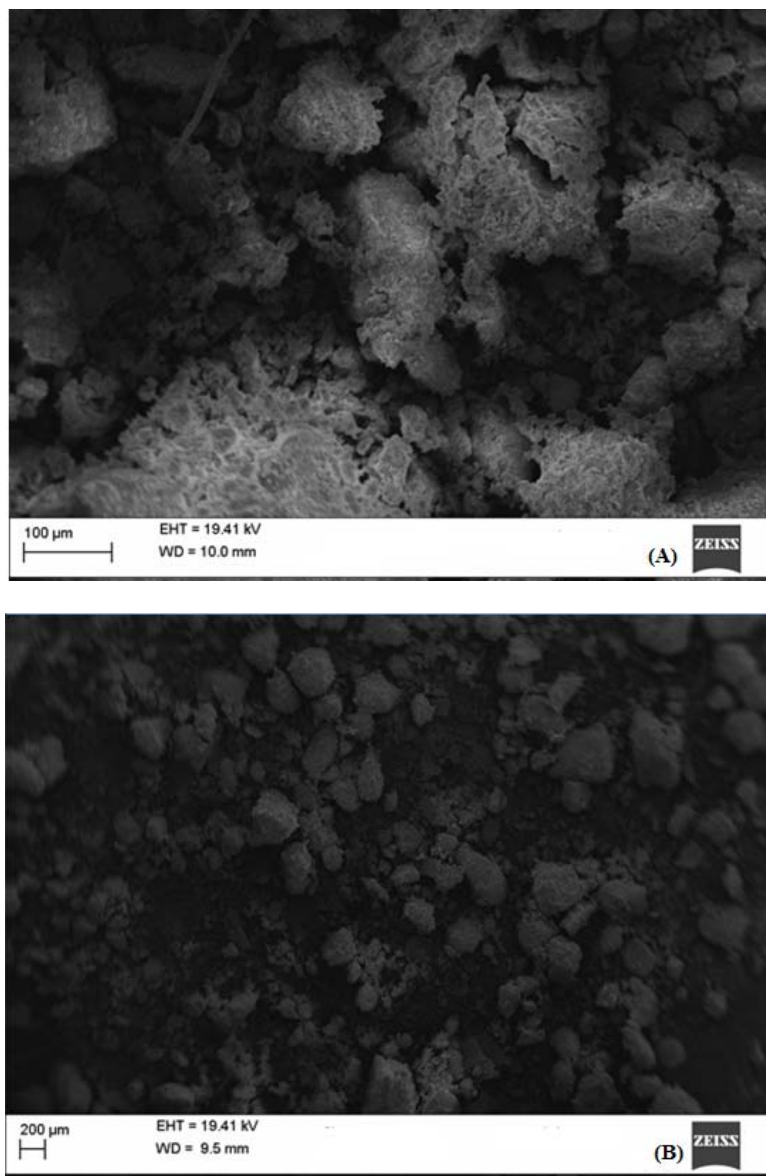


Figura 11 Micrografia da caulinita submetida ao tratamento com peróxido com ampliação de (A) 200 vezes e (B) 50 vezes

Conforme observado, as amostras submetidas aos tratamentos exibiram mudanças morfológicas.

A amostra natural é caracterizada como um material poroso, com tamanho de grãos com cerca de 200 μm para partículas maiores e de 10 μm para as menores (LEAL, 2010; MAGRIOTIS et al., 2010).

Como pode ser observado na Figura 9, o tratamento ácido causou a desaglomeração do material de origem, reduzindo, desse modo, o tamanho das partículas constituintes.

Quando se analisa na Figura 10, verifica-se que o tratamento térmico foi responsável pela redução do tamanho de partículas. Já para a amostra submetida ao tratamento com peróxido, verificou-se que a amostra se apresentou com menor efeito de aglomeração. Esses resultados efetivam esse tipo de tratamento químico como responsável pela desaglomeração da matéria orgânica contida na superfície do material de origem.

4.2 Ensaio de adsorção

A fim de verificar a influência da estrutura da caulinita no processo de adsorção de eteramina, foram realizados estudos cinéticos.

4.2.1 Influência do tipo de tratamento no tempo de equilíbrio

Foram realizadas cinéticas de adsorção utilizando a caulinita submetida aos tratamentos químicos e térmicos, a fim de se verificar o tempo em que o sistema adsorvente/adsorvato atingiu o equilíbrio.

Os parâmetros utilizados foram concentração inicial de eteramina 200 mg L^{-1} , relação de massa de adsorvente por volume de eteramina de 1:100

(correspondendo a 0,1 g de adsorvente e 10 mL de solução) e $\text{pH} = 10$. As amostras foram analisadas em período de tempo situado entre 0,25 e 12 horas.

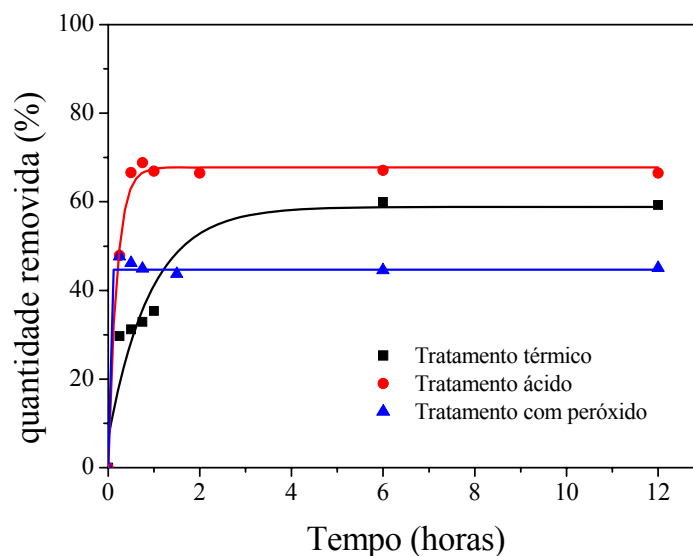


Gráfico 14 Influência do tipo de tratamento na caulinita para a adsorção de eteramina

Como pode ser verificado no Gráfico 14, o equilíbrio para o sistema eteramina/caulinita submetido aos tratamentos químicos (ácido e com peróxido), o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 30 minutos, o que também se mostra coerente com a adsorção de eteramina em caulinita natural. Enquanto isso, para a amostra submetida ao tratamento térmico, o mesmo foi atingido em um tempo de 6 horas.

O maior tempo de equilíbrio apresentado para a amostra submetida ao tratamento térmico pode estar relacionado ao fato de que na temperatura em que o tratamento foi realizado tenha ocorrido a desidroxilação do material de partida. A desidroxilação pode ser acompanhada por movimentos de cátions dentro da estrutura da caulinita que, ao modificarem a estrutura do material de partida,

influenciam nas interações e fazem com que o equilíbrio seja atingido em um tempo consideravelmente superior (CRISTÓBAL et al., 2011).

Desse modo, o tratamento térmico possivelmente produziu modificações nas propriedades estruturais, alterando a morfologia da estrutura da cristalina, formando a metacaulinita, detentora de uma estrutura mais desorganizada (Figura 12) (PTÁCEK et al., 2011; WANG; LU; YAN, 2010).

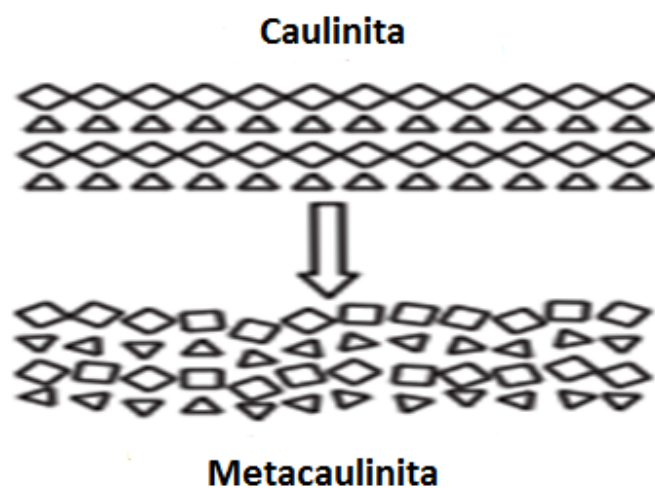


Figura 12 Esquema comparativo das estruturas de caulinita e metacaulinita (WANG; LU; YAN, 2010)

De acordo com os princípios regentes da Segunda Lei da Termodinâmica, os fenômenos naturais ocorrem de modo a se obter uma maior entropia para o sistema. Sendo assim, a metacaulinita, por possuir uma estrutura mais desorganizada, tende a permanecer preferencialmente nessa morfologia, sem interação com as moléculas de eteramina.

A possível ligação com a eteramina para a realização do processo de adsorção seria, desse modo, dificultada, já que, para a realização da mesma, há um aumento organização do sistema (WANG; LU; YAN, 2010).

Os resultados obtidos estão de acordo com estudos de Cristóbal et al. (2011) que calcinaram amostras de caulinita a diferentes temperaturas. Pela análise da cinética de adsorção de azul de metileno, verificou-se que a capacidade de quantidade máxima do corante catiônico removido aumentou de 350 para 500 mg g⁻¹, para as amostras submetidas às temperaturas de calcinação correspondentes a 50°C e 300°C, respectivamente. Entretanto, a capacidade foi reduzida para menos de 250 mg g⁻¹ quando a amostra de caulinita foi submetida ao tratamento térmico em temperaturas superiores a 300°C.

Em consonância com trabalhos de Foletto et al. (2001), os tratamentos químicos não modificam significativamente a estrutura da caulinita, fazendo com que a mesma possa interagir de maneira adequada com as moléculas de adsorvato e o equilíbrio possa, desse modo, ser atingido em um tempo relativamente inferior.

Sendo assim, para a realização dos demais experimentos em que foram verificadas a influência da concentração inicial, relação massa adsorvente/volume de adsorvato e pH, os experimentos cinéticos foram realizados até uma hora para as amostras submetidas aos tratamentos químicos (ácido e com peróxido) e oito horas, para a amostra de adsorvente submetida ao tratamento térmico.

4.2.2 Influência da concentração inicial

A fim de se verificar a influência da concentração inicial de eteramina no processo de adsorção foram preparadas soluções com concentrações correspondentes a 100, 200 e 400 mg L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado para 10 e a relação massa adsorvente por volume de solução de eteramina considerada, 1:100 (0,1 g de adsorvente e 10 mL de solução).

Os resultados obtidos para a adsorção de eteramina nas amostras de caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, encontram-se nos Gráficos 15,16 e 17, respectivamente.

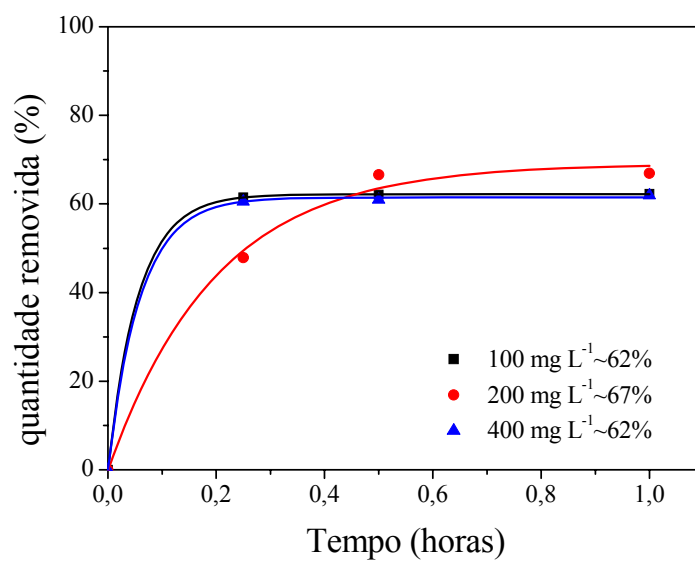


Gráfico 15 Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento ácido

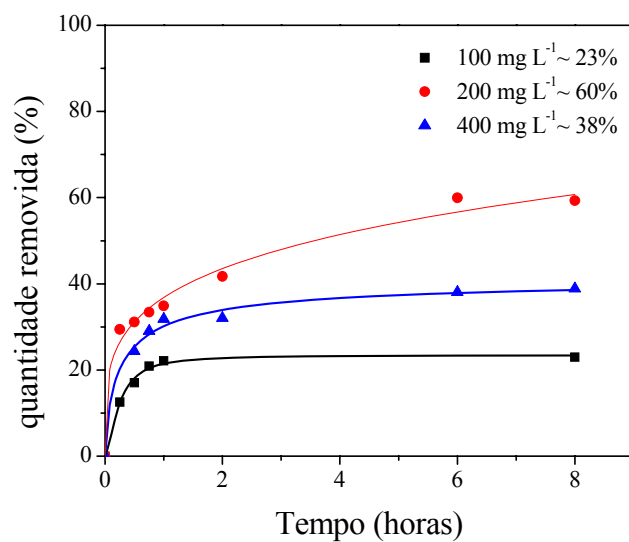


Gráfico 16 Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento térmico

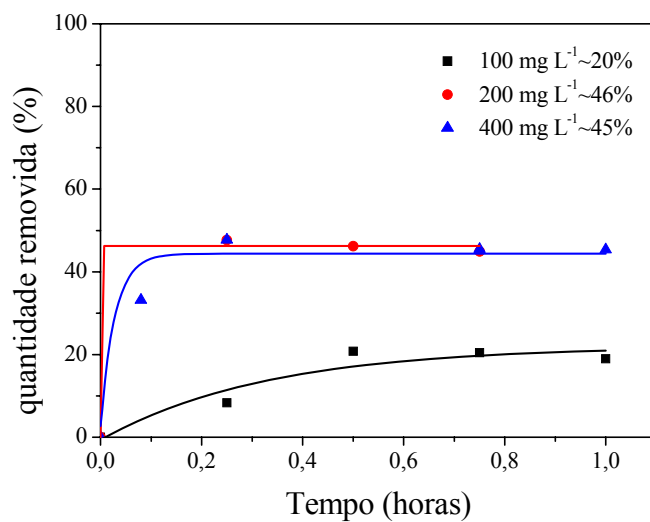


Gráfico 17 Influência da concentração inicial na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento com peróxido

Pela análise do Gráfico 15, observa-se que a adsorção mostrou-se mais eficiente para a concentração inicial de eteramina correspondente a 200 mg L^{-1} . Desse modo, pode-se inferir que, na concentração do adsorvato correspondente a 400 mg L^{-1} , existe um número superior de moléculas que podem interagir ou, ainda, competir pelos sítios de adsorção do material adsorvente tratado quimicamente com ácido, tornando, desse modo, o processo menos eficiente. Pode-se ainda mencionar que, na concentração de 100 mg L^{-1} , o processo mostrou-se um pouco menos eficiente devido ao fato de existirem menos moléculas no sistema interação com o material adsorvente. Desse modo, nessa concentração, o material adsorvente não alcançou o limite de saturação superficial, já que se pode sugerir a existência de uma grande quantidade de locais disponíveis para que ocorresse o processo de adsorção. Tais resultados se mostram coerentes aos encontrados por Magriotis et al. (2010) para a caulinita natural.

É possível verificar, pela análise do Gráfico 16, que a concentração otimizada para a adsorção na amostra submetida ao tratamento térmico foi também a de 200 mg L^{-1} . Entretanto, verifica-se que o processo contou com uma remoção percentual inferior (20%) para a concentração inicial de eteramina correspondente a 100 mg L^{-1} . Este resultado pode ser explicado pelo fato de o material adsorvente possuir menor número de sítios superficiais em interação com uma menor quantidade de moléculas de adsorvato.

No caso da caulinita tratada com peróxido, verifica-se que há uma proximidade na quantidade de eteramina removida quando as concentrações iniciais foram de 200 e 400 mg L^{-1} . Pode-se inferir, desse modo, que o material adsorvente necessitou de uma quantidade superior de moléculas para a saturação da superfície. Sendo assim, o efeito competitivo entre as moléculas pelos sítios adsorvativos da caulinita mostrou-se menos relevante do que o processo de saturação da superfície, já que, ao se aumentar a concentração inicial do

adsorvato, há um aumento na quantidade de espécies distribuídas uniformemente e em interação com a superfície do adsorvente.

Diante dos resultados obtidos, verifica-se que o processo de adsorção de moléculas em solução sobre a superfície sólida envolve uma série de fatores qualitativos e quantitativos. Quando se avalia a influência da concentração inicial no processo de adsorção, devem-se levar em conta as interações intermoleculares, as que ocorrem com o material adsorvente, bem como o número de sítios de adsorção presentes nos diferentes materiais obtidos pelos tratamentos.

Para a análise dos parâmetros subsequentes, as concentrações de eteramina otimizadas foram de 200 mg L^{-1} para as amostras de caulinita submetida aos tratamentos com ácido e térmico e de 400 mg L^{-1} para a caulinita submetida ao tratamento com peróxido.

4.2.3 Influência da relação massa adsorvente/volume adsorvato

Uma vez otimizada a concentração inicial de eteramina, avaliou-se o efeito da quantidade de adsorvente no processo.

Para tanto, alíquotas do mesmo volume da solução de adsorvato (10 mL) foram colocadas em contato com diferentes quantidades do material adsorvente, obtendo-se, desse modo, relações com proporções distintas, 1:50, 1:100 e 1:200, correspondendo a 0,2; 0,1 e 0,05 g de adsorvente, respectivamente. Os resultados obtidos encontram-se nos Gráficos 18 a 20.

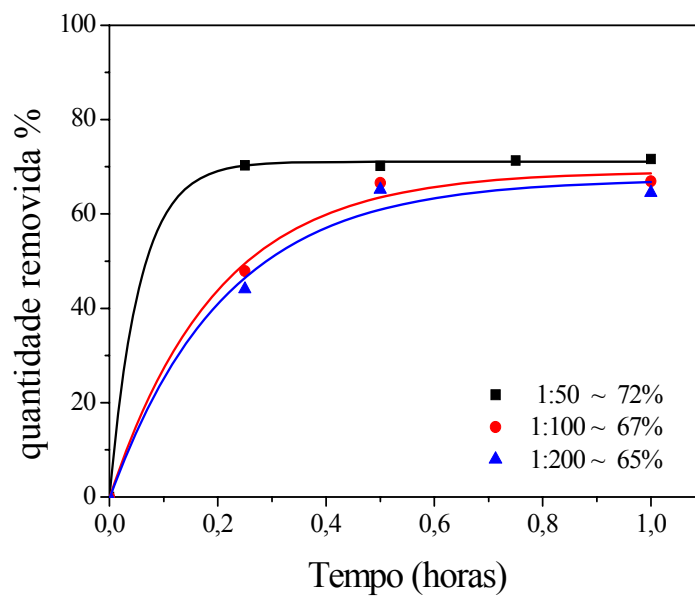


Gráfico 18 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento ácido

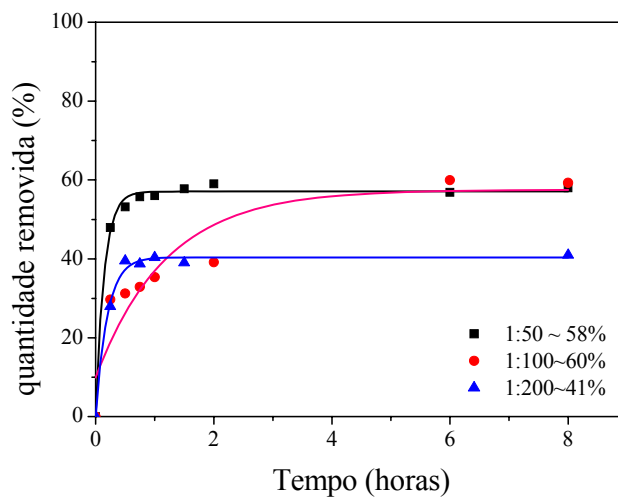


Gráfico 19 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento térmico

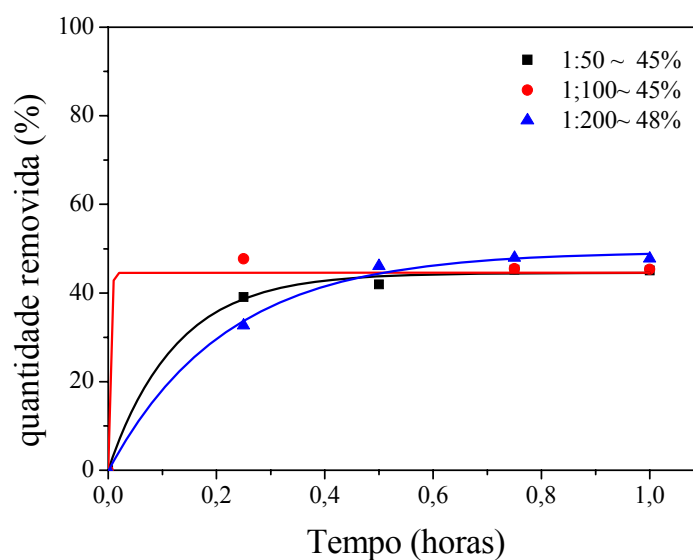


Gráfico 20 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento com peróxido

Para a caulinita submetida ao tratamento ácido (Gráfico 18) observa-se que, nas relações correspondentes a 1:100 e 1:200, houve uma proximidade da quantidade de contaminante removida. Entretanto, verifica-se que, na relação 1:50, a quantidade de eteramina adsorvida se mostrou superior. Isso pode ser atribuído ao fato de que nessa relação teria uma maior quantidade de adsorvente, o que implicaria, portanto, numa maior quantidade de interações adsorvente/adsorvato, proporcionando uma maior quantidade de remoção de contaminante.

Quando à adsorção foi realizada empregando a caulinita submetida ao tratamento térmico como adsorvente, foi verificada uma proximidade entre as quantidades percentuais removidas nas relações de 1:50 e 1:100, conforme pode ser verificado no Gráfico 19. A menor quantidade de eteramina removida na

relação de 1:200 pode ser atribuída a uma menor quantidade de adsorvente em interação com as moléculas de adsorvato.

Entretanto, verifica-se que, para a amostra de caulinita submetida ao tratamento com peróxido (Gráfico 20), as três relações apresentaram eficiências similares com relação à remoção do contaminante. Desse modo, pode-se inferir que o efeito das interações não se mostrou relevante para esse adsorvente, sendo o processo de adsorção governado principalmente pela capacidade das moléculas do adsorvato em migrar adequadamente para a superfície.

Sendo assim, as relações de 1:50, 1:100 e 1:200 foram definidas como as mais adequadas para a continuação do estudo do processo físico-químico para o adsorvente submetido aos tratamentos com ácido, térmico e com peróxido, respectivamente.

4.2.4 Influência do pH

Para a análise da influência do potencial hidrogeniônico na remoção do contaminante, consideraram-se as condições de tempo de equilíbrio, concentração inicial de eteramina e relação massa adsorvente/volume de adsorvato otimizadas nos experimentos anteriores. As soluções de eteramina tiveram os valores de pH ajustados para 4, 7, 10 e 12.

Os resultados obtidos para a caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido se encontram nos Gráficos 21, 22 e 23, respectivamente.

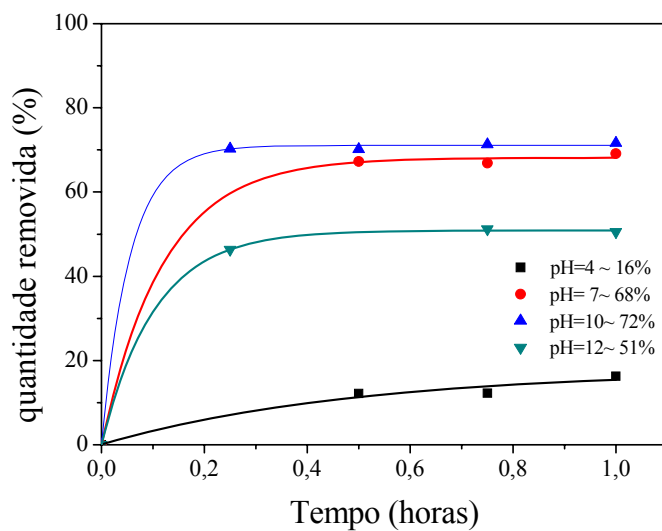


Gráfico 21 Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento ácido

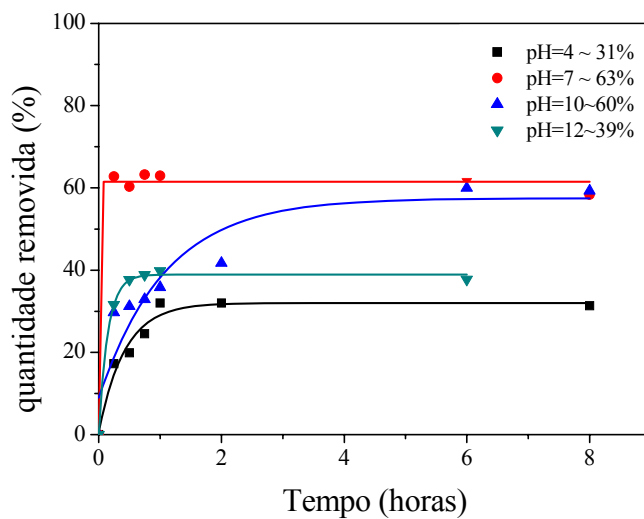


Gráfico 22 Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento térmico

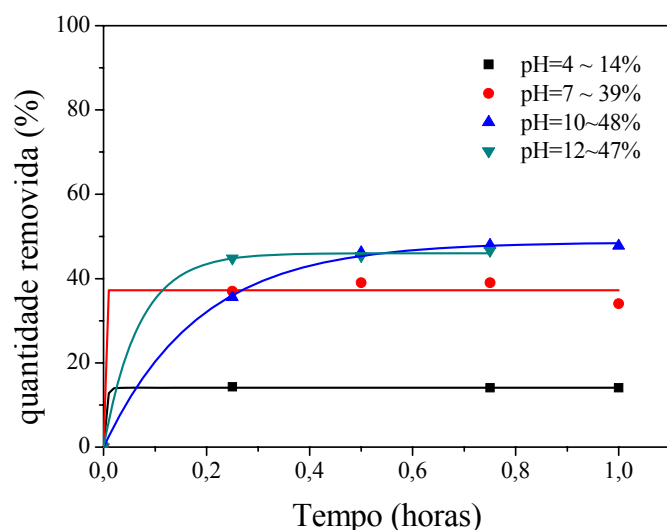


Gráfico 23 Influência do pH na adsorção de eteramina em caulinita submetida ao tratamento com peróxido

Os resultados apresentados nos Gráficos 20, 21 e 22, mostram que o pH é um parâmetro que tem influência na remoção do contaminante, pois este afeta na forma das moléculas de eteramina em solução e na carga superficial dos adsorventes.

Em pH em torno de 8,5, a concentração da eteramina na forma iônica se aproxima de 100%, enquanto para pH acima de 11,5 a concentração da forma molecular é que tem este valor. O equilíbrio entre as formas iônica e molecular (50% de cada espécie) acontece em pH próximo de 10,5 (LEJA, 1982).

Em contato com a água, os grupos Al-O^- e Si-O^- , presentes na estrutura da caulinita, adsorvem íons H^+ resultando nas estruturas AlOH e SiOH , conforme pode ser observado nas seguintes equações:



Quando a molécula de eteramina está próxima da superfície da caulinita, os átomos de oxigênio dos grupos Si-O⁻ e Al-O⁻ atraem o hidrogênio do grupo NH₂, formando ligações de hidrogênio entre os grupos O-Si-O e O-Al-O com o surfactante. Em meio ácido, essas ligações são menos prováveis de ocorrer, já que a adsorção de íons H⁺ nos centros de carga negativa faz com que o equilíbrio seja deslocado para a esquerda, diminuindo, desse modo, as interações eletrostáticas que envolvem a superfície do material adsorvente com as moléculas de eteramina, na forma iônica, ⁺NH₂ (TEODORO; LEÃO, 2004; ZHAO et al., 2003).

Desse modo, foi verificado que, para todos os adsorventes empregados, o processo de remoção se mostrou inferior no pH 4.

Outra possível explicação para o fenômeno observado advém das medidas da carga superficial dos adsorventes. Conforme análises do potencial zeta, em pH ácido, as superfícies se encontram menos negativa, diminuindo, desse modo, a força de interação eletrostática. Além disso, o aumento da densidade de cargas positivas nos centros superficiais em baixos valores de pH ocasiona a repulsão com a eteramina na forma em que se encontra em solução (SARI et al., 2007).

Os resultados encontrados corroboram os relatados por Rodrigues (2009), os quais sugerem que, no pH ácido, o mecanismo de adsorção seja predominantemente eletrostático. A adsorção do coletor nos sítios negativos resulta da substituição isomórfica na estrutura do mineral.

Já em pH básico, além do mecanismo eletrostático, acredita-se que também ocorra adsorção por ligação de hidrogênio que envolve os sítios Si-OH e Al-OH expostos no plano da borda do material adsorvente (RODRIGUES, 2009). Desse modo, verificou-se que a adsorção se mostrou superior em pH 10 quando a amostra de caulinita foi submetida aos tratamento químicos (ácido e com peróxido).

Nesse valor de pH, além de o material possuir carga negativa que favorece a interação por mecanismos eletrostáticos, há um equilíbrio entre as formas iônica e molecular das moléculas de eteramina, o qual pode estar associado à formação de um complexo iônico-molecular que potencializa o processo adsorptivo.

Entretanto, verifica-se que o valor de pH 10 não se mostrou ideal quando a caulinita foi submetida ao tratamento térmico. A explicação para esse resultado pode estar relacionada ao fato de que essa caulinita apresentou uma estrutura modificada, o que pode influenciar nas interações com as moléculas de adsorvato e afetar a otimização desse parâmetro, observando-se uma remoção superior em pH 7.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se inferir que o processo de adsorção de eteramina nos adsorventes preparados é governado tanto por forças eletrostáticas, quanto pela formação de camadas múltiplas, mantidas por ligações de hidrogênio (RODRIGUES, 2009).

A fim de continuar o estudo da adsorção, utilizou-se o pH 10 para as amostras submetidas aos tratamentos químicos, enquanto para a submetida ao tratamento térmico, o pH otimizado foi de 7.

Tais resultados sugerem que os tratamentos químicos são mais satisfatórios na adsorção, pelo fato de o processo de flotação ser realizado em pH 10, fazendo com que esses adsorventes possam ser aplicados em âmbito industrial.

4.2.5 Cinética de adsorção de eteramina nas condições otimizadas

Como se pode verificar na análise da influência dos parâmetros na cinética de adsorção, as condições ótimas apresentaram mudanças significativas

quando se compara o material submetido aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido.

Desse modo, fez-se necessário analisar os resultados cinéticos da adsorção, levando em conta a quantidade de eteramina removida por massa de adsorvente otimizada (q_e).

Os resultados provenientes da análise da adsorção na caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, se encontram no Gráfico 24.

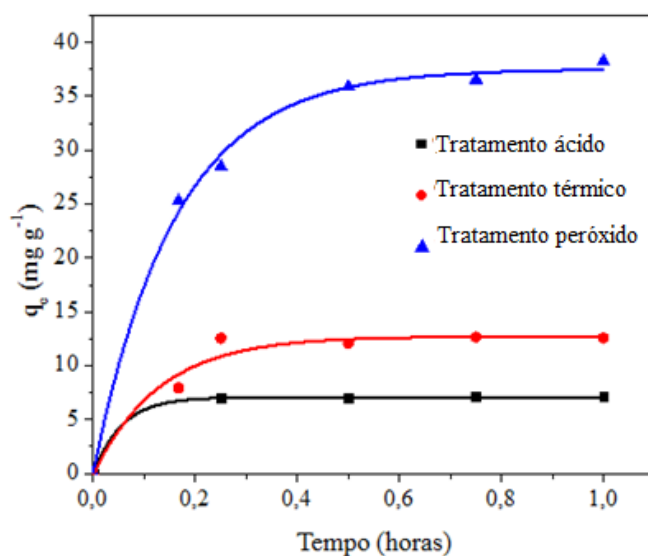


Gráfico 24 Cinética de adsorção de eteramina em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido

A cinética de adsorção é útil para explicar os mecanismos de adsorção. Os valores obtidos aplicando-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Resultados dos dados cinéticos de adsorção nos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido

Parâmetro	Amostra		
	Caulinita (tratamento ácido)	Caulinita (tratamento térmico)	Caulinita (tratamento peróxido)
Pseudo 1ª ordem			
q _e	7,0876	12,7951	36,2595
k	1,5390	0,1109	0,1425
r	0,9998	0,9783	0,9788
Erro padrão	0,0667	1,0892	2,9567
Pseudo 2ª ordem			
q _e	7,0996	14,0453	40,4402
k	0,0412	0,0111	0,0051
r	0,9998	0,9572	0,9918
Erro padrão	0,0652	1,5221	1,8457

Pela análise dos dados da Tabela 3, é possível verificar que a cinética de adsorção ajustou-se adequadamente ao modelo de pseudossegunda ordem para a amostra de caulinita submetida aos tratamentos químicos (ácido e com peróxido). Este resultado pode também ser verificado no trabalho de Magriotis et al. (2010), no qual os coeficientes de correlação foram de 0,9995 e 0,9998, para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente. De acordo com Oliveira e Franca (2009), os resultados sugerem que a etapa limitante na velocidade de adsorção seja a adsorção na superfície, assim como aponta para natureza química das interações adsorvato-adsorvente.

Em contrapartida, verificou-se que a adsorção de eteramina em caulinita tratada termicamente seguiu o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, sugerindo que a estrutura do adsorvente influencia significativamente a cinética de adsorção. Este resultado também revela que a taxa de variação temporal da capacidade de adsorção é linearmente proporcional ao gradiente de capacidade de adsorção (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

4.2.6 Isoterma de adsorção

O estabelecimento de isotermas permite dar à adsorção um tratamento matemático e o formato da mesma pode ainda fornecer informações sobre os mecanismos de adsorção.

As isotermas de adsorção de eteramina em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, se encontram no Gráfico 25.

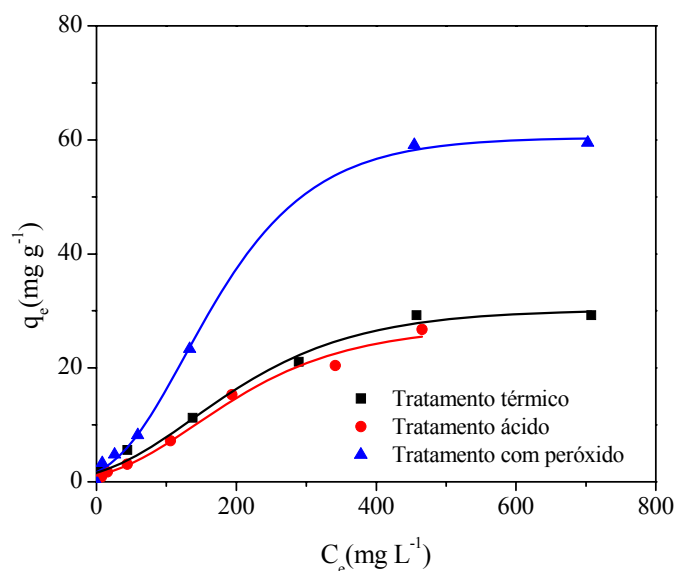


Gráfico 25 Isoterma de adsorção de eteramina em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido

A fim de avaliar a adequabilidade dos modelos de Langmuir e Freundlich em descrever a isoterma de adsorção, os coeficientes de correlação foram calculados. Os resultados provenientes da análise dos dados se encontram inseridos na Tabela 4.

Tabela 4 Resultados dos dados de isoterma de adsorção nos modelos Langmuir e Freundlich em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K	r	K_f	n	r
Caulinita (tratamento ácido)	74,2575	0,0012	0,9963	0,2038	1,2588	0,9955
Caulinita (tratamento térmico)	46,1681	0,0029	0,9908	0,8417	1,8004	0,9826
Caulinita (tratamento peróxido)	102,6102	0,0023	0,9886	0,9353	1,5416	0,9763

Embora haja uma proximidade dos coeficientes de correlação para os dois modelos de isoterma avaliados, verifica-se, pela análise da Tabela 4, que a adsorção de eteramina foi mais bem ajustada ao modelo de Langmuir para os três adsorventes empregados. Os resultados se mostraram semelhantes aos obtidos por Magriotis et al. (2010) que, ao trabalharem com o material natural, obtiveram como resultado coeficientes de correlação correspondentes a 0,9679 e 0,8828, para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Estudos têm demonstrado que o modelo proposto por Langmuir se mostra aplicável a muitos sistemas de adsorção, apesar de ser considerado relativamente simples, por trabalhar com condições ideais, o que se encontra consonante com trabalhos realizados por Leal (2010).

Observando-se o Gráfico 25, verifica-se que as capacidades de adsorção de eteramina em caulinita submetida aos tratamentos ácido, térmico e com peróxido, foram de, respectivamente, 27, 29 e 59 mg g⁻¹, enquanto o material natural apresentou o valor de 34 mg g⁻¹ (MAGRIOTIS et al., 2010).

A menor quantidade de eteramina removida em caulinita submetida ao tratamento ácido está de acordo com resultados encontrados por Cristóbal et al.

(2009), que atribuíram a menor capacidade de adsorção à dissolução parcial do argilomineral.

O tratamento térmico também apresentou menor eficiência na remoção de eteramina, quando comparado ao material natural. Cristóbal et al. (2010) afirmam que a desidroxilação das camadas de argila, acompanhada por movimentos de cátions dentro das camadas octaédricas, é a principal responsável pela redução da capacidade adsortiva.

Diante dos tratamentos empregados, verifica-se que o químico realizado com peróxido foi o mais eficaz para a remoção de eteramina, já que a capacidade adsortiva se mostrou significativamente superior. Este fato está relacionado ao efeito do peróxido na remoção da matéria orgânica contida na superfície do material adsorvente, que ocasiona o afastamento das camadas constituintes da caulinita, garantindo, desse modo, maior acessibilidade das moléculas de adsorvato (MELO et al., 2010).

5 CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização dos materiais preparados permitiram concluir que os tratamentos ácido, térmico e com peróxido produziram modificações no material de partida.

As análises de fluorescência de raios X revelaram que o tratamento ácido se mostrou mais eficaz na mudança da composição química.

Enquanto isso, os dados obtidos das análises de difração de raios X e espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier indicaram o tratamento térmico como efetivo na destruição da estrutura da caulinita, afetando, desse modo, o tempo de equilíbrio de adsorção.

Os resultados do potencial zeta mostraram tendências semelhantes à caulinita natural. Entretanto, as medidas de acidez mostram que a amostra submetida aos tratamentos apresenta mudanças significativas, quando comparada à caulinita natural.

Quando se avalia o processo de adsorção de eteramina, verifica-se que os parâmetros otimizados foram distintos, o que pode ser explicado pelas mudanças causadas pelos tratamentos.

Enquanto a cinética de adsorção na caulinita submetida aos tratamentos químicos (ácido e com peróxido) se mostrou mais ajustável ao modelo de pseudossegunda ordem, o processo na caulinita submetida ao tratamento térmico se mostrou melhor representado pelo modelo de pseudoprimeira ordem, permitindo concluir que a estrutura da caulinita exerceu influência importante na interação do sistema.

As isotermas de adsorção, construídas nas melhores condições de adsorção, revelaram que o tratamento com peróxido aumentou a quantidade máxima de contaminante removida, que passou de 34 mg g⁻¹ da amostra natural para 59 mg g⁻¹.

As menores capacidades de adsorção para as amostras submetidas aos tratamentos ácido e térmico (27 mg g^{-1} e 29 mg g^{-1} , respectivamente) podem ser atribuídas à formação de sílica amorfa (tratamento ácido) ou à mudança na estrutura (tratamento térmico).

Diante de todos esses resultados, pode-se verificar que os tratamentos propostos produziram modificações no material de partida que afetaram o processo de adsorção.

Verifica-se que, dentre os adsorventes empregados, o tratado quimicamente com peróxido seria o mais adequado, uma vez que conseguiu remover maior quantidade de eteramina, em comparação ao material natural.

Os resultados ainda apontam que o tratamento químico com peróxido pode ser o mais aplicável nos argilominerais, uma vez que atua somente na remoção da matéria orgânica, sem alterar, contudo, a composição química e a estrutura dos mesmos.

REFERÊNCIAS

- ALKAN, M. et al. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 5, p. 867-876, Sept. 2008.
- ALKARAM, U. F.; MUKHLIS, A. A.; AL-DUJAILI, A. H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 169, n. 1/3, p. 324-332, Sept. 2009.
- ARAÚJO, A. C.; OLIVEIRA, J. F.; SILVA, R. R. R. Espumantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 13-16, jan./mar. 2005.
- ARAÚJO, C. S. de; SILVA, R. D. da. Influência da calcinação sobre a remoção de ferro da caulinita e illita e seus efeitos sobre a acidez. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 161-164, mar./abr. 2003.
- ARFAOUI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. **Desalination**, Amsterdam, v. 222, n. 1/3, p. 474-481, Mar. 2008.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 427 p.
- BARBATO, C. N.; ANDRADE, M. C. de. Adsorção e quantificação de aminas em efluentes de mineração. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2004, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2004. 1 CD-ROM.
- BELVER, C.; MUNOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline condition. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, n. 5, p. 2033-2043, Mar. 2002.
- BERTOLINO, L. C. et al. Influence of iron on kaolin whiteness: an electron paramagnetic resonance study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 170-175, July 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 46, n. 2, p. 216-221, Oct. 2009.

_____. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 136, n. 1, p. 1-13, Jan. 2008.

_____. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of activation of the clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 277, n. 2, p. 191-200, 2006.

BIESEKI, L. et al. Estudo do tratamento ácido de argilas naturais para preparação de catalisadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 15., 2009, Búzios. **Anais...** Búzios: Sociedade Brasileira de Catálise, 2009. 1 CD-ROM.

BUSTAMANTE, H. Removal of flotation collectors from solution by hydrophobic precipitation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLEAN TECHNOLOGIES FOR THE MINING INDUSTRY, 3., 1996, Santiago. **Proceedings...** Santiago: CETEM, 1996. p. 113-119.

CARVALHO, K.T.G. Síntese e Modificação de Óxidos de Nióbio para uso como Catalisadores em Reações de Oxidação: Estudos por Cálculos Teóricos e Evidências Experimentais. 2009.87p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHENG, H. et al. Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) of selected Chinese kaolinites. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 507, n. 1, p. 106-114, Mar. 2010.

CIMINELLI, V. S. T. et al. **Águas doces no Brasil**. Porto Alegre: LTM/UFRGS, 2006. Disponível em: <<http://www6.ufrgs.br/ltn/index.php?>>. Acesso em: 16 jun. 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Moderna, 1981. 377 p.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. de; SANTOS, H. S. de. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, set./out. 2007.

COSTA, T. C. C. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de argilominerais**. 2009. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CRISTÓBAL, A. G. S. et al. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 44, n. 11, p. 2103-2111, Nov. 2009.

_____. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: a comparative study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 239-246, July 2010.

DIAS, F. R. V.; SANTOS, P. S. de. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 345-353, maio/jun. 2001.

DUDKIN, B. N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of aluminum sulfate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, Moscow, v. 83, n. 6, p. 1077-1079, Nov. 2010.

DUDKIN, B. N. et al. Mechanical activation of kaolinite in the presence of concentrated sulfuric acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, Moscow, v. 78, n. 1, p. 359-365, Feb. 2005.

ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M. Efficiency natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, n. 1/3, p. 753-757, June 2010.

ELOUSSAIEF, M.; JARRAYA, I.; BENZINA, M. Adsorption of copper ions on two clays from Tunísia: pH and temperature effects. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 46, n. 4, p. 409-413, Dec. 2009.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. de. Modificação química do caulim pelo método de intercalação. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 12., 2004, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2004. 1 CD-ROM.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil**: relatório preparado para o CGEE. São Paulo: EDUSP, 2002. 39 p.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 41, n. 1, p. 113-122, Jan. 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 225 p.

FOLETTTO, E. L. et al. Influência do tipo de ácido usado e da concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 208-211, dez. 2001.

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

HILDEBRANDO, E. A. et al. Caracterização mineralógica de material argiloso proveniente do município de Santa Bárbara, PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais...** Guarujá: Associação Brasileira de Química, 2009. p. 1-8.

HO, Y. S.; MACKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Journal Chemical Engineering**, Beijing, v. 70, n. 2, p. 115-124, June 1998.

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, Amsterdam, v. 256, n. 1/3, p. 154-156, June 2010.

_____. Removal of cationic dyes by kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 122, n. 1/3, p. 20-27, June 2009.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of kaolinite of soluble substances. **Kung Svenska Vetenskaps Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LEAL, P. V. B. **Estudo da adsorção de eteramina em adsorventes naturais e sintéticos**. 2010. 96 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

LEE, V. G.; YEH, T. H. Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics. **Materials Science and Engineering A**, London, v. 48, n. 1, p. 5-13, June 2008.

- LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York: Plenum, 1982. 532 p.
- LENARDA, M. et al. Solid acid catalysts from clays: preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 311, n. 2, p. 537-543, July 2007.
- LIMA, R. M. F.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 18, n. 2, p. 267-273, Feb. 2005.
- LOMBARDI, K. C. et al. Structural and morphological characterization on the pp-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 270-275, 2002.
- LUZ, A. B. da; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L. de. **Tratamento de minérios**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1998. 676 p.
- MAGRIOTIS, Z. M. et al. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1/3, p. 191-200, Dec. 2010.
- MAKÓ, É. et al. Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 294, n. 2, p. 362-370, Feb. 2006.
- MELO, J. D. D. et al. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite: effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. **Ceramics International**, Faenza, v. 36, n. 1, p. 33-38, Jan. 2010.
- MICHOT, A. et al. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: evolution with thermal treatment. **Journal of the European Ceramic Society**, Paris, v. 28, n. 14, p. 2639-2644, Oct. 2008.
- MORAES, E. de P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim termicamente ativado. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.
- MORALES-CARRERA, A. M. et al. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2287-2293, nov. 2009.

MORONTA, A. et al. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 230, n. 1/2, p. 127-135, Apr. 2002.

MOUZDAHIR, Y. et al. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. **Desalination**, Amsterdam, v. 250, n. 1, p. 335-338, Jan. 2010.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA, 21., 2005, Natal. **Anais...** Natal: Holos, 2005. p. 63-75.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade de gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. 36 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

OLIVEIRA, V. F. de; FRANCA, A. S. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção de torta prensada de Crambe (Crambe Abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: UFU, 2009. 1 CD-ROM.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 363, n. 1, p. 98-104, 2010.

PAVANIN, L. A. et al. Análise química da qualidade das águas dos córregos afluentes do rio Uberabinha, Uberlândia, MG. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 21., 2007, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: UFU, 2007. 1 CD-ROM.

PERES, A. et al. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector. In: INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION CONGRESS, 7., 2000, Ustron. **Proceedings...** Ustron: Mine Water Association, 2000. p. 464-471.

PIRES, J. M. M. et al. Potencial poluidor de resíduo sólido da samarco mineração: estudo de caso da barragem de Germano. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 27, n. 3, p. 393-397, maio/jun. 2003.

PTÁČEK, P. et al. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**, Lausanne, v. 208, n. 1, p. 20-25, Apr. 2011.

RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação de caulinita**. 2009. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption: theory & practice**. Houston: Gulf, 1996. 46 p.

_____. **Principles of adsorption & adsorption process**. New York: J. Wiley, 1984. 433 p.

SAND, L. B.; COMER, J. J. A study in morphology by electron diffraction. **Clay and Clays Minerals**, Amsterdam, v. 3, p. 26-30, 1954.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: E. Blucher, 1989. 499 p.

SARI, A. et al. Equilibrium kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 149, n. 2, p. 283-291, Oct. 2007.

SILVA, L. R. D.; GARLA, L. C. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 169-174, abr./jun. 1999.

SOUZA, J. R. et al. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: estudo cinético e termodinâmico. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2., 2000, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC, 2000. 1 CD-ROM.

TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, abr. 2009.

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

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

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

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 53-71, Jan. 1998.

VOLZONE, C.; ORTIGA, J. Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: influence of mineralogical composition. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 32, n. 1, p. 87-93, Feb. 2006.

WANG, T.; LU, X.; YAN, Y. Synthesis, characterization and crystallization mechanism of SAPOs from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 1/3, p. 138-147, Dec. 2010.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactantes modifield clay minerals and nitrate adsorption. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 92-96, Jan. 2010.

ZHAO, S. M. et al. The flotation of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 16, n. 12, p. 1391-1395, Dec. 2003.