



**APLICAÇÃO DE BENTONITAS COMO POTENCIAIS
ADSORVENTES NO TRATAMENTO DE REJEITOS DE
MINERAÇÃO: REMOÇÃO DE UM REAGENTE COLETOR**

RICARDO FELIPE RESENDE

LAVRAS – MG

2019

RICARDO FELIPE RESENDE

**APLICAÇÃO DE BENTONITAS COMO POTENCIAIS ADSORVENTES NO
TRATAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO: REMOÇÃO DE UM REAGENTE
COLETOR**

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

Profa. : Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Profa. : Dra. Rísia Magriotis Papini
Coorientadora

LAVRAS-MG

2019

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

Resende, Ricardo Felipe.

Aplicação de bentonitas como potenciais adsorventes no
tratamento de rejeitos de mineração : Remoção de um reagente
coletor / Ricardo Felipe Resende. - 2019.

125 p. : il.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Coorientador(a): Rísia Magriotis Papini.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Bentonita. 3. Rejeitos de mineração. I.
Magriotis, Zuy Maria. II. Papini, Rísia Magriotis. III. Título.

RICARDO FELIPE RESENDE

APLICAÇÃO DE BENTONITAS COMO POTENCIAIS ADSORVENTES NO TRATAMENTO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO: REMOÇÃO DE UM REAGENTE COLETOR

APPLICATION OF BENTONITAS AS POTENTIAL ADSORBENTS IN THE TREATMENT OF MINING TAILINGS: REMOVAL OF A COLLECTOR REAGENT

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

APROVADA em 01 de março de 2019.

Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira	UFT
Prof. Dr. Paulo Roberto de Magalhães Viana	UFMG
Profa. Dra. Priscila Ferreira de Sales Amaral	IFMG
Profa. Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa	UFLA

Profa. : Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Profa. : Dra. Rísia Magriotis Papini
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2019**

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e também com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) ou Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

Agradeço as empresas Bentonisa pelo fornecimento das bentonitas e a empresa Clariant pelo reagente coletor.

Agradeço a UFLA por disponibilizar uma estrutura adequada a realização do trabalho. Em especial ao LCAB (Laboratório de Catálise e Biocombustíveis) e LGRQ (Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos) onde as análises foram realizadas. Aos técnicos e amigos do LGRQ meu agradecimento especial pela boa vontade, empenho em contribuir e excelente convivência. Aos amigos do LCAB pela ajuda nos experimentos e estudos. Aos amigos do LCBM (Laboratório Central de Biologia Molecular) pela ajuda e compreensão, de modo especial aos colegas técnicos pelo incentivo. Não citarei nomes, pois são muitos e não posso me permitir esquecer ninguém já que a ajuda de cada um possui para mim valor imensurável.

Ao professor Luciano agradeço pela compreensão e auxílio.

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Minas da UFMG pela realização de análises, em especial o corpo técnico dos laboratórios com os quais pude aprender muito e aos professores Paulo Roberto e Rísia, minha coorientadora, que me receberam e abriram as portas de seus laboratórios.

Aos professores da UFLA pelos ensinamentos, paciência e compreensão, assim como todos os professores com os quais tive o prazer de aprender durante toda a vida. Há sem dúvidas uma grande contribuição de cada um que me permitiu buscar a concretização dos objetivos.

Em especial gostaria de agradecer aos professores que prontamente aceitaram o convite em fazer parte da banca examinadora: Professores Adelir, Natália, Renata, Priscila, Paulo Roberto e Douglas.

À professora Adelir pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa e orientação durante toda a graduação e à Priscila por toda a ajuda, companheirismo e amizade desde sempre.

Aos amigos Éder e Marco, aos professores Paulo Vitor, Nadiene, Sabrina, Douglas, Lívia e Rísia, pelo imenso auxílio na elaboração e execução do projeto.

Em especial agradeço à professora Zuy, minha orientadora, por todo ensinamento, compreensão e principalmente paciência, foi muito enriquecedor trabalhar com uma profissional tão qualificada e competente, com tamanha capacidade de resolução de problemas, e que nunca perde a sensibilidade.

À minha família, avós (em memória), tios (a), primos (a) e amigos, pela motivação e amparo. À Wannelly pelo companheirismo e compreensão ao longo de anos.

Ao meu pai pelos ensinamentos, ao meu irmão pelo exemplo de superação, perseverança e força de vontade e a minha mãe por me mostrar o valor da educação, por ser meu porto seguro, meu grande exemplo de vida e ainda pelo grande esforço realizado para que eu pudesse chegar até aqui.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Resíduos gerados na indústria e descartados em corpos hídricos sem o devido tratamento representam um grande impacto ambiental. A escassez de fontes limpas de água vem se evidenciando cada vez mais, por isso métodos eficientes para o tratamento de efluentes industriais precisam ser desenvolvidos. A mineração é um dos setores industriais mais dependentes da água e conseqüentemente um dos mais poluidores. No intuito de desenvolver uma alternativa viável economicamente para o tratamento de efluentes gerados, em especial, pela atividade mineradora, bentonitas naturais (N1, N3 e N4) e modificada (N3CTAB) foram testadas quanto ao seu potencial de aplicação como adsorventes para a remoção de coletores da classe dos ácidos graxos. O efeito das variáveis envolvidas no processo, concentração inicial, pH e massa de adsorvente, foi estudado por meio de um planejamento fatorial completo 2³. A partir dos testes de adsorção foi possível obter elevadas taxas de remoção, que se aproximaram de 90 %. Dentre os adsorventes testados destaca-se, N1 e N4, materiais naturais que se mostraram altamente eficientes (valores de Q_e próximos de 800 mg g⁻¹) em pH's próximos de 8,0 e massas próximas de 0,4 g. Realizou-se no material N3, o tratamento denominado organofilização que buscou aumentar sua eficiência, o processo se mostrou satisfatório, demonstrando a versatilidade das bentonitas. Foram realizadas caracterizações nos materiais, como, análise de potencial zeta, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), Adsorção/dessorção de N₂ e capacidade de troca catiônica (CTC). As análises demonstraram a existência de cargas negativas na estrutura das bentonitas, foi mensurado ainda, área superficial e capacidade de troca iônica, características importantes para o processo de adsorção. Os estudos teóricos realizados por meio de mapas de potencial, energia de interação e cálculo de cargas atômicos revelaram a possibilidade de formação de um substrato no material modificado, capaz de aumentar a interação entre adsorvato e adsorvente. Os experimentos revelaram, portanto, que bentonitas possuem grande potencial de aplicação como adsorventes para o tratamento de rejeitos de mineração, especialmente coletores à base de ácidos graxos, empregados amplamente na flotação de minerais fosfáticos.

Palavras-chave: Bentonita. Adsorção. Coletores. Tratamento de efluentes de mineração. Ácidos graxos.

ABSTRACT

The industry-discarded residues on water body without proper treatment before the process of waste release are responsible for large impacts on the environment. The shortage of clean water sources is increasingly evident as a consequence of such activity, so efficient methods focusing on the treatment of industrial effluents need to be developed. Mining represents a sector in industrial activity highly water-dependent, hence is among the major polluters. The aim of this study was to develop an economically viable alternative to the conventional waste treatments of effluents produced especially by mining activity using natural (N1, N3 e N4) and modified bentonite (N3CTAB). The clays were tested according to their potential as adsorbents for the removal of fatty acid-based contaminants. The effect of the variables involved in the removal process such as initial concentration, pH and adsorbent mass was studied through a full factorial design. The adsorption tests caused high removal rates of fatty acids close to 90%. The adsorbents N1 and N4 tested in the assays are natural materials presenting high efficiency (values of about 800 mg g^{-1}) at pH's close to 8.0 and mass close to 0.4 g. At the N3 material was required treatment for increasing its efficiency like adsorbent. The N3 improvement process (called organophilization) proved to be satisfactory, demonstrating the versatility of bentonites. The materials were undergone to methods of characterization such as zeta potential analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), N_2 adsorption/desorption and cation exchange capacity (CEC). The analyzes showed the presence of negative charges on the bentonite structures, as well as high surface area and ion exchange capacity, important characteristics for the adsorption process. Theoretical studies carried out using potential maps, interaction energy and atomic charge calculations revealed the possibility of formation of a substrate on the modified N3 material which allowed increasing the interaction between adsorbate and adsorbent.

According to the results, bentonites have great potential to be applied as adsorbents for the treatment of mining tailings, especially for removing fatty acid-based collectors, employed in the flotation of phosphate minerals.

Keywords: Bentonite. Adsorption. Collectors. Treatment of mining tailings. Fatty acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação e posição no ranking mundial das principais reservas minerais do Brasil 2014.....	15
Figura 2 - Fluxograma típico do tratamento de minério.....	17
Figura 3 - Processo de flotação.....	18
Figura 4 - Classificação dos coletores de acordo com o tipo de ionização e sua aplicação.....	21
Figura 5 - Estrutura da molécula de oleato de sódio.....	22
Figura 6 - Esquema: (a) tetraedro e (b) folhas tetraédrica.....	33
Figura 7 - Esquema: (a) Octaedro e (b) folhas octaédricas.....	33
Figura 8 - Estrutura da camada de um argilomineral 2:1.....	34
Figura 9 - Formação de uma organo-argila.....	37
Figura 10 - Tipos de arranjo do surfactante no espaço interlamelar da montmorilonita(a) e (c) monocamada, (b) e (d) Bicamada, (e) e (f) monocamada tipo parafina.....	38
Figura 11 - Espectro de IVTF para os adsorventes naturais.....	56
Figura 12 - Espectros de IVTF do adsorvente natural e após a organofilização.....	58
Figura 13 - Difratoograma de N1, N3 e N4.....	59
Figura 14 - Difratoogramas das amostras N3 e N3CTAB.....	60
Figura 15 - Influência do pH no potencial zeta dos adsorventes.....	61
Figura 16 - Cátion de CTAB.....	62
Figura 17 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	63
Figura 18 - Esquema demonstrativo das áreas externa e interna em bentonita-.....	66
Figura 19 - Gráficos de Pareto.....	70
Figura 20 - Superfície de resposta concentração x pH em duas dimensões.....	75
Figura 21 - Superfície de resposta concentração x massa em duas dimensões.....	76
Figura 22 - Superfície de resposta pH x massa em duas dimensões.....	77
Figura 23 - Interações entre ácido oléico - CTAB e oleato - CTAB.....	80
Figura 24 - Mapa de potencial eletrostático de CTAB, oleato e ácido oléico.....	81
Figura 25 - Cargas atômica das moléculas de ácido oleico e oleato.....	82
Figura 26 - Cinética de adsorção dos materiais N1, N3 e N3CTAB.....	83
Figura 27 - Cinética de adsorção do material N1.....	88
Figura 28 - Ajuste aos modelos cinéticos.....	89

Figura 29 - IVTF do adsorvato e adsorventes antes e após a adsorção e dessorção... 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Contaminantes removidos de efluentes de mineração via adsorção.....	24
Tabela 2 - Exemplos de adsorventes de baixo custo	32
Tabela 3 - Concentrações iniciais de cada solução utilizada nos ensaios de adsorção.	40
Tabela 4 - Descrição dos fatores e níveis investigados através do planejamento fatorial completo	51
Tabela 5 - Identificação das principais bandas dos espectros IVTF das bentonitas	57
Tabela 6 - Propriedades texturais das bentonitas.....	64
Tabela 7 - Área superficial determinada pelo método do azul de metileno	65
Tabela 8 - Capacidade de troca iônica dos materiais estudados	67
Tabela 9 - Capacidade de troca iônica de bentonitas – dados da literatura	68
Tabela 10 - Composição química dos materiais estudados	68
Tabela 11 - Planejamento fatorial completo com dois níveis e três variáveis e os resultados obtidos para remoção do ácido graxo, resultados apresentados em média.	69
Tabela 12 - Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação.....	73
Tabela 13 - Condições ótimas obtidas para os adsorventes estudados	78
Tabela 14 - Energia de Interação (ΔE) a 0 K e Energia de Gibbs (ΔG) a 298 K para os complexos estudados. Dados em kcal mol^{-1}	79
Tabela 15 - Ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos.....	92
Tabela 16 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.....	94
Tabela 17 - Dados do fator de separação para os adsorventes.....	96
Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do coletor em bentonitas.	97
Tabela 19 - Eficiência dos adsorventes após seguidas reutilizações.	99

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Escassez de água e seus impactos	14
2.2 Atividade mineradora: Desenvolvimento x Degradação ambiental.....	14
2.3 Flotação	18
2.4 Coletores	19
2.4.1 Coletores Aniônicos	21
2.5 Métodos Usuais para Tratamento de Efluentes.....	23
2.6 Adsorção: História de Desenvolvimento	24
2.7 Mecanismos que governam a Adsorção.....	25
2.8 Modelos Cinéticos.....	26
2.8.1 Modelo Cinético de Pseudoprimeira ordem	27
2.8.2 Modelo Cinético de Pseudossegunda ordem.....	27
2.8.3 Modelo cinético de Elovich.....	27
2.8.4 Modelo cinético de Avrami	28
2.9 Isotermas de Adsorção - Delineamento de sistemas	28
2.9.1 Isoterma de Langmuir.....	28
2.9.2 Isoterma de Freundlich	29
2.9.3 Isoterma de Sips	29
2.9.4 Isoterma de Dubinin - Radushkevich	30
2.10 Estudos Termodinâmicos - Descrição das energias envolvidas no processo....	30
2.11 Adsorventes:Avanços e desafios.....	31
2.12 Argilominerais.....	32
2.12.1 Bentonitas	34
2.12.2 Modificações e tratamentos em argilominerais	35
2.12.2.1 Organofilização e a modificação das propriedade superficiais	36
2.13 Utilização de bentonitas naturais e modificadas em processos de descontaminação ambiental	38
2.14 Planejamento experimental e otimização de resultados.....	41

2.15 Estudos teóricos	43
2.15.1 Método <i>Ab initio</i>	44
2.15.1.1 Método Hartree - Fock	45
2.15.1.2 Teoria do Funcional de Densidade	45
2.15.2 Estudos teóricos aplicados a adsorção	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Adsorvato	48
3.2 Adsorventes	48
3.2.1 Tratamentos da bentonita: Organofilização	48
3.3 Caracterização dos adsorventes	48
3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	48
3.3.2 Difratometria de raios x	49
3.3.3 Potencial Zeta	49
3.3.4 Determinação da capacidade de troca iônica pelo método do índice de azul de metileno	49
3.3.5 Determinação da área superficial pelo método de azul de metileno	50
3.3.6 Área superficial específica (BET)	50
3.3.7 Fluorescência de raios x	51
3.3.7.1 Perda ao fogo	51
3.4 Delineamento experimental	51
3.5 Experimentos de adsorção	52
3.5.1 Cinética de adsorção	52
3.5.2 Isotermas de adsorção	52
3.5.3 Determinação das energias envolvidas no processo	53
3.5.4 Teste de reuso	53
3.5.4.1 Análise da dessorção por meio da técnica de IVTF	53
3.6 Metodologia computacional	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Composição química	55

4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IVTF)	56
4.3 Difração de raios x	58
4.4 Potencial Zeta.....	60
4.5 Adsorção/Dessorção de N ₂	62
4.6 Determinação da área superficial pelo método de azul de metileno	64
4.7 Determinação da capacidade de troca iônica das bentonitas estudadas	67
4.8 Testes de adsorção.....	68
4.8.1 Gráfico de Pareto e a influência das variáveis.....	69
4.8.2 Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta	74
4.8.3 Análise e compreensão das propriedades influentes na eficácia dos materiais	78
4.8.3.1 Compreensão de mecanismos adsorptivos com base nas ferramentas de química computacional.....	79
4.9 Cinéticas de adsorção	83
4.9.1 Modelos cinéticos	88
4.10 Isotermas de adsorção	93
4.11 Análise das energias envolvidas no processo.....	96
4.12 Regeneração dos adsorventes.....	98
5 CONCLUSÃO	102
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXO A - Rotina computacional	121
APÊNDICE A - Superfície de resposta concentração x pH em três dimensões.....	123
APÊNDICE B - Superfície de resposta concentração x massa em três dimensões.	124
APÊNDICE C - Superfície de resposta pH x massa em três dimensões.	125

1 INTRODUÇÃO

A água é o mais importante insumo da vida. A essencialidade da água pode ser entendida no fato de as sociedades ao longo de toda a história procuraram estabelecer-se nas proximidades de um rio ou fonte hídrica. Em tempos antigos fontes de água limpa e de fácil acesso eram estratégicas para consumo e também cultivo de uma variedade de culturas, além da utilização na criação de animais. A escassez deste recurso é motivo de preocupação constante nos dias atuais, sendo que diversas áreas da ciência têm alertado quanto a necessidade de uma gestão mais eficaz e sustentável, para que a escassez não se torne um problema irreversível. Até 2030, o planeta enfrentará um déficit de água de 40%, a menos que seja melhorada drasticamente a gestão desse recurso precioso. Essa é a principal conclusão do Relatório “Água para um mundo sustentável” das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Água 2015.

Na sociedade moderna a água ganhou um papel adicional, além de representar a subsistência dos povos é insumo indispensável no desenvolvimento industrial e econômico.

Dentre os setores industriais que contribuem para a redução da quantidade e qualidade da água, a atividade mineradora se destaca como sendo uma das atividades mais dependentes deste recurso. Não obstante, a mineração é uma atividade vital na sociedade moderna, toda produção agrícola, por exemplo, é diretamente dependente da mineração. O mineral apatita é a principal fonte de fósforo dos fertilizantes, sendo o fósforo um macronutriente essencial às plantas (Horta *et al.*, 2016).

A principal técnica de concentração mineral utilizada na extração de fósforo é a flotação. A flotação é, contudo, do ponto de vista ambiental a etapa mais crítica do processamento mineral, já que utiliza-se de uma grande variedade de compostos químicos. As principais classes de reagentes utilizados na flotação são: espumantes, modificadores, depressores e coletores. As demais classes têm a função de tornar o ambiente químico adequado à ação dos coletores, que por sua vez são responsáveis por realizar a separação e concentração do mineral de interesse (Ai *et al.*, 2017).

Os principais coletores utilizados na flotação de minerais fosfáticos são os ácidos graxos, entretanto o descarte destes e outros coletores podem causar sérios problemas ambientais. Os ácidos graxos em particular, podem impedir a passagem de oxigênio em lagos e rios, destruindo toda a biota.

Portanto o tratamento dos efluentes gerados por esta e outras atividades industriais, é extremamente necessário para a preservação dos corpos hídricos. Uma técnica para que seja considerada adequada a este fim, além de efetiva precisa ser viável economicamente. O processo conhecido como adsorção tem sido relatado como capaz de remover uma infinidade de moléculas de natureza diversa, entretanto, sua grande vantagem frente a outros processos é a facilidade de aplicação e a disponibilidade de materiais potencialmente eficientes e de baixo custo (Pandey, 2017).

Um exemplo deste tipo de materiais são as bentonitas, argilas naturais com grande capacidade de troca iônica, área superficial que pode atingir até $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e extremamente abundantes, sobretudo no nordeste brasileiro. As bentonitas já são utilizadas em diversas áreas, devido as suas características morfológicas e principalmente seu baixo custo (Crini, 2006).

Assim, o presente trabalho tem por objetivo geral avaliar o uso de bentonitas como potenciais adsorventes a serem aplicados na descontaminação de efluentes oriundos da atividade mineradora.

Como objetivos específicos o presente trabalho busca:

- a) Aplicar argilominerais bentoníticos de baixo custo como adsorventes alternativos na remoção de um coletor da classe dos ácidos graxos. Verificando assim, o potencial destes materiais para serem utilizados em efluentes reais,
- b) Modificar o argilomineral N3 a fim de melhorar o seu desempenho,
- c) Caracterizar química e estruturalmente os materiais naturais e modificados por meio das técnicas: Fluorescência de raios X, adsorção/dessorção de N_2 , difração de raios X, potencial zeta e determinação da capacidade de troca catiônica. De modo a compreender os mecanismos envolvidos no processo,
- d) Otimizar as melhores condições e a influência dos parâmetros: concentração inicial, pH e massa de adsorvente, utilizando o planejamento fatorial completo,
- e) Realizar estudos teóricos buscando compreender e descrever a influência das modificações empregadas no rendimento dos adsorventes, bem como prever possíveis mecanismos envolvidos,

- f) Estudar a cinética de adsorção,
- g) Definir as quantidades máximas de remoção do ácido graxo por meio de experimentos de isoterma de adsorção,
- h) Avaliar as energias envolvidas no processo,

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Escassez de água e seus impactos

A partir da revolução industrial, a sociedade transformou significativamente as relações homem/natureza. O progresso trouxe melhorias e a ciência não parou de se desenvolver. A expectativa de vida, por exemplo, tem crescido continuamente. Entretanto, fica evidente que toda a onda desenvolvimentista pela qual o mundo vem passando desde a grande revolução, não se deu de forma sustentável e os efeitos adversos já estão se manifestando de forma acentuada, colocando em risco necessidades básicas, como a subsistência de povos (Bhatnagar e Sillanpää, 2010; De Gisi *et al.*, 2016).

A escassez de água ocorre por diversos motivos de origem antropogênica, sendo o principal, a poluição exacerbada dos corpos hídricos. A disponibilidade da água, sobretudo para a utilização na agricultura, tem sido motivo de preocupação devido à elevada demanda de alimentos que só tende a aumentar (Bhatnagar e Sillanpää, 2010; De Gisi *et al.*, 2016). Com isso, nota-se a necessidade de uma grande transformação, voltada à recuperação ambiental.

O advento da tecnologia proporcionou ao homem a capacidade de solucionar grandes problemas em curto prazo. Cabe ao mesmo utilizar toda essa tecnologia e conhecimentos acumulados para proteger a natureza de ações degradantes que ameaçam o futuro da vida na Terra. Assim, a relação homem/natureza que até hoje se deu em via única, precisa tornar-se dual.

Dentre as iniciativas de efeito imediato, o tratamento de efluentes é uma das mais efetivas. A água é utilizada em grandes volumes nas mais variadas atividades industriais, entretanto, quando descartada sem tratamento, além do volume primário utilizado no processo, corpos hídricos inteiros podem ser contaminados. Exemplos corriqueiros são as grandes cidades do mundo que possuem rios cuja poluição atingiu um nível praticamente irreversível, devido ao descarte de efluentes contaminados durante anos (Bhatnagar e Sillanpää, 2010).

2.2 Atividade mineradora: Desenvolvimento x Degradação ambiental

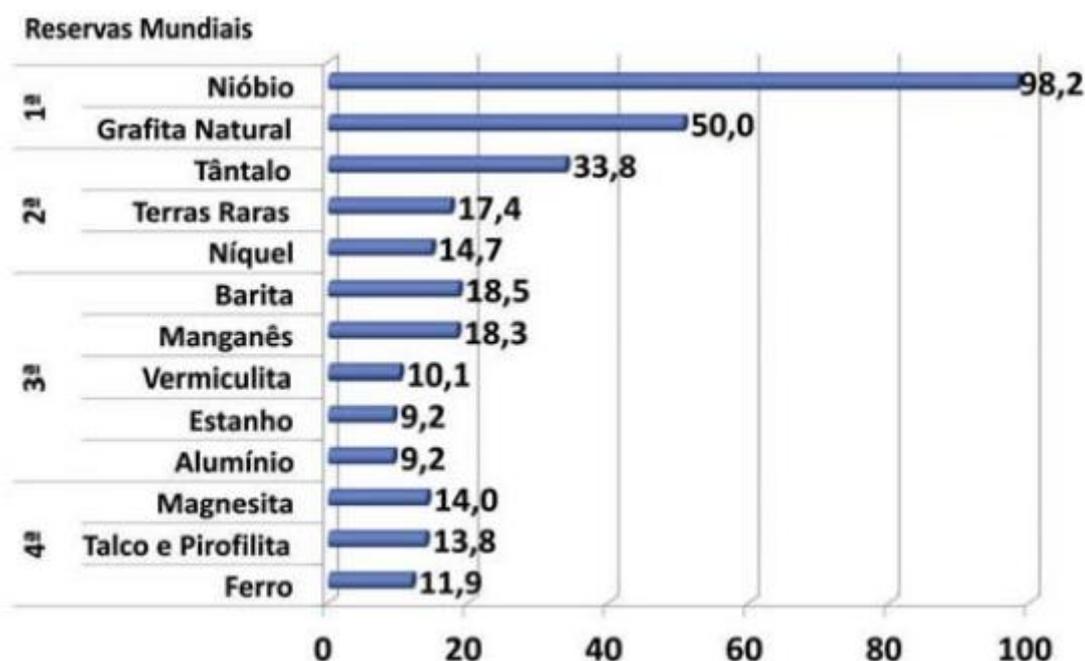
A água é insumo imprescindível em qualquer atividade industrial, sendo que o tipo de interação da indústria com o recurso hídrico depende diretamente da atividade desenvolvida. Algumas atividades destacam-se pela elevada quantidade de efluentes produzidos. Um grande exemplo é a indústria de mineração que depende da água em praticamente todos os processos

de beneficiamento mineral. Portanto, para que não haja danos ao ambiente, a exploração dos recursos deve ser realizada de maneira sustentável, até porque esta atividade possui grande importância econômica. A indústria mineradora é peça indispensável na engrenagem do desenvolvimento, possuindo papel econômico primordial, sobretudo em países emergentes, que possuem uma economia baseada na exportação de commodities (Meggers, 1986; Zvarivadza, 2018).

O Brasil se enquadra neste grupo de países, prova disso é seu lugar de destaque no cenário mundial de produção de importantes minérios, conforme mostrado na figura 1 (DNPM, 2015).

O país possui as maiores reservas de nióbio (98,2%) e grafita natural (50,6%), e ocupa ainda a segunda colocação com relação às reservas de tântalo (33,8%), terras raras (17,4%) e níquel (14,7%), além dos minérios de estanho e ferro que compõem uma parcela significativa das reservas mundiais (DNPM, 2014).

Figura 1 - Participação (em %) e posição no ranking mundial das principais reservas minerais do Brasil.



Fonte: DNPM (2014).

Outro dado que chama a atenção é a participação da indústria extrativa mineral no PIB brasileiro. Em 2014, esta indústria foi responsável por cerca de 4,0% do PIB, que representa uma importância de 188,756 bilhões de reais (DNPM, 2015).

A atividade mineradora possui, além do aspecto econômico, grande apelo social. Ela é vista como promotora de desenvolvimento e qualidade de vida, principalmente em regiões de grande vulnerabilidade econômica. Quando uma mineradora de grande porte se instala em uma determinada região, toda uma estrutura necessita ser criada. Desta forma, a população local será diretamente beneficiada, seja pela criação de empregos diretos, indiretos, pela expansão do comércio local ou até mesmo pela melhoria da infraestrutura urbana, necessária para abrigar uma grande indústria (Yang *et al.*, 2013).

Entretanto, não são raros os casos onde efeitos adversos, oriundos da atividade extrativa são observados (Liu *et al.*, 2017). Os exemplos mais recentes e categóricos são das cidades de Mariana e Brumadinho - MG. O rompimento de barragens das mineradoras Samarco, em Mariana e Vale, em Brumadinho, causaram o derramamento de lama de rejeito. Apesar da importância socioeconômica da atividade mineradora para ambas regiões, os acidentes destruíram comunidades inteiras e causaram danos irreparáveis ao meio ambiente (El País, 2019; Fernandes *et al.*, 2016).

A indústria mineradora junto com a agricultura são as atividades que utilizam os mais consideráveis volumes de água, a mineração pode ser considerada uma das indústrias mais diversas, com relação à forma como ela interage com os recursos hídricos (Magriotis, *et al.*, 2014; Northey *et al.*, 2016).

As etapas básicas que compõem o processamento mineral são mostradas no fluxograma da figura 2.

Figura 2- Fluxograma típico do tratamento de minério.



Fonte: Tavares (2009).

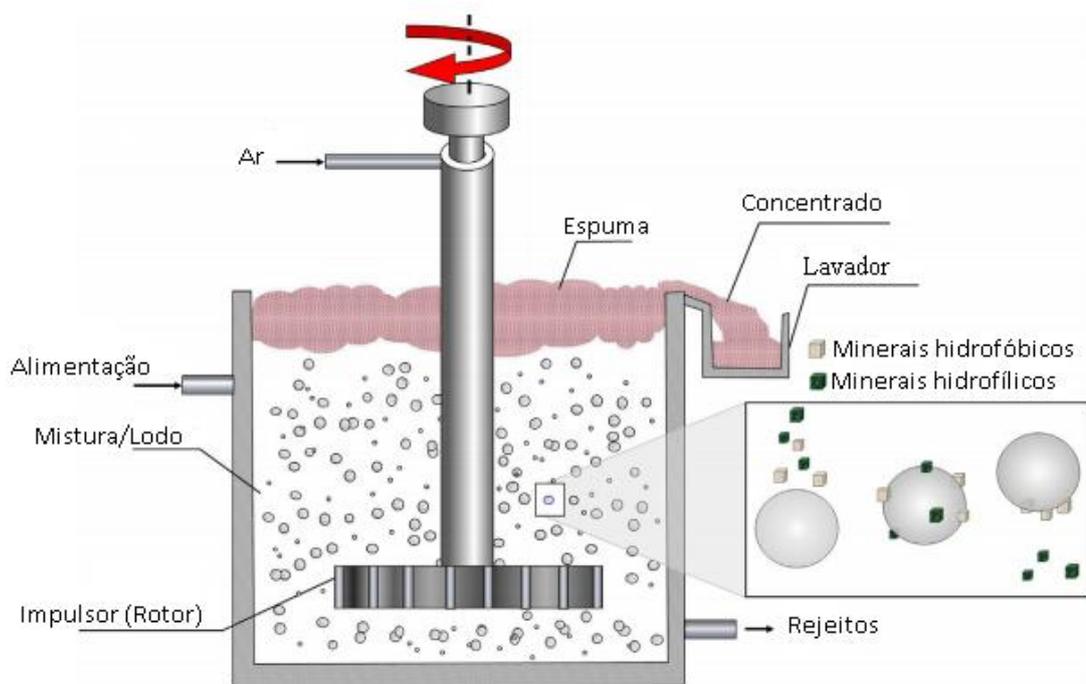
De acordo com Luz e Lins (2010) “Substância mineral, ou simplesmente mineral, é todo corpo inorgânico de composição química e de propriedades físicas definidas, encontrado na crosta terrestre. Minério é toda rocha constituída de um mineral ou agregado de minerais contendo um ou mais minerais valiosos, que podem ser aproveitados economicamente. Esses minerais valiosos, aproveitáveis como bens úteis, são chamados de minerais-minério. O mineral ou conjunto de minerais não aproveitados de um minério é denominado ganga”.

O processo de separação entre minerais-minério e ganga é chamado de concentração. Existem diversas técnicas utilizadas para concentrar minérios, tais como, seleção manual, separação gravimétrica, separação em meio denso, separação eletrostática, separação magnética e flotação. A principal técnica utilizada atualmente é a flotação (Ai *et al.*, 2017; Leal *et al.*, 2017).

2.3 Flotação

A flotação pode ser definida como um processo que explora as propriedades superficiais das partículas. Estas propriedades dividem as partículas em duas classes, as de superfície molhável, que por isso são chamadas hidrofílicas e as de superfície não molhável chamadas hidrofóbicas (Bulatovic, 2007b; Abaka-Wood *et al.*, 2017). As partículas de caráter hidrofóbico interagem melhor com o ar do que com a água e podem, por isso, deixar o seio da solução com destino à superfície, carregadas por bolhas de ar. Na superfície elas flutuam e podem assim serem separadas das demais. De maneira simplificada, é isto que ocorre no processo de flotação, conforme ilustrado na figura 3 (Wu *et al.*, 2016).

Figura 3 - Processo de flotação.



Fonte: (Wills e Finch, 2016).

A flotação é a técnica dominante para concentração dos mais variados tipos de minérios, devido à sua grande versatilidade e seletividade (Jin *et al.*, 2016; Satur *et al.*, 2016). Ela permite a obtenção de concentrado com altos teores e expressivas recuperações (Mouat, 1996; Wills e Finch, 2016).

Esta técnica, que recentemente completou um século, foi um divisor de águas na atividade mineradora. A partir dela foi possível a extração de minérios de alta complexidade,

que anteriormente eram considerados de extração inviável economicamente (Mouat, 1996; Abaka-Wood *et al.*, 2017). Todas estas virtudes, segundo Wills e Finch (2016) deram a flotação o status de “talvez o maior melhoramento metalúrgico da era moderna”.

Inicialmente desenvolvida para tratar minerais de sulfeto de cobre, chumbo e zinco, a flotação tornou-se usual também para sulfetos de níquel, platina e ouro, além de minerais não sulfetados, incluindo óxidos, como hematita e cassiterita, e minerais não metálicos, tais como fluorita, talco, fosfatos, potássio e até mesmo minerais usados como combustíveis, carvão e betume, por exemplo (Shen *et al.*, 2017). Sua aplicação vai além da indústria de mineração, sendo a remoção de efluentes provenientes do refino de petróleo e a remoção de tinta de impressão para reciclagem de papel, outros exemplos de sua aplicabilidade (Finch e Hardie, 1999; Santo *et al.*, 2012).

O sucesso da flotação depende da interação de uma série de variáveis físicas e químicas dentro de um sistema trifásico, sólido (partículas minerais), líquido (água) e ar (bolhas) (Wu *et al.*, 2016). As variáveis físicas são dependentes tanto do mineral como da maquinaria utilizada no processo, por exemplo: tamanho da partícula, fluxo de ar e velocidade de agitação. As variáveis químicas são responsáveis por promover um ambiente químico ideal para que o processo transcorra, principalmente no que se refere a mudança da característica superficial das partículas, hidrofiliidade para hidrofobicidade (Klimpel, 1984). Este ambiente pode ser obtido por meio do uso de reagentes químicos específicos e seletivos. Algumas classes de reagentes utilizadas para promover o ajuste do ambiente químico são: espumantes, modificadores, depressores e coletores. Dentre as classes citadas, os coletores se destacam em importância, pois apesar de algumas espécies minerais possuírem superfície hidrofóbica, esta característica não é regra no ambiente mineral, portanto a função dos coletores consiste em induzir hidrofobicidade em partículas hidrofílicas (Wu *et al.*, 2016).

2.4 Coletores

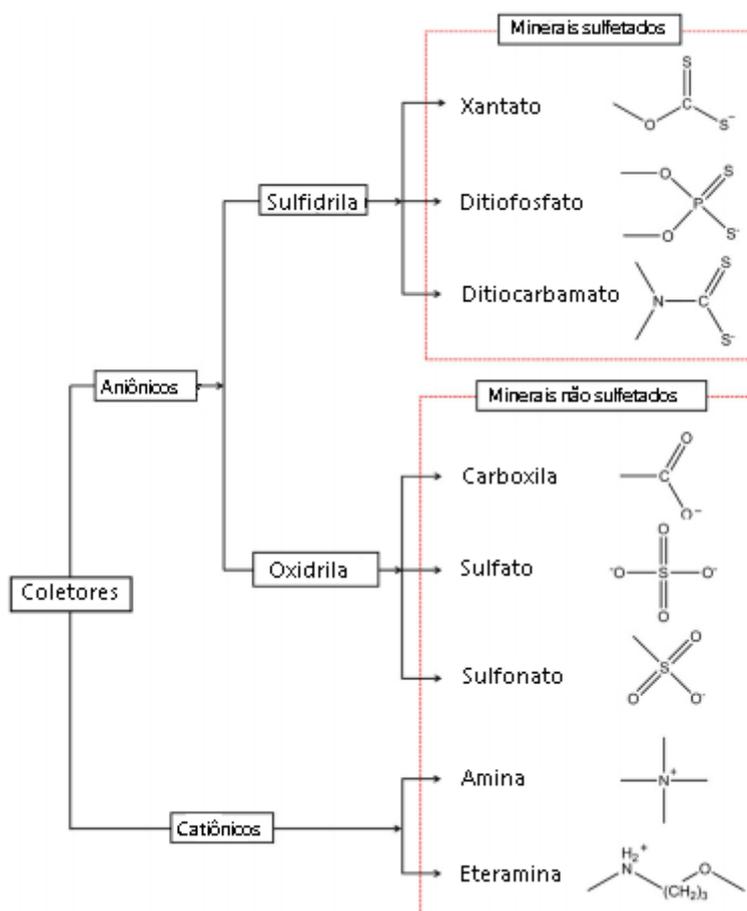
Coletores são definidos como espécies químicas orgânicas, que possuem em geral uma estrutura molecular heteropolar, ou seja, estrutura composta por um grupamento polar e outro apolar. São as variações desta estrutura que fazem dos coletores espécies seletivas e versáteis (Abaka-Wood *et al.*, 2017; Wills e Finch, 2016).

Os coletores são muito úteis, pois têm a capacidade de modificar o ambiente superficial das partículas minerais, uma vez que a maioria destas partículas possui superfície hidrofílica – afinidade com a água. A fim de separar minerais de interesse e ganga, os coletores são utilizados para tornar a superfície da partícula hidrofóbica, e assim, passível de

ser carregada por bolhas de ar abandonando o seio da fase aquosa. Isto é possível devido à capacidade dos coletores de se adsorverem química ou fisicamente à superfície da partícula mineral. Desta forma, a parte polar do coletor se conecta à partícula, enquanto sua cauda hidrofóbica se orienta em direção ao exterior do meio. É como se uma espécie de filme apolar se formasse em torno da partícula, tornando-a hidrofóbica (Abaka-Wood *et al.*, 2017). O resultado do processo é a formação de partículas repelentes a água e aderentes às bolhas de ar.

Existem diversos tipos de coletores, e para que estes funcionem, eles precisam ser seletivos, portanto o que determinará qual coletor deverá ser utilizado é a superfície do mineral que se deseja flotar (Jin *et al.*, 2016). Os coletores mais largamente utilizados são os catiônicos e os aniônicos. Eles diferenciam entre si pelo contra íon que neutraliza a carga da molécula. Quando o contraíon possui carga positiva diz-se que o coletor é aniônico e quando o contraíon possui carga negativa, o coletor é chamado de catiônico. Há ainda coletores de carga neutra e os anfóteros que possuem carga influenciável pelo pH do meio (positivos em pH ácido e negativos em pH alcalino) (Wills e Finch, 2016). Alguns exemplos de classes de coletores e suas aplicações são mostradas na figura 4.

Figura 4 - Classificação dos coletores de acordo com o tipo de dissociação e sua aplicação.



Fonte: Wills e Finch (2016).

Dentre as classes citadas, os coletores aniônicos merecem destaque, já que são a classe mais utilizada em flotação no mundo (Bulatovic, 2007a).

2.4.1 Coletores Aniônicos

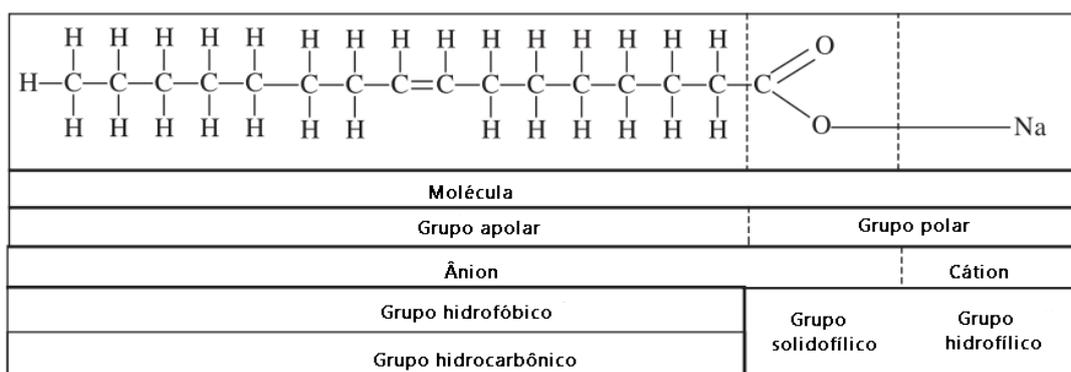
Os coletores aniônicos, como mostrado na figura 4, podem ser divididos em algumas classes conforme o grupo ativo da molécula (classes da oxidrila e sulfidrila). Em geral, são estes grupos polares que determinam nomeadamente a seletividade, a reatividade com a superfície mineral e a resistência da ligação entre coletor e mineral. A molécula do coletor aniônico é composta ainda pela ramificação hidrocarbônica, que é o componente hidrofóbico da molécula. Logo, o efeito de repulsão a água causada pelo coletor está diretamente relacionado ao tamanho deste radical.

Estes coletores são obtidos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, conhecidos como ácidos graxos. Os ácidos graxos podem ser produzidos por meio da hidrólise ácida de gorduras de fonte animal e/ou vegetal (Pereira, 2011).

Para a utilização como coletores, os ácidos graxos são submetidos à reação de saponificação, já que o ácido graxo propriamente dito não possui boa solubilidade em água, ao contrário do sal correspondente. O coletor aniônico mais utilizado no mundo é o oleato de sódio, cuja estrutura é apresentada na figura 5 (Pereira, 2011).

A maior parte das aplicações de ácidos graxos como coletores está relacionada a flotação de minerais fosfatados, espudumênio ((LiAl(SiO₃)₂), terras raras e nióbio (Gibson et al., 2015).

Figura 5 - Estrutura da molécula de oleato de sódio.



Fonte: Bulatovic (2007 b).

Os coletores são componentes decisivos para o sucesso do processo de flotação. Entretanto, podem representar um sério risco do ponto de vista ambiental, já que alguns deles podem inclusive apresentar toxicidez. O risco surge do fato dos efluentes gerados a partir da flotação permanecem ricos em coletores, seja devido à dessorção após a flotação ou até mesmo às moléculas remanescentes de coletores que não se ligaram ao mineral (Magriotis *et al.*, 2014). Portanto, grandes volumes de água acabam sendo contaminados, uma vez que a flotação é dentre os métodos de concentração, o que mais consome água. Com isso, o uso de técnicas eficientes para o tratamento deste tipo de efluente se faz necessário do ponto de vista ambiental.

2.5 Métodos Usuais para Tratamento de Efluentes

O tratamento dos resíduos gerados ao longo do processamento mineral, além de necessário do ponto de vista ambiental, pode ser também estratégico, uma vez que a reutilização da água representa economia financeira (Magriotis *et al.*, 2010).

Os métodos tradicionais de tratamento envolvem apenas separação sólido/líquido e ajuste de pH. Entretanto, com o advento da flotação, que apesar de representar um grande avanço por otimizar e permitir concentração de novos minerais, os efluentes têm se tornado cada vez mais complexos. Assim, uma ampla variedade de compostos químicos oriundos da flotação são encontrados nos efluentes. Como resultado, os processos de tratamento antes utilizados se tornaram obsoletos e incapazes de tornar a água reaproveitável (Magriotis *et al.*, 2014).

Este novo panorama fez com que se iniciasse a busca por métodos de tratamento mais eficientes e abrangentes. Um método ideal de tratamento precisa ser pouco seletivo, isto é, compatível para aplicação de ampla variedade de compostos, além de ser viável economicamente.

Vários métodos já foram propostos para o tratamento de águas residuárias contaminadas com poluentes orgânicos e inorgânicos. Esses processos atuam com base nos princípios da precipitação, coagulação, oxidação, sedimentação, filtração, osmose, dentre outros. No entanto, em geral, estes métodos apresentam deficiências associadas aos custos de manutenção, geração de lodo tóxico e procedimentos de aplicação complicados que dificultam sua utilização (Lin e Juang, 2009; De Gisi *et al.*, 2016).

O processo denominado adsorção tem ganhado destaque devido a sua versatilidade, facilidade de operação e simplicidade de delineamento. Outro aspecto que torna a adsorção competitiva frente às demais técnicas é a possibilidade de se utilizar materiais de baixo custo (De Gisi *et al.*, 2016). Na tabela 1, é possível visualizar alguns dos diversos tipos de contaminantes descritos em literatura, removidos de efluentes de mineração por meio do processo de adsorção.

Tabela1- Contaminantes removidos de efluentes de mineração via adsorção.

Autor	Contaminante
Chen et al. (2017)	Urânio
De Sales et al. (2013)	Eteramina
Fosso-Kankeu et al. (2017)	Cádmio
Freitas et al. (2017)	Prata e cobre
Helios-Rybicka e Wójcik (2012)	Zinco, cádmio, chumbo, níquel, cobre e cromo.
Magriotis et al. (2010)	Eteramina
Moreira et al. (2017)	Arsênio, fosfato e ácidos húmicos
Sepúlveda (2016)	Xantato
Venäläinen e Hartikainen (2017)	Ferro, Alumínio, Manganês, Níquel, Magnésio e sódio
Zhou et al. (2016)	Chumbo e zinco

Fonte: Do autor (2019).

Na literatura não é comum encontrar trabalhos que utilizem a técnica de adsorção ou quaisquer outras técnicas de descontaminação para o tratamento de efluentes ricos principalmente em coletores. Os trabalhos têm focado, conforme observado na tabela 1, na busca por métodos eficientes na remoção de metais. Não obstante, a busca por métodos capazes de remover compostos orgânicos, que são, em geral, a classe química constituinte dos coletores, se faz necessária, uma vez que estes compostos são moléculas de alto potencial poluidor, assim como os metais.

2.6 Adsorção: História de Desenvolvimento

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, resultante da exposição de uma superfície sólida a um gás ou líquido, e é definida como o enriquecimento ou aumento da densidade do fluido na vizinhança da interface, ou seja, é o fenômeno pelo qual as moléculas (adsorvato) contidas num fluido se concentram na superfície de um sólido (adsorvente), sem que haja necessariamente reação química (Rouquerol *et al.*, 2014).

Os primeiros estudos quantitativos sobre o fenômeno hoje conhecido como adsorção foram realizados por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, que relataram experimentos de captação de gases por carvão. Contudo, o termo adsorção - proposto por du Bois-Raymond, só

foi introduzido na literatura por Kayser no ano de 1881, mesmo ano que ele, juntamente com Chappuis, realizaram a primeira tentativa de relacionar a quantidade de gás adsorvido com a pressão, mantendo a temperatura constante. Poucos anos mais tarde o termo, Isoterma seria aplicado a este tipo de estudo (Dąbrowski, 2001; Rouquerol *et al.*, 2014).

A adsorção vem ganhando cada vez mais importância industrial, em que alguns adsorventes são utilizados em grande escala como dessecantes, catalisadores ou suportes catalíticos; outros são utilizados para a separação de gases, purificação de líquidos, controle de poluição ou para proteção respiratória. Deste modo, este processo é muito reportado por apresentar aplicabilidade diversa na indústria. Neste sentido, a compreensão dos fenômenos inerentes à adsorção é essencial, pois este processo desempenha ainda um papel fundamental em muitas reações de estado sólido e mecanismo biológico (Brito *et al.*, 2017).

Apesar de ainda não ser conhecido como adsorção, existem relatos históricos da utilização deste processo que remontam a séculos anteriores ao seu estudo pela ciência moderna. A adsorção era utilizada por povos antigos como, gregos, romanos e egípcios. As aplicações mais comuns incluíam a dessalinização de água, purificação de óleos e o tratamento de várias doenças (Rouquerol *et al.*, 2014).

A partir de então, cada vez mais esforços foram despendidos com o objetivo de elucidar e compreender os parâmetros influentes e mecanismos que governam a adsorção. Modelos e hipóteses são continuamente elaboradas e testadas, conforme descrito a seguir.

2.7 Mecanismos que governam a Adsorção

A adsorção ocorre devido a um desbalanceamento de forças presentes na superfície do sólido, que permite sua interação com moléculas na fase gasosa ou líquida, logo a adsorção é governada pela interação adsorvato/adsorvente. As moléculas de adsorvato podem interagir com o adsorvente em diferentes intensidades, dependendo da natureza de ambos. A energia contida nesta interação é referente ao tipo de adsorção ocorrida. Existem dois tipos possíveis de adsorção, a física e a química (Bhatnagar e Sillanpää, 2010; Králik, 2014).

A adsorção física ou fisissorção transcorre na ausência de ligações químicas entre as moléculas de adsorvato e adsorvente, sendo evidenciadas apenas interações intermoleculares frequentemente do tipo Van Der Waals ou troca iônica, esta última caracterizada pela dessorção simultânea à adsorção, isto é, à medida que a molécula de adsorvato é adsorvida, o contraíon presente na estrutura do sólido será necessariamente dessorvido, fenômeno este comumente observado em argilominerías (Yener *et al.*, 2012).

Outra importante característica da fisissorção é que várias camadas de adsorvato podem se formar. Porém, apenas a primeira camada molecular está em contato com a superfície do adsorvente e as demais camadas se sobrepõem (Yener *et al.*, 2012). Devido à intensidade da interação ser relativamente fraca, este processo é altamente reversível, tornando possível a reutilização do material, o que pode representar uma vantagem estratégica do ponto de vista financeiro para a indústria (Králik, 2014).

A adsorção química como o próprio nome sugere, se dá por meio da formação de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente. Logo, ao contrário da adsorção física onde a estrutura molecular permanece inalterada, a adsorção química promove a formação e quebra de ligações químicas (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). Este fenômeno é explorado por diversas áreas da ciência, desde a indústria petroquímica à química verde. Entretanto este processo é irreversível e lento, a energia de adsorção química está compreendida entre 50 e 400 kJ mol⁻¹ (Králik, 2014).

De um modo geral, a adsorção física tende a ser mais rápida do que a química, fazendo com que o tempo de equilíbrio seja um importante parâmetro a ser estudado. Pode se inferir a existência de inúmeros fatores que afetam a velocidade de adsorção, variáveis de acordo com as características de cada sistema. As análises e determinação da velocidade de adsorção e os fatores que nela influenciam são realizados por meio dos chamados modelos cinéticos de adsorção (Atkins, 2012).

2.8 Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos ressaltam a influência do tempo de contato no processo de adsorção. A quantidade de adsorvato no meio tende a decrescer em função do tempo, até um determinado limite, a partir do qual se torna constante. Verifica-se o surgimento de um estado de equilíbrio dinâmico, resultante da igualdade entre as velocidades de adsorção e dessorção. O tempo que o sistema leva para atingir o equilíbrio dinâmico é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de adsorvato adsorvida neste instante é dita capacidade máxima de adsorção (Magdalena, 2010).

A velocidade de adsorção é influenciada por diversos fatores que incluem características peculiares de adsorvatos e adsorventes, tais como, tamanho dos poros, carga superficial, pH e concentração (Sun e Xu, 1997).

2.8.1 Modelo Cinético de Pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem ou modelo de Lagergren admite que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é diretamente influenciada pela quantidade de sítios não ocupados. A equação de Lagergren é apropriada para sistemas sólido/líquido e é expressa pela equação 1 (Ali *et al.*, 2016).

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

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade para a equação de primeira ordem, Q_t 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.

2.8.2 Modelo Cinético de Pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem proposto por Ho e Mckay (1999), pressupõe que a etapa limitante na velocidade da reação seja a adsorção química. A equação de pseudosegunda ordem (equação 2) se baseia na capacidade de adsorção no equilíbrio e admite que a taxa de ocupação de sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados. A taxa de adsorção está relacionada com a concentração dos sítios ativos na superfície do adsorvente (Ali *et al.*, 2016).

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

Em que Q_t e Q_e (mg g^{-1}) representam a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de pseudosegunda ordem.

2.8.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich (equação 3) foi originalmente usado para descrever a cinética de quimissorção de gases em superfícies sólidas heterogêneas (Inyang *et al.*, 2016). Este modelo baseou-se na suposição de que a energia de ativação da adsorção aumenta à medida que a adsorção prossegue, com isso a taxa de adsorção diminui com o tempo. Este modelo é aplicável a processos lentos (Shigehisa *et al.*, 2015).

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

Em que Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo (t), α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é a constante de dessorção (g mg^{-1}).

2.8.4 Modelo cinético de Avrami

O modelo proposto por Avrami (equação 4) descreve processos lentos e que envolvem mais de um mecanismo de adsorção. Este modelo foi pensado para abordar processos de ordem fracionária (Tan e Hameed, 2017).

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

Em que k_{AV} é a constante cinética de Avrami, n_{AV} é uma constante relacionada ao mecanismo de adsorção e Q_t e Q_e (mg g^{-1}) representam a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

2.9 Isotermas de Adsorção - Delineamento de sistemas

Para o delineamento de um sistema de adsorção, alguns parâmetros experimentais precisam ser conhecidos, em que dados sobre o equilíbrio químico são requisitos básicos na concepção de um sistema. Estes dados são obtidos por meio de estudos denominados isotermas de adsorção (Ponnusami *et al.*, 2008).

A isoterma de adsorção é uma etapa crítica na descrição de como o adsorvato interage com o adsorvente e é importante na otimização do uso do adsorvente. Por meio das isotermas é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato em determinadas condições, sendo útil na avaliação econômica para a remoção do adsorvato desejado presente em um dado efluente (Salleh *et al.*, 2011; Ali *et al.*, 2016). A isoterma pode ser ainda definida como uma curva que descreve o fenômeno de migração de uma substância na fase líquida para a retenção na fase sólida em temperatura e pH constantes (Saruchi e Kumar, 2016).

Existem diversas equações que são frequentemente usadas para descrever as isotermas experimentais, merecem destaque as de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin–Radushkevich, dentre outras (Saruchi e Kumar, 2016).

2.9.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918) mostrada na equação 5, admite que o processo de adsorção se dá em camada única sobre a superfície com um número finito de sítios adsorptivos, os quais possuem energias similares. Além disso, esta isoterma admite que não há mobilidade das moléculas do adsorvato sobre a superfície do adsorvente (Triki *et al.*, 2017).

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

Em que C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio em solução (mgL^{-1}), Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K é a constante de equilíbrio relacionada com a energia livre de adsorção (L mg^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção (monocamada) (mg g^{-1}).

2.9.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1906) mostrada na equação 6, ao contrário da elaborada por Langmuir, admite o processo em multicamadas, isto é, novas camadas formar-se-ão a partir da primeira camada de adsorvato. Porém, as camadas adicionais são possíveis apenas por meio de adsorção física (Saruchi e Kumar, 2016).

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

Esta isoterma fornece informações acerca da intensidade da adsorção, para sistemas favoráveis o valor de n_f situa-se entre 1 e 10 (Ponnusami *et al.*, 2008). Os termos envolvidos na equação matemática da expressão de Freundlich são: C_e e Q_e , concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e a quantidade de adsorvato adsorvida, respectivamente. $K_F(\text{mg}^{1-1/n_f} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n_f})$ é relacionado com a capacidade de adsorção.

2.9.3 Isoterma de Sips

O modelo de isoterma de Sips (equação 7) é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich (Sips 1948), usada para prever um sistema de adsorção heterogêneo e superar os inconvenientes associados à isoterma de Freundlich com relação ao aumento na quantidade adsorvida com o aumento da concentração. A equação de Sips (equação 7) é semelhante à equação de Freundlich, apresentando um limite finito quando a concentração é suficientemente alta (Saruchi e Kumar, 2016).

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_s C_e)^{1/n_s}} \quad (7)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade de cobertura da monocamada (mg g^{-1}), C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio, $K_s (\text{L mg}^{-1})^{1/n_s}$ é a constante de Sips e n_s , o expoente relacionado com a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente.

2.9.4 Isoterma de Dubinin - Radushkevich

A isoterma de Dubinin - Radushkevich (equação 8) é útil na distinção de adsorção física e química, pois é capaz de varrer diferentes faixas de concentração, é dependente da temperatura e assume a superfície do adsorvente como não sendo homogênea (Saruchi e Kumar, 2016).

A equação 8 descreve o modelo de Dubinin - Radushkevich:

$$Q_e = Q_m e^{-b_{DR} \varepsilon^2} \quad (8)$$

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

O potencial Polanyi é definido como:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

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

2.10 Estudos Termodinâmicos - Descrição das energias envolvidas no processo

Os estudos termodinâmicos permitem conhecer a influência da mudança de temperatura em determinado processo de adsorção (Saruchi e Kumar, 2016). Sabe-se que os processos de adsorção são sensíveis a variações de temperatura. Em determinados sistemas, este parâmetro pode exercer influência favorável, enquanto em outros, poderá ser desfavorável. Conhecer essa influência é de extrema importância principalmente em escala industrial, visto que tanto o aumento ou a redução para valores além da temperatura ambiente requerem energia e fazem com que o processo se torne dispendioso do ponto de vista financeiro. Além disso, a análise termodinâmica do sistema pode ainda fornecer valiosas informações relativas ao mecanismo envolvido na adsorção, a espontaneidade do processo e ainda a variação de calor envolvida (Ali *et al.*, 2016).

Os dados obtidos experimentalmente em diferentes temperaturas são úteis na determinação de alguns parâmetros termodinâmicos, tais como, mudança na energia de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), devido ao transporte do soluto para a interface sólido - líquido (Tan *et al.*, 2009; Ali *et al.*, 2016). A relação entre as grandezas termodinâmicas são obtidas por meio das seguintes equações:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

Em que, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e K_d a constante de distribuição (L mol^{-1}). Os valores de ΔH e ΔS podem ser obtidos, respectivamente, a partir da inclinação e do intercepto de um gráfico linear entre $\ln K_d$ e $1/T$ (Tan *et al.*, 2009).

2.11 Adsorventes: Avanços e desafios

A disseminação do uso da adsorção para fins industriais começou no fim do século XVIII. A partir de então, as possibilidades de aplicação deste processo só tem ampliado. Isso se deve a algumas características adequadas e estratégicas, tais como, facilidade de operação, viabilidade, simplicidade de equipamentos, alta eficiência e baixo custo. Estas características impedem que a adsorção se torne um processo obsoleto, credenciando-a sempre como possibilidade real para a resolução de problemas atuais e futuros. Entretanto o sucesso da técnica depende da eficiência e custo do adsorvente (Dąbrowski, 2001; Han *et al.*, 2009; Bhatnagar e Sillanpää, 2010).

O carvão ativado é considerado um adsorvente universal, pois permite a remoção de diversos tipos de contaminantes (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). No entanto, a busca por adsorventes capazes de substituir o carvão ativado tem se intensificado devido ao seu elevado custo de produção, a dificuldade de regeneração e reutilização (Ahmaruzzaman, 2008; Lin e Juang, 2009).

Um adsorvente ideal deve possuir algumas características essenciais, dentre as principais se destacam, elevada área superficial interna e externa, estabilidade térmica e química, dureza e força mecânica. Estas características conferem ao adsorvente uma grande capacidade adsortiva bem como a possibilidade de reutilização, parâmetros que influenciam diretamente no custo final do processo (Popa e Visa, 2017). Uma nova classe de adsorventes tem atraído atenção, isto se deve a algumas características peculiares que conferem a estes materiais importantes vantagens com relação aos materiais tradicionais. Os chamados adsorventes de baixo custo ou alternativos são em geral materiais abundantes na natureza ou subprodutos de origem industrial e principalmente agroindustrial. Estes materiais podem ser utilizados sem tratamento ou submetidos à modificações destinadas a potencializar sua eficiência (Ahmaruzzaman, 2008; Lin e Juang, 2009; De Gisi *et al.*, 2016).

Diversos trabalhos obtiveram resultados satisfatórios na aplicação deste tipo de material, alguns exemplos de adsorventes alternativos utilizados in natura e tratados, são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 - Exemplos de adsorventes de baixo custo.

Adsorvente	Adsorvato	Referência
Casca de banana modificada quimicamente	Manganês II	(Ali, 2017)
Resíduo de café	Ácido 4-cloro-2-metilfenoxi acético (pesticida)	(Al-Zaben e Mekhamer, 2017)
Caulinita natural e tratada com ácido	Tropaeolina	(De Sales <i>et al.</i> , 2015)
Caulinita natural e tratada com ácido	Eteramina	(Leal <i>et al.</i> , 2017)
Torta de tucumã natural e submetida ao tratamento térmico	Azul de metileno e vermelho do congo	(Magriotis, Vieira, <i>et al.</i> , 2014)
Bagaço de cana	Níquel, cádmio, arsênio e chumbo	(Noor <i>et al.</i> , 2017)
Bentonita intercalada com alumínio e tratada com ácido	Íons fosfato	(Pawar <i>et al.</i> , 2016)

Fonte: Do autor (2019).

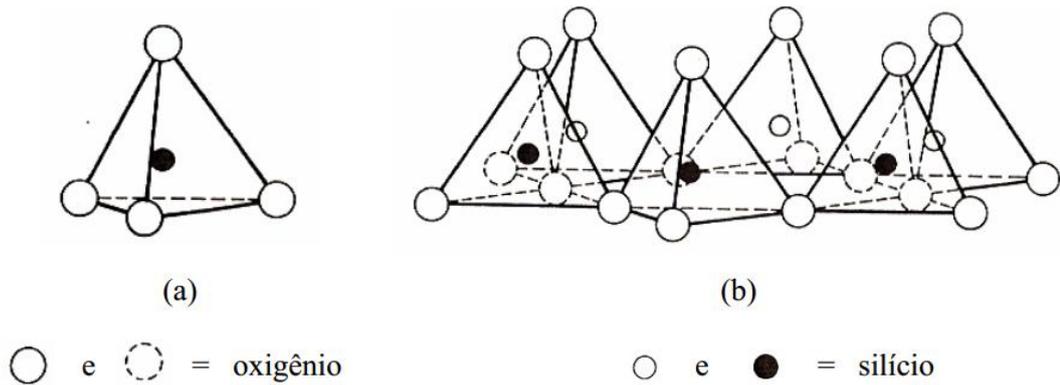
Dentre os materiais de baixo custo mais utilizados, os argilominerais merecem destaque. A abundância na maioria dos continentes, propriedades de elevada capacidade de adsorção e potencial para troca iônica, são algumas das características que fazem dos materiais argilosos fortes candidatos a adsorventes (Crini, 2006; Şahin *et al.*, 2015).

2.12 Argilominerais

Os argilominerais possuem uma estrutura definida cujos átomos são dispostos em lâminas ou folhas, que são formadas a partir de grupos tetraédricos e octaédricos de átomos de oxigênio e de grupamentos hidroxila ao redor de cátions. Os grupos de folhas tetraédricas, mostrados na figura 6, são principalmente de Si^{4+} que se liga a quatro átomos de oxigênio na

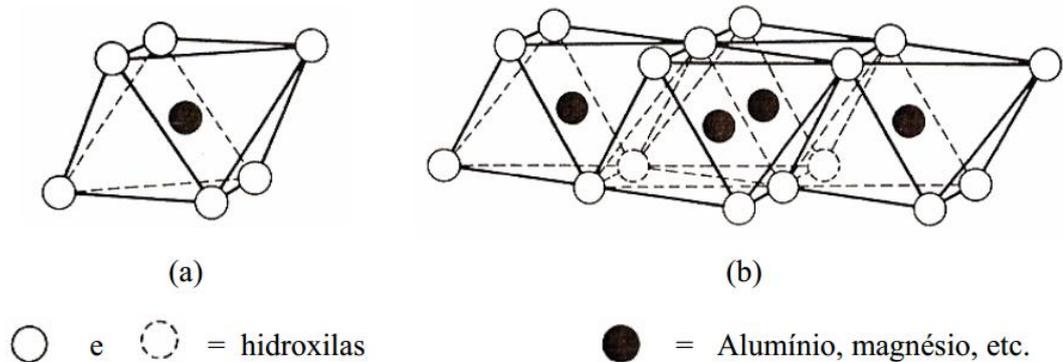
forma de um tetraedro. Estes tetraedros se organizam formando um arranjo hexagonal contínuo. Já os grupos de folhas octaédricas, mostradas na figura 7, são principalmente Al^{3+} e ocasionalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ; que permanecem ligados a seis oxigênios ou hidroxilas, originando assim os octaedros (Schoonheydt e Johnston, 2006).

Figura 6 - Esquema: (a) tetraedro e (b) folhas tetraédrica.



Fonte: Grim (1968).

Figura 7 - Esquema: (a) Octaedro e (b) folhas octaédricas.

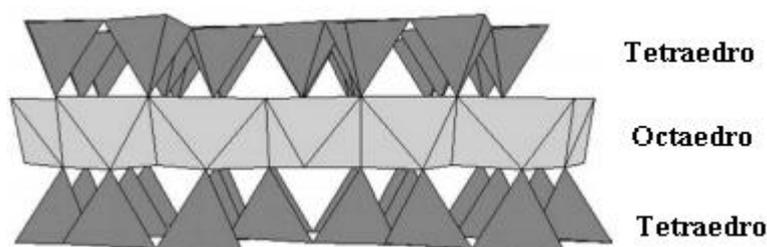


Fonte: Grim (1968).

Devido à simetria análoga e às dimensões praticamente idênticas existentes entre as folhas de tetraedros e octaedros, estas folhas podem compartilhar oxigênios, fazendo com que haja um empilhamento de ambas. Este empilhamento se dá na forma 1:1, com uma folha tetraédrica e uma octaédrica ou 2:1, duas folhas tetraédricas para uma folha octaédrica, como mostrada na figura 8. A folha octaédrica ocupa a posição intermediária entre as duas folhas tetraédricas, que se orientam com os ápices dos tetraedros direcionados para a folha

octaédrica. Estas folhas permanecem dispostas umas sobre as outras, dando origem à estrutura cristalina do argilomineral.

Figura 8 - Estrutura da camada de um argilomineral 2:1.



Fonte: Brigatti *et al.* (2006).

Existe uma série de cátions como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc; passíveis de serem encontrados entre as camadas dos argilominerálias. Estes cátions tem a função de equilibrar a carga líquida das camadas, uma vez que as camadas podem adquirir cargas negativas por meio de substituições isomórficas que eventualmente ocorrem. Substituições isomórficas ocorrem por meio da troca de cátions com valências mais altas hospedados na estrutura do argilomineral por cátions de valências mais baixas. São essas trocas as responsáveis por gerar as cargas negativas no mineral (Bulut *et al.*, 2008).

Os argilominerais são conhecidos e utilizados pela humanidade desde as civilizações mais remotas. Nos dias atuais as argilas não só mantiveram sua importância como continuam a ampliar sua gama de aplicações. As principais aplicações industriais de argilas incluem usos em papel, tinta, plásticos, cerâmicas, fluidos de perfuração, ligantes de fundição, catalisadores, agricultura, materiais de construção, ninhadas para animais, adsorventes para derramamentos de óleo e muitos outros (Schoonheydt, 2016).

Um importante grupo dentre os argilominerais são os filossilicatos 2:1, talvez o grande expoente deste grupo seja os materiais conhecidos como bentonitas, por possuírem maior uso do que todos os outros tipos de argilas industriais (Amorin, 2007).

2.12.1 Bentonitas

O termo bentonita foi introduzido por Knight, e se refere à região onde se localizava o primeiro depósito comercial do material, Fort Benton, Wyoming, Estados Unidos. As bentonitas são constituídas majoritariamente do mineral montmorilonita, que faz parte do grupo das esmectitas. Segundo o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral),

bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente por argilominerais esmectícos com o teor variando entre 55 % e 70 %, independentemente de sua origem ou ocorrência (Koch, 2002; Shen, 2001; Nones *et al.*, 2016).

Dentre as características mais marcantes e úteis das bentonitas estão: o alto poder de expansão podendo aumentar de volume cerca de 20 vezes em relação ao seu volume inicial; capacidade de atingir espaços interplanares de até 70Å; alta área de superfície (até 800 m²/g) e capacidade de troca catiônica (CTC) de até 170 meq/100 g (Carmody *et al.*, 2007; Grim, 1968).

A capacidade das bentonitas de inchar ou expandir se deve à presença de cátions interlamelares de compensação específicos, os íons Na⁺. As bentonitas que possuem este cátion são chamadas de sódicas. Apenas as bentonitas sódicas possuem a capacidade de expansão. Entretanto, o cátion sódio não é exclusivo, visto que outros cátions podem ser encontrados, mais comumente Mg²⁺, K⁺ e Ca²⁺. Há ainda a possibilidade de conversão de uma bentonita não expansível, em expansível, sendo este processo realizado por meio do tratamento com carbonato de sódio. No Brasil este processo é largamente empregado, uma vez que o país não possui jazidas de bentonitas sódicas (Shen, 2001).

As bentonitas são materiais de amplo interesse industrial, isto ocorre porque suas características fazem delas materiais extremamente versáteis e flexíveis, passíveis de serem ajustadas a fim de se obter características desejáveis a aplicações específicas. A pesquisa e o interesse em modificações e tratamentos capazes de potencializar propriedades de interesse das bentonitas tem se intensificado (Carmody *et al.*, 2007; Bergaoui *et al.*, 2018; Shen, 2001).

2.12.2 Modificações e tratamentos em argilominerais

A modificação de argilominerais tem despertado cada vez mais interesse da indústria, uma vez que permite a criação de materiais inovadores para aplicações inéditas. Dentre os materiais passíveis de serem tratados, bentonitas em particular se destacam por possuírem características favoráveis que garantem o sucesso do processo. A capacidade de troca catiônica, por exemplo, é uma propriedade importante, pois ela permite a inserção de cátions desejáveis e adequados, que promovem a mudança do ambiente químico, influenciando diretamente sobre as propriedades texturais e estruturais (Teixeira Neto, 2009).

A possibilidade de ajustes estruturais faz das bentonitas materiais com elevado número de usos industriais, sendo um material de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado (Amorin, 2007).

Dentre as modificações mais comumente empregadas, está a intercalação de compostos orgânicos, processo conhecido como organofilização. Além disso, compostos inorgânicos também são frequentemente intercalados. Outro tratamento frequentemente empregado é a modificação estrutural por meio de ácidos inorgânicos, processo conhecido como tratamento ácido ou ativação ácida (De Paiva *et al.*, 2008; Komadel, 2016).

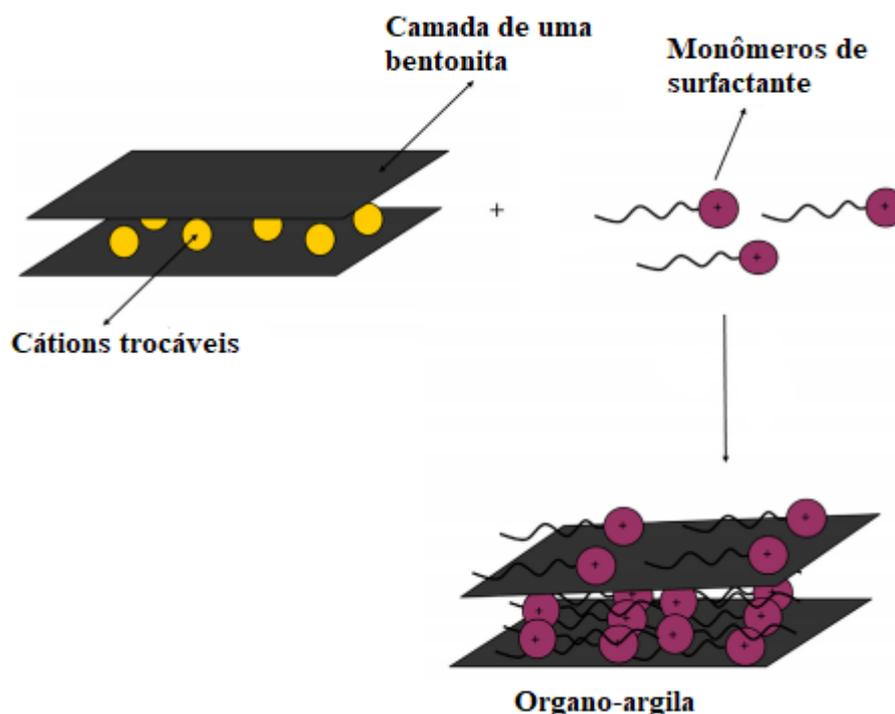
2.12.2.1 Organofilização e a modificação das propriedades superficiais

A remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos por argilas organofílicas vem despertando enorme interesse na área ambiental. Estudos mostraram que a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por meio de argilas pode ser aumentada pela inserção de radicais alquilamônios de cadeia longa. Argilominerais modificados por organofilização já são usados, por exemplo, na adsorção de poluentes orgânicos no solo, água e ar; agentes de controle reológico, pinturas, cosméticos, verniz refratário, etc (De Paiva *et al.*, 2008).

O principal objetivo do processo de organofilização é modificar o ambiente superficial da argila. As lamelas destes materiais possuem cargas negativas permanentes que são contra balanceadas por cátions (Na^+ , Ca^+ , K^+ , etc), a hidratação destes cátions (em maior ou menor extensão) torna o ambiente altamente hidrofílico. Porém, para uma série de aplicações a hidrofiliabilidade do argilomineral não é desejável. Ensminger e Giesecking (1939) evidenciaram que o azul de metileno era capaz de substituir os cátions interlamelares. Este resultado demonstrou a eficiência dos grupos amônios NH_3R^+ , NH_2R_2^+ , NHR_3^+ , e NR_4^+ em substituir os cátions naturalmente presentes nos espaços interlamelares. É com base nesta propriedade que a alteração do ambiente superficial de hidrofílico para hidrofóbico é realizado. Uma infinidade de surfactantes, em especial aqueles possuidores de radicais alquilamônios, tem sido estudada para este fim (Huang *et al.*, 2017).

Surfactantes são espécies de cadeia apolar longa, que possuem também uma cabeça polar, neste caso específico, amônio quaternário. A partir da substituição dos cátions interlamelares por surfactantes, como ilustrado na figura 9, o ambiente superficial torna-se hidrofóbico, uma vez que a cadeia apolar não possui afinidade por água (Rodríguez-Sarmiento e Pinzón-Bello, 2001; Xi *et al.*, 2007; De Paiva *et al.*, 2008; El-Dib *et al.*, 2016; Nones *et al.*, 2016; Ahmad e Mirza, 2017).

Figura 9 - Formação de uma organo-argila.



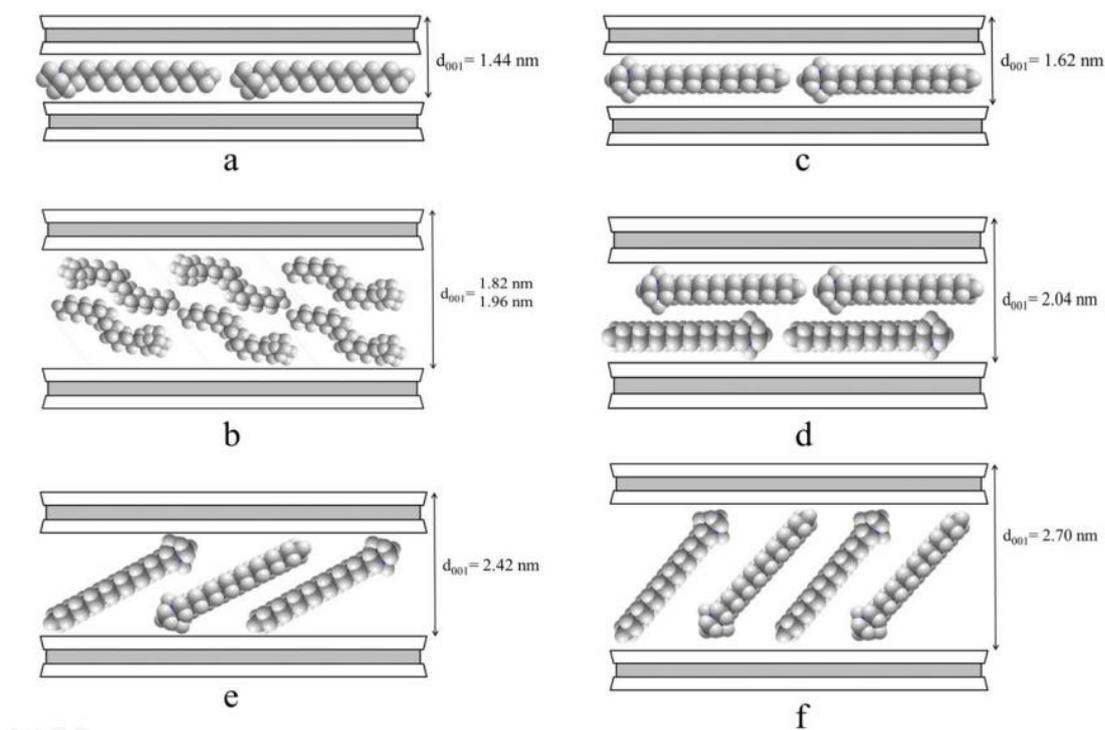
Fonte: Anirudhan e Ramachandran (2015).

Além de tornar as argilas hidrofóbicas, os radicais alquilamônios de cadeias longas, funcionam como dispersante e estabilizador da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica e ainda causam o aumento do espaço basal entre as lamelas (El-Dib *et al.*, 2016).

Dentre os argilominerais mais indicados para a organofilização estão as bentonitas, devido à sua elevada área superficial, capacidade de troca iônica e capacidade de expansão em presença de água (De Paiva *et al.*, 2008).

A forma com que os surfactantes se organizam na estrutura da argila é diversa e depende, principalmente, da geometria da superfície, sendo que o grau e a capacidade de troca catiônica também podem influenciar. Como ilustrado na figura 10, os íons orgânicos podem ficar na posição horizontal sobre a superfície do silicato como uma monocamada ou bicamada. Dependendo da densidade de empacotamento e do comprimento da cadeia, pode formar estruturas tipo-inclinado denominadas parafina (Cavalcante, 2014).

Figura 10 - Tipos de arranjo do surfactante no espaço interlamelar da montmorilonita (a) e (c) monocamada, (b) e (d) Bicamada, (e) e (f) monocamada tipo parafina.



Fonte: Cavalcante (2014).

Os métodos de organofilização disponíveis na literatura geralmente são, de modo geral, simples. A primeira etapa envolve a preparação de uma suspensão aquosa de argila, numa proporção que varia entre 3 e 10% em massa, e a posterior adição de uma solução aquosa ou o próprio pó do tensoativo desejado. Esta mistura permanece em agitação, com ou sem aquecimento. Por fim o material é filtrado, seco em estufa, desaglomerado e peneirado (Teixeira-Neto, 2009).

2.13 Utilização de bentonitas naturais e modificadas em processos de descontaminação ambiental

Bentonitas são largamente utilizadas em suas diversas formas, naturais ou modificadas. A quantidade de compostos passíveis de serem removidos de efluentes por este tipo de argilomineral é ampla.

Os corantes são espécies utilizadas na indústria, em especial têxtil, que possuem alto potencial poluidor devido a sua estrutura complexa e não biodegradável. Pequenas quantidades de corantes são capazes de causar a poluição em milhares de metros cúbicos de

água, dificultado a absorção de luz e oxigênio pelos organismos aquáticos (Anirudhan e Ramachandran, 2015; Belhouchat *et al.*, 2017).

Belbachir e Makhoukhi (2017) avaliaram a utilização de uma variedade de bentonita sódica na adsorção dos corantes Bezathren azul, vermelho e verde. O tempo de equilíbrio para adsorção do Bezathren azul foi de apenas 15 minutos, já para os corantes Bezathren vermelho e verde foi de 45 minutos. A capacidade de adsorção foi de 5,33; 2,94 e 2,86 mg g⁻¹, respectivamente. Parâmetros importantes no estudo da adsorção também foram avaliados. A influência do pH foi estudada na faixa de 1,1 a 6,73; cuja capacidade foi favorecida em pH's mais baixos, alcançando 100% de adsorção no pH = 1,1; para todos os corantes estudados. Os dados obtidos foram melhor ajustados no modelo cinético de pseudo-segunda ordem, de acordo com os autores, este resultado mostra que a adsorção química foi dominante, sendo governado pela disponibilidade de sítios ativos.

Nones *et al.* (2016) investigaram a capacidade de argilas modificadas na adsorção de aflotoxina B₁. A aflotoxina B₁ é produzida por fungos e é altamente tóxica tanto para humanos como para diversas outras espécies animais como porcos e aves. Nas fases iniciais de desenvolvimento embrionário de mamíferos, ela pode perturbar funções das células nervosas e causar danos no sistema nervoso central. Em busca de materiais que representem uma possibilidade real de tratamento a esta toxina, os autores sintetizaram materiais a base de organo-bentonitas, usando como agentes intercalantes o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de benzalcônio (BAC). Buscou-se também estudar a influência da relação surfactante/bentonita e temperatura de síntese na adsorção da aflotoxina B₁. Os resultados mostraram que os materiais de forma geral foram eficientes na adsorção da aflotoxina B₁, sendo os materiais mais eficientes aqueles tratados na menor temperatura estudada (30 °C). O aumento da relação surfactante/bentonita não causou incremento na capacidade adsorptiva dos materiais. O material produzido por meio do BAC apresentou melhor resultado do que aquele com CTAB, alcançando 77% de remoção (concentração inicial 0,6 mg mL⁻¹).

Os autores avaliaram ainda o efeito dos materiais sintetizados na proteção a células de crista neural em meios de cultura. É sabido que a aflotoxina B₁ é capaz de causar a morte destas células. De fato, nos ensaios quando administrada, esta toxina levou a um decréscimo de 74,3% da viabilidade celular com relação a um grupo controle, onde a toxina não foi adicionada. Entretanto quando a bentonita natural foi administrada juntamente com a aflotoxina B₁ a viabilidade celular que outrora caíra 73,4%, caiu em menor proporção, para 49%. A partir do uso das organo-bentonitas mais eficientes nos testes de adsorção, tanto as

tratadas com BAC quanto CTAB, o decréscimo de viabilidade celular foi reduzido a quase zero (Nones *et al.*, 2016).

Rodríguez-Sarmiento e Pinzón-Bello (2001) prepararam bentonitas organofílicas com intuito de obter bons rendimentos na adsorção do surfactante sulfonato de dodecilbenzeno. Diferentes surfactantes foram testados na síntese dos materiais, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), cloreto de hexadecilbenziltrimetilamônio (CDAC) e cloreto alquilbenzildimetilamônio (BTC), os tratamentos utilizaram as razões de CTC de 50 e 100%. As concentrações de adsorventes avaliadas no processo variaram de 45 a 105 mg L⁻¹. Para todos os materiais sintetizados os tempos de equilíbrio foram curtos, por volta de 30 minutos. Os tratamentos foram eficientes, uma vez que aqueles cuja quantidade de surfactante foi de 100% da CTC foram capazes de adsorver o dobro daqueles em que a quantidade usada foi de 50%. A adsorção do material “in natura” foi negligenciável.

Freitas *et al.*(2017) estudaram o comportamento de uma bentonita natural na adsorção simultânea de cobre e prata. Ambos os cátions são frequentemente encontrados em efluentes industriais, inclusive simultaneamente e possuem potencial altamente poluente, com isso o objetivo do estudo foi avaliar a eficiência da bentonita na adsorção destes metais em soluções de concentração conhecida visando aplicá-la a efluentes reais. Os autores prepararam cinco soluções de concentração conhecida contendo cobre e prata, sendo que as soluções variaram entre si apenas na concentração dos cátions. O tempo de equilíbrio observado foi de aproximadamente 300 minutos independente da concentração inicial. As soluções utilizadas nos ensaios estão descritas na tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações iniciais de cada solução utilizada nos ensaios de adsorção.

Solução	M (mmol L⁻¹) de Ag	M (mmol L⁻¹) Cu
A	0,5	0,5
B	1,0	1,0
C	2,0	2,0
D	1,5	0,5
E	0,5	1,5

Fonte: (Freitas *et al.*, 2017).

Em quase todas as soluções, a adsorção de cobre foi superior em relação a de prata, exceto na solução D, em que houve uma adsorção de prata ligeiramente superior. Entretanto, a concentração inicial de prata nesta solução era substancialmente superior àquela de cobre. A

quantidade adsorvida dos metais foi proporcional ao aumento da concentração inicial para ambos. Os autores puderam observar uma competição pelos sítios ativos, e quando este fenômeno ocorreu, a adsorção de cobre foi favorecida em detrimento da adsorção de prata. Este resultado ficou evidente quando as soluções A, B e C foram analisadas, uma vez que são equimolares e apresentaram maior taxa de remoção de cobre.

Como detalhado acima, há na literatura diversos trabalhos que utilizaram bentonitas modificadas ou em sua forma natural e obtiveram resultados significativos. Isto demonstra que a expansão do uso destes materiais para o tratamento de efluentes de mineração pode ser vantajoso. Já foi citado que um processo eficaz para o tratamento de efluentes precisa impreterivelmente ter um custo baixo. Para isso, todas as etapas, desde os estudos preliminares de bancada até a aplicação propriamente dita, devem obedecer a esta premissa. Um método que tem se mostrado eficiente na redução de custos e tempo em diversas aplicações industriais é a ferramenta chamada Quimiometria.

2.14 Planejamento experimental e otimização de resultados

Um dos grandes desafios da ciência consiste em extrair o máximo de informações possíveis de um sistema, utilizando o mínimo possível de recursos. Logo é imprescindível que um bom planejamento experimental seja previamente realizado (Saad *et al.*, 2017). Em muitos casos, o estudo do efeito dos parâmetros (variáveis) de um sistema é feito variando um dos parâmetros e fixando os demais. O resultado deste tipo de abordagem admite que os parâmetros não sofrem influência mútua, ou seja, o efeito de um determinado parâmetro permanece inalterado ao variar os demais. Entretanto, esta premissa pode não ser verdadeira. Em sistemas químicos é comum observar influência mútua entre os parâmetros. Quando isso ocorre, diz-se que há interação entre os parâmetros (Nunes, 2011).

Na área da química, a disciplina que busca correlacionar os diferentes fatores de um sistema e estudar a interação entre eles, foi denominada de quimiometria por Svante Wold em 1972 (Teófilo, 2007).

A quimiometria emprega ferramentas estatísticas a fim de extrair todas as informações relevantes de um sistema por meio da aplicação de um número limitado de ensaios. Isto permite inclusive que predições sobre o comportamento do sistema em determinadas condições sejam feitas, além de minimizar tempo e recursos (Leal *et al.*, 2017; Edwin, 2002).

O primeiro passo na realização deste tipo de estudo é a definição de alguns critérios, são eles: variáveis independentes (fatores investigados), a faixa de variação destas variáveis e a variável resposta (grandeza medida). O segundo passo é a definição do número de ensaios a

serem realizados. Nesta etapa é necessário levar em conta a possibilidade de estimativa de erros experimentais, além da praticidade e viabilidade econômica. Contemplar estas diretrizes pode, a primeira vista, parecer uma tarefa difícil, porém foram criados modelos que tem se mostrado robustos e eficientes na realização desta tarefa (Santos, 2016).

Um dos modelos mais utilizados é o fatorial completo, que é o mais adequado ao estudo de duas ou mais variáveis de influência. O estudo é realizado por meio de todas as combinações possíveis dos níveis de cada parâmetro com os níveis dos demais. Diz-se que há interação entre os parâmetros quando o efeito de um depende do nível dos demais. Nos planejamentos fatoriais as variáveis costumam ser exploradas em dois níveis, designados como (-) para o nível inferior e (+) para o nível superior. A atribuição dos sinais não afeta de maneira nenhuma a execução dos experimentos bem como sua interpretação, o objetivo é simplesmente facilitar a ilustração da matriz de planejamento (Silva, 2008).

O planejamento fatorial, em geral, pode ser representado por k^α , onde k é o número de níveis e α o número de parâmetros escolhidos. Nos estudos de adsorção, três parâmetros costumam ser os mais preponderantes no processo, concentração, massa e pH (Pandey, 2017). Um estudo interessado em conhecer a interação destes 3 parâmetros dentro de um determinado sistema, utilizando o planejamento fatorial completo será representado por 2^3 , ou seja, serão necessários 8 ensaios. Entretanto é recomendável que nestes casos, sejam realizados mais 3 ensaios além dos 8 inicialmente descritos. Estes ensaios extras consistem em pontos centrais, ou níveis zero, que nada mais são que pontos médios dos níveis inferior e superior. A utilização dos pontos centrais é fundamental para o cálculo do erro envolvido, para a estimativa de um modelo razoável e verificação de falta de ajuste. Uma alternativa, caso não seja viável ou não se deseje realizar os experimentos com pontos centrais, é realizá-los em duplicata. A duplicata permite o cálculo dos erros (Silva, 2008).

O planejamento fatorial completo necessita de 2^α ensaios para sua execução. Portanto, a principal desvantagem deste modelo surge quando o α cresce; isto porque o número de ensaios dobra a cada novo parâmetro adicionado ao estudo. Entretanto, já foi constatado que os efeitos de altas ordens, principalmente para planejamentos com $\alpha > 4$, são quase sempre não significativos. Por consequência, para valores de α elevados, realizar todos os ensaios descritos por meio do método fatorial completo se torna desnecessário, já que um número menor de ensaios é capaz de descrever as interações do sistema. O modelo de planejamento ideal para estas situações é chamado fatorial fracionário (Teófilo, 2007).

A partir das respostas obtidas por meio do planejamento experimental adequado, os parâmetros significativos podem ser identificados e a otimização das condições operacionais

realizada. A técnica mais utilizada para este fim é a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), desenvolvida por George Box em 1950, na Universidade de Princeton, nos Estados Unidos, com a colaboração de outros autores - que consiste num conjunto de técnicas de modelagem matemática capazes de determinar as condições ótimas do processo (Edwin, 2002).

A etapa de otimização se dá a partir da identificação de uma função matemática capaz de modelar a variação das respostas em função da variação dos parâmetros investigados. Polinômios algébricos são amplamente utilizados na tentativa de se aproximar a região da resposta. Estes polinômios são expressos como modelos matemáticos lineares ou quadráticos, sendo o ideal aquele no qual a resposta melhor se ajusta. A partir da definição do modelo ideal a condição ótima será determinada por deslocamento que consiste na busca do caminho de máxima inclinação, o qual descreve a forma com que a resposta varia de forma mais pronunciada (Edwin, 2002; Dastkhon *et al.*, 2017).

O MSR só passou a ser amplamente utilizado na década de 80, aplicado as indústrias Americana e Japonesa. Nas fábricas o método possibilitou a redução do tempo de produção e aumento da produtividade. O sucesso alcançado na indústria fez com que ele se expandisse pra diversas áreas. Assim, a modelagem de experimentos e a Metodologia de Superfície de Resposta têm encontrado nos processos de adsorção grande aplicabilidade, possibilitando a determinação de níveis ótimos que se mostram muito próximos da realidade (Edwin, 2002).

2.15 Estudos teóricos

A predição de comportamento dos produtos gerados, bem como o entendimento eletrônico e estrutural de sistemas químicos tem se tornado uma ferramenta cada vez mais poderosa. Prever e entender fenômenos é algo extremamente interessante já que pode gerar economia de recursos naturais e financeiros (Pokluda *et al.*, 2015).

Esta ciência, conhecida como química computacional nasceu paralelamente ao novo campo da física, denominado mecânica quântica, e foi fundada a partir das idéias de Max Planck. Esta nova teoria teve como grandes expoentes, além de Planck, Dirac, Heisenberg, Schrödinger, dentre outros (Costa, 2015).

De fato, o ponto de partida da química computacional se deu em 1926, quando Erwin Schrödinger publicou seus trabalhos sobre a mecânica quântica ondulatória, em que associava as relações de de Broglie às equações de onda clássica formando assim uma equação baseada em funções de onda (ψ) que descreviam o estado de um sistema conforme as coordenadas da partícula (Echenique e Alonso, 2007). O postulado fundamental da mecânica quântica afirma

que existe uma função de onda para cada sistema químico (Camargo, Camargo, Napolitano, 2008), e essa função de onda pode ser descrita, de forma simplificada, independente do tempo e em função de apenas uma coordenada (x), pela equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(x) = E(x) \quad (12)$$

Em que, H é o operador Hamiltoniano, E é a energia e ψ é a função de onda de um dado sistema.

A função de onda (ψ) provém da resolução da equação de Schrödinger, e depende das posições e coordenadas de spin de todos os N núcleos e n elétrons. Esta função contém todas as informações sobre a molécula, por exemplo, suas propriedades eletrônicas e estruturais (Camargo, 2001)

Em um sistema com apenas um elétron, como por exemplo, o átomo de hidrogênio, a equação Schrödinger pode ser resolvida analiticamente. Entretanto solucioná-la para sistemas multieletrônicos é atualmente, impraticável. Com isso, se fazem necessárias aproximações que contornem as implicações matemáticas e gerem soluções analíticas confiáveis (Melo, 2010).

Alguns dos métodos de aproximação mais aplicados atualmente são conhecidos como métodos *ab initio* e os métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT – Density Functional Theory). A principal vantagem da abordagem *ab initio* é a sua independência de dados experimentais (Pokluda *et al.*, 2015).

2.15.1 Método *Ab initio*

O termo *Ab Initio* vem do latim e significa “desde o princípio”, implicando que nenhum parâmetro experimental é empregado, o que significa que todas as soluções são obtidas pela resolução das equações e sem nenhuma referência a outros resultados.

A equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas moleculares, para tornar possível sua resolução é necessário recorrer a aproximações e simplificações. O método *ab initio* utiliza a solução numérica da equação de onda independente do tempo e não relativística de Schrödinger, fazendo uso da aproximação de Born-Openheimer (Pokluda *et al.*, 2015).

Esta aproximação se baseia no fato de que a massa dos núcleos é de três a quatro ordens de magnitude maior que a massa de elétrons. Consequentemente, o movimento dos núcleos é muito lento quando comparado ao movimento dos elétrons. Assim, em boa aproximação, os núcleos podem ser considerados como fixos e os elétrons se movimentam

neste campo fixo. Desta forma, seria sensato considerar a energia cinética dos núcleos nula e a energia potencial constante (Pokluda *et al.*, 2015).

Entretanto, outro problema precisava ser contornado, a repulsão entre os elétrons. A solução partiu daquele que ainda hoje é um dos principais métodos *ab initio* e que serviu de ponto de partida para outros, o método Hartree-Fock.

2.15.1.1 Método Hartree - Fock

No caso de sistemas multieletrônicos, os elétrons movem-se no potencial central do núcleo, mas, além do potencial central de interação, tem-se a repulsão entre os elétrons. Para descrever completamente o elétron é preciso especificar seus graus de liberdade espaciais e de spin, respeitando o Princípio da Exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado. Portanto, a função de onda total dos dois elétrons deve ser antissimétrica, que acarreta no fato que a solução da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos se torna impossível, sendo por isso, necessário a utilização de novas aproximações que permitam a resolução da equação (Costa, 2015).

O método de Hartree-Fock (HF) foi introduzida por Douglas Hartree em 1927, logo depois da derivação da equação de Schrödinger (Leal, 2016).

A ideia de Hartree baseia-se em tratar a repulsão eletrônica como a forma de um potencial médio. Assim, ao resolver a equação de Schrödinger para um elétron de um sistema de N elétrons, os outros $N-1$ elétrons são tratados como um potencial externo constante. Desta forma, certo elétron interage apenas com o campo médio dos outros elétrons, em que os movimentos não estão correlacionados. Em suma, a suposição fundamental da teoria Hartree - Fock foi de substituir a interação eletrostática pela interação entre um elétron e um campo médio (Costa, 2015; Leal, 2016).

Outra ferramenta de destaque da química computacional é a Teoria do Funcional Densidade que ao longo dos últimos 20 anos foi uma das ferramentas mais utilizadas na investigação e solução de problemas nas áreas de atuação da química (Burke, 2012).

2.15.1.2 Teoria do Funcional de Densidade

Teoria do Funcional Densidade (DFT – Density Functional Theory) emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem da metodologia DFT sobre os métodos *ab initio* padrões está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória (Leal, 2016).

O princípio básico da DFT consiste em representar a energia de um sistema de N elétrons em função da densidade eletrônica (ρ) desse sistema. Diferente da função de onda, que é um dado matemático, a densidade eletrônica é um observável quântico, a entidade básica da DFT que descreve a distribuição de carga em uma molécula (Ribeiro, 2011).

A relação da energia com a densidade eletrônica foi proposta em 1926 por E. Fermi e L.H. Thomas, conhecida como Teoria de Thomas-Fermi. Esta teoria era um método aproximado para encontrar a estrutura eletrônica de átomos usando somente a densidade eletrônica do estado fundamental. Esses dois autores substituíram a complexa função de onda de N elétrons presente na equação de Schrödinger pela densidade eletrônica, fazendo com que os sistemas reais assumissem propriedades eletrônicas semelhantes à partículas não interagentes, como gases de férmions, por exemplo (Camargo, 2001).

Estudos teóricos por meio da química computacional têm sido amplamente aplicados em diversas áreas do conhecimento, inclusive em processos adsorptivos, onde estes estudos têm sido empregados principalmente como ferramentas auxiliares para elucidação dos mecanismos envolvidos no processo de remoção dos contaminantes (Magriotis *et al.*, 2013).

2.15.2 Estudos teóricos aplicados a adsorção

Estudos teóricos tem se mostrado uma poderosa ferramenta, permitindo a elucidação de mecanismos influentes nos processos adsorptivos. Diversos autores tem aplicado estes estudos para de modo a obter uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção de uma ampla variedade de adsorvatos e adsorventes.

Magriotis *et al.* (2013) estudaram a adsorção do coletor eteramina em caulinita. Os autores avaliaram a influência de uma ampla faixa de pH (2 a 13) e concluíram que o pH que mais favorece o processo adsorptivo é o pH 10. Buscando elucidar a influência do pH no processo adsorptivo, os autores realizaram simulações computacionais utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), sendo o funcional B3LYP e a função de base 6-31G. Os autores sabendo da possibilidade da formação de três estruturas possíveis provenientes das seguintes interações: iônica - iônica, molecular - molecular e iônica - molecular, investigaram qual seria a mais estável. As simulações revelaram que a mais estável seria a estrutura iônica - molecular, que é condizente com o melhor pH. Foi verificado ainda a existência de uma significativa interação entre a estrutura mais estável (iônica - molecular) e a caulinita.

Spaltro *et al.* (2018) estudaram a adsorção de dois herbicidas, ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) e ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2-4 D) em carvões ativados comerciais. Utilizando como método a DFT os autores concluíram que a adsorção é

favorecida pela interação dos elétrons presentes no anel benzênico de ambos adsorvatos - com a superfície do adsorvente. A interação formada é do tipo $\pi - \pi$. Além disso interações do tipo O - C e H - C também se fizeram presentes.

Um série de estudos tem demonstrado experimentalmente como as formas iônicas e moleculares afetam o processo adsorptivo. A preferência por uma ou outra forma varia em função da combinação entre material adsorvente e adsorvato. Estudos teóricos também tem sido utilizados de modo a prever este tipo de comportamento. Liu et al. (2019) realizaram estudos utilizando DFT para calcular as energias provenientes da interação entre dois adsorvatos e caulinita, de modo a determinar qual das formas (iônica ou molecular) seria melhor adsorvida. O estudo contemplou duas substâncias, dodecilamina e ácido oleico. Os resultados obtidos sugerem que a forma iônica da docecilamina favorece a adsorção em detrimento da forma molecular, com relação ao ácido oleico ocorreu o inverso, a forma mais favorável foi a molecular. Os autores encontraram ainda que a adsorção da dodecilamina seria mais eficiente com relação ao ácido oleico, estes resultados foram corroborados por ensaios experimentais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Adsorvato

O adsorvato estudado foi o coletor (mistura de ácidos graxos) Flotigan 5806 (Clariant). O coletor, não sendo solúvel em água, foi neutralizado com hidróxido de sódio a 15% com relação à massa de coletor. A concentração da solução de coletor utilizada nos experimentos foi 5% (m/m) do coletor.

3.2 Adsorventes

As três bentonitas naturais (N1, N3 e N4) utilizadas foram fornecidas pela empresa Bentonisa de João Pessoa/PB. Todas foram previamente peneiradas em malha de abertura 75 mm/ μm (200 mesh).

3.2.1 Tratamentos da bentonita: Organofilização

A fim de potencializar a eficiência na remoção dos ácidos graxos, a bentonita N3 foi submetida ao tratamento denominado organofilização.

Preparou-se uma dispersão de bentonita em água (10%) a mistura permaneceu em agitação por 1 hora, a temperatura ambiente. Simultaneamente, uma solução de CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio) foi preparada sob aquecimento a 50 °C e agitação por 1 hora. A massa de CTAB utilizada foi calculada a fim de que uma relação de capacidade de troca iônica de 1:1 (CTC 1:1) fosse obtida. A solução de CTAB foi então adicionada lentamente à dispersão de bentonita, a mistura permaneceu por 8 horas em agitação. Ao término do tempo de agitação, a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. O sólido resultante foi então lavado com água deionizada até que a água resultante da lavagem apresentasse teste negativo para brometo (Kozak e Domka, 2004). Este teste foi realizado utilizando uma solução de nitrato de prata. O material foi seco em estufa a 60° C por 24 horas, desaglomerado e peneirado em malha de abertura 200 mesh. A bentonita submetida a este tratamento foi a N3, sendo nomeada N3CTAB.

3.3 Caracterização dos adsorventes

3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr e efetuadas no intervalo de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans, em um

espectrofotômetro Bruker, série Vertex 70V. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

3.3.2 Difratometria de raios x

O equipamento utilizado nas análises de difração de raios x foi um Phillips (Amsterdam, Holanda), modelo PW1710 que utiliza como radiação um fonte de Cu K α . Foi realizada uma varredura entre 3° e 90° 2 θ , a uma taxa de 6° 2 θ s. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.3 Potencial Zeta

Para a determinação do potencial zeta o equipamento utilizado foi o Zeta Meter 3.0+ (Staunton, VA, EUA) modelo ZM3-DG. Foram preparadas dispersões dos materiais em água destilada. O pH das dispersões foi ajustado para valores na faixa de 2 a 12. Aplicou-se uma tensão que variou de 75-200 mV e foram realizadas 10 medições para cada pH selecionado. O valor atribuído foi obtido por meio do cálculo da média. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.4 Determinação da capacidade de troca iônica pelo método do índice de azul de metileno

Para esta análise foi utilizado como referência o método ASTM C837-09. A argila a ser testada foi seca em estufa a 100 °C por 24 horas. Uma alíquota de 2 g foi pesada e disposta em um béquer de 600 mL. A este bequer adicionou-se 300 mL de água deionizada e agitou-se até que a argila fosse totalmente dispersa. O pH da mistura foi ajustado até que atingisse a faixa entre 2,5 e 3,8; utilizando uma solução de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹. Com a mistura sob agitação, uma solução de azul de metileno (0,01 mol L⁻¹) foi adicionada inicialmente em alíquotas de 5 mL, com o auxílio de uma bureta, à medida que o volume de azul de metileno correspondente a CTC característica das bentonitas se aproximava, as adições passaram a ser realizadas no volume de 1 mL. As alíquotas de azul de metileno foram adicionadas em intervalos de 2 minutos. A cada nova adição de azul de metileno, uma gota da mistura, com o auxílio de um bastão de vidro, era removida da solução e colocada na borda de um papel filtro. O ponto final da determinação foi obtido quando um “leve círculo azul” foi formado em volta da gota.

O cálculo da capacidade de troca iônica (CEC) foi realizado a partir da seguinte fórmula.

$$CEC = \frac{E \cdot V}{m_{esp}} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

CEC = capacidade de troca iônica da argila em meq/100 g.

E = miliequivalente de azul de metileno em meq/mL

V = volume gasto da solução azul de metileno em mL, e

m_{esp} = massa do espécime seco de argila utilizado no ensaio em g.

3.3.5 Determinação da área superficial pelo método de azul de metileno

A metodologia utilizada para a determinação da área superficial pelo método do azul de metileno foi a mesma descrita para a determinação da capacidade de troca iônica, no item 3.3.4. No entanto, para a determinação da área a seguinte equação adaptada de Santamarina et al. (2002), foi utilizada.

$$A_s = A_v \sigma_{AM} \frac{m_{AM}}{MM_{AM}} \frac{1}{V_{sol}} V_{AM} \frac{1}{m_{esp}} \quad (14)$$

Em que, A_v é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ_{AM} é a área da molécula de azul de metileno (o valor tipicamente utilizado é de 130 \AA^2), m_{AM} é a massa de azul de metileno utilizada no preparo da solução, MM_{AM} é a massa molar do azul de metileno (utilizou-se neste estudo $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, cuja massa molar é $373,85 \text{ g mol}^{-1}$), V_{sol} (mL) é o volume utilizado no preparo da solução de azul de metileno, V_{AM} (mL) refere-se a ao volume da solução de azul de metileno gasto até que “leve círculo azul” se forme e m_{esp} (g) diz respeito a massa do espécime de argila utilizado no ensaio.

3.3.6 Área superficial específica (BET)

As áreas superficiais específicas foram avaliadas via técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,5 K; de acordo com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando um equipamento da marca Quanta chrome Instruments (Flórida, EUA) modelo 10.01. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.7 Fluorescência de raios x

As análises de fluorescência de raios X para determinação da composição das amostras foram obtidas por meio do equipamento Phillips modelo CUBIX 3600. As análises foram realizadas na Fábrica de Cimentos Cauê.

3.3.7.1 Perda ao fogo

Nas análises de perda ao fogo os materiais foram secos a 100° C em estufa por 24 h, após a secagem foram pesados. Em seguida foram calcinados em mufla na temperatura de 950° C por 2 h. Os materiais foram deixados para resfriar em dessecador e em seguida foram novamente pesados. A perda ao fogo considera a massa em porcentagem perdida após a calcinação.

3.4 Delineamento experimental

A influência das variáveis (parâmetros), concentração inicial (X1), pH (X2) e massa (X3), foi avaliada por meio do modelo fatorial completo 2^3 em duplicata, totalizando 8 ensaios e 16 experimentos. A descrição dos fatores e níveis estudados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos fatores e níveis investigados através do planejamento fatorial completo

	Fatores	Concentração (g L ⁻¹)	pH	Massa (g)
		X1	X2	X3
Níveis	-1	20	8	0,4
	+1	50	12,5	1,0

Fonte: Do autor (2019).

Para as respostas estudadas, a significância dos efeitos foi avaliada em um nível de confiança de 95%. Tanto para delineamento experimental, como para obtenção das condições otimizadas do sistema, foi adotado o software Chemoface versão 1.61 (NUNES et al., 2012). O ponto ótimo foi calculado por meio de uma rotina computacional utilizando o software Scilab 6.0.1.

3.5 Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram executados a partir das combinações de concentração, pH e massa descritos pelo delineamento experimental. Um volume fixo de 10 mL de adsorvato foi adotado e o pH ajustado com solução de NaOH 10% (m/v) e ácido acético glacial P.A. As misturas foram mantidas em agitação a 300 rpm em uma Incubadora Shaker (ACB Labor) na temperatura de 25° C durante 24 horas.

A quantificação das concentrações de ácidos graxos remanescentes foi realizada via TOC (Teor de Carbono Orgânicos Total) num equipamento Shimadzu, modelo VCPH. Curvas analíticas foram construídas para cada pH estudado.

A quantidade de ácido graxo removido foi determinado por meio da seguinte equação:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (15)$$

Em que C_0 é a concentração inicial da mistura de ácidos graxos (mg L^{-1}) e C_t é a concentração da mistura de ácidos graxos (mg L^{-1}) no tempo t , m é a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

Os experimentos de adsorção foram realizados para os adsorventes N1, N3, N4 e N3CTAB.

3.5.1 Cinética de adsorção

Com o intuito de determinar o tempo de equilíbrio, uma cinética de adsorção foi conduzida num intervalo de tempo situado entre 5 minutos e 24 horas, nas condições otimizadas e definidas pelo emprego da superfície de resposta. O intervalo de tempo estudado foi estendido em casos onde o equilíbrio não havia sido atingido ao final de 24 horas. Os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Avrami e Elovich.

3.5.2 Isotermas de adsorção

Os experimentos de isoterma de adsorção foram realizados utilizando os valores de pH e massa de adsorvente obtidos por meio dos experimentos de otimização. O tempo de contato foi determinado pelos experimentos de cinética de adsorção. As concentrações estudadas compreenderam a faixa de 10 a 100 g L^{-1} . Os dados foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubnin-Radushkevich.

3.5.3 Determinação das energias envolvidas no processo

A entalpia, entropia e energia de Gibbs foram determinadas para os adsorventes que alcançaram os melhores rendimentos. Foi realizada a adsorção nas condições ótimas de concentração inicial, massa de adsorvente e pH nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Os tempos de contato utilizados foram aqueles determinados por meio da cinética de adsorção.

3.5.4 Teste de reuso

Os adsorventes que obtiveram os melhores desempenhos frente aos testes de adsorção foram submetidos ao teste de reuso, que foi realizado com o intuito de avaliar por quantos ciclos eles permaneceriam eficientes. Assim, ao final de cada uso, foi realizado o teste de dessorção e então a adsorção foi novamente realizada nas melhores condições previamente determinadas.

A dessorção foi realizada na razão de 1 g de material para 20 mL de água deionizada. O sistema permaneceu em agitação no tempo respectivo ao equilíbrio determinado para cada adsorvente e sob aquecimento a 60°C. Após a dessorção o adsorvente foi filtrado e seco em estufa a 100°C por 24 h, peneirado e então reutilizado.

3.5.4.1 Análise da dessorção por meio da técnica de IVTF

A análise de IVTF foi empregada após a primeira adsorção e após cada ciclo de dessorção. Para isto, 0,5 mg de cada amostra foi macerada juntamente com 200 mg de brometo de potássio espectroscópico (KBr). Posteriormente preparou-se pastilhas prensadas da mistura. As análises foram realizadas com as amostras sob vácuo e utilizando a faixa de infravermelho médio (entre 4000 e 400 cm^{-1}), com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Foi utilizado o espectrofotômetro Bruker Vertex 70V do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos.

3.6 Metodologia computacional

Os cálculos para as estruturas foram otimizados até seu mínimo de energia com o funcional M06-2X (Zhao e Truhlar, 2008) e função de base 6-31+G(d,p). Para confirmar que as estruturas otimizadas estavam em seu mínimo de energia, cálculos de frequência foram empregados e nenhuma frequência imaginária foi encontrada. Para considerar o efeito do solvente (água) foi empregado o modelo de solvente contínuo SMD (Marenich *et al.*, 2009).

O nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) foi utilizado para os cálculos das cargas atômicas, mapas de potencial eletrostático e energia de interação. As cargas atômicas calculadas foram as cargas atômicas NPA (Reed *et al.*, 1985). Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química

A técnica de fluorescência de raios X é de extrema importância na caracterização química de materiais, ela é capaz de varrer quase toda a tabela periódica. Conhecer a composição química dos materiais auxilia elucidar os possíveis mecanismos envolvidos no processo em estudo.

A tabela 5 apresenta a composição química dos adsorventes, determinada pela técnica de fluorescência de raios X.

Tabela 5 - Composição química dos materiais estudados.

Óxidos	Composição (%)			
	N1	N4	N3	N3CTAB
Na ₂ O	0,59	0,60	1,79	0,49
MgO	1,52	1,58	1,27	0,99
Al ₂ O ₃	9,49	9,61	10,43	8,98
SiO ₂	64,08	67,11	74,37	69,30
K ₂ O	0,10	0,14	0,57	0,55
CaO	1,18	0,86	0,88	0,55
TiO ₂	0,33	0,41	0,49	0,48
Fe ₂ O ₃	3,16	4,38	4,32	-
SnO ₂	0,08	-	0,14	0,15
Outros óxidos	0,15	0,47	0,33	-
Perda ao fogo	19,32	14,84	5,4	14,48

Fonte: Do autor (2019).

A partir dos resultados da composição química, dispostos na tabela 5, nota-se que os materiais são compostos majoritariamente por óxido de alumínio e óxido de silício, conforme esperado para argilominerías esmectíticas, que são formados por tetraedros de silício ligados a octaedros de alumínio.

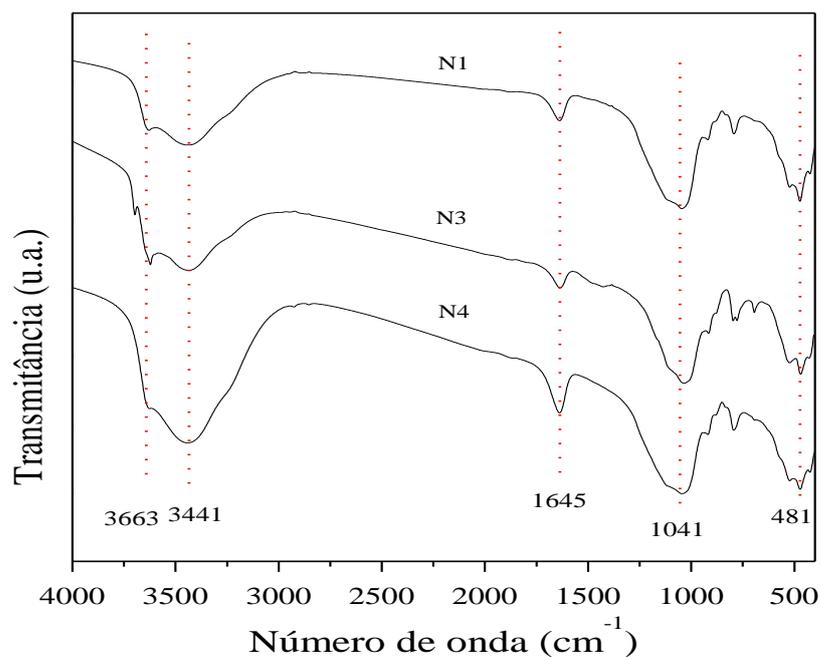
A análise da composição química sugere que o processo de organofilização pelo qual a N3 foi submetida, levando à formação do material denominado N3CTAB, foi de fato efetivo, já que o teor de sódio apresentou redução em N3CTAB com relação ao material de partida N3. Isto ocorre pois o processo de organofilização consiste na troca dos cátions interlamelares naturalmente presentes na bentonita pelo surfactante catiônico CTAB. Fenômeno similar pode estar relacionado com a diminuição dos teores de magnésio e cálcio.

Esta constatação é corroborada pela maior quantidade de massa perdida por N3CTAB quando submetida ao teste de perda ao fogo, com relação a N3. A maior perda de massa de N3CTAB deverá estar relacionada a presença do surfactante .

4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IVTF)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante técnica capaz de fornecer informações sobre os grupos funcionais que compõem o material de interesse, bem como identificar possíveis alterações causadas por tratamentos empregados. As figuras 11 e 12 apresentam os espectros obtidos para os materiais estudados, na região de 4000-400 cm^{-1} .

Figura 11 - Espectro de IVTF para os adsorventes naturais.



Fonte: Do autor (2019).

A figura 11 apresenta os espectros obtidos para os adsorventes N1, N3 e N4. É possível observar que os materiais apresentaram espectros similares, o que sugere grandes semelhanças estruturais. As principais bandas observadas são descritas na tabela 6.

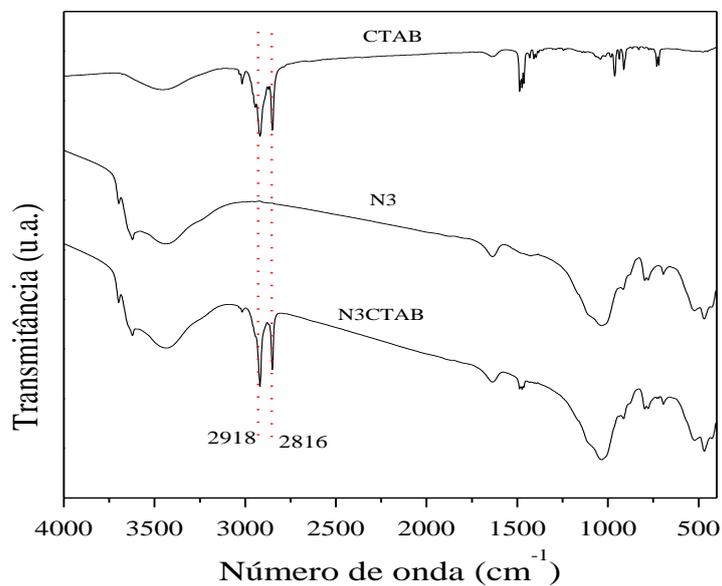
Tabela 6 - Identificação das principais bandas dos espectros IVTF das bentonitas.

Número de onda (cm^{-1})	Identificação	Referência
481	Si-O-Al	((Belbachir e Makhoukhi, 2017; Hank <i>et al.</i> , 2014;)
1040	Si-O-Si	(Bu <i>et al.</i> , 2017)
1645	OH (deformação angular)	(Bu <i>et al.</i> , 2017)
3441	OH	(Bu <i>et al.</i> , 2017; Devi e Dutta, 2017)
3663	Si-OH e Al-OH	(Belbachir e Makhoukhi, 2017)

Fonte: Do autor (2019).

A figura 12 mostra os espectros obtidos para o material natural N3, juntamente com o sólido resultante da organofilização (N3CTAB) e do CTAB puro. É esperado que bandas relativas a ligação CH sejam encontradas no CTAB, já que este surfactante possui uma cadeia com 16 carbonos. De fato, as bandas em 2918 e 2816 cm^{-1} atribuídas a deformação assimétrica e simétrica da ligação CH, estão presentes tanto no CTAB como no adsorvente tratado (Nones *et al.*, 2016). Estes resultados permitem inferir que o processo de troca dos cátions de compensação pelo CTAB foi bem sucedido.

Figura 12 - Espectros de IVTF do adsorvente natural (N3) e após a organofilização (N3CTAB).

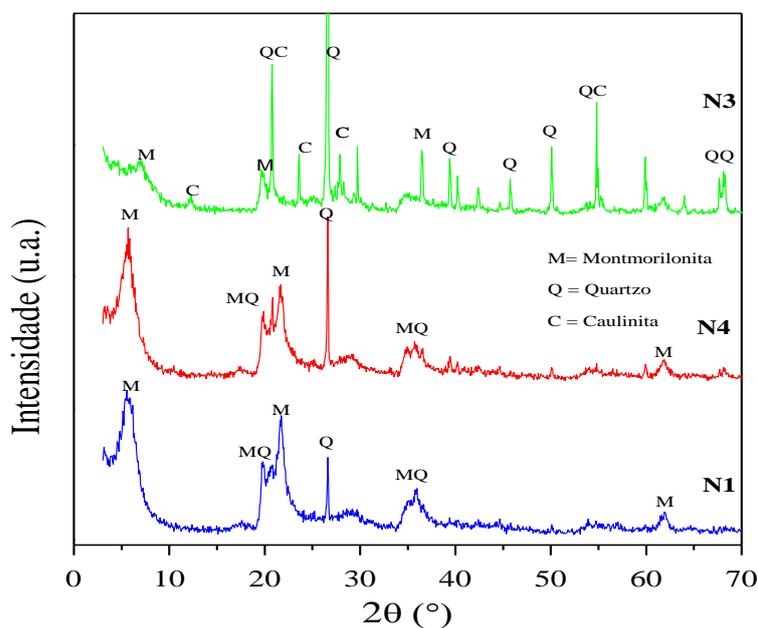


Fonte: Do autor (2019).

4.3 Difração de raios x

A figura 13 apresenta os difratogramas dos adsorventes N1, N4 e N3. É reportado em literatura que as bentonitas apresentam pico característico na região do difratograma entre 5 e 10° (2θ), referente a montmorilonita, o mineral mais abundante nas bentonitas. Nota-se na figura 13, a presença deste pico próximo a 6° (Bu *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2017; Meneguini *et al.*, 2017; Zhuang *et al.*, 2017; Mahadevan *et al.*, 2018).

Figura 13 - Difratoograma de N1, N3 e N4.

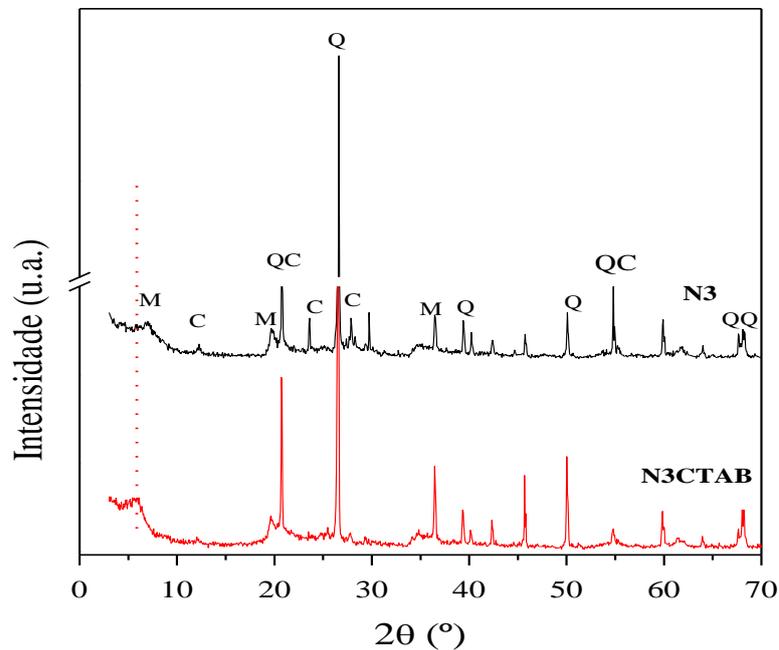


Fonte: Do autor (2019).

As bentonitas estudadas apresentaram como mineral principal em sua composição, a montmorilonita e como minerais acessórios, o quartzo e a caulinita, corroborando com a definição de argilominerais encontrada na literatura (Shen, 2001; Nones *et al.*, 2016). Observa-se no difratograma de N3 vários picos característicos de quartzo e caulinita. N1 e N4 apresentaram também quartzo em sua composição, o pico na região 2θ próximo a 26° característico de quartzo se mostrou presente nos difratogramas de todos os adsorventes, porém foi bem mais intenso em N3, demonstrando maior quantidade de quartzo neste material. Este resultado está de acordo com aquele observado pela análise de FRX que demonstrou maior presença de SiO_2 em N3, com relação aos demais adsorventes.

A figura 14 traz a comparação dos difratogramas obtidos para N3 e N3CTAB. É possível observar na figura 14, que os difratogramas de N3 e N3CTAB foram quase idênticos, demonstrando que o tratamento realizado não causou alterações estruturais.

Figura 14 - Difratomogramas das amostras N3 e N3CTAB.



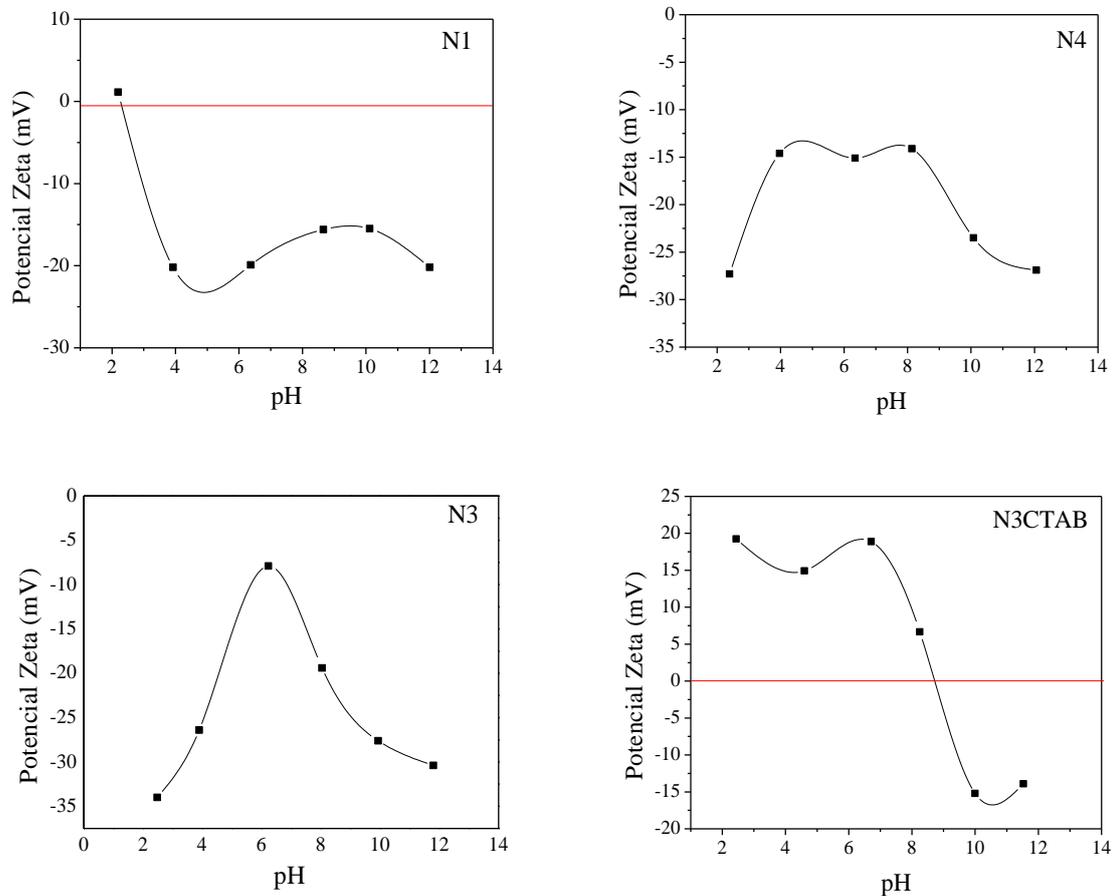
Fonte: Do autor (2019).

A região 2θ de 3 a 10° , mostrada na figura 14, revela que o pico característico do mineral montmorilonita sofreu um leve desvio à esquerda, revelando o aumento do espaço interlamelar (El-Dib *et al.*, 2016). Isto é, N3CTAB possui um espaço interlamelar maior que N3. Este resultado sugere que de fato houve a inserção dos cátions de CTAB nos espaços interlamelares da argila, resultado que é corroborado pelas análises de IVTF.

4.4 Potencial Zeta

As análises de potencial zeta fornecem informações relevantes acerca das cargas superficiais dos materiais, bem como o efeito do pH no comportamento destas cargas. A figura 15 mostra a evolução do potencial zeta em função do pH nos materiais estudados.

Figura 15 – Influência do pH no potencial zeta dos adsorventes.



Fonte : Do autor (2019).

De acordo com a figura 15 é possível observar que ao longo toda a faixa de pH estudada (pH = 2 a pH= 12), o potencial zeta permaneceu negativo para os materiais naturais N3 e N4, este comportamento tem sido demonstrado em outros trabalhos, como o de Huang *et al.* (2016) e Şans *et al.* (2017). Isto significa que a carga destes materiais permanece negativa mesmo em valores pH's ácidos, não sendo possível determinar o ponto isoelétrico.

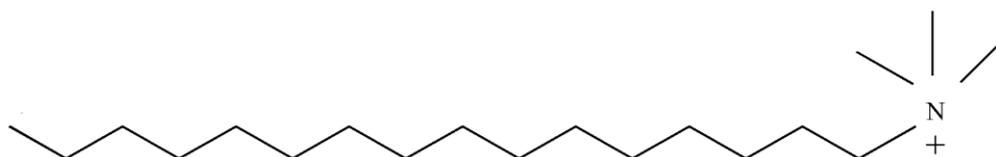
A tendência natural é que o potencial zeta aumente a medida que o pH se torna mais ácido, isto ocorre devido a protonação das hidroxilas presentes nas bordas das folhas das bentonitas. Entretanto, dependendo da estrutura da bentonita, mesmo a protonação das hidroxilas não é suficiente para neutralizar toda a carga negativa líquida, proveniente, especialmente de substituições isomórficas (Au e Leong, 2013; Moslemizadeh *et al.*, 2016; Wilkinson *et al.*, 2018).

Por outro lado, a bentonita modificada com CTAB demonstrou comportamento distinto, apresentando ponto isoelétrico em pH próximo de 9. Para pH's inferiores a 9 o

potencial zeta se mostrou positivo. Este comportamento se deve a substituição dos cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.) por cátions de CTAB, além da adsorção simples de cátions de CTAB nos sítios negativos do material (Zhang *et al.*, 2015).

A presença, sobretudo do sódio nos espaços interlamelares leva a uma grande dilatação da estrutura, uma vez que o sódio pode se desprender da estrutura ao entrar em contato com a água. A substituição dos cátions trocáveis, em especial o sódio, diminui a carga negativa na estrutura por meio da interação eletrostática da cabeça polar da molécula de CTAB, com as cargas negativas presentes no espaço interlamelar. Adicionalmente a cauda apolar da molécula diminui a hidrofiliabilidade do meio (Zhang *et al.*, 2015). A estrutura do cátion CTAB pode ser visto na figura 16.

Figura 16 – Cátion de CTAB.



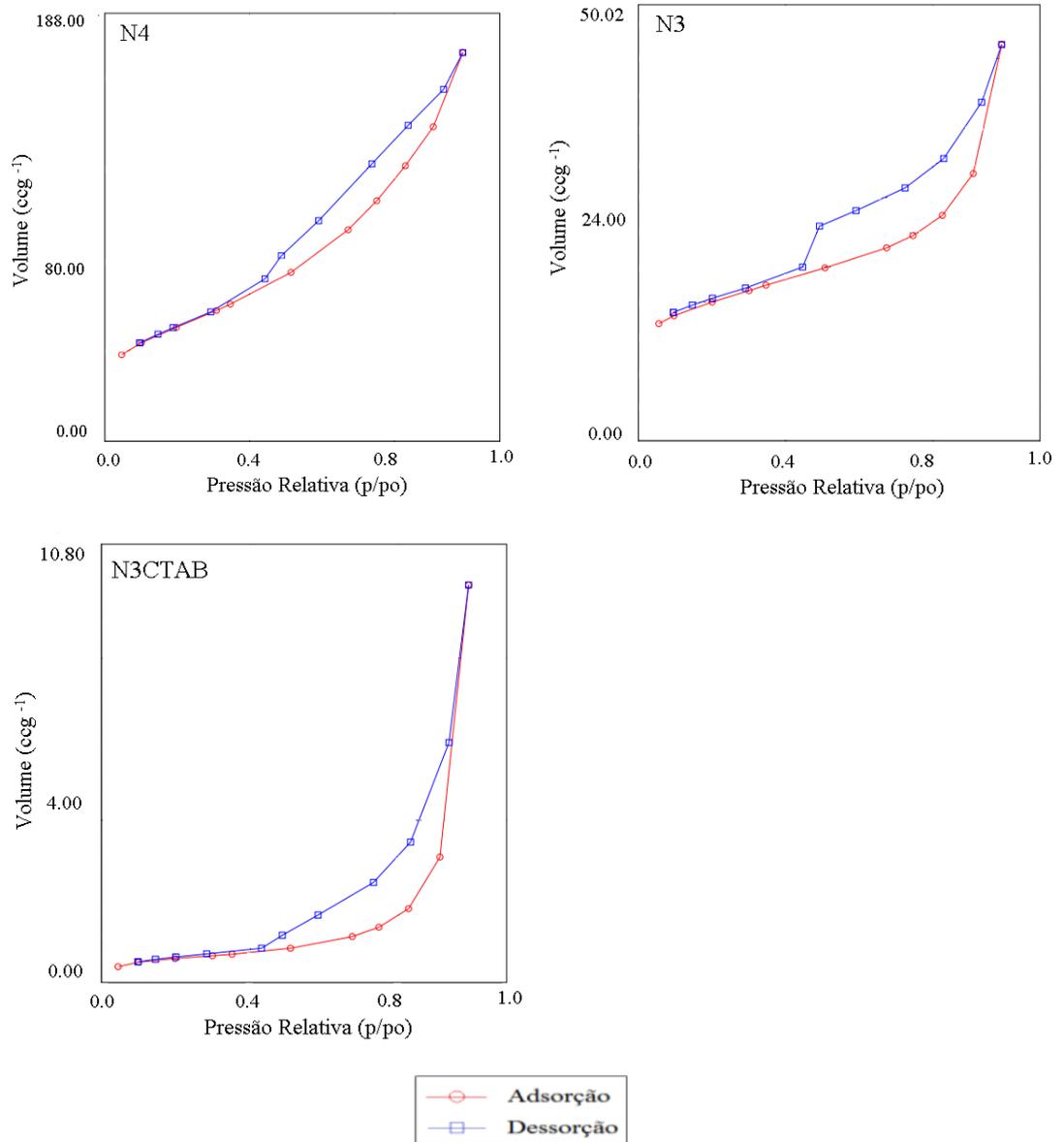
Fonte: Do autor (2019).

O material N1 apresentou ponto isoelétrico em pH 2, sugerindo que sua estrutura possui superfície menos negativa que os demais materiais naturais, os quais não foi possível observar o ponto isoelétrico na faixa de pH estudada.

4.5 Adsorção/Dessorção de N_2

A técnica de adsorção/dessorção de N_2 é uma técnica muito empregada no estudo de materiais. Por meio dela é possível obter informações sobre as propriedades texturais, que são essenciais para a compreensão dos mecanismos que regem a adsorção. A figura 17 mostra as histereses obtidas para os materiais N4, N3 e N3CTAB. Esta análise não foi realizada para N1, entretanto espera-se que o resultado seja similar ao obtido para N4, conforme observado por meio das demais análises de caracterização.

Figura 17 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.



Fonte: Do autor (2019).

De acordo com a figura 17 observa-se histerese H3 para N4, N3 e N3CATB; revelando a presença de poros intersticiais, conforme observado por Huang *et al.* (2017) para uma bentonita natural e outra modificada com CTAB. De acordo com Figueiredo e Ribeiro (1984) este tipo de histerese está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placas.

Na tabela 7 são mostrados os valores obtidos para área (método de BET), volume de poros e diâmetro de poros.

Tabela 7 - Propriedades texturais das bentonitas.

Amostra	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros BJH (Å)
N4	67,990	0,115	18,564
N3	52,468	0,055	18,831
N3CTAB	2,038	0,016	18,428

Fonte: Do autor (2019).

A tabela 7 mostra que N4 foi o material que apresentou maior área superficial, bem como maior volume de poros. Constatou-se que o processo de organofilização - troca catiônica entre a molécula de CTAB e os cátions interlamelares da bentonita, realmente parece ter ocorrido, conforme também verificado pelas análises de FRX, IVTF e DRX.

Quando o CTAB entra nos espaços interlamelares da bentonita os canais são ocupados e bloqueados. Além disso, ele pode se sobrepor à superfície, por isso, a organofilização leva a uma drástica redução tanto na área superficial como no volume de poros. Este comportamento tem sido reportado na literatura por diversos trabalhos, tanto para o CTAB quanto para outros surfactantes quaternários (Yan *et al.*, 2007; Koyuncu *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2017; Liu, J. *et al.*, 2017).

Percebe-se uma diferença entre as propriedades texturais de N4 e N3, a primeira possui maior área superficial e volume de poros, com relação a segunda. Este resultado sugere que a N4 possui características mais favoráveis a adsorção do que N3.

4.6 Determinação da área superficial pelo método de azul de metileno

O teste de azul de metileno tem sido aplicado para a determinação de diversas propriedades dos solos, sendo também utilizado para os argilominerais, dentre as principais aplicações deste método está a determinação simultânea da capacidade de troca iônica (CTC) e da área superficial específica (A_s) (Yukselen e Kaya, 2008). Os valores das áreas superficiais determinadas pelo método de azul de metileno encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 - Área superficial determinada pelo método do azul de metileno.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)
N1	547,82
N4	485,21
N3	297,39

Fonte: Do autor (2019).

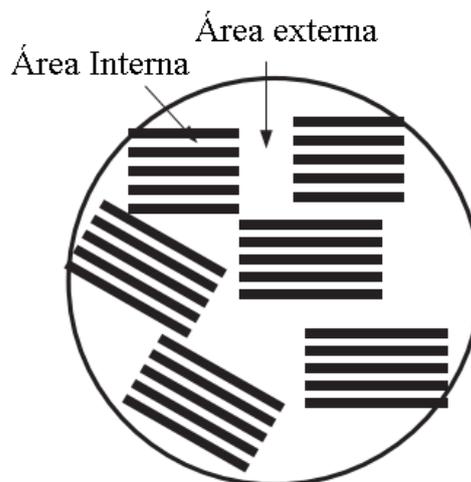
Os dados da tabela 8 mostram que os adsorventes N1 e N4 possuem áreas similares, porém sensivelmente mais elevadas do que N3. A área superficial é uma característica que influencia na eficiência dos materiais aplicados em diversas áreas, em especial na adsorção. Portanto, em primeira análise, este resultado sugere uma maior capacidade adsorptiva dos materiais N1 e N4, com relação a N3. Contudo, esta é apenas uma das várias características que têm influência no processo.

A determinação da área por azul de metileno é possível, já que este corante é adsorvido pelo argilomineral, quando em meio aquoso, formando uma camada monomolecular quase que completa sobre a superfície dos argilominerais, permitindo, dessa forma, uma vez conhecida as dimensões da sua molécula, conhecer a área total recoberta. A molécula de azul de metileno possui as seguintes dimensões 17 Å x 7,6 Å x 3,25 Å. Usualmente assume-se que ela possui uma área de 130 Å² (Santamarina et al., 2002; Yukselen e Kaya, 2008).

A molécula de azul de metileno, além de adsorver na superfície externa da bentonita, pode também acessar os espaços interlamelares por meio do processo de troca iônica. Portanto a área medida pelo azul de metileno é a soma das áreas externa e interna (Aringhieri et al., 1992).

Uma representação das áreas externa e interna pode ser vista na figura 18.

Figura 18 - Esquema demonstrativo das áreas externa e interna em bentonita.



Fonte: Adaptado (Kobayashi *et al.*, 2017).

Analisando comparativamente as tabela 7 e 8, que trazem as áreas determinadas pela técnica de adsorção/dessorção de N_2 e pelo método de azul de metileno, respectivamente, nota-se grande discrepância nos valores. O motivo desta diferença é o tipo de área medida por cada técnica. Enquanto o método de azul de metileno mede as áreas externa e interna, o método por adsorção/dessorção de N_2 mede apenas a área externa (Yukselen e Kaya, 2008). Isto implica, conforme observado por Yukselen e Kaya (2008) e Hegyesi *et al.* (2017) que a área medida por adsorção/dessorção de N_2 tende a ser bastante inferior àquela medida por azul de metileno.

Yukselen e Kaya (2008) observaram que a discrepância entre os valores medidos pelas duas técnicas é mais pronunciada para amostras ricas no mineral montmorilonita, que é o caso das bentonitas. Segundo eles, esse comportamento se deve ao fato de a montmorilonita ser um mineral expansível quando em contato com água. A água hidrata os cátions interlamelares causando aumento na distância entre as camadas, que permite o acesso da molécula de azul de metileno. A análise com N_2 , por sua vez, é realizada a seco. Com isso não há dilatação entre as camadas do argilomineral, como resultado as moléculas de N_2 não são capazes de acessar estes espaços e, por consequência, uma área menor é mensurada (Aringhieri *et al.*, 1992; Santamarina *et al.*, 2002).

Entretanto, a técnica do azul de metileno também possui limitações. A área do N3CATB não pode ser mensurada por esta técnica, já que os cátions interlamelares já foram

substituídos pelos íons de CTAB. Não obstante, cada técnica possui limitações e vantagens, a utilização de ambas fornece informações relevantes e mais completas.

Portanto, apesar das particularidades de cada técnica percebe-se, comparando as tabelas 7 e 8, que a ordem de grandeza das áreas dos materiais analisados pelas duas técnicas foi respeitada, isto é, a área mensurada para N4 foi superior a área mensurada para N3 por ambas as técnicas. Isso demonstra que N4 possui tanto área externa, quanto interna superior a N3. Portanto N4 parece possuir características mais favoráveis a adsorção. Conclui-se por fim, que as bentonitas possuem grande potencial adsorptivo muito em função de sua área superficial.

4.7 Determinação da capacidade de troca iônica das bentonitas estudadas

A capacidade de troca iônica é uma característica de fundamental importância no estudo de argilominerais. Os cátions presentes na estrutura dos argilominerais equilibram o excesso de carga negativa. O método conhecido como “Índice de azul de metileno” se baseia na troca destes cátions por íons do corante catiônico azul de metileno (Wang *et al.*, 1996).

Os resultados obtidos de CTC em miliequivalente (meq) por 100 gramas para os materiais naturais estão descritos na tabela 9.

Tabela 9 - Capacidade de troca iônica dos materiais estudados.

Material	CTC (meq/100 g)
N1	70
N4	62
N3	38

Fonte: Do autor (2019).

Como pode ser visto na tabela 9, o material N1 apresentou maior capacidade de troca catiônica, seguido de N4. O N3 por sua vez, apresentou uma capacidade próxima da metade, com relação a observada para o N1. Portanto, do ponto de vista da adsorção, os materiais N1 e N4 tem uma capacidade maior, em primeira análise, com relação ao N3, de “acomodar” em sua estrutura contaminantes provenientes do meio líquido.

Segundo Grim (1968) as bentonitas apresentam a faixa de CTC que varia entre 40 e 150 meq/100g. Entretanto, de acordo com Silva (2011) valores inferiores podem ser encontrados em materiais que apresentem alta quantidade de impurezas ou baixo nível de

substituições isomórficas. Conforme observado por meio das análises de difração de raios x, N3 apresentou maior quantidade de quartzo em sua composição do que as demais bentonitas. Portanto sua menor capacidade de troca iônica pode estar relacionada com a presença deste tipo de impureza.

Os valores de CTC encontrados foram similares a trabalhos que investigaram argilas bentoníticas por diferentes métodos e são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Capacidade de troca iônica de bentonitas - dados da literatura.

Autor	CTC (meq/100 g)
Makhoukhi et al. (2015)	70
Belbachir e Makhoukhi (2017)	70
Mo et al. (2018)	68,8
Sahnoun et al. (2018)	90

Fonte: Do autor (2019).

4.8 Testes de adsorção

Na busca por uma alternativa viável e capaz de solucionar os problemas inerentes ao descarte de efluentes oriundos da atividade de mineração, materiais bentoníticos, naturais e tratados, foram estudados como adsorvente na remoção do coletor ácido graxo.

O modelo escolhido para estudar o efeito das variáveis sobre a eficiência do sistema foi o Planejamento Fatorial Completo, que consistiu de 8 ensaios realizados em duplicata, totalizando 16 experimentos. Este modelo é capaz de descrever a influência e interação dos fatores no sistema por meio de um número inferior de experimentos que seriam necessários caso o método quimiométrico não fosse utilizado. A partir da simples visualização da tabela 11, alguns resultados preliminares já podem ser obtidos. A tabela 11 apresenta os resultados em Qe obtidos para o Planejamento Fatorial Completo aplicado.

Nota-se, que dentre os materiais estudados em alguns ensaios houve uma significativa diferença de eficiência. O material N3 foi aquele que apresentou menor capacidade de remoção do coletor. Já os materiais N1 e N4, demonstraram grande capacidade adsorvente em pelo menos 2 ou 3 níveis estudados, sendo possível obter remoções próximas a 90%. O material N3CTAB, obtido por meio da modificação do material N3, demonstrou sensível melhora com relação ao material de partida na maioria dos níveis estudados. Portanto, em linhas gerais, os adsorventes se mostraram eficientes para a remoção do coletor em algumas condições específicas.

Tabela 11 - Planejamento fatorial completo com dois níveis e três variáveis e os resultados obtidos para remoção do ácido graxo, resultados apresentados em média.

Ensaio	Conc.(g L ⁻¹)	pH	massa	Qe (mg g ⁻¹)			
				N1	N4	N3	N3CTAB
1	20	8	0,4	392,7	395,5	47,9	165,8
2	20	8	1	166,1	164,6	33,2	164,8
3	20	12,5	0,4	0	0,15	5	19
4	20	12,5	1	50,6	52,3	6,2	2,15
5	50	8	0,4	791,3	721,4	85,2	123,8
6	50	8	1	442,3	420,7	53,3	263,3
7	50	12,5	0,4	108,2	88,8	43,7	0
8	50	12,5	1	130,3	111,1	5,1	124,7

Fonte: Do autor (2019).

Esta conclusão demonstra o potencial das bentonitas para esta aplicação específica e motiva a continuação de estudos a fim de se elucidar o mecanismo pelo qual o processo ocorre e qual a extensão da influência de cada parâmetro e sua interação com os demais.

Análises mais aprofundadas e sofisticadas podem ser realizadas por meio de ferramentas quimiométricas, dentre as quais são reportados, Gráfico de Pareto e Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

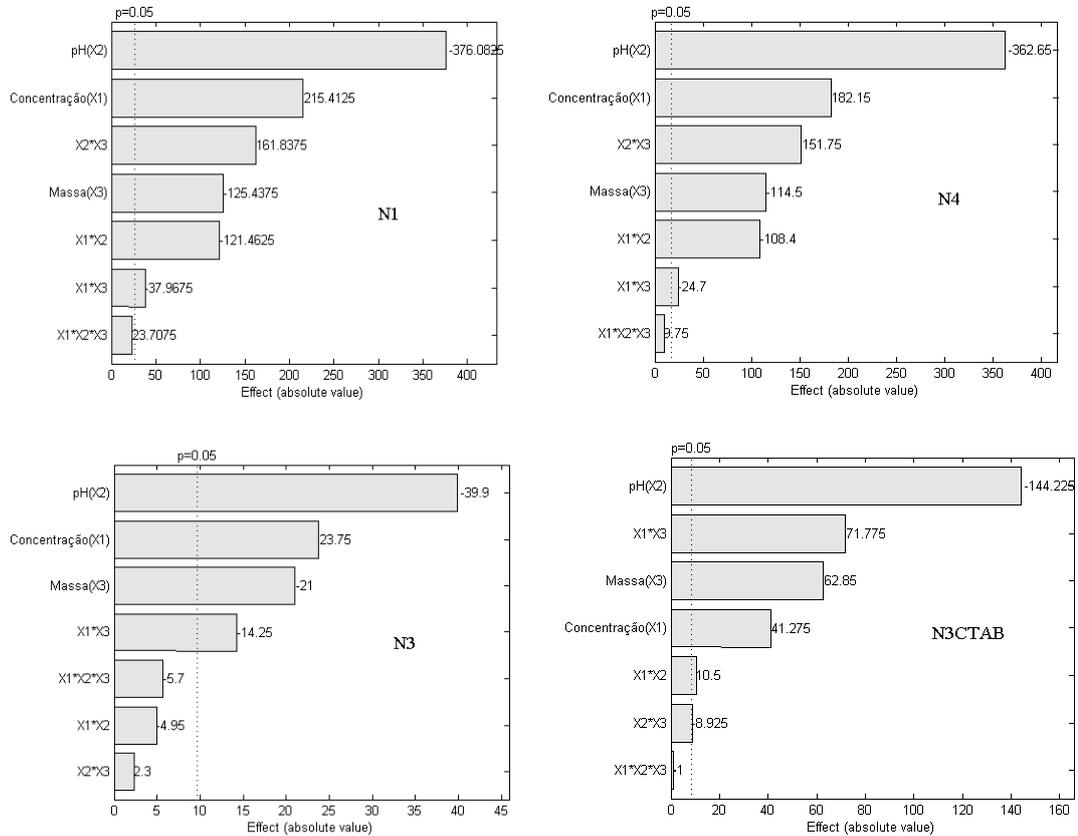
O programa Chemoface versão 1.61 foi a ferramenta utilizada para o delineamento experimental, otimização dos parâmetros e estimativa dos parâmetros estatísticos (Nunes et. al., 2012).

4.8.1 Gráfico de Pareto e a influência das variáveis

O gráfico de Pareto é uma ferramenta capaz de relacionar o efeito da interação entre os parâmetros, bem como o efeito individual de cada parâmetro na variável resposta (Nunes, 2011). A variável resposta no caso deste estudo é a quantidade de adsorvato removido no equilíbrio (Qe) em mg g⁻¹. Um coeficiente positivo de um determinado parâmetro indica influência favorável à remoção. Ao contrário, um coeficiente negativo, indica influência desfavorável à remoção. Logo, se o coeficiente é negativo, um aumento no seu nível levará a uma diminuição na taxa de remoção. No gráfico de Pareto um fator só é significativo para o sistema caso ultrapasse a linha tracejada, aqueles que não ultrapassam não são significativos,

ou seja, não exercem influência para remoção do ácido graxo. A figura 29 apresenta os gráficos de pareto obtidos para os materiais estudados.

Figura 19 - Gráficos de Pareto para as amostras de adsorventes.



Fonte: Do autor (2019).

Os fatores estudados estão representados nos gráficos de Pareto em função X1, X2 e X3. Em que X1 é concentração de ácido graxo (g L^{-1}), X2 é pH e X3 é a massa de adsorvente (g).

A primeira e mais evidente conclusão obtida por meio dos gráficos de Pareto (figura 19) para o sistema em estudo é o significativo efeito do pH. Para todos os materiais, este efeito além de ser o mais preponderante, foi também negativo. Isto sugere que o aumento do pH é prejudicial à remoção de ácido graxo. O fato de pH's mais baixos ($\text{pH} = 8$) favorecerem o processo adsorptivo, pode ser explicado com base nos resultados obtidos pelas análises de potencial zeta (figura 15), que demonstraram que as argilas naturais possuem cargas líquidas negativas. Portanto, a diminuição da remoção com o aumento do pH está relacionado às cargas presentes em solução. Na medida que o pH se eleva, uma quantidade cada vez maior de ácido graxo (coletor aniônico) em solução será desprotonado, ou seja, a carga resultante da molécula será negativa (Ma *et al.*, 2012). A medida que o pH se reduz, mais moléculas de

ácido graxo ficam na sua forma molecular. Portanto o efeito de repulsão será minimizado em pH 8, por isto pH's menores favorecem a adsorção.

As bentonitas são formadas por camadas tetraédricas e octaédricas, num empilhamento 2:1. Substituições isomórficas ocorrem na estrutura do material, em que o Si presente nos tetraedros é frequentemente substituído por Al. Como o Si possui carga +4 e o Al carga +3, uma carga negativa líquida é gerada. Algo similar acontece também nos octaedros quando o Al é substituído por Mg^{2+} , por exemplo. Esta carga negativa é neutralizada por espécies chamadas cátions de compensação ou cátions trocáveis, que são em geral íons de potássio, sódio e/ou cálcio (Ma *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2017). O mecanismo de adsorção em argilominerais é frequentemente governado pela troca iônica, ou seja, o cátion de compensação se retira dando lugar a molécula do adsorvato. Entretanto moléculas com carga negativa não serão capazes de substituir os cátions de compensação, ao contrário, haverá repulsão entre a estrutura da argila e a molécula, ambas negativas (Belbachir e Makhoukhi, 2017; Du *et al.*, 2017).

Além disso, como observado por meio das análises de infravermelho, a estrutura dos argilominerais é composta por Si - OH e Al - OH, quando o pH é básico, existem hidroxilas em solução, ocorrendo a reação (Tahir e Rauf, 2006):



Ou seja, o aumento do pH torna a estrutura do argilomineral ainda mais negativa, condição que desfavorece a adsorção de moléculas que também possuam carga negativa.

Belbachir e Makhoukhi (2017) estudaram o efeito do pH sobre a adsorção de três diferentes moléculas também aniônicas, sobre a bentonita. Os resultados obtidos foram similares ao do presente estudo, ou seja, o aumento do pH reduziu a eficiência da adsorção. Nas proximidades do pH mínimo remoções de 100% puderam ser alcançadas.

O parâmetro massa de adsorvente também mostrou-se significativo para todos os materiais estudados. É relevante observar que o aumento da massa teve efeito negativo nos materiais naturais. Em contraste, para o material modificado (N3CTAB), o aumento da massa foi favorável.

Este comportamento diferenciado do material tratado (N3CTAB) com relação aos materiais naturais pode ser reflexo de mudanças texturais promovidas pelo tratamento. Os cátions trocáveis presentes na estrutura das bentonitas, sendo o sódio aquele que produz o efeito mais pronunciado, interagem com água fazendo com que a bentonita “inche” . Este fenômeno pode, portanto diminuir a dispersão do material em meio aquoso, reduzindo a difusão e afetando a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção. No material modificado,

a molécula de CTAB substitui os cátions trocáveis, diminuindo sensivelmente a hidrofilicidade do material, de modo a eliminar o “inchamento” e aumentar a difusão das partículas no meio. Diante do exposto, acredita-se que o aumento de massa nos materiais naturais desfavorece a adsorção, uma vez que dificulta a difusão do material no meio, fazendo com ele se aglomere.

A variável concentração inicial apresentou efeito positivo para todos os adsorventes estudados. Isto significa que maiores valores de Q_e são obtidos à medida que a concentração se aproxima do valor máximo estudado. Este comportamento pode ser relacionado a melhora no processo de transferência de massa com o aumento da concentração (Lin *et al.*, 2018). Este resultado demonstra ainda o potencial dos materiais estudados para aplicações relacionadas a descontaminação de efluentes, uma vez que a concentração inicial estudada foi significativamente elevada e, ainda assim, a maioria dos materiais se mostraram efetivos. É importante salientar que para o tratamento de efluentes são necessários adsorventes capazes de varrer grandes faixas de concentração, já que efluentes, mesmo aqueles oriundos de atividades específicas possuem composição diversa, sua concentração não necessariamente se manterá constante em diferentes volumes.

O efeito de interação entre pH e concentração ($X_1 * X_2$) para os materiais N1, N4 e N3CTAB se mostrou significativo. Esta conclusão sugere que, para estes três adsorventes, pH e concentração interagem mutuamente afetando a taxa de remoção de ácido graxo. Contudo, é importante salientar que enquanto para os materiais naturais o efeito desta interação foi negativo, para o N3CTAB o efeito se mostrou positivo. Esta diferença de comportamento deve estar associada às diferenças texturais existentes entre N1, N4 e N3CTAB.

As análises potencial zeta mostraram que o N3CTAB possui uma carga superficial negativa bem inferior ao observado para N1 e N4, sendo possível inclusive, obter o ponto isoelétrico sem a necessidade de soluções muito ácidas, algo que não foi possível para os demais. Portanto, a dependência do pH para a efetividade do material deverá ser menor para o N3CTAB com relação aos demais materiais, já que, a maneira com que o pH interage com a concentração se mostrou distinta.

Outra diferença do efeito das interações entre estes 3 materiais foi com relação às variáveis pH e massa ($X_2 * X_3$). Para N1 e N4 o efeito desta interação foi positivo, enquanto que para N3CTAB, o efeito foi negativo. Acredita-se que esta diferença novamente esteja relacionada a propriedades como a carga superficial e ao inchamento e aglomeração do material em solução aquosa, como citado anteriormente.

A interação entre concentração e massa ($X1 \cdot X3$) foi a única significativa para o material N3. Esta interação se mostrou significativa também para os demais materiais. Ocorreu, entretanto, divergência com relação ao efeito desta interação para os adsorventes naturais e o N3CTAB, uma vez que para os naturais, o efeito da interação se mostrou negativo e para o N3CATB, positivo.

A interação mútua entre as três variáveis (concentração inicial, pH e massa) não foi significativa para nenhum dos adsorventes.

É ainda importante salientar que a diferença do efeito das variáveis no processo de remoção, quando comparado os adsorventes N3CTAB e N3, corrobora com os resultados das caracterizações, demonstrando que de fato modificações nas propriedades texturais foram realizadas. E tais propriedades influenciam diretamente na performance do material.

A partir das conclusões acerca da influência dos fatores e sua interação é possível determinar as condições ótimas de experimentação. Uma ferramenta bastante útil para esta tarefa é a Metodologia da Superfície de Resposta. Para aplicá-la, a qualidade do ajuste dos dados foi submetida a dois modelos, o modelo linear e modelo de interação. O modelo de interação foi aquele no qual os dados melhor se ajustaram. Os coeficientes obtidos são mostrados na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação. (Continua)

Adsorventes		SS	DF	MS	F	P
N1	Regressão	$9,84 \times 10^5$	6	$1,65 \times 10^5$	229,17	$2,55 \times 10^{-9}$
	Residual	$6,44 \times 10^3$	9	715,5000		
	Falta de ajuste	$2,25 \times 10^3$	1	$2,25 \times 10^3$	4,2911	0,0721
	Erro puro	$4,19 \times 10^3$	8	523,9147		
	Total	$9,91 \times 10^5$	15			
	R^2	0,994				
	R^2 explicável	0,996				
N4		SS	DF	MS	F	P
	Regressão	$8,53 \times 10^5$	6	$1,42 \times 10^5$	607,49	$3,25 \times 10^{-11}$
	Residual	$2,11 \times 10^3$	9	233,96		
	Falta de ajuste	380,25	1	380,25	1,76	0,221
	Erro puro	$1,73 \times 10^3$	8	215,67		
	Total	$8,55 \times 10^5$	15			

Tabela 12 - Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação. (Conclusão)

		R ²	0,997			
N3	R ² explicável	0,996				
		SS	DF	MS	F	P
	Regressão	1,13x10 ⁴	6	1,89x10 ³	24,63	4,23x10 ⁻⁵
	Residual	689,48	9	76,61		
	Falta de ajuste	129,96	1	129,96	1,86	0,21
	Erro puro	559,52	8	69,94		
	Total	1,20x10 ⁴	15			
		R ²	0,943			
N3CTAB	R ² explicável	0,953				
		SS	DF	MS	F	P
	Regressão	1,27x10 ⁵	6	2,12x10 ⁴	455,07	1,19x10 ⁻¹⁰
	Residual	419,22	9	46,58		
	Falta de ajuste	3,9601	1	3,96	0,0763	0,789
	Erro puro	415,2595	8	51,91		
	Total	1,28x10 ⁵	15			
		R ²	0,997			
		R ² explicável	0,997			

Legenda: SS - Soma dos quadrados. DF - Graus de liberdade. MS - Quadrados médios. F - Comparação de variâncias. P - Probabilidade de significância.

Fonte: Do autor (2019).

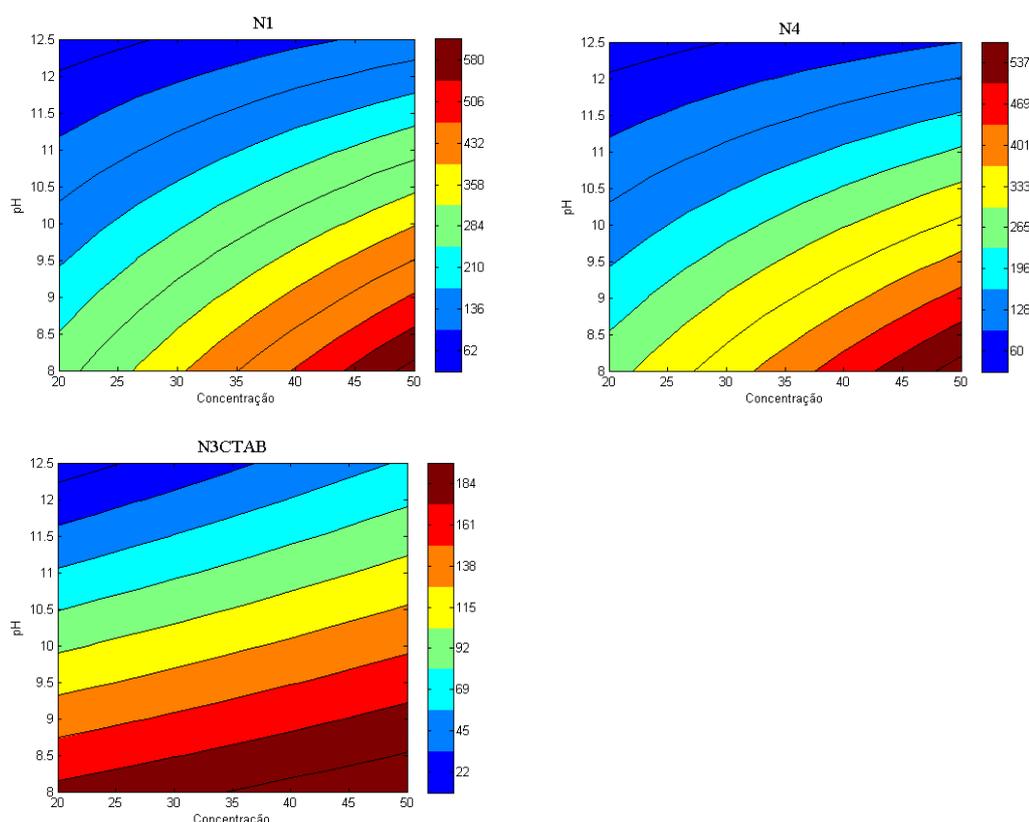
Para que o ajuste dos dados ao modelo seja significativo algumas condições precisam ser satisfeitas. Tais como, valores de p para regressão, inferiores a 0,05 ($p < 0,05$) e para a falta de ajuste, superiores a 0,05 ($p > 0,05$). Ambas condições foram satisfeitas para todos os adsorventes estudados, além disso os valores do coeficiente de determinação foram superiores a 0,9.

4.8.2 Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta

A Metodologia da Superfície de Resposta permite uma avaliação mais ampla e de fácil visualização dos fenômenos por meio de representações gráficas em duas e três dimensões. Com base nestas representações as condições ótimas do experimento podem ser determinadas.

Os resultados obtidos para as superfícies de resposta que foram significativas a 95% de confiança, são mostrados nas figuras 20, 21, 22, em que, as cores de tom avermelhado expressam os melhores resultados obtidos, em que Q_e é a variável resposta. Gráficos para as superfícies de respostas em três dimensões podem ser encontrados nos Apêndice A, B e C. A figura 20 refere-se a interação entre concentração inicial e pH ($X_1 \times X_2$), que foi se mostrou significativa para os adsorventes N1, N4 e N3CTAB.

Figura 20 - Superfície de resposta concentração x pH em duas dimensões.



Fonte: Do autor (2019).

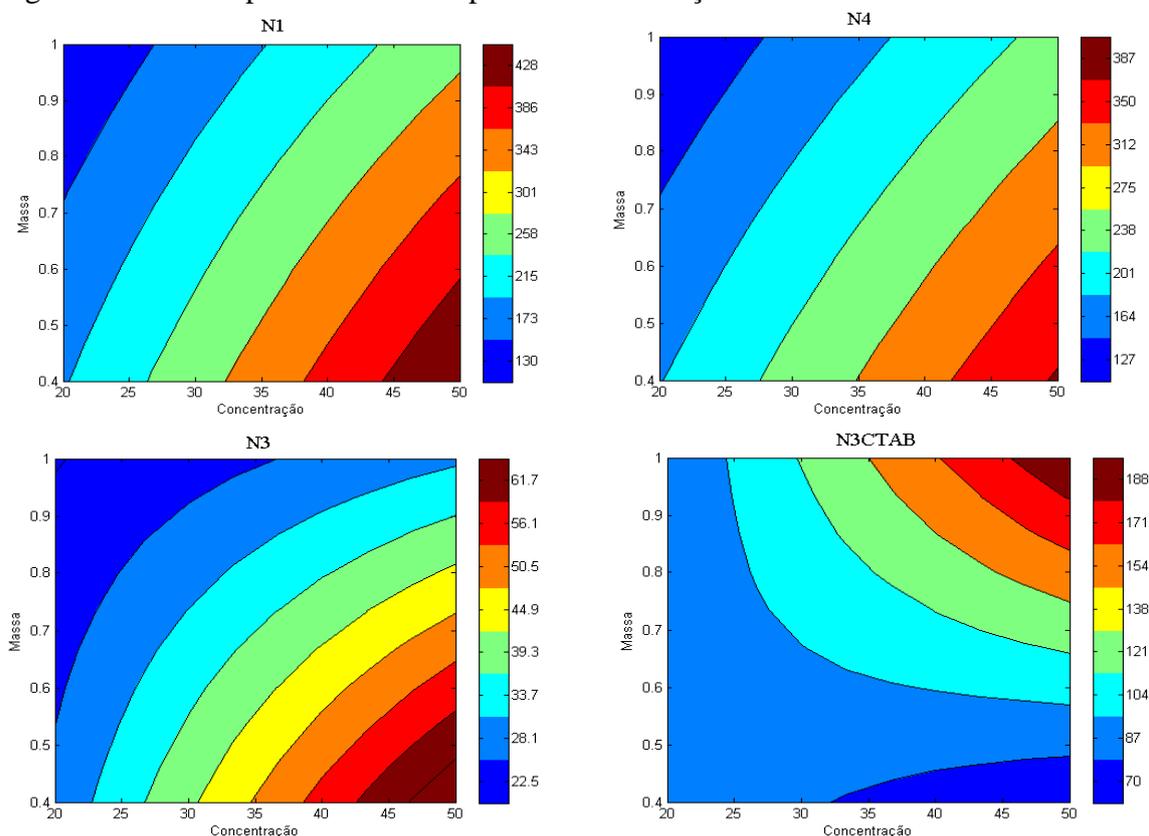
Com base na figura 20 é possível inferir que para N1 e N4, os melhores resultados de adsorção são obtidos a medida que o pH se aproxima do mínimo estudado ($\text{pH} = 8$) e a concentração se aproxima do máximo. O efeito da concentração pode ser atribuído ao fato de que, em concentrações superiores, há mais moléculas de adsorvato interagindo com a superfície do adsorvente (Leal *et al.*, 2017). A remoção aumenta à medida que o pH decresce, uma vez que em pH's básicos há excesso de cargas negativas em solução, provenientes da desprotonação dos ácidos graxos, que exibirão efeito de repulsão com a estrutura da bentonita. A análise dos gráficos da figura 20 mostra que a taxa máxima de remoção é atingida quando a concentração converge para o seu nível máximo e o pH converge para seu nível mínimo.

Conforme observado por meio dos gráficos de Pareto, existe um efeito negativo na interação entre os referidos fatores.

Com relação ao N3CTAB, nota-se que possui uma faixa maior de pH e concentração, ao contrário de N1 e N4, onde os melhores resultados foram obtidos apenas em regiões extremas. A figura 20 sugere para esse adsorvente, que o aumento do pH de 8 a 9,5 por exemplo, não acarretará em perdas significativas de eficiência para este material, o oposto do observado para N1 e N4. Esta diferença de comportamento deve estar relacionada às cargas presentes nas superfícies dos materiais, conforme revelado pelas análises de potencial zeta.

A figura 21 mostra o efeito da interação entre concentração inicial e massa ($X1 * X3$), a qual se mostrou significativa para todos os adsorventes.

Figura 21 - Superfície de resposta concentração x massa em duas dimensões.



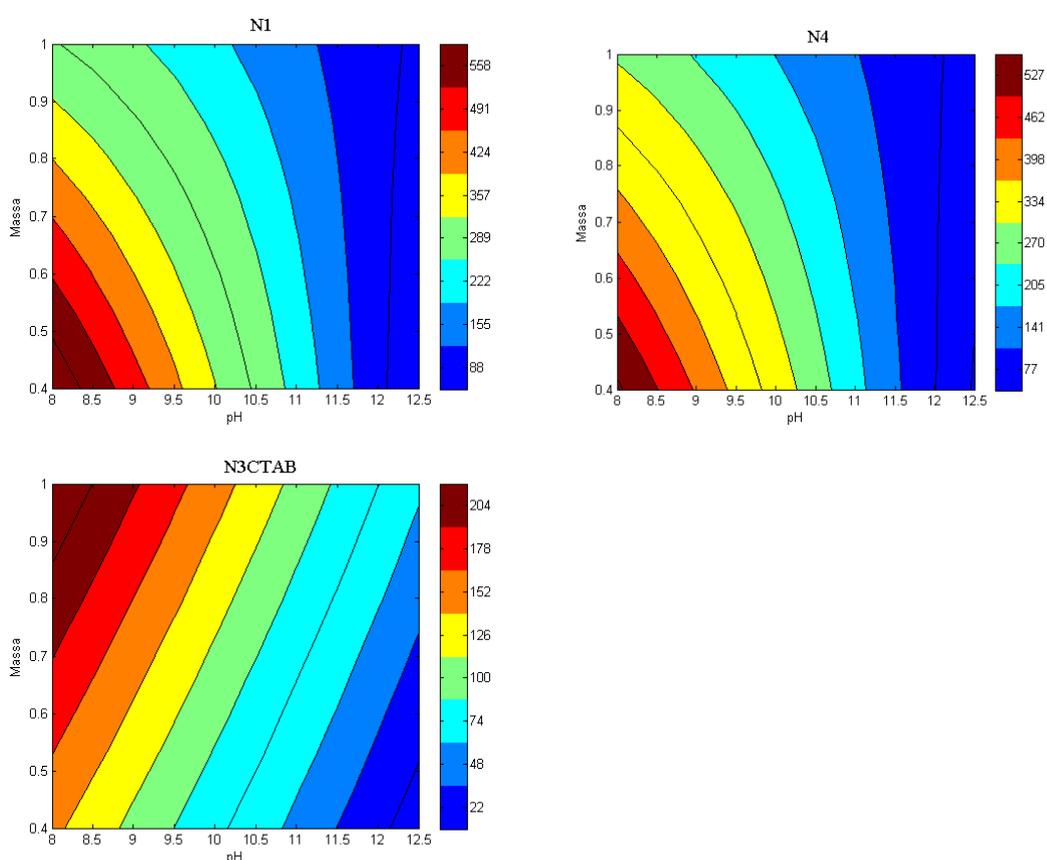
Fonte: Do autor (2019).

Para os materiais naturais (N1, N4 e N3) a interação entre concentração inicial e massa produziu um efeito negativo, conforme observado por meio dos gráficos de Pareto, ou seja, os melhores resultados são obtidos na medida que a concentração se aproxima do máximo estudado e a massa se aproxima do ponto mínimo.

Acredita-se que para N1, N4 e N3, o excesso de material pode ter interferido na difusão das partículas em meio líquido, causando aglomeração e reduzindo a área de contato. Já para o N3CTAB, a modificação realizada deve ter sido capaz de minimizar este efeito. Desta forma, em uma massa maior, haverá uma exposição do adsorvato a uma quantidade superior de sítios ativos, facilitando assim a adsorção.

O efeito da interação entre pH e massa ($X_2 * X_3$) pode ser visualizado na figura 22. Novamente N1 e N4 mostraram comportamento similar: para ambos, o efeito da interação entre pH e massa se mostrou positivo. Como observado pelos gráficos em duas dimensões (figura 22), a diminuição da massa e do pH favorecem o processo adsorptivo.

Figura 22 - Superfície de resposta pH x massa em duas dimensões.



Fonte: Do autor (2019).

Para a N3CTAB, este efeito também foi significativo, entretanto, negativo. Os melhores resultados foram obtidos também em pH's próximos do mínimo estudado (pH=8), no entanto o aumento da massa favoreceu o processo.

A partir da visualização das superfícies de respostas pode-se obter os parâmetros ótimos. Entretanto, uma análise matemática com base na equação gerada pelo delineamento

da superfície fornece dados mais confiáveis. Portanto, foi desenvolvida uma rotina computacional capaz de calcular o valor de Q_e para milhares de pontos distribuídos uniformemente no domínio tridimensional delimitado pelas faixas de massa de adsorvente, concentração e pH estudados. Esta rotina retorna um valor aproximado para o ponto ótimo. A rotina computacional (Anexo A) foi desenvolvida na plataforma do software Scilab 6.0.1 por Barbosa (2018).

As condições ótimas obtidas para os materiais estudados encontram-se na tabela 13.

Tabela 13 - Condições ótimas obtidas para os adsorventes estudados.

	N1	N4	N3	N3CTAB
Concentração inicial (g L⁻¹)	50	50	50	50
pH	8,0	8,0	8,0	8,0
Massa (g)	0,4	0,4	0,4	1,0

Fonte: Do autor (2019).

4.8.3 Análise e compreensão das propriedades influentes na eficácia dos materiais

A partir dos resultados obtidos e analisados por meio dos Gráficos de Pareto e das Superfícies de Reposta, observa-se, de modo geral, que os adsorventes N1 e N4 demonstram maior capacidade de remoção do adsorvato estudado, com relação a N3 e N3CTAB.

Acredita-se que esta superioridade esteja relacionada com uma série de propriedades intrínsecas aos materiais que os tornam adsorventes mais apropriados. Salienta-se que esta conclusão é válida apenas para o sistema estudado, uma vez que a utilização de adsorvatos diferentes poderá acarretar em resultados distintos.

Com base nas tabelas 7 e 8, nota-se que a área superficial de N1 e N4 é próxima, mas sensivelmente superior a área dos demais, validando resultados da capacidade de troca iônica. Sendo que ambas propriedades são influentes nos processos adsorptivos.

Como discutido, o processo foi favorecido em valores de pH's mais baixos, pois conforme observado pelos resultados da análise de potencial zeta (figura 15), os materiais possuem elevada carga negativa. Entretanto, o N3CTAB apresentou redução na carga superficial negativa, ocorrendo até mesmo carga positiva em pH's mais baixos. Isto deve explicar sua eficiência com relação ao material de partida N3. Ainda assim, sua eficiência não atingiu os níveis alcançados por N1 e N4.

O fato de N3CATB apesar da modificação em sua carga superficial, não ser tão eficiente quanto N1 e N4, deve estar relacionado a redução em sua área superficial com

relação a N3, conforme constatado pela análise de adsorção/dessorção de N₂ (tabela 7). Esta constatação sugere que, não apenas uma propriedade influencia na eficiência do processo, ao contrário, todas as propriedades tem relevância.

4.8.3.1 Compreensão de mecanismos adsortivos com base nas ferramentas de química computacional

As ferramentas computacionais são técnicas capazes de fornecer informações relevantes que subsidiam a compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção.

Nos ensaios de adsorção, observou-se relevante diferença de performance e comportamento entre N3 (material de partida) e N3CTAB. Acredita-se que esta diferença pode estar relacionada à inserção do surfactante na superfície do argilomineral. Buscou-se então, por meio da química computacional, realizar simulações relativas à interação entre o adsorvato e CTAB. Os resultados obtidos para as interações estudadas estão dispostos na tabela 14.

Tabela 14 - Energia de Interação (ΔE) a 0 K e Energia de Gibbs ($\Delta\Delta G$) a 298 K para os complexos estudados. Dados em kcal mol⁻¹.

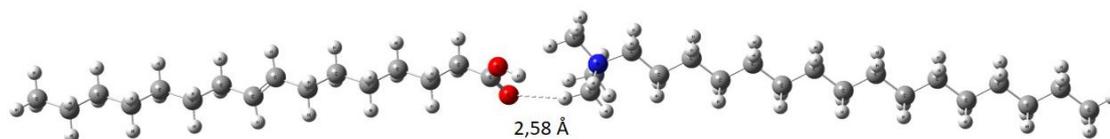
Interação	ΔE_{aq}	$\Delta\Delta G_{\text{aq}}$
Oleato - CTBA	-3,53	0,00
Ácido oleico - CTBA	-1,79	3,90

Fonte: Do autor (2019).

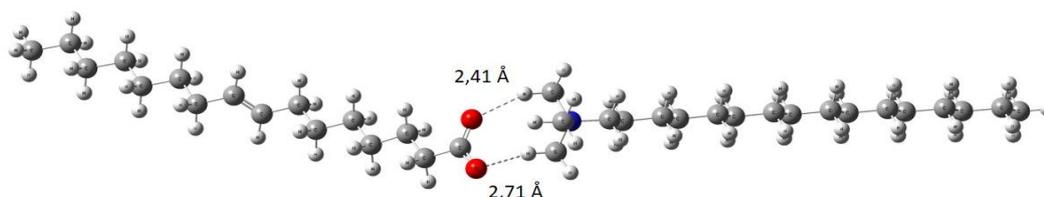
A figura 23 apresenta esquemas das possíveis interações entre o adsorvato em sua forma desprotonada (pH's básicos) e molecular (pH's ácidos) com a molécula de CTAB.

Figura 23 - Interações entre ácido oléico - CTAB e oleato - CTAB.

Ácido oleico - CTAB



Oleato - CTAB



Fonte: Do autor (2019).

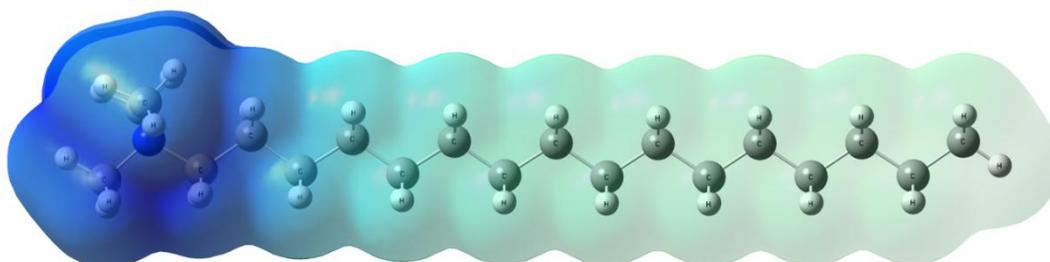
Como o adsorvato estudado é constituído por uma mistura de ácidos graxos, cuja composição exata é desconhecida já que trata-se de um produto comercial, para o estudo das interações utilizou-se como modelo o ácido oleico, pois, segundo Pereira (2011) e Filippova *et al.* (2018), este é o mais importante dos ácidos graxos utilizados como coletor.

Com base na tabela 14, verifica-se que a interação entre o adsorvato desprotonado (oleato) e CTAB foi energeticamente mais favorável do que a interação entre o adsorvato molecular (ácido oléico) e CTAB. Acredita-se que a interação entre oleato e CTAB seja favorecida, já que o próton da função ácido graxo foi perdido, e com isso o oxigênio livre pode realizar uma interação com o hidrogênio do CTAB.

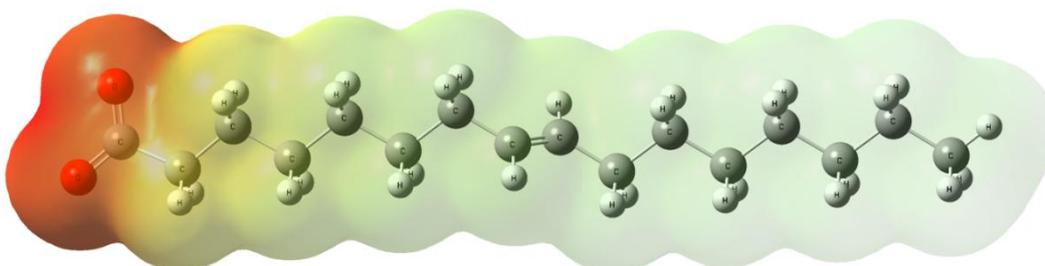
A compreensão das interações intermoleculares pode ser subsidiada pela análise dos mapas de potencial eletrostático das moléculas envolvidas. Os mapas de potencial eletrostático das moléculas de CTAB, ácido oleico e oleato, são mostrados na figura 24, em que a cor azul refere-se a cargas positivas e a cor vermelha a cargas negativas

Figura 24 - Mapa de potencial eletrostático de CTAB, oleato e ácido oléico.

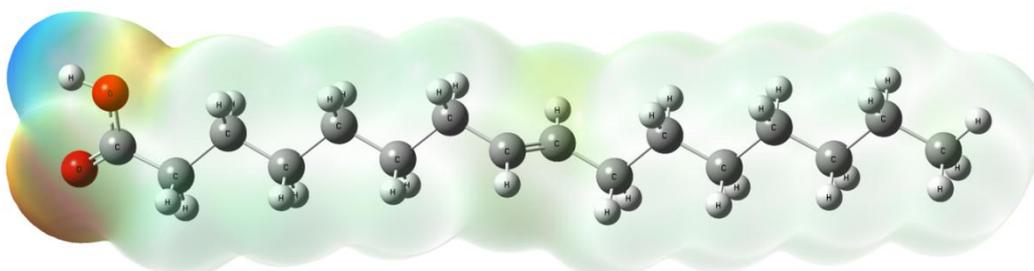
Molécula de CTAB



Oleato (ânion)



Ácido oleico

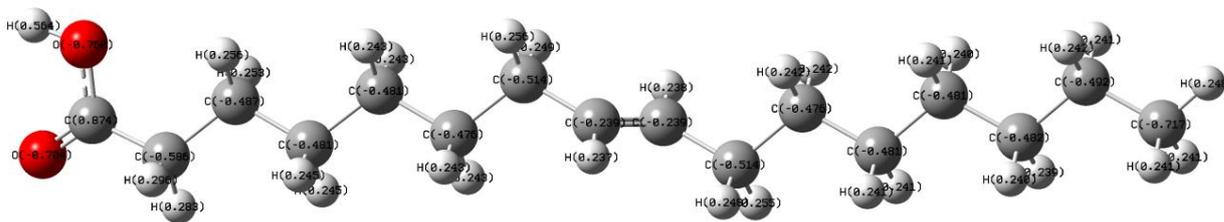


Fonte: Do autor (2019).

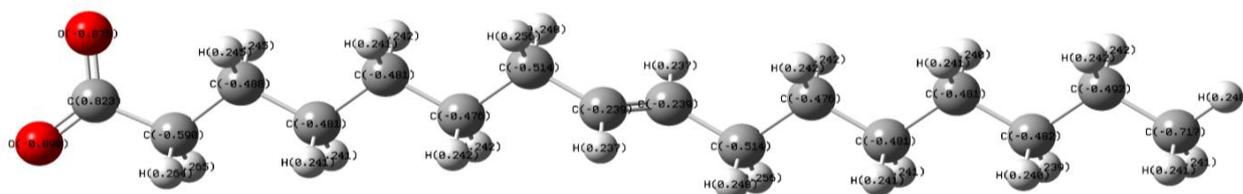
O mapa de potencial eletrostático teórico apresentado na figura 24 sugere que a interação entre CTAB e adsorvato desprotonado deverá de fato ser mais favorável, já que a densidade de cargas negativas é mais pronunciada no oleato do que no ácido oleico, tornando-o mais suscetível a interagir com uma molécula com densidade de cargas positiva como é o caso do CTAB. Outra ferramenta capaz de fornecer informações relacionadas às cargas presentes nas moléculas é a análise teórica das cargas atômicas. Na figura 25 é possível observar os resultados obtidos para a molécula de ácido graxo antes e após a perda do hidrogênio ácido.

Figura 25 - Cargas atômicas das moléculas de ácido oleico e oleato.

Ácido oleico



Oleato (ânion)



A análise das cargas atômicas mostrou que os oxigênios da molécula de ácido oleico apresentaram cargas negativas de - 0,75 e - 0,70 quando o hidrogênio está ligado à molécula. A partir da perda do hidrogênio ácido, as cargas negativas nestes oxigênios se intensificam (- 0,87 e - 0,89), justificando o fato de a densidade de cargas observada no mapa de potencial eletrostático ter sido mais negativa para o oleato.

Portanto, a interação entre CTAB e oleato pode ser favorecida também, pela atração da carga negativa do grupo carboxila desprotonado com o amônio quaternário da molécula de CTAB, que possui carga positiva.

Em primeira análise, este resultado pode parecer contraditório com relação ao comportamento observado na adsorção, que foi favorecida em pH's mais baixos, onde boa parte das moléculas de adsorvato encontram-se em sua forma molecular. Contudo, é importante salientar que a análise teórica de interação não levou em conta a estrutura das bentonitas, que conforme discutido anteriormente, possuem excesso de cargas negativas e, por isso, pH's mais ácidos favorecem a adsorção.

Não obstante, os estudos teóricos sugerem uma explicação aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção que demonstram maior tolerância do N3CTAB em valores de pH mais elevados, com relação ao materiais de partida. Além disso, as regiões ótimas previstas pela superfície de resposta (figura 20), sugerem a possibilidade de se obter valores máximos de Q_e ainda em valores de pH próximos de 9.

Com base no exposto, é plausível considerar que o tratamento com CTAB conferiu ao argilomineral melhor capacidade adsortiva, não apenas devido a redução da carga negativa,

conforme discutido anteriormente, mas também pela possibilidade de a molécula de CTAB agir como substrato para a adsorção do coletor.

4.9 Cinéticas de adsorção

A partir dos dados obtidos por meio do planejamento fatorial completo e sua posterior análise por meio das ferramentas, Gráficos de Pareto e Superfície de Resposta, determinou-se as melhores condições experimentais. De posse destes dados realizou-se ensaios de cinética a fim de determinar o tempo de equilíbrio para cada um dos materiais estudados. Os experimentos foram realizados no intervalo de 5 minutos a 24 horas, entretanto para dois dos adsorventes, a saber N1 e N4, ainda em 24 h os sinais de equilíbrio não eram totalmente nítidos, portanto o tempo de análise foi estendido para ambos. Comportamento similar foi observado por Oliveira *et al.* (2019), que utilizaram a bentonita como adsorvente para cafeína e também encontraram um longo tempo de equilíbrio, 40 h.

A figura 26 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios. Nota-se, entretanto que os tempos de equilíbrio se mostraram demasiadamente longos, algo que não é interessante do ponto de vista econômico, uma vez que processos longos demandam alto gasto energético que acarreta em custos elevados.

Figura 26 - Cinética de adsorção dos materiais N4, N3 e N3CTAB. (Continua)

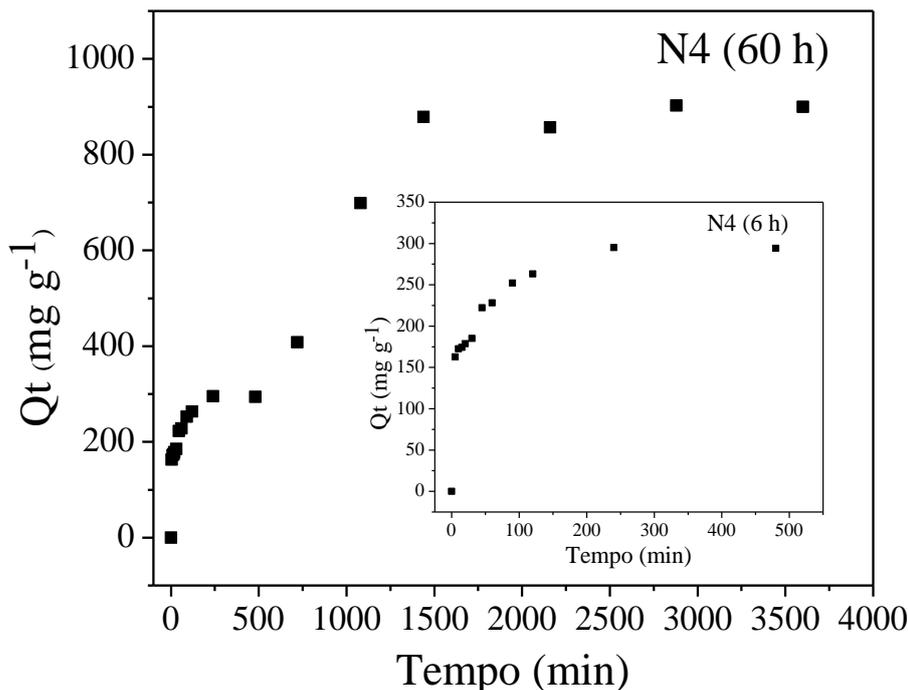
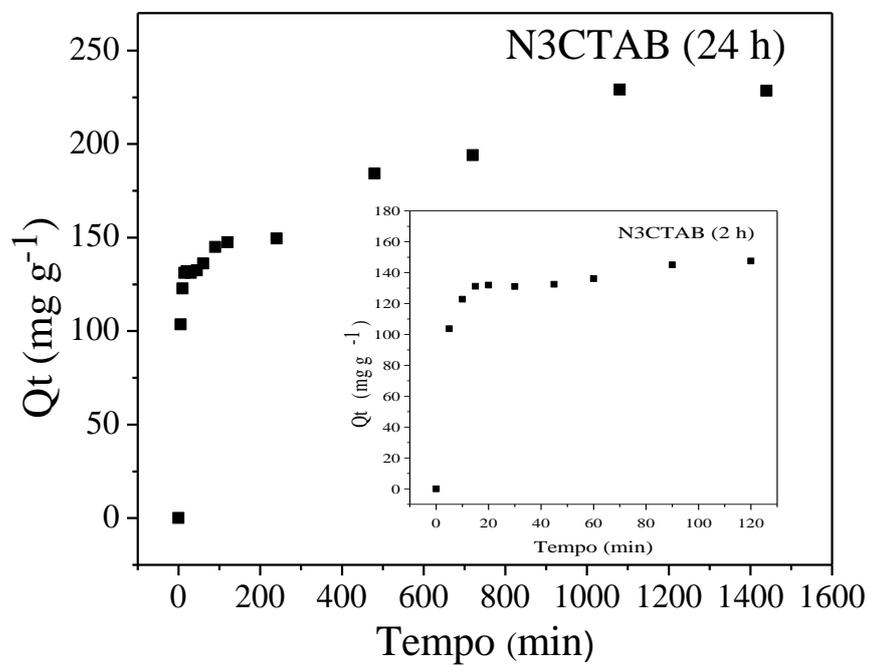
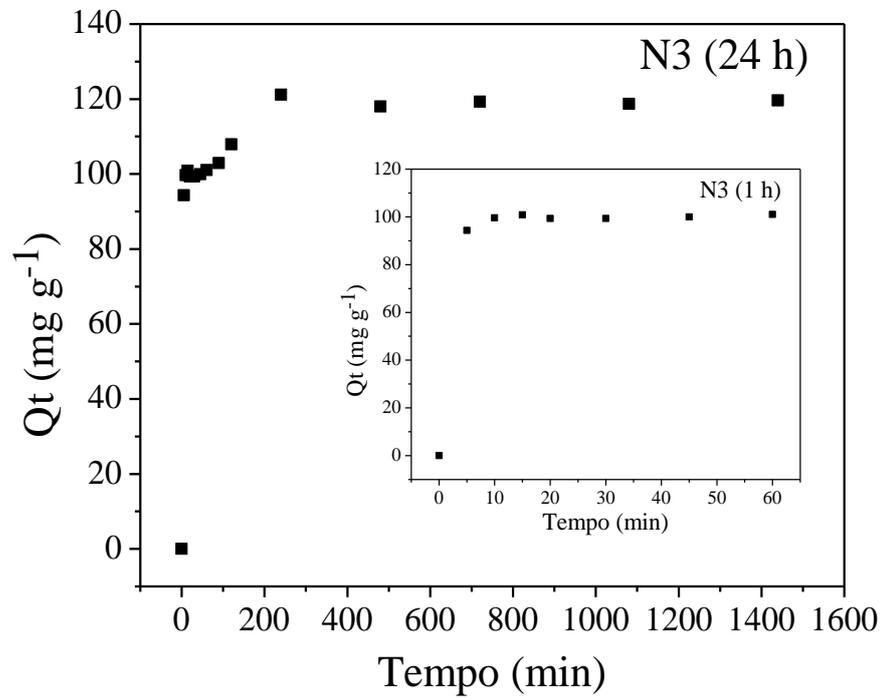


Figura 26 - Cinética de adsorção dos materiais N4, N3 e N3CTAB. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Por outro lado, observa-se que para a maioria dos materiais, houve pelo menos dois pontos de equilíbrio, isto é, em dois momentos distintos ao longo da análise a quantidade

removida permaneceu constante por alguns instantes. Tais resultados revelam a existência de duas etapas distintas dentro da cinética de adsorção.

A existência de etapas distintas dentro da cinética tem sido reportada na literatura. Atun e Sismanoglu (1996) estudaram a adsorção de Bis fenol A em caulinita. Os autores ajustaram os dados ao modelo de pseudoprimeira ordem linearizado e observaram a existência de duas etapas na cinética de adsorção. Segundo os autores as duas etapas foram caracterizadas pela existência de duas retas com inclinações diferentes, a primeira delas se refere a um processo onde a etapa limitante é a difusão no filme e a segunda, a difusão intrapartícula.

Segundo Tan e Hameed (2017), a etapa controladora da velocidade pode mudar durante o processo. Rudzinski e Plazinski (2008) observaram este comportamento estudando a adsorção de corantes em serragem de pinho e constataram que até que a quantidade removida atinja 80 %, a etapa controladora do processo é a cobertura da superfície. Sendo que posteriormente a etapa controladora passa a ser a difusão intrapartícula. Portanto, observa-se que o mecanismo capaz de governar a adsorção pode se alterar durante o processo.

A presença de mais de uma etapa na cinética de adsorção pode estar relacionada com a existência de diferentes mecanismos de adsorção. Em geral um dos mecanismos é preferencial, até que este atinja um primeiro instante de equilíbrio, a partir deste instante outro mecanismo passa a governar. Mecanismos distintos estão associados a sítios de adsorção distintos dentro do material. Outro fator que afeta o mecanismo é a facilidade de acesso a um sítio em detrimento do outro (Jardine e Sparks, 1984; Sparks, 1989; Lin *et al.*, 2018).

Portanto, acredita-se que o comportamento observado na cinética estudada é fruto da presença de pelo menos dois sítios distintos de adsorção. Há pelo menos duas hipóteses capazes de explicar as duas etapas observadas nos gráficos da figura 26. As bentonitas são argilominerías do tipo 2:1, com espaço interlamelar capaz de abrigar moléculas e íons e possuem também uma área externa relevante. Com isso, a adsorção pode ocorrer preferencialmente na área externa ou nos espaços interlamelares. Quando o primeiro destes locais é saturado, inicia-se a adsorção no segundo.

Esta hipótese tem sido proposta por alguns autores. Segundo Lin *et al.* (2018), a existência de duas etapas na cinética da adsorção de fosfato em bentonitas tratadas com zircônio, ocorre porque há num primeiro momento a adsorção na superfície externa do material. Quando os sítios da superfície externa são totalmente ocupados, a adsorção passa a ocorrer nos sítios presentes nos poros do material.

Goulding e Talibudeen (1979) estudaram a adsorção de potássio em solo e reportaram a existência de diferentes sítios de adsorção, na superfície externa e nos espaços interlamelares dos argilominerais, que são parte integrante de qualquer tipo de solo.

Jardine e Sparks (1984) também estudaram a adsorção de potássio em solo, constatando a existências de mais de um sítio de adsorção. Eles identificaram duas etapas na cinética de adsorção, uma lenta e outra rápida. Segundo os autores, a velocidade do processo foi influenciada pela acessibilidade aos sítios, sendo a etapa lenta devido à adsorção em sítios presentes nos espaços interlamelares das argilas que compõem o solo, como a vermiculita, por exemplo.

A existência de dois estágios, um lento e outro rápido, como descrito por Jardine e Sparks (1984) pode ser observado na figura 26, o primeiro estágio foi o mais rápido e o segundo estágio lento, que se manteve por um longo período no caso de N4.

Outra hipótese para explicar o fenômeno observado é que a etapa mais lenta seja fruto da adsorção em multicamadas. Isto é, a primeira etapa consistiria na adsorção dos ácidos graxos sobre a superfície externa do material e a segunda seria resultado da adsorção sobre a primeira camada formada de ácido graxo. A diferença da velocidade e dinâmica de adsorção nas duas etapas, seria fruto da diferença de interação entre adsorvato - adsorvente e entre adsorvato - adsorvato.

A relevância deste mecanismo foi observada por Varshney *et al.* (1996) que estudaram a adsorção do inseticida “*Phosphamidon*” em fosfato de antimônio e também encontraram indícios da existência de mais de uma etapa de adsorção. Segundo os autores, num primeiro instante ocorre a formação da monocamada, desta forma, as interações adsorvato - adsorvato são negligenciáveis, o processo depende da concentração do adsorvato e da disponibilidade de sítios ativos na superfície, a partir da saturação da superfície do adsorvente, outro mecanismo tem lugar, influenciado pela interação adsorvato - adsorvato e pelo rearranjo das moléculas, esta segunda etapa é a mais lenta.

Portanto do ponto de vista econômico e financeiro é mais factível utilizar o instante de equilíbrio de menor duração em aplicações práticas, apesar das inerentes perdas de rendimento. Diante do exposto, optou-se por avaliar os ajustes aos modelos cinéticos no primeiro instante de equilíbrio. Os tempos avaliados foram 6h, 1h e 2 h para N4, N3 e N3CTAB, respectivamente.

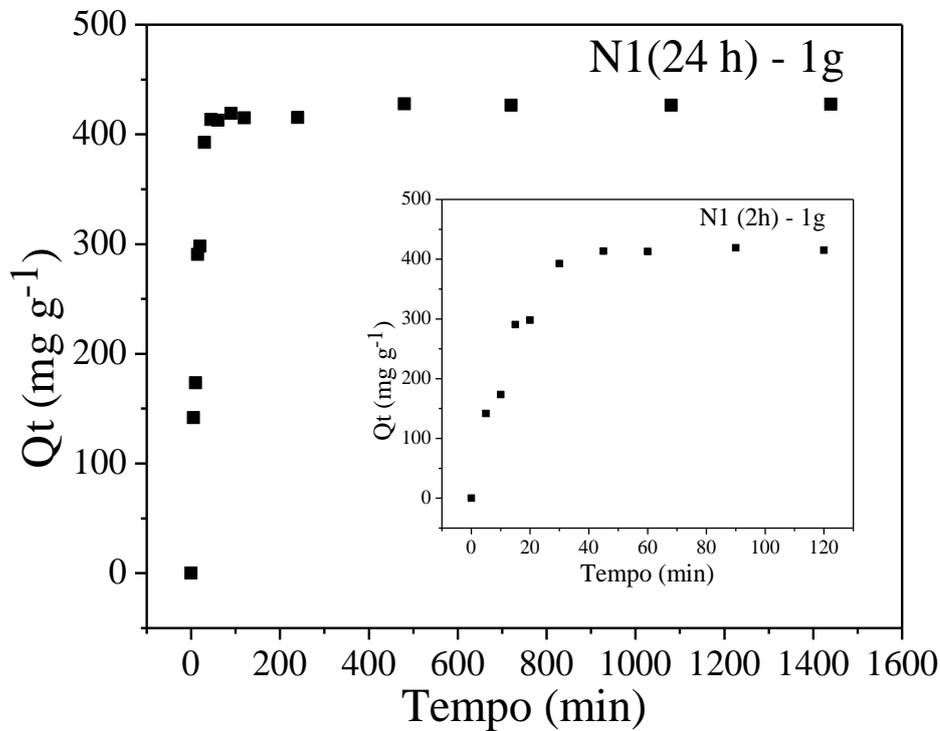
Ao contrário dos demais materiais nos quais para o ensaio cinético utilizou-se os parâmetros ótimos determinados por meio da superfície de resposta, para o material N1 optou-se por utilizar a massa de 1 g ao invés da massa 0,4 g (parâmetro ótimo baseado nas

análises de superfície de resposta). É importante salientar que as ferramentas quimiométricas apesar de poderosas e capazes de fornecer informações de grande relevância, não dispensam a avaliação do analista. A avaliação que motivou esta mudança foi o fato de que com 0,4 g o equilíbrio só seria atingido após 48 horas. Considerou-se este tempo demasiadamente longo e inviável do ponto de vista prático. Adicionalmente um primeiro instante de equilíbrio não foi observado tão nitidamente para o N1 como para os demais adsorventes. Testou-se então uma outra massa, maior, mas ainda na região ótima (região mais escura) do gráfico (figura 21), massa essa de 0,585 g. Com tudo, apesar de haver redução no tempo de equilíbrio (passou de 48 h para 36 h), acredita-se que este tempo ainda é inviável em perspectivas práticas. Portanto, optou-se por utilizar uma massa maior, mas que permita que o sistema atinja o equilíbrio em um tempo relativamente menor.

Não obstante com base nas superfícies de resposta para N1 é possível observar que utilizando a massa de 1 g, os demais parâmetros ótimos apontados para a massa de 0,4 g; se mantém. A concentração inicial de 50 g L^{-1} e $\text{pH} = 8$ permanecem sendo os pontos ótimos quando se utiliza a massa de 1 g.

A figura 27 apresenta a cinética obtida para N1, na massa de 1 g, $\text{pH} = 8$ e concentração de 50 g L^{-1} .

Figura 27 - Cinética de adsorção do material N1.



Fonte: Do autor (2019).

4.9.1 Modelos cinéticos

Existem diversos modelos cinéticos disponíveis na literatura que são de grande importância em estudos de adsorção, pois permitem inferir quais são os mecanismos atuantes nos processos. Os resultados obtidos por meio dos estudos cinéticos foram submetidos aos seguintes modelos, pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudossegunda ordem (Ho e Mckay, 2000), Elovich (ELOVICH; ZHABROVA, 1939) e Avrami (AVRAMI, 1940). Os resultados obtidos pelo ajustes dos dados aos modelos citados encontram-se na figura 28. Vale salientar que apenas o instante de primeiro equilíbrio para os materiais N4, N3 e N3CTAB foram submetidos aos modelos cinéticos.

Figura 28 - Ajuste aos modelos cinéticos. (Continua)

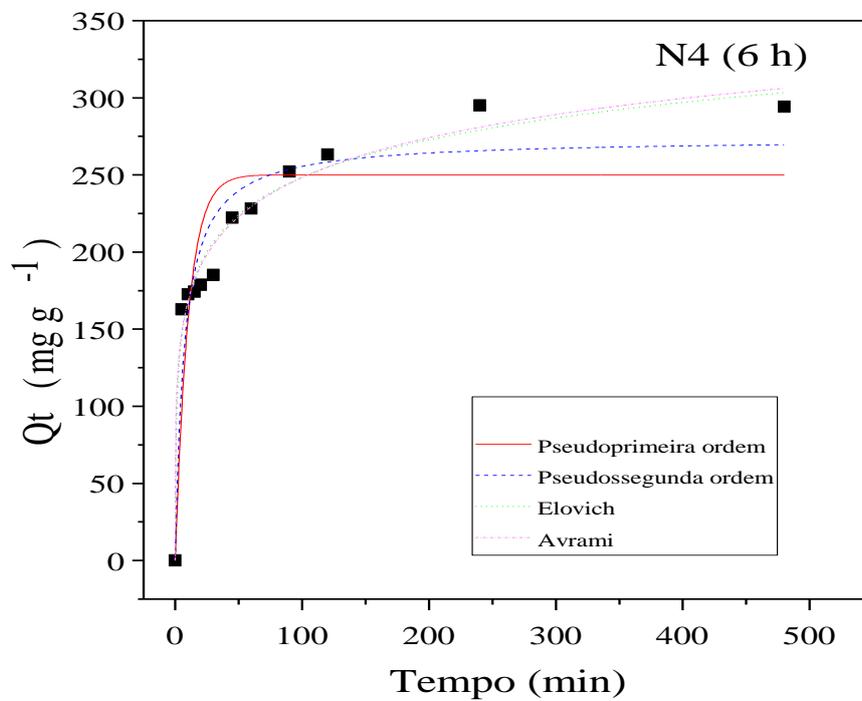
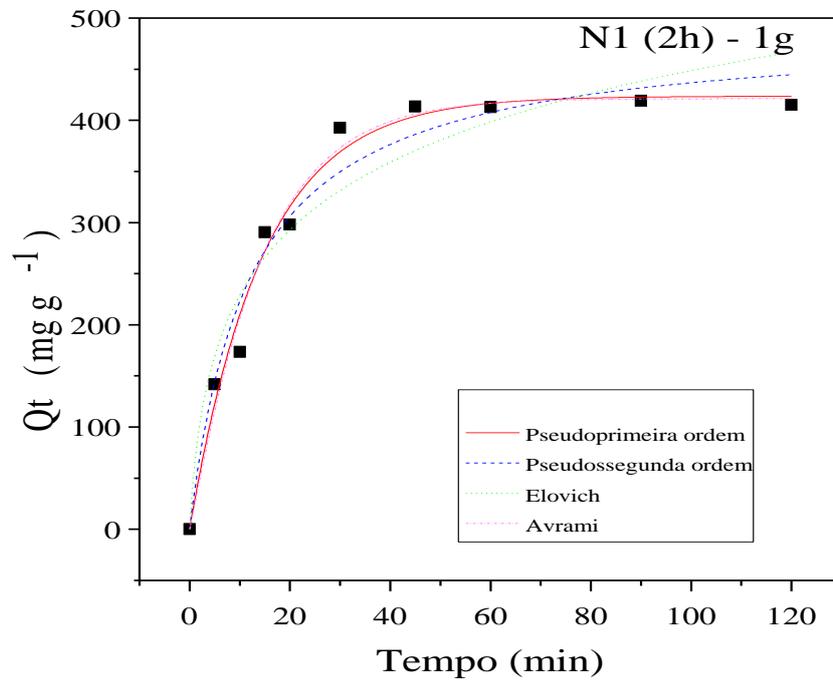
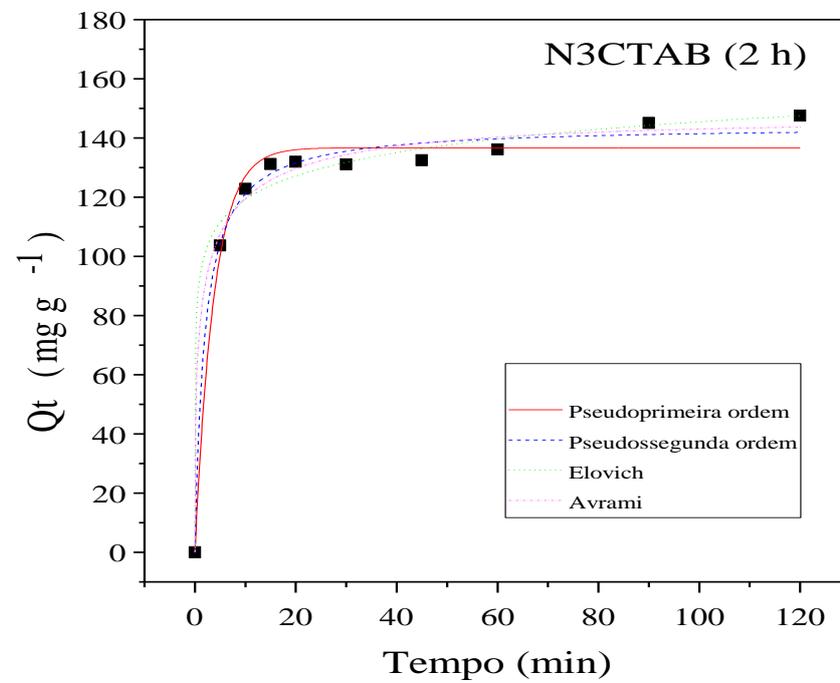
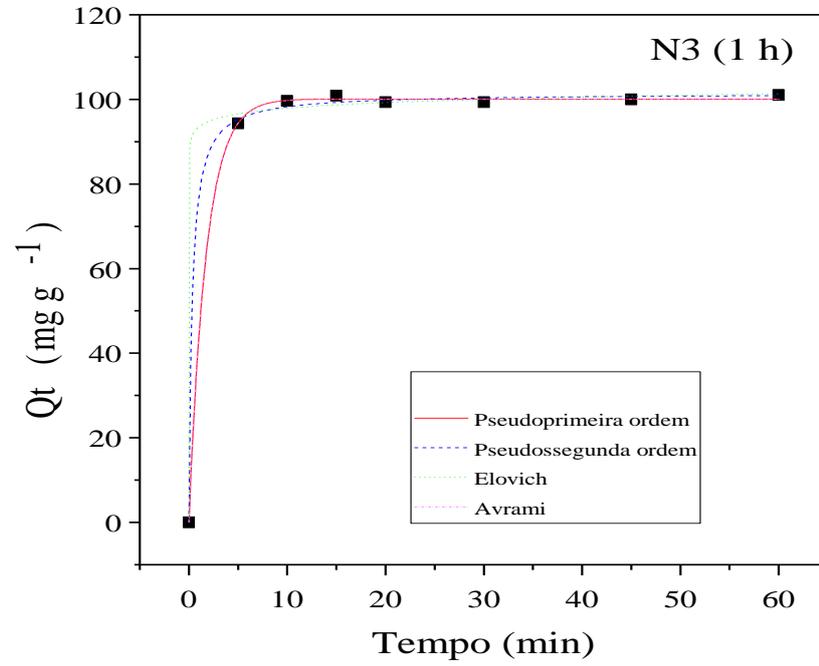


Figura 28 - Ajuste aos modelos cinéticos. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2019).

Nota-se com base na figura 28 que houve variação considerável no tempo de equilíbrio dos materiais. N1 atingiu o equilíbrio com apenas 2 horas, já N4 levou 6 horas para alcançá-lo.

Com relação a N3 e N3CTAB, os tempos de equilíbrio foram de 1 e 2 horas respectivamente. Observa-se que uma eficiência levemente superior de N3CTAB neste estágio, uma vez que com 1 hora de contato a quantidade removida já era superior a N3.

Percebe-se ainda que N4 apresentou maior capacidade adsorptiva com relação a N3 e N3CTAB. No entanto a evolução do processo se deu de forma similar, isto é, por volta de 1 h de contato os 3 adsorventes haviam removido quantidades semelhantes de adsorvato. Porém, no tempo situado entre 1 e 2 horas N3 e N3CTAB já haviam atingido o equilíbrio, ao passo que N4 só foi atingi-lo em 6 horas. Acredita-se que este comportamento deva estar relacionado a maior área superficial externa de N4. Os resultados dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos encontram-se na tabela 15.

Tabela 15 - Ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos.

		N1	N4	N3	N3CTAB
Pseudoprimeira	Qe (mg g ⁻¹)	423,56	250,13	100,09	136,71
	ordem				
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0684	0,098	0,572	0,265
	R ²	0,984	0,796	0,999	0,983
	ARE	6,553	15,015	0,507	3,67
Pseudossegunda	Qe	488,93	273,47	101,42	144,15
	ordem				
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,71x10 ⁻⁴	5,22x10 ⁻⁴	0,0305	3,64x10 ⁻³
	R ²	0,966	0,905	0,999	0,992
	ARE	7,576	8,471	0,912	2,415
Elovich	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0101	427,81	2,71x10 ²¹	41390,22
	b (g mg ⁻¹)	0,0286	0,0286	0,521	0,088
	R ²	0,931	0,978	0,998	0,989
	ARE	11,846	4,915	1,172	2,905
Avrami	Qe (mg g ⁻¹)	421,208	413	100,099	145,998
	k _{av} (min ⁻¹)	0,069	0,0079	0,578	0,449
	n _{av}	1,064	0,245	0,989	0,357
	R ²	0,984	0,981	0,999	0,9916
	ARE	6,242	75,896	0,50	7,156

Fonte: Do autor (2019).

A tabela 15 apresenta os valores calculados de cada parâmetro inerente a cada modelo cinético, bem como os valores obtidos de R² (coeficiente de determinação) e ARE (Erro relativo médio) que dizem respeito à qualidade dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos avaliados. Segundo Narayanan *et al.* (2017) a análise apenas dos valores de R² não é suficiente para determinar o melhor modelo, fazendo-se necessário avaliar também o erro. Valores de R² mais próximos de 1 e valores de ARE mais próximos de zero sinalizam que a quantidade adsorvida prevista se aproxima da quantidade adsorvida experimentalmente (Royer *et al.*, 2009; Tan e Hameed, 2017).

Para o material N1, nota-se que os modelos de pseudoprimeira ordem e de Avrami foram os que melhor se ajustaram, com coeficiente de determinação iguais, porém o modelo de Avrami apresentou menor valor de ARE. O modelo de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios desocupados, além

disso, é reportado em literatura que este modelo descreve bem sistemas onde a adsorção ocorre rapidamente (Ali *et al.*, 2016), que é o caso da adsorção observada para N1, em que nota-se um rápido crescimento de Q_t até que o equilíbrio é alcançado.

O modelo cinético de Avrami possui grande importância e utilidade, uma vez que descreve modelos de ordem fracionária. O parâmetro n_{av} pode ser um número inteiro ou fracionário. Quando o valor obtido de n_{av} se aproxima de 1, tem-se uma aproximação com o modelo de pseudoprimeira ordem (Tan e Hameed, 2017). Portanto, como o valor de n_{av} encontrado foi de 1,06452; espera-se que tanto Avrami quanto pseudoprimeira ordem descrevam o mecanismo de adsorção deste sistema.

Para N4, os melhores valores de R^2 foram obtidos das cinéticas de Elovich e Avrami. Entretanto, observa-se um elevado erro associado à cinética de Avrami, o que demonstra que esta equação não foi eficiente em prever os valores experimentais. Acredita-se que o modelo que melhor descreve o mecanismo de adsorção em N4 seja o modelo de Elovich. Este modelo sugere predominância de adsorção química em superfícies heterogêneas e se baseia no princípio de que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção, implicando em adsorção em multicamadas.

Com relação a N3 e N3CTAB observou-se valores de R^2 muito próximos de 1 para todos os modelos estudados.

Acredita-se que os modelos de pseudoprimeira ordem e Avrami são aqueles que melhor descrevem o comportamento de N3, uma vez que apresentaram valor de ARE inferior aos demais adsorventes. Além disso nota-se que assim como observado para N4, o valor de n_{av} se mostrou bastante próximo de 1.

Já para N3CTAB, o erro calculado para Avrami foi bastante superior aos demais modelos. O modelo que apresentou o valor de R^2 mais próximo de 1 e menor valor de ARE foi o de pseudosegunda ordem. Acredita-se portanto, que este seja o modelo que melhor se ajusta aos dados de N3CTAB. Nota-se, entretanto que houve um bom ajuste dos dados a todos os modelos estudados.

4.10 Isotermas de adsorção

Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno que rege a retenção ou a mobilidade de uma substância dos meios aquosos para uma fase sólida a uma temperatura e pH constantes (Foo e Hameed, 2010). As isotermas de equilíbrio fornecem ainda os dados físico-químicos básicos para avaliar a aplicabilidade do processo de adsorção,

bem como informações sobre a afinidade entre adsorvato e adsorvente (Dawodu e Akpomie, 2016).

Os resultados obtidos por meio do ajuste dos dados às isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubnin-Radushkevich estão dispostos na tabela 16.

A partir dos resultados apresentados na tabela 16 é possível notar que os dados de todos os materiais se ajustaram bem à isoterma de Sips, uma vez que os valores de R^2 obtidos para este modelo foram superiores aos valores encontrados para os demais modelos em todos os adsorventes estudados. Vale ainda salientar que, para Sips, não foram obtidos ajustes inferiores a 0,95 ($R^2 \geq 0,95$). Os menores valores associados aos erros (ARE) de quase todos os materiais foram obtidos também para a isoterma de Sips. Com exceção do N3, em que o valor de ARE para Sips foi superior ao valor encontrado para Langmuir e Freundlich, ainda assim a diferença não foi substancial.

Tabela 16 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.

		N1	N4	N3	N3CTAB
Langmuir	Q_m (mg g ⁻¹)	1187,09	470,76	722,12	174,75
	K_L (L mg ⁻¹)	$1,63 \times 10^{-4}$	$6,96 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-6}$	$3,56 \times 10^{-4}$
	R^2	0,951	0,946	0,963	0,900
	ARE	41,41	8,55	11,55	6,85
Freundlich	k_F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	4,19	8,33	0,014	19,64
	n_F	1,86	2,88	1,19	5,06
	R^2	0,889	0,934	0,956	0,950
	ARE	34,07	7,25	11,212	4,47
Sips	Q_m (mg g ⁻¹)	847,85	581,67	322,86	250,65
	K_s (L mg ⁻¹)	$2,24 \times 10^{-4}$	$4,01 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$9,76 \times 10^{-5}$
	n_s	0,566	1,38	0,695	2,27
	R^2	0,982	0,957	0,969	0,968
	ARE	9,09	7,02	12,46	3,75
Dubnin-Radushkevich	Q_m (mg g ⁻¹)	755,65	345,73	219,45	158,06
	b_{DR} (mol ² J ⁻²)	$1,34 \times 10^{-8}$	$1,35 \times 10^{-8}$	$4,53 \times 10^{-8}$	$6,15 \times 10^{-9}$
	E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	6,12	6,09	3,32	9,01
	R^2	0,945	0,633	0,920	0,670
	ARE	21,68	19,34	29,86	9,98

Fonte: Do autor (2019).

Portanto, acredita-se que a isoterma de Sips é aquela que melhor descreve o comportamento dos sistemas estudados. Esta isoterma pode se reduzir a Langmuir ou Freundlich. Nota-se que houve casos em que ela se aproximou mais de Langmuir e em outros de Freundlich. Como por exemplo no caso de N1, em que o R^2 de Freundlich foi inferior ao de Langmuir.

O parâmetro n de Sips é relacionado à heterogeneidade do material (Raganati *et al.*, 2018). Observou-se um aumento no valor deste parâmetro do N3 para o N3CTAB, sugerindo que o tratamento tornou a superfície do material mais heterogênea. Um comportamento similar foi observado por Türker *et al.*, (2017), que modificaram uma montmorilonita com o surfactante quaternário cloreto de benzetônio e também observaram um acréscimo na heterogeneidade, como resultado da modificação.

Foi encontrado para N3CTAB um valor de n de Freundlich superior ao de N3, um maior valor de n indica melhor adsorção e formação de uma ligação relativamente forte entre o adsorvato e adsorvente (Yang *et al.*, 2017). Este resultado sugere que o tratamento com CTAB incrementou a capacidade adsortiva do material uma vez que foi capaz de promover um ambiente mais favorável à interação com o adsorvato. Este resultado corrobora com aqueles obtidos por meio de simulações computacionais, que demonstram interação entre o adsorvato e CTAB.

As isotermas de adsorção são capazes de fornecer informações relevantes acerca da energia envolvida no processo (E_{ads}). Esta energia pode ser calculada por meio da equação 16 utilizando o fator b_{DR} obtido da isoterma de Dubnin - Radushkevich.

$$E_{ads} = \frac{1}{(2b_{DR})^{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

O valor da energia de adsorção ajuda a elucidar o mecanismo pelo qual o processo transcorreu: Fisissorção, quimissorção ou troca iônica. Valores de E_{ads} no intervalo de 1 a 8 kJ mol⁻¹ indicam fisissorção, no intervalo de 8 a 16 kJ mol⁻¹, indicam troca iônica e valores superiores a 20 kJ mol⁻¹ dizem respeito a quimissorção (Sudha *et al.*, 2015). Obteve-se para N1 o valor de 6,117 kJ mol⁻¹, para N4; 6,093 kJ mol⁻¹; para N3; 3,321 kJ mol⁻¹ e para N3CTAB; 9,014 kJ mol⁻¹. Com base nestas considerações, acredita-se que para todos os materiais o tipo de adsorção mais atuante seja a fisissorção, mesmo para N3CTAB, que apresentou valor de E_{ads} superior a 8 kJ mol⁻¹. Pois a inserção do surfactante sobre a superfície da bentonita pode levar a formação de um substrato capaz de adsorver fisicamente as moléculas de ácido graxo. Além disso, os valores de 8 e 9 kJ mol⁻¹ são valores próximos e o

ajuste da isoterma de Dubnin - Radushkevich para N3CTAB não foi o ideal (valor de R^2 distante de 1), o que pode explicar um pequeno desvio no valor calculado para a energia.

É possível, por meio da isoterma de Langmuir, verificar se o processo adsorptivo ocorre ou não de maneira favorável. De posse do K_L (constante de Langmuir), calcula-se o fator de separação (R_L).

Na tabela 17 são apresentados os valores do fator de separação (R_L) calculados para os adsorventes estudados. Para o cálculo utiliza-se a equação 17, com os dados obtidos junto á isoterma de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (17)$$

O fator de separação fornece as seguintes informações a respeito do processo adsorptivo: se $R_L > 1$ o processo não é favorável; $R_L = 1$ o processo é linear; $R_L = 0$ o processo é irreversível e $0 < R_L < 1$ o processo é favorável (Foo e Hameed, 2010).

Tabela 17 - Dados do fator de separação para os adsorventes.

Co (g L ⁻¹)	R _L			
	N1	N4	N3	N3CTAB
10	0,831	0,775	0,965	0,617
20	0,710	0,533	0,929	0,239
40	0,653	0,340	0,867	0,103
50	0,542	0,284	0,841	0,077
60	0,511	0,242	0,815	0,061
80	0,363	0,183	0,768	0,043
100	0,233	0,146	0,721	0,033

Fonte: Do autor (2019).

Conforme os dados obtidos por meio do fator de separação, conclui-se que o processo foi favorável para todos os sistemas estudados, uma vez que os valores mantiveram-se entre 0 e 1.

4.11 Análise das energias envolvidas no processo

As energias envolvidas no processo adsorptivo, entalpia (H), entropia (S) e energia de Gibbs (G) ajudam a elucidar os mecanismos que o governam. Um dos parâmetros que exerce grande influência na adsorção é a temperatura, conhecer sua influência é de extrema importância tanto para elucidação dos mecanismos como para avaliar a aplicabilidade prática.

O efeito deste parâmetro na eficiência dos melhores materiais estudados (N1 e N4) foi avaliado nas seguintes temperaturas 25, 35 e 45 °C. A energia livre de Gibbs padrão, entalpia padrão e entropia padrão, foram determinadas utilizando-se as seguintes equações:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

Com base nas equações acima descritas, tem-se que:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

Em que K_d é a constante de distribuição em $L \text{ mol}^{-1}$.

A constante de distribuição (K_d) pode ser obtida por meio da isoterma linear, que é o modelo mais simples empregado para descrever o comportamento da adsorção. A isoterma linear considera que a afinidade do adsorvato pelo adsorvente permanece constante durante um determinado intervalo de concentração (Hörsing *et al.*, 2011; Mutavdžić Pavlović *et al.*, 2014), e pode ser descrita como:

$$Q_e = K_d \times C_e \quad (19)$$

K_d pode ser encontrado por meio da inclinação da reta obtida plotando-se $Q_e \times C_e$, respeitando-se a faixa linear (Mutavdžić Pavlović *et al.*, 2014). No presente estudo K_d foi calculado na faixa de concentração inicial igual e inferior a 40 g L^{-1} , faixa esta em que toda a isoterma é linear.

Uma vez conhecido o valor K_d , determina-se ΔH e ΔS por meio da equação 18, plotando-se $\ln K_d \times 1/T$, em que ΔH é a inclinação da reta e ΔS o intercepto. Por fim, é possível encontrar ΔG utilizando a equação 10 (Bulut *et al.*, 2008).

Os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados para N1 e N4 podem ser vistos na tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do coletor em bentonitas.

Adsorvente	T (K)	K_d (L g ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
N1	298,15	0,1318	-9307,22	-83622,2	-249,2
	308,15	0,0815	-6814,68		
	318,15	0,0156	-4322,14		
N4	298,15	0,0067	-4184,02	-66154,5	-207,8
	308,15	0,0046	-2105,52		
	318,15	0,0012	-27,02		

Fonte: Do autor (2019).

É importante salientar que K_d foi convertido de $L\ g^{-1}$ para $L\ mol^{-1}$ de modo que os valores das grandezas termodinâmicas fossem obtidos também em mol.

Os dados da tabela 18 mostram que a adsorção do coletor a base de ácidos graxos nas bentonitas N1 e N4 foi um processo favorável termodinamicamente, uma vez que os valores de ΔG foram menores que zero (Yang *et al.*, 2017).

Tanto para N1 quanto para N4 a influência do aumento da temperatura exerceu efeito negativo na adsorção, já que a energia de Gibbs aumentou com o aumento da temperatura. Menores valores de energia de Gibbs apontam para processos mais espontâneos (Yang *et al.*, 2017). Além disso, o processo se mostrou exotérmico, em que o valor negativo obtido para ΔH , mostra que há liberação de energia. Portanto o aumento da temperatura tende a deslocar o equilíbrio no sentido oposto ao da adsorção, ou seja, favorece a dessorção (Xi *et al.*, 2011).

O valor negativo de entropia sugere que houve diminuição dos graus de liberdade das moléculas de adsorvato, o que é razoável, já que as moléculas migraram do seio da solução onde possuíam maior mobilidade para a superfície do sólido (Han *et al.*, 2005). No entanto, a liberação de energia gerada pela interação entre adsorvato e adsorvente foi suficiente para que o processo ocorresse de forma espontânea.

4.12 Regeneração dos adsorventes

O reaproveitamento dos materiais configura economia de recursos, tanto do ponto de vista do adsorvente, quanto do adsorvato. O processo de dessorção tem por objetivo regenerar o adsorvente e disponibilizar o adsorvato para reutilização. Entretanto, é necessário ter em vista que o processo de dessorção deve ser sobretudo, ambientalmente amigável e viável economicamente. Se alguma dessas premissas não é contemplada, o reaproveitamento torna-se impraticável.

Para os testes de reaproveitamento foram realizados ciclos de adsorção/dessorção para os materiais N1 e N4, que conforme descrito no tópico 4.8.3, foram aqueles que apresentaram as melhores eficiências na remoção do adsorvato. Os resultados obtidos para cada ciclo de adsorção estão dispostos na tabela 19.

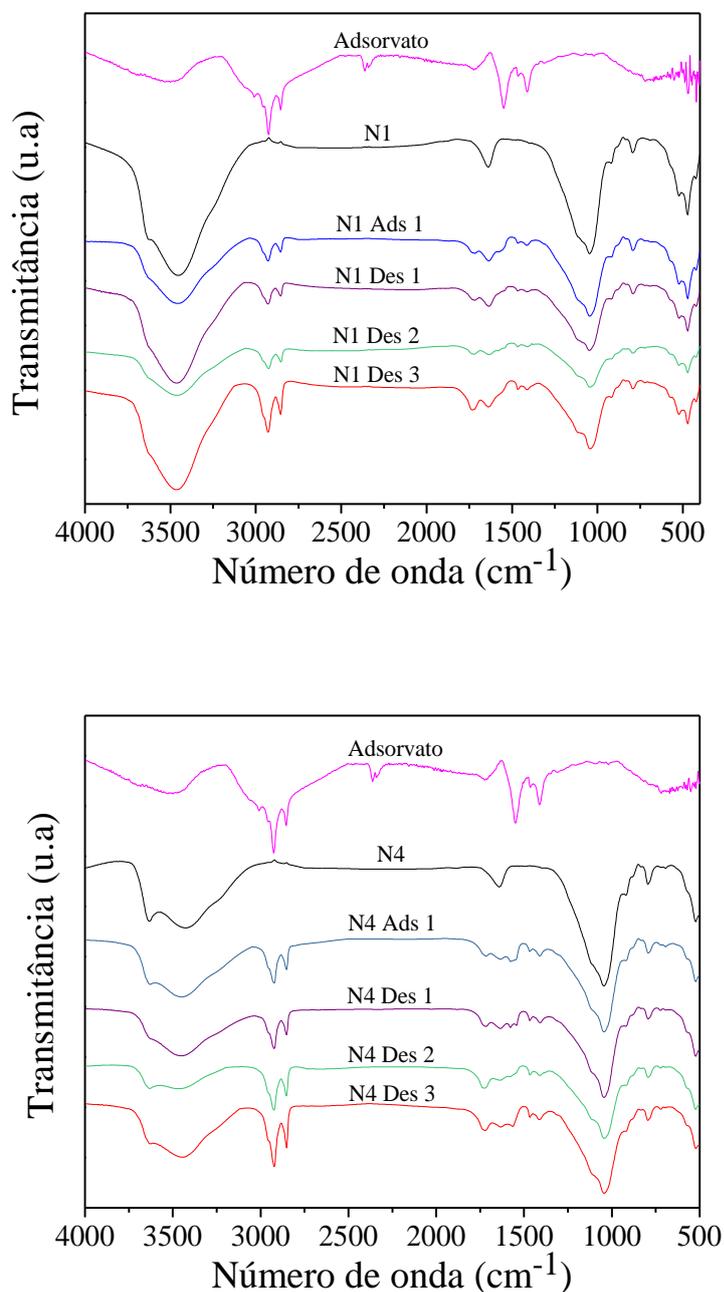
Tabela 19 - Eficiência dos adsorventes após seguidas reutilizações.

Qe (mg g⁻¹)		
	N1	N4
Ciclo 1	453,08	224,11
Ciclo 2	315,50	68,67
Ciclo 3	204,72	20,33

Fonte: Do autor (2019).

A partir dos dados apresentados na tabela 19, nota-se que houve uma queda na eficiência dos adsorventes a cada ciclo de reutilização. Este resultado sugere que o processo de dessorção não foi eficiente o bastante para promover a retirada de todo o adsorvato da superfície do material. Com isso, boa parte dos sítios de adsorção permaneceram ocupados, resultando em queda de rendimento no ciclo seguinte. A cada ciclo o número de sítios ocupados cresceu. A fim de confirmar este comportamento, análises de IVTF (figura 29) dos materiais naturais, do adsorvato e dos adsorventes após os processos de adsorção e dessorção foram realizadas.

Figura 29 - IVTF do adsorvato e adsorventes antes e após a adsorção e dessorção.



Fonte: Do autor (2019).

Por meio da análise dos espectros de IVTF (figura 29) para os sistemas envolvendo N1 e N4, fica evidente que, de fato, após cada ciclo, parte do adsorvato permaneceu aderido ao adsorvente, uma vez que as bandas nas regiões de 2900 e 1600 cm^{-1} , características do adsorvato, fizeram-se presentes após a adsorção, e após os seguidos eventos de dessorção. Outro indicio é o fato de a banda na região de 1645 cm^{-1} , resultante da deformação angular da

ligação OH, ter sofrido modificações se comparado o material de partida com o material submetido aos eventos de adsorção e dessorção.

O adsorvato estudado é uma mistura de ácidos graxos; portanto, espera-se observar bandas referentes a ligação carbono-hidrogênio, como a observada na região de 2900 cm^{-1} . Após o terceiro ciclo, a banda presente nesta região aumentou sua intensidade tanto para N1 quanto para N4, confirmando que ciclo após ciclo a quantidade de adsorvato não dessorvido aumentou e por isso a eficiência do adsorvente diminuiu.

Esta banda se refere a deformação axial da ligação C - H e ocorre frequentemente na região entre 3000 e 2840 cm^{-1} . Já a região próxima a 1500 cm^{-1} é conhecida pela presença de bandas referentes a deformação angular de ligações C - H (SILVERSTEIN, 2007).

Apesar da queda de rendimento dos materiais após cada reuso, para N1, o adsorvente manteve 60% de sua capacidade de remoção com relação ao ciclo anterior. Portanto, acredita-se que a metodologia utilizada foi satisfatória, devido, sobretudo a sua simplicidade e baixo custo. O uso de solventes orgânicos poderia promover melhor remoção do adsorvato. No entanto sua utilização elevaria os custos do processo, além de gerar resíduos.

5 CONCLUSÃO

Por meio dos experimentos realizados foi possível obter resultados expressivos de adsorção do coletor nas bentonitas naturais (N1, N3 e N4) e modificada (N3CTAB). Há que se destacar a elevada concentração inicial estudada. As investigações realizadas com o auxílio da quimiometria mostraram que há interação entre os parâmetros estudados, principalmente entre pH e massa. O pH se mostrou o parâmetro mais influente no processo, exibindo um efeito negativo, ou seja, o aumento do pH desfavoreceu o processo.

Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas que revelaram propriedades influentes na adsorção. As análises de potencial zeta confirmaram a presença de cargas negativas nas bentonitas, já as análises de difração de raios X e fluorescência de raios X indicaram substanciais diferenças estruturais do material N3 com relação a N1 e N4. A área superficial foi outra propriedade distinta entre estes materiais, sendo que N3 apresentou os menores valores dentre os adsorventes naturais. As caracterizações indicaram que o método de modificação proposto para N3 promoveu a inserção do íon CTAB no material.

O tratamento pelo qual N3 foi submetido originou um material com propriedades texturais distintas do material de partida, especialmente cargas superficiais, o que gerou um material com características mais adequadas ao sistema estudado. Destaca-se a elevada capacidade adsortiva de N1 e N4 em toda a faixa de concentração estudada. As melhores taxas de remoção do ácido graxo foram obtidas em pH's mais próximos de 8, concentração inicial de 50 g L^{-1} e em massas próximas de 0,4 g para os adsorventes naturais e 1 g para N3CTAB. Estas condições foram utilizadas para a realização de ensaios de cinética de adsorção, sendo obtidos os tempos de 6, 1 e 2 horas no primeiro instante de equilíbrio, para N4, N3 e N3CTAB respectivamente. Os experimentos de isoterma de adsorção revelaram que o modelo que melhor descreve o comportamento dos sistemas estudados é o de Sips.

O processo adsortivo se mostrou espontâneo para os materiais avaliados (N1 e N4), uma vez que foram obtidos valores para a energia de Gibbs. Estes materiais demonstraram ainda capacidade de regeneração, apesar de haver perdas de eficiência após cada ciclo de reuso.

Os estudos teóricos indicaram fortes indícios de que a melhora do rendimento de N3CTAB, com relação ao material de partida, ocorreu em função da criação de um substrato mais favorável a adsorção. A presença deste substrato fez com que N3CTAB adquirisse maior tolerância a variação de pH com relação aos materiais naturais.

Portanto, com base nos resultados obtidos conclui-se que as bentonitas podem ser grandes alternativas para o tratamento de efluentes ricos em coletores da classe dos ácidos graxos. Não obstante, sua flexibilidade permite que modificações sejam realizadas ajustando suas propriedades à sistemas específicos. Isto faz destes materiais, adsorventes potenciais para aplicação na remoção tanto de ácidos graxos quanto de diversos outros tipos de coletores.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAKA-WOOD, G. B.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors. **International Journal of Mineral Processing**, v. 158, p. 55-62, 1/10/ 2017. ISSN 0301-7516. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751616302459>>.

AHMAD, R.; MIRZA, A. Heavy metal remediation by Dextrin-oxalic acid/Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) – Montmorillonite (MMT) nanocomposite. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 4, p. 57-65, 3// 2017. ISSN 2352-801X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X17300085>>.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, n. 1–2, p. 48-67, 11/4/ 2008. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868608001139>>.

AI, G.; YANG, X.; LI, X. Flotation characteristics and flotation kinetics of fine wolframite. **Powder Technology**, v. 305, p. 377-381, 1// 2017. ISSN 0032-5910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591016306520>>.

AL-ZABEN, M. I.; MEKHAMER, W. K. Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1523-S1529, 2017/05/01/ 2017. ISSN 1878-5352. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001238>>.

ALI, A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p. 57-63, 5// 2017. ISSN 2215-1532. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153216300873>>.

ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317-332, 6// 2016. ISSN 0925-8574. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857416301641>>.

AMORIN, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios x**. 128 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215-225, 5// 2015. ISSN 0957-5820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582015000518>>.

ATUN, G.; SISMANOGLU, T. Adsorption of 4,4'-iso propylidene diphenol and diphenylolpropane 4,4' dioxyacetic acid from aqueous solution on kaolinite. **Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control**, v. 31, n. 8, p. 2055-2069, 1996. ISSN 1077-1204. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996VJ45400016 >.

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

ARINGHERI, R. et al. TESTING A SIMPLE METHYLENE-BLUE METHOD FOR SURFACE-AREA ESTIMATION IN SOILS. **Agrochimica**, v. 36, n. 3, p. 224-232, May-Jun 1992. ISSN 0002-1857. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1992JR83200003 >.

AU, P.-I.; LEONG, Y.-K. Rheological and zeta potential behaviour of kaolin and bentonite composite slurries. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 530-541, 2013/09/05/ 2013. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713005414>>.

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

BELBACHIR, I.; MAKHOUKHI, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, ISSN 1876-1070. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187610701730086X>>.

_____. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 75, p. 105-111, 2017/06/01/ 2017. ISSN 1876-1070. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187610701730086X>>.

BARBOSA. E. F. **Utilização de biomassa de pinhão manso como adsorvente para remoção de corante rosa de bengala de soluções aquosas**. 99 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018. Não publicada

BRUMADINHO: as últimas notícias sobre o rompimento de barragem da Vale. **El País**. Brumadinho, 8 fev.2019. Disponível em: https://brasil.elpais.com/brasil/2019/02/01/politica/1549044928_726130.html. Acesso em: 11 de fev. 2019.

BELHOUCHE, N.; ZAGHOUCHE-BOUDIAF, H.; VISERAS, C. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 9-15, 1// 2017. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716303568>>.

BERGAOUI, M. et al. Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 697-707, 2018/12/15/ 2018. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218344660>>.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 277-296, 3/1/ 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710000288>>.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: FAÏZA BERGAYA, B. K. G. T. A. G. L. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, v. Volume 1, 2006. p.19-86. ISBN 1572-4352.

BRITO, M. J. P. et al. Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 421-428, 2// 2017. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016306762>>.

BU, H. et al. Effects of complexation between organic matter (OM) and clay mineral on OM pyrolysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 212, p. 1-15, 2017/09/01/ 2017. ISSN 0016-7037. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703717303186>>.

BULATOVIC, S. M. 2 - Collectors. In: (Ed.). **Handbook of Flotation Reagents**. Amsterdam: Elsevier, 2007a. p.5-41. ISBN 978-0-444-53029-5.

_____. 7 - Adsorption Mechanism of Flotation Collectors. In: (Ed.). **Handbook of Flotation Reagents**. Amsterdam: Elsevier, 2007b. p.125-152. ISBN 978-0-444-53029-5.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 234-246, 2008/11/01/ 2008. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108000504>>.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 9, Apr 2012. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000303147000001 >.

CAMARGO, A, J. **Estudo químico-quântico ab initio e semi-empírico de compostos inorgânicos e orgânicos com possíveis aplicações tecnológicas**. Tese (Físico-Química) – Universidade São Paulo, São Carlos, 2001.

CAMARGO, L. T. F. M.; CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B. Estudo químico quântico da atividade da indolo [2,1b] quinazolina e seus derivados análogos contra o câncer de mama. **Revista Processos Químicos**, ano 2, n. 4, 2008.

CARMODY, O. et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—Implications for oil spill remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 17-24, 1/1/ 2007. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706008411>>.

CAVALCANTE, S. M., **Organofilização de uma Mg-bentonita da Baciado Parnaíba-sul do Maranhão e Sua Utilização em Poli (Metacrilato de Metila)**. Dissertação de Mestrado, Univerisdade Federal do Pará, Belém, 2014.

CHEN, B. et al. Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): Isotherm, kinetic and characterization studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 612-621, 5/5/ 2017.

ISSN 0927-7757. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717300912>>.

COSTA, A. M. F., Comprovação teórica dos efeitos esteroeletrônicos responsáveis pelas alturas de barreiras rotacionais internas do etano, e derivados substituídos por cloro e flúor. Monografia. Gurupi, 2015.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 6// 2006. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405002452>>.

DASTKHOON, M. et al. Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 94-105, 7// 2017. ISSN 1350-4177. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716304126>>.

DAWODU, M. O.; AKPOMIE, K. G. Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 4, p. 3211-3218, 2016/12/01/ 2016. ISSN 1110-0168. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016816302186>>.

DE GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 9// 2016. ISSN 2214-9937. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993715300221>>.

DE MELO, H. A. **Propriedades eletrônicas de pontos quânticos contendo muitos elétrons**. 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, Dec 2008. ISSN 0169-1317; 1872-9053. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000261932700002 >.

DE SALES, P. F. et al. Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: Optimization by Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 144-152, 2015/03/15/ 2015. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479714005854>>.

DE SALES, P. F. et al. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 480-488, 15 out. 2013.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral Brasileiro, v.34 2014.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Informe Mineral, 2015.

DEVI, N.; DUTTA, J. Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application. **International Journal of Biological Macromolecules**,

2017/02/27/ 2017. ISSN 0141-8130. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016326873>>.

DU, S. et al. Polyethyleneimine modified bentonite for the adsorption of amino black 10B. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 252, p. 152-157, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459617301524>>.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135-224, 10/8/ 2001. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828>>.

ECHENIQUE, P.; ALONSO, J. L. A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in quantum chemistry. **Molecular Physics**, v. 105, n. 23-24, p. 3057-3098, Dec 2007. ISSN 0026-8976. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000252851600016 >.

EDWIN, V. C. G. **Aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria de qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 121 p. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de São Paulo, São Carlos, 2002.

EL-DIB, F. I. et al. Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized Bentonite and Bentonite based organoclays. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 750-755, 5// 2016. ISSN 0141-8130. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301630109X>>.

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

ENSMINGER E GIESEKING. The adsorption of proteins by montmorillonitic clays. **Soil Science**. v. 48, n. 2, p. 467-474, 1939.

FERNANDES, G. W. et al. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. **Natureza & Conservação**, v. 14, n. 2, p. 35-45, 2016/07/01/ 2016. ISSN 1679-0073. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1679007316301104>>.

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984. 350 p.

FILIPPOVA, I. V. et al. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 545, p. 157-166, 2018/05/20/ 2018. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775718301481>>.

FINCH, J. A.; HARDIE, C. A. An example of innovation from the waste management industry: Deinking flotation cells. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 5, p. 467-475, 1999/05/01 1999. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687599000308>>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010/01/01/ 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>>.

FOSSO-KANKEU, E. et al. Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p. 151-161, 4/25/ 2017. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X16305329>>.

FREITAS, E. D. et al. Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 69-76, 3/1/ 2017. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716305518>>.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

FRISCH, M.J. et. al. 0109, Revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, 4/10/ 2015. ISSN 0301-7516. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751615000101>>.

GOULDING, K. W. T.; Talibudeen, o. potassium reserves in a sandy clay soil from the saxmundham experiment - kinetics and equilibrium thermodynamics. **Journal of Soil Science**, v. 30, n. 2, p. 291-302, 1979. ISSN 0022-4588. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1979HG92900009 >.

GRIM, R. E., **Clay Mineralogy**. Second Edition, McGraw-Hill Co., New York, 1968.

HAN, R. et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, v. 245, n. 1, p. 284-297, 2009/09/15 2009. ISSN 0011-9164. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409003439>>.

_____. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1, p. 266-271, 2005/10/17/ 2005. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405002700>>.

HANK, D. et al. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2256-2263, 2014/07/25/ 2014. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13004784>>.

HEGYESI, N.; VAD, R. T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 50-55, 2017/09/15/ 2017. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171730203X>>.

HELIOS-RYBICKA, E.; WÓJCIK, R. Competitive sorption/desorption of Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, and Cr by clay-bearing mining wastes. **Applied Clay Science**, v. 65, p. 6-13, 2012/09/01/ 2012. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712001652>>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, Jul 1999. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000081912700005 >.

_____. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, Feb 2000. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000084822200004 >.

HUANG, W. et al. Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect, yield stress, zeta potential and ageing behaviour. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 561-569, 2016/10/01/ 2016. ISSN 0920-4105. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516302789>>.

HUANG, Z. et al. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 266-276, 2017/12/01/ 2017. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417307320>>.

HÖRSING, M. et al. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4470-4482, 2011/10/01/ 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541100306X>>.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 124-132, 2016/01/01/ 2016. ISSN 0167-1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167198715001610>>.

JARDINE, P. M.; SPARKS, D. L. POTASSIUM-CALCIUM EXCHANGE IN A MULTIREACTIVE SOIL SYSTEM: I. KINETICS. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 1, p. 39-45, 1984. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0021122619&doi=10.2136/sssaj1984.03615995004800010007x&partnerID=40&md5=4bd1dfb422652cfd9346b46916b198fd>>.

JIN, J. et al. The flotation of aluminosilicate polymorphic minerals with anionic and cationic collectors. **Minerals Engineering**, v. 99, p. 123-132, 12// 2016. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687516302552>>.

KLIMPEL, R. R. USE OF CHEMICAL REAGENTS IN FLOTATION. **Chemical Engineering**, v. 91, n. 18, p. 75-79, 1984. ISSN 0009-2460.

KOBAYASHI, I. et al. Evaluation of specific surface area of bentonite-engineered barriers for Kozeny-Carman law. **Soils and Foundations**, v. 57, n. 5, p. 683-697, 2017/10/01/ 2017. ISSN 0038-0806. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038080617301038>>.

KOCH, D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 1-2, p. 1-11, 4// 2002. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131701000874>>.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84-99, 10// 2016. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716301946>>.

KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2, p. 441-445, 2004/03/01/ 2004. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369703004293>>.

KOYUNCU, H. et al. Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 1332-1339, 2011/01/30/ 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013385>>.

KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, 2014. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84906723593&doi=10.2478/s11696-014-0624-9&partnerID=40&md5=15b2a05db0c6f717853a99dd5d1bbd84>>.

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

LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.** v. 40, p. 1361-1403.

LEAL, P. V. B. et al. Effect of the acid treatment conditions of kaolinite on etheramine adsorption: A comparative analysis using chemometric tools. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 393-403, 7/15/ 2017. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717303298>>.

LEAL; P. V. B. **Estudo da influência da modificação da caulinita na adsorção de eteramina**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

LIN, J.; JIANG, B.; ZHAN, Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 183-195, 2018/07/01/ 2018. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718303128>>.

LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 3, p. 1336-1349, 3// 2009. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708002806>>.

LIN, J.; JIANG, B.; ZHAN, Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 183-195, 2018/07/01/ 2018. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718303128>>.

LIU, J. et al. U(VI) adsorption onto cetyltrimethylammonium bromide modified bentonite in the presence of U(VI)-CO₃ complexes. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 64-74, 2017/01/01/

2017. ISSN 0169-1317. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716303751>>.

LIU, L. et al. Interspecific associations of plant populations in rare earth mining wasteland in southern China. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 118, p. 82-88, 3// 2017. ISSN 0964-8305. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830517300124>>.

LIU, L. *et al.* The adsorption of dodecylamine and oleic acid on kaolinite surfaces: Insights from DFT calculation and experimental investigation. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 27–35, 15 mar. 2019.

LUZ, da A. B., LINS, F. A. F., **Introdução ao Tratamento de Minérios**, 2010.

MA, J. et al. A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 200, p. 97-103, 2012/08/15/ 2012. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712007255>>.

MAGDALENA, C.P., **Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho RBde Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinzas de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com Daphnia Similis**. Dissertação de Mestrado. São Paulo. 2010. V. 39, p. 809-8017, 2009.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Influence of pH and of the Interactions Involved in Etheramine Removal in Kaolinite: Insights about Adsorption Mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 42, p. 21788-21794, Oct 2013. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000326260000019 >.

_____. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, v. 91–92, p. 55-62, 4// 2014. ISSN 0169-1317. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714000428>>.

_____. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1, p. 465-471, 2010/12/15/ 2010. ISSN 0304-3894. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410010733>>.

_____. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2199-2210, 12// 2014. ISSN 2213-3437. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714002061>>.

MAKHOUKHI, B.; DJAB, M.; AMINE DIDI, M. Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1384-1392, 2015/06/01/ 2015. ISSN 2213-3437. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714002802>>.

MAHADEVAN, H. et al. Optimization of retention of phosphate species onto a novel bentonite–alum adsorbent system. **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 1-15, 2018/02/01/ 2018. ISSN 2352-1864. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235218641730130X>>.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378-6396, May 2009. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000265687500026 >.

MEGGERS, B. J. Underdeveloping the amazon - extraction, unequal exchange, and the failure of the modern state - bunker, sg. **Journal of Developing Areas**, v. 20, n. 2, p. 249-250, Jan 1986. ISSN 0022-037X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1986E998500006 >.

MENEGUIN, J. G. et al. Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ions: Adsorption and thermodynamic modeling. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 244-252, Oct 2017. ISSN 0957-5820. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000414619500025 >.

MO, W. et al. Preparation and characterization of a granular bentonite composite adsorbent and its application for Pb²⁺ adsorption. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 68-73, 2018/06/01/2018. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717305422>>.

MOREIRA, R. F. P. M. et al. Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids onto acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 652-659, 2// 2017. ISSN 2213-3437. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716304596>>.

MOSLEMIZADEH, A. et al. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. **Applied Clay Science**, v. 127, p. 111-122, Jul 2016. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000376803800014 >.

MOUAT, J. The development of the flotation process: Technological change and the genesis of modern mining, 1898-1911. **Australian Economic History Review**, v. 36, n. 1, p. 3-31, Mar 1996. ISSN 0004-8992. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996VB25900001 >.

MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ, D. et al. The sorption of sulfamethazine on soil samples: Isotherms and error analysis. **Science of The Total Environment**, v. 497-498, p. 543-552, 2014/11/01/2014. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714011851>>.

NARAYANAN, N. et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502-511, 2017/04/01/2017. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517300954>>.

NONES, J. et al. Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B1 and protect stem cells against cellular damage. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, p. 555-561, 9/1/2016. ISSN 0927-7765. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776516303976>>.

NOOR, N. M. et al. Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2017. ISSN 1876-1070. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017302705>>.

NORTHEY, S. A. et al. Water footprinting and mining: Where are the limitations and opportunities? **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1098-1116, 11/1/ 2016. ISSN 0959-6526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261630912X>>.

NUNES, C.A., Freitas, M.P., Pinheiro, A.C.M., Bastos, S.C., 2012. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **J. Braz. Chem. Soc.** V.23, p. 2003-2010, 30/2012.

NUNES, C. A. **Abordagem quimiométrica da oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado.** Tese de Doutorado. 102 p. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

OLIVEIRA, M. F.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 366-373, 2019/02/01/ 2019. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131718305131>>.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091-1113, 9// 2017. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217317610>>.

PAWAR, R. R. et al. Al-intercalated acid activated bentonite beads for the removal of aqueous phosphate. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 1222-1230, 2016/12/01/ 2016. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716317326>>.

PEREIRA, J. P. S., **Mecanismo de ação do Silicato de Sódio como Depressor em Flotação.** Dissertação de Mestrado. Recife. 2011.

POKLUDA, J. et al. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 127-158, 2015/08/01/ 2015. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642515000341>>.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 276-286, 3/21/ 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407009764>>.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 8, p. 1866-1876, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0921-8831. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883117301681>>.

RAGANATI, F. et al. Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 134, p. 540-552, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0263-8762. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876218302211>>.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. NATURAL-POPULATION ANALYSIS. **Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 2, p. 735-746, 1985. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1985ALL9000039 >.

RIBEIRO, L. **Caracterização de estado sólido e análise computacional de uma nova forma cristalina do fármaco antifilariosedietilcarbamazina: um sal de ácido maleico**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D. C.; PINZÓN-BELLO, J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 3–4, p. 173-181, 3// 2001. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131700000223>>.

ROUQUEROL, F. et al. 1 - Introduction. In: (Ed.). **Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)**. Oxford: Academic Press, 2014. p.1-24. ISBN 978-0-08-097035-6.

ROYER, B. et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1213-1222, 5/30/ 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408013666>>.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of dyes adsorption at the solid-solution interfaces: A theoretical description based on the two-step kinetic model. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 7, p. 2470-2475, Apr 2008. ISSN 0013-936X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000254492800043 >.

SAAD, M. et al. Synthesis of polyaniline nanoparticles and their application for the removal of Crystal Violet dye by ultrasonicated adsorption process based on Response Surface Methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 600-608, 1// 2017. ISSN 1350-4177. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135041771630219X>>.

SAHNOUN, S. et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3, p. 391-398, 2018/03/01/ 2018. ISSN 1631-0748. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074818300377>>.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, Oct 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000296365800001 >.

SANTAMARINA, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E., 2002. Specific surface: determination and relevance. **Canadian Geotechnical Journal** 39, 233–241.

SANTO, C. E. et al. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. **Chemical**

Engineering Journal, v. 183, p. 117-123, 2/15/ 2012. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015919>>.

SANTOS, N. A. V. **Catalisadores sólidos funcionalizados com núcleo magnético de magnetita: síntese, caracterização e aplicação na produção de biodiesel**. 159 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2016.

SARUCHI; KUMAR, V.. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb+2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85007566230&doi=10.1016/j.arabjc.2016.11.009&partnerID=40&md5=3475129d35812db0b4d36635323c5656>>.

SATUR, J. V. et al. Flotation of rare earth minerals from silicate-hematite ore using tall oil fatty acid collector. **Minerals Engineering**, v. 89, p. 52-62, 4// 2016. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687516300061>>.

SEPÚLVEDA, M. P., **Estudo da Caulinita como Adsorvente de Xantato no Efluente de Flotação da Galena**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte. 2016.

SCHOONHEYDT, R. A. Reflections on the material science of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 107-112, 10// 2016. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715301964>>.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Chapter 3 Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. In: FAÏZA BERGAYA, B. K. G. T. A. G. L. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, v. Volume 1, 2006. p.87-113. ISBN 1572-4352.

SHEN, L. et al. Flotation of fine kaolinite using dodecylamine chloride/fatty acids mixture as collector. **Powder Technology**, v. 312, p. 159-165, 5/1/ 2017. ISSN 0032-5910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017301602>>.

SHEN, Y.-H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. **Chemosphere**, v. 44, n. 5, p. 989-995, 8// 2001. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500005646>>.

SHIGEHISA, T.; INOUE, T.; KUMAGAI, H. Mathematical model of the water sorption kinetics of UBC. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 194-203, 2015/09/01/ 2015. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015001769>>.

SILVA, A. A., **Contribuição ao Estudo das Bentonitas do Município de Boa Vista Estado da Paraíba**. Tese de Doutorado. São Paulo, 2011.

SILVA, S. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. Dissertação de Mestrado. 69 p. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal Physics and Chemistry**, v. 16, p. 490-495, 1948

SPALTRO, A. *et al.* Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 218, p. 84–93, 1 nov. 2018.

SPARKS, D. L. 2 - Application of Chemical Kinetics to Soil Chemical Reactions. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Kinetics of Soil Chemical Processes**. San Diego: Academic Press, 1989. p.4-38. ISBN 978-0-12-656440-2.

SOUZA, N. A. F., **Análise Crítica de Rotas de Processamento de Minérios de Ferro Itabiríticos**. Projeto de graduação. Rio de Janeiro. 2010.

SUDHA, R.; SRINIVASAN, K.; PREMKUMAR, P. Removal of nickel(II) from aqueous solution using Citrus Limettioides peel and seed carbon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 117, p. 115-123, 2015/07/01/ 2015. ISSN 0147-6513. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651315001244>>.

SUN, G.; XU, X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p. 808-812, 1997. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0001003692&partnerID=40&md5=4a6126036c1ed65faa80b7bbd367dace>>.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, 2006/06/01/ 2006. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505012221>>.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 473-482, 5/30/ 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408012235>>.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017/05/01/ 2017. ISSN 1876-1070. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017300378>>.

TAVARES, L.M.M., **Apostila Processamento de Recursos Minerais I**, Rio de Janeiro: 2009.

TEÓFILO, R.F. **Chemometric methods in the electrochemical studies of phenols on boron-doped diamond films**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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**. V. 32. 2009.

TRIKI, M.; TANAZEFTI, H.; KOCHKAR, H. Design of β -cyclodextrin modified TiO₂ nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 77-84, 5/1/ 2017. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717300279>>.

TÜRKER, S. et al. Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 817-825, 2017/05/05/ 2017. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717301462>>.

VARSHNEY, K. G. et al. Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger: evaluation of the order of reaction and some physical parameters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 113, n. 1, p. 19-23, 1996/08/01/ 1996. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927775796035467>>.

VENÄLÄINEN, S. H.; HARTIKAINEN, H. Retention of metal and sulphate ions from acidic mining water by anionic nanofibrillated cellulose. **Science of The Total Environment**, v. 599-600, p. 1608-1613, 12/1/ 2017. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717311026>>.

WANG, M. K.; WANG, S. L.; WANG, W. M. Rapid estimation of cation-exchange capacities of soils and clays with methylene blue exchange. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 1, p. 138-141, Jan-Feb 1996. ISSN 0361-5995. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996TR43400021 >.

WILKINSON, N. et al. pH dependence of bentonite aggregate size and morphology on polymerclay flocculation. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 281-286, Jan 2018. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000417068300032 >.

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. Chapter 12 - Froth Flotation. In: (Ed.). **Wills' Mineral Processing Technology (Eighth Edition)**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2016. p.265-380. ISBN 978-0-08-097053-0.

WU, Z. et al. Some physicochemical aspects of water-soluble mineral flotation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 235, p. 190-200, 9// 2016. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868616300112>>.

XI, J.; HE, M.; LIN, C. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 1, p. 85-91, 2011/01/01/ 2011. ISSN 0026-265X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X10001220>>.

XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 150-158, 1/1/ 2007. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706008423>>.

YAN, L.-G. et al. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 3, p. 226-230, 2007/09/01/ 2007. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913170700004X>>.

YANG, Q.; GAO, M.; ZANG, W. Comparative study of 2,4,6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl chain. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 805-816, 2017/05/05/ 2017. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717301917>>.

YANG, X. J. et al. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. **Environmental Development**, v. 8, p. 131-136, 10// 2013. ISSN 2211-4645. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464513000316>>.

YENER, N. et al. Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 2534-2539, 1/15/ 2012. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211016576>>.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. **Engineering Geology**, v. 102, n. 1, p. 38-45, 2008/11/12/ 2008. ISSN 0013-7952. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013795208001622>>.

ZHANG, L. et al. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p. 118-129, Nov 2015. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000362130100015 >.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, May 2008. ISSN 1432-881X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000256308800019 >.

ZHOU, Y. et al. New insight into adsorption characteristics and mechanisms of the biosorbent from waste activated sludge for heavy metals. **Journal of Environmental Sciences**, v. 45, p. 248-256, 2016/07/01/ 2016. ISSN 1001-0742. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100107421630050X>>.

ZHUANG, G. et al. Influence of the nonionic surfactants' nature on the structures and properties of organo-montmorillonites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 518, p. 116-123, 2017/04/05/ 2017. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717300146>>.

ZVARIVADZA, T. Sustainability in the mining industry: An evaluation of the National Planning Commission's diagnostic overview. **Resources Policy**, v. 56, p. 70-77, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0301-4207. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301420717303513>>.

ŞAHİN, Ö.; KAYA, M.; SAKA, C. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 116, p. 46-53, 2015/11/01/ 2015. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171530082X>>.

ŞANS, B. E. et al. Contribution of cations and layer charges in the smectite structure on zeta potential of Ca-bentonites. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 415-421, 2017/07/01/ 2017. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717301795>>.

ANEXO A - Rotina computacional

```

clc
clear
mode(-1)
lines(0)

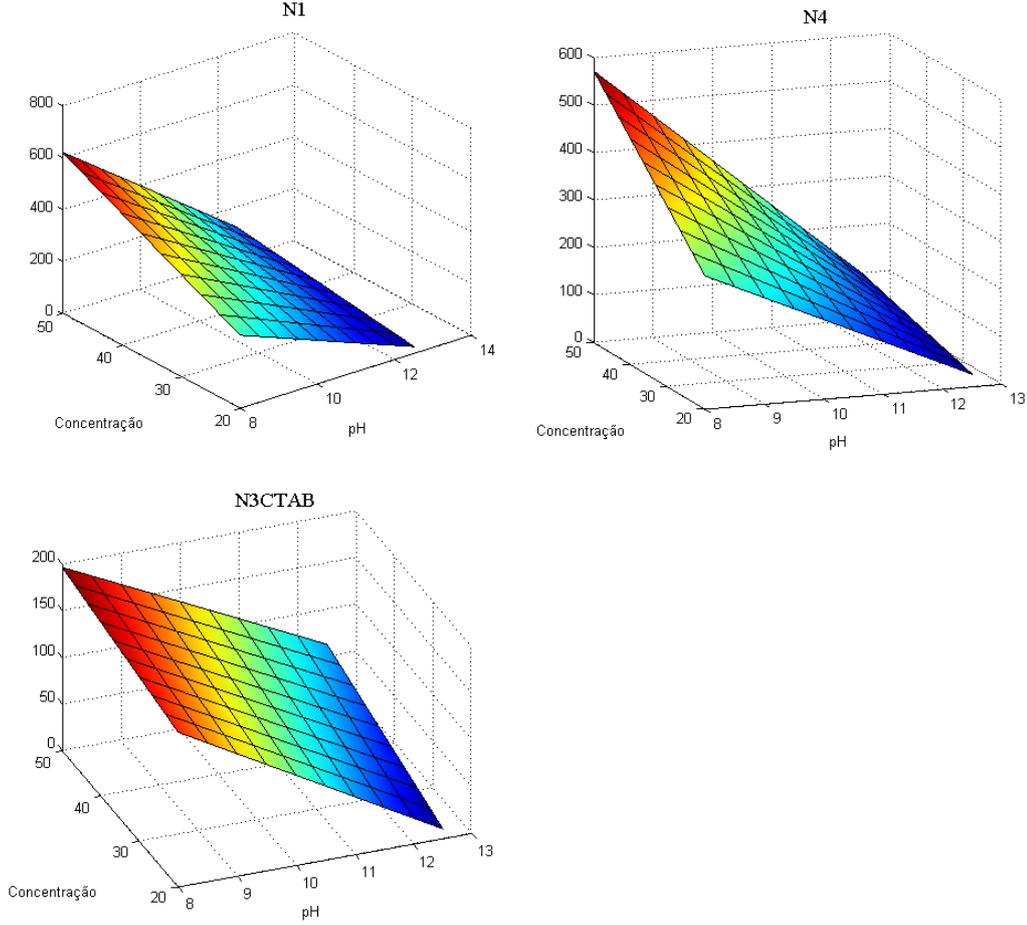
pontos=30;
Ma=linspace(0.4,1,pontos);// massa de adsorvente 0.4-1
Ma=Ma';
Cc=linspace(20,50,pontos);// concentração do soluto 20-50
Cc=Cc';
pH=linspace(8,12.5,pontos);// 8-12.5
pH=pH';

I=length(Ma);
J=I;
K=I;
Qeinicial=-1000000000000;
fori=1:I
forj=1:J
fork=1:K
Qe(i,j,k)=1159-1275.8*Ma(i)+24.6543*Cc(j)-
102.9343*pH(k)+2.4681*Ma(i)*Cc(j)+114.2315*Ma(i)*pH(k)-1.6450*Cc(j)*pH(k);
ifmax(Qe)>Qeinicialthen;
ii=i;jj=j;kk=k;Qeinicial=Qe(i,j,k);
end
end
end
end

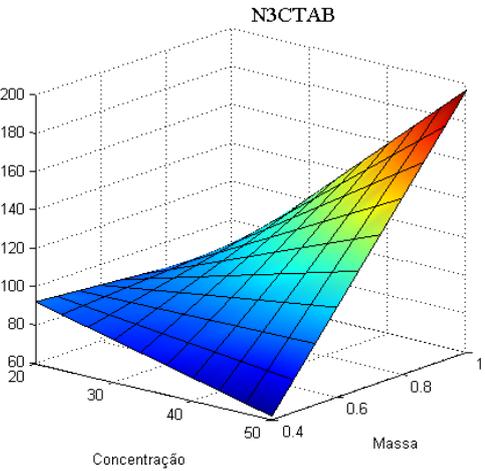
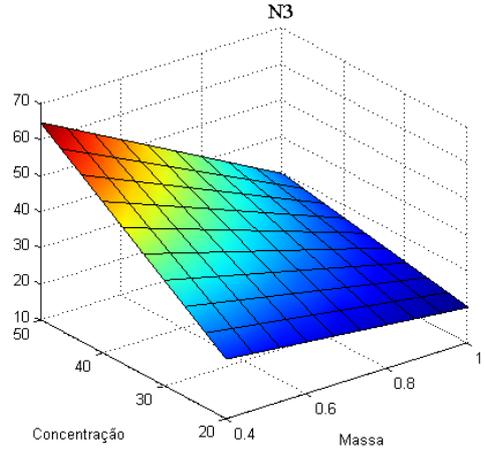
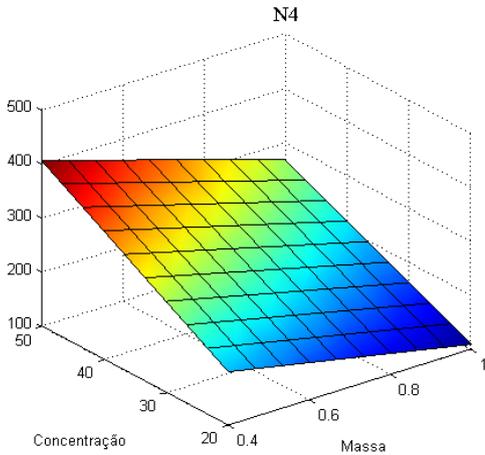
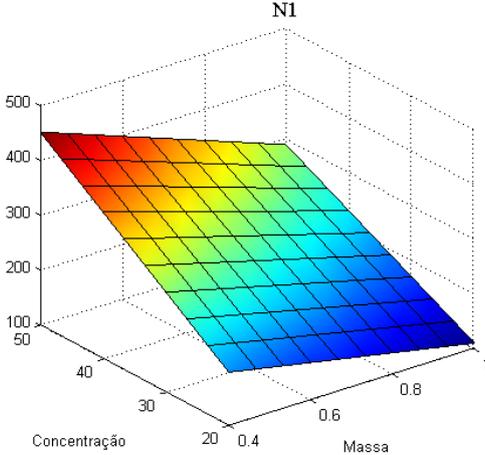
disp('ii')
disp(ii)
disp('jj')
```

```
disp(jj)
disp('kk')
disp(kk)
disp('max(Qe)')
disp(max(Qe))
disp('massa de adsorvente:')
disp(Ma(ii))
disp('concentração de adsorvato:')
disp(Cc(jj))
disp('pH:')
disp(pH(kk))
```

APÊNDICE A - Superfície de resposta concentração x pH em três dimensões.



APÊNDICE B - Superfície de resposta concentração x massa em três dimensões.



APÊNDICE C - Superfície de resposta pH x massa em três dimensões.

