



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**BENEFICIAMENTO DE UMA ARGILA TIPO PLYGORSKITA DA BACIA DE
SÃO LUIS-GRAJAÚ, REGIÃO DE ALCÂNTARA (MA) E SUA UTILIZAÇÃO
COMO ADSORVENTE DE FÓSFORO**

**Dissertação apresentada por:
GABRIELA MONICE ARRUDA
Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)**

**BELÉM
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

A779b Arruda, Gabriela Monice

Beneficiamento de uma argila tipo Palygorskita da Bacia de São Luis-Grajaú, região de Alcântara (MA) e sua utilização como adsorvente de fósforo / Gabriela Monice Arruda; Orientador: Roberto de Freitas Neves – 2012

xiv, 50 f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Adsorção. 2. Palygorskita. 3. Dolomita. 4. Fósforo. Agricultura. I. Neves, Roberto de Freitas, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.: 541.33



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**BENEFICIAMENTO DE UMA ARGILA TIPO
PALYGORSKITA DA BACIA DE SÃO LUIS-GRAJAÚ,
REGIÃO DE ALCÂNTARA (MA) E SUA UTILIZAÇÃO
COMO ADSORVENTE DE FÓSFORO**

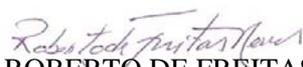
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

GABRIELA MONICE ARRUDA

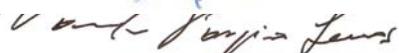
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 04 / 09 / 2012

Banca Examinadora:


Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Orientador-UFPA)


Prof. Dr. FRANCISCO ROBERTO VALENZUELA DIAZ
(Membro-USF)


Perof.^a VANDA PORPINO LEMOS
(Membro-UFPA)

*À Deus, Cristina, João, Marcela, João Vitor, Antonio e Tito
pelo amor, carinho e estímulo constantes.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a realização deste trabalho à *Deus*, por me dar forças para continuar na caminhada;

Ao meu filho, *Tito*, por me mostrar que a vida pode nos trazer momentos inimagináveis e tornar tudo mais fácil e mais difícil, simultaneamente;

Ao meu marido, *Antonio*, por sempre me apoiar e incentivar em todos os momentos, me dando forças para seguir em frente e mostrando que seria possível;

À minha mãe, *Cristina*, que me apoiou em todas as decisões; ao meu pai, *João*, pelo carinho; à minha irmã, *Marcela*, pelo apoio e pelos serviços de *baby sitter*; e ao meu irmão, *João Vítor*, por fazer parte da minha vida;

Aos meus avós, *Elza, Terezinha e Luis*, pelo carinho e admiração;

Ao meu orientador, Prof. Dr. *Roberto Neves*, cuja ajuda foi indispensável para a conclusão deste trabalho;

Ao Prof. Dr. *Rômulo Angélica*, pelo fornecimento das amostras e ajuda durante a caracterização mineral;

À colega *Kamilla Amorim*, por ter cedidos as imagens de MEV da Figura 12 (b e c);

Ao *Grupo de Mineralogia Aplicada*, pelas reuniões e incentivos frequentes;

À cooperação técnica de *Bebel Paulo, Kelly Oliveira, Liliane da Silva, S. Lopes, Macris, Marcus Silva, Natalino Siqueira, Suzianny Santos, Raquel Aranha e Rômulo Arthur*, durante a obtenção de resultados e tratamento de imagens;

Às amigas *Patrícia Magalhães e Laís Tavares*, que me acompanharam durante esta jornada e por toda a cooperação durante a realização deste trabalho;

À *Universidade Federal do Pará*, pelas facilidades no desenvolvimento da pesquisa;

À *CAPES*, pela concessão da bolsa de estudos e pelo financiamento do projeto “O Mapa das Argilas do Estado do Maranhão: Cadastramento de Ocorrências e Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Matérias Primas Cerâmicas”, no qual esta pesquisa está inserida.

Aos meus *amigos* pelo incentivo de todos os dias; e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

“Não devemos ter medo dos confrontos.
Até os planetas se chocam e do caos nascem as estrelas.”

Charles Chaplin

RESUMO

A estimativa de participação dos minerais industriais no Brasil é de cerca de 70% do Valor de Produção Mineral Nacional. Esses minerais são importantes devido suas diversas aplicações. Entre eles, no grupo dos argilominerais, pode-se destacar a palygorskita, que apresenta os requisitos necessários para fazer parte do grupo das argilas especiais, já que é de ocorrência restrita. Desta forma, novas ocorrências deste mineral merecem destaque e estudos mais aprofundados. Somando-se a isto, há o fato de na Região Amazônica, assim como em grande parte das áreas das zonas tropicais e temperadas, a acidez ser um importante fator de degradação dos solos e representar um dos grandes problemas enfrentados pela agricultura. Os solos ácidos apresentam várias limitações, o que compromete o uso de nutrientes, tornando necessária a adição de fertilizantes, visando sempre sua máxima eficiência. Neste contexto, este trabalho utilizou uma amostra proveniente da Bacia de São Luis-Grajaú, estado do Maranhão, que consiste numa mistura onde há predominantemente palygorskita e dolomita, abordando a existência desta nova ocorrência, sugerindo um método de beneficiamento e sua aplicação como adsorvente de fósforo, já que a dolomita funciona como corretor de solos, enquanto a palygorskita tem a função de carreador de nutrientes. Primeiramente, foi realizada a caracterização química e mineralógica, por meio de DRX, FRX, MEV e separação das frações de areia, silte e argila. Foram ainda realizados ensaios de decantação e ensaios de adsorção de fósforo, com determinação da curva cinética. Após a análise da DRX, pode-se afirmar que a amostra é constituída principalmente de palygorskita e dolomita, apresentando também, ilita, clorita e quartzo. Também foi possível perceber que os diferentes tipos de desagregação utilizados não apresentaram diferenças significativas nos difratogramas das amostras. Quanto à separação areia-silte-argila, apesar de se basear somente na granulometria do material, apresentou uma eficiência razoável na separação do material, assim como os ensaios de decantação, onde percebeu-se que após um período de 24 horas, a dolomita praticamente desapareceu do sobrenadante. A determinação da curva cinética de adsorção mostrou que o período de 2 horas não é suficiente para que haja a adsorção do fósforo, sendo necessárias 24 horas para atingir o equilíbrio da reação. Os ensaios de adsorção de fósforo mostraram eficiência acima de 91% do fósforo inicialmente presente na solução e o valor máximo adsorvido por grama da amostra foi de 0,607 mg. A correlação

com os modelos de isothermas de adsorção estudados, mostrou melhor resultado para a isoterma de Langmuir-Frendlich, com coeficiente de correlação 0,9993, o que pode ser atribuído ao fato da adsorção ocorrer em mais de uma camada.

Palavras chave: Adsorção. Palygorskita. Dolomita. Fósforo. Agricultura.

ABSTRACT

The estimated contribution of the industry minerals in Brazil is about 70% of National Mineral Production Value. These minerals are important because of its diverse applications. Among them, in clay minerals group, there is palygorskite, which presents the requirements to join special clays group, once their occurrence is restricted. Thus, this new mineral occurrences deserve attention and further study. Adding to this, there is the fact in the Amazon region, as well as in most areas of tropical and temperate zones, the acidity is an important factor in land degradation and represent one of the major problems faced by agriculture. Acid soils have several limitations, which hinders the use of nutrients, requiring the addition of fertilizers, always aiming maximum efficiency. In this context, this study used a sample from the Bacia de São-Luis-Grajaú, Maranhão State, consisting of a mixture which is predominantly palygorskite and dolomite, approaching the existence of this new occurrence, suggesting a processing method and its application as phosphorus adsorbent, once dolomite is a pH soil corrector, while palygorskite has the function of nutrients carrier. First, chemical and mineralogical characterizations were performed, by XRD, XRF, SEM and separation of sand, silt and clay fractions. Sedimentation and phosphorus adsorption experiments were also performed, with determination of kinetic curve. After the analysis of XRD, results shown that the sample consists mainly of palygorskite and dolomite. Illite, chlorite and quartz are also presented. It was also possible to see that the different types of disaggregation used showed no significant differences in the diffractograms of the samples. The sand-silt-clay separation, although only based on the size of the material, showed a reasonable efficiency for material separation, as the sedimentation tests, where it was noticed that after a 24 hours period, dolomite had disappeared from the supernatant. Determination of kinetic curve revealed that the adsorption period of 2 hours is not sufficient for phosphorus adsorption, requiring 24 hours to reach the reaction equilibrium. Sorption tests showed efficiency higher than 91% of the initial phosphorus present in solution, and the maximum quantity adsorbed per gram of sample was 0.607 mg. The correlation with the adsorption isotherm models studied, showed better results for Langmuir-Freundlich isotherm, with correlation coefficient of 0.9993, which can be attributed to the fact that adsorption occurs in more than one layer.

Keywords: Adsorption. Palygorskite. Dolomite. Phosphorus. Agriculture.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Estrutura esquemática do argilomineral palygorskita	6
Figura 2-	Fluxograma do método de lavra e beneficiamento para a palygorskita de Guadalupe/PI	8
Figura 3-	Mapas do local de amostragem	14
Figura 4-	Fluxograma dos diferentes métodos de desagregação utilizados	15
Figura 5-	Fluxograma da separação das frações areia, silte e argila	16
Figura 6-	Fluxograma da preparação da amostra usada no ensaio de adsorção	18
Figura 7-	Fluxograma dos ensaios de determinação da cinética de adsorção do fósforo	19
Figura 8-	Fluxograma dos ensaios de adsorção de fósforo	20
Figura 9-	Difratograma de raios X obtido para a amostra “in natura”	23
Figura 10-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fração vermelha	26
Figura 11-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fração verde .	27
Figura 12-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fração branca	29
Figura 13-	Difratograma de raios X comparativo das frações vermelha, verde e branca .	30
Figura 14-	Difratograma de raios X da fração branca separada manualmente e dispersa em água	31
Figura 15-	Difratograma de raios X comparativo das diferentes formas de desagregação da amostra	32
Figura 16-	Proporção das frações areia, silte e argila	33
Figura 17-	Difratograma de raios X da fração areia	33
Figura 18-	Difratograma de raios X da fração silte	34
Figura 19-	Difratograma de raios X da fração argila	35
Figura 20-	Difratograma de raios X do material em suspensão após decantação	36
Figura 21-	Resultados obtidos para a cinética de adsorção de fósforo no período de 24 horas	37
Figura 22-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir (Statística 6)	39
Figura 23-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Freundlich (Statística 6) ..	39
Figura 24-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir-Freundlich (Statística 6)	40
Figura 25-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Redlich-Peterson (Statística 6)	40
Figura 26-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Tóth (Statística 6)	41
Figura 27-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir (Excel 2007)	42
Figura 28-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Freundlich (Excel 2007) ..	43
Figura 29-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir-Freundlich (Excel 2007)	43

Figura 30-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Redlich-Peterson (Excel 2007)	44
Figura 31-	Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Tóth (Excel 2007)	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Equações dos modelos de isotermas de adsorção	21
Tabela 2-	Comparativo dos resultados obtidos pela fluorescência de raios X para a amostra estudada com resultados teóricos da literatura	24
Tabela 3-	Comparativo entre os resultados obtidos para a amostra estudada e palygorskitas de diferentes origens	25
Tabela 4-	Resultados obtidos para a cinética de adsorção de fósforo	37
Tabela 5-	Resultados obtidos nos ensaios de adsorção de fósforo	38
Tabela 6-	Valores obtidos para o erro de adsorção, coeficiente de correlação e para os parâmetros nas diferentes isotermas de adsorção testadas utilizando o Statistica 6	38
Tabela 7-	Valores obtidos para o erro de adsorção, coeficiente de correlação e para os parâmetros nas diferentes isotermas de adsorção testadas utilizando o Excel 2007	42
Tabela 8-	Comparativo dos parâmetros obtidos nos softwares Statistica 6 e Excel 2007	45
Tabela 9-	Comparativo do coeficiente de correlação e dos erros de adsorção obtidos nos softwares Statistica 6 e Excel 2007	45

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA		iv
AGRADECIMENTOS		v
RESUMO		vi
ABSTRACT		vii
1 INTRODUÇÃO		1
1.1	OBJETIVO GERAL	3
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA		4
2.1	ARGILOMINERAIS	4
2.2	PALYGORSKITA	5
2.3	DOLOMITA	8
2.4	ADSORÇÃO	9
2.4.1	Isoterma de Langmuir	11
2.4.2	Isoterma de Freundlich	11
2.4.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich	11
2.4.4	Isoterma de Redlich-Peterson	12
2.4.5	Isoterma de Toth	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS		13
3.1	MATERIAIS	13
3.2	MÉTODOS	15
3.2.1	Homogeneização e desagregação das amostras	15
3.2.2	Separação areia-silte-argila	15
3.2.3	Caracterização da amostra	16
3.2.3.1	Difração de Raios X (DRX)	17
3.2.3.2	Fluorescência de Raios X (FRX)	17
3.2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
3.2.4	Ensaio de decantação	17
3.2.5	Preparação da amostra para o ensaio de adsorção	18
3.2.6	Ensaio de determinação da cinética de adsorção de fósforo	18
3.2.7	Ensaio de adsorção de fósforo	20
3.2.8	Isotermas de adsorção	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES		22
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	22

4.1.1	Difração de Raios X da amostra “in natura”	22
4.1.2	Fluorescência de Raios X	23
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4.1.4	Difratograma de Raios X das frações vermelha, verde e branca	29
4.2	HOMOGENEIZAÇÃO E DESAGREGAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
4.3	SEPARAÇÃO AREIA-SILTE-ARGILA	32
4.4	ENSAIOS DE DECANTAÇÃO	35
4.5	ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO FÓSFORO .	36
4.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO	38
4.6.1	Isotermas de adsorção	38
4.6.1.1	Statistica 6	38
4.6.1.2	Excel 2007	41
5	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Todas as rochas e minerais, inclusive sintéticos, predominantemente não-metálicos, que por suas propriedades físicas ou químicas possam ser usadas como matérias-primas, insumo, ou aditivos em processos industriais, formam o grupo dos minerais industriais. Esses minerais são responsáveis por boa parte da economia mineral nacional e mundial. Estimativas do Instituto Geológico y Minero de España apontam participação dos minerais industriais no Valor da Produção Mineral Mundial da ordem de 18%. No Brasil, incluindo-se a categoria de Agregados Minerais, as estimativas de participação são da ordem de 70% do Valor de Produção Mineral Nacional (Rodrigues, 2010). Estes dados mostram a importância dos minerais industriais e da descoberta de novas fontes desses minerais para a economia brasileira e mundial.

Os minerais industriais podem ser classificados nas categorias de agregados, argilominerais, reativos, funcionais, químicos e nanominerais e são utilizados principalmente na construção civil; fabricação de cerâmicas, cimento e cal; na composição de fertilizantes; na indústria química e metalúrgica; na produção de celulose e papel; nas áreas óticas e de vidro; e até mesmo na eletroeletrônica (Rodrigues, 2010).

Existem cerca de 40 argilominerais, sendo que poucos são constituintes dos grupos das argilas industriais e das argilas especiais, uma vez que os mesmos possuem propriedades muito específicas que elevam seu valor tecnológico (Coelho & Santos, 2007).

Segundo a revista “Industrial Minerals”, a palygorskita, assim como outros argilominerais, possui os requisitos necessários para fazer parte do grupo das argilas especiais. São elas: hectorita e sepiolita (raros comercialmente); bentonita branca, haloisita e palygorskita (de ocorrência restrita); montmorilonitas ativadas por ácidos; e as argilas organofílicas, também chamadas nanoargilas (Coelho & Santos, 2007).

Neste trabalho, será utilizada uma amostra proveniente da Bacia de São Luis-Grajaú, estado do Maranhão, que consiste numa mistura onde há predominantemente palygorskita e dolomita (Amorim & Angélica, 2011). Desta forma, por conter considerável fração de palygorskita, que é considerada uma argila especial por ser de baixa ocorrência e possuir diversos usos industriais, é de grande interesse que futuramente sejam realizados estudos de viabilidade da exploração em escala industrial desta região.

Além disso, por conter uma mistura de dolomita e palygorskita, este material pode ser muito importante para a agricultura, uma vez que, excluindo-se as regiões polares, aproximadamente 30 por cento dos solos mundiais são ácidos (Von Uexkull & Mutert, 1995; Baligar & Fageria, 1997). A formação dos solos ácidos consiste na combinação de vários

fatores, entre eles as condições climáticas, já que chuvas e altas temperaturas resultam na lixiviação e conseqüente intemperização do solo (Silva & Souza, 1998).

Na Região Amazônica, assim como em grande parte das áreas das zonas tropicais e temperadas, a acidez é um importante fator de degradação dos solos e representa um dos grandes problemas enfrentados pela agricultura, já que os solos ácidos apresentam várias limitações, entre elas: altos teores de H^+ e Al^{3+} ativos na solução do solo; baixa capacidade de troca catiônica; alta capacidade de absorção de ânions pela fase sólida; e baixa atividade orgânica e biológica. Desta forma, a eficiência do uso de nutrientes nestes solos estará sempre comprometida (Goedert *et al.*, 1997).

Com a determinação do pH do solo, pode-se medir seu grau de acidez e ainda determinar a disponibilidade e assimilação dos nutrientes do solo pelas plantas (Alcarde *et al.*, 1991). Valores baixos de pH resultam numa menor disponibilidade de nutrientes como o K, Ca, Mg, N, S, B e P, enquanto Fe, Cu, Mn e Zn mostram comportamento inverso.

O alto nível de H^+ encontrado nos solos ácidos, com pH usualmente entre 4,5 e 5,5, afeta diretamente o equilíbrio entre o solo e a planta, causando um decréscimo na disponibilidade de nutrientes. Outra propriedade afetada pela acidez é a capacidade de troca catiônica (CTC), responsável pelo equilíbrio dos íons na interface sólido-líquido. Sendo assim, a atividade de organismos no solo, que representa um importante papel na disponibilidade de nutrientes, auxiliando na troca catiônica, é prejudicada pela alta acidez (Silva & Souza, 1998).

Neste contexto, para que haja maior eficiência no uso de nutrientes, são necessárias as aplicações de algumas práticas, especialmente as que forneçam: diminuição da acidez do solo; aumento da CTC e diminuição na capacidade de adsorção de ânions; diminuição da perda de nutrientes; e monitoramento e manejo da fração orgânica e atividade biológica (Goedert *et al.*, 1997). Para isso, as práticas de calagem, adubação e gessagem são largamente empregadas, o que representa um acréscimo no custo da produção. Este fato faz com que seja necessária a busca por fertilizantes e corretivos agrícolas que proporcionem a melhor relação custo/benefício, não só econômico, como também social e ambiental (Lopes & Guimarães Guilherme, 1992).

A calagem consiste na incorporação de calcário nos solos ácidos. Para a correção do pH dos solos ocorrer de forma eficiente, alguns fatores devem ser considerados, como: a quantidade de corretivo necessário; a qualidade do corretivo em termos de $CaCO_3 + MgCO_3$; o tamanho das partículas; e o método de aplicação (Silva & Souza, 1998). Atualmente, os

calcários dolomíticos tem sido preferidos em relação aos calcíticos, uma vez que possuem MgO, mantendo a relação Ca:Mg mais próxima ao valor ideal, de 6,5:1 (Bear & Toth, 1948).

Outro importante fator que deve ser considerado, é que os solos ácidos são pobres em nutrientes, o que na maioria das vezes torna necessária a adição de fertilizantes, visando sempre sua máxima eficiência e melhores condições para a absorção desses nutrientes pelas plantas, procurando evitar perdas por lixiviação e volatilização (Silva & Souza, 1998). Portanto, é de grande importância o uso de um material que adsorva esses nutrientes e que possibilite sua posterior utilização pelas plantas.

1.1 OBJETIVO GERAL

De acordo com o contexto exposto, este trabalho irá abordar a existência de uma nova ocorrência de palygorskita e dolomita na região de São Luís-Grajaú, estado do Maranhão, sugerindo um método de beneficiamento e sua aplicação como adsorvente de fósforo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a composição mineralógica deste material, bem como a composição das frações areia, silte e argila;
- Desenvolver um método de beneficiamento para esta argila, verificando a influência de diferentes métodos de desagregação nas características da mesma;
- Analisar sua eficiência como adsorvente de fósforo;
- Verificar a correlação entre os resultados obtidos para a adsorção e alguns modelos teóricos de adsorção, como Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson e Toth.
- Fazer a comparação dos dados obtidos na adsorção nos softwares Statistica 6 e Excel 2007, por ser o segundo de maior familiaridade aos usuários.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo consiste em uma revisão bibliográfica acerca das principais características dos argilominerais, com ênfase na palygorskita, das propriedades da dolomita, e da adsorção de fósforo em meios aquosos.

2.1 ARGILOMINERAIS

Segundo Coelho & Santos (2007), a argila consiste numa rocha constituída por um grupo de minerais, os quais recebem o nome de argilominerais. Por sua vez, argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos) constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 ordenados de forma hexagonal, condensados em folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes. Os cristais constituintes dos argilominerais geralmente tem dimensões abaixo de 2 μm . Devido suas dimensões micro ou nanométricas, os cristais da maioria dos argilominerais só podem ser vistos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microscopia eletrônica de transmissão (MET).

De acordo com sua estrutura cristalina, os argilominerais podem ser classificados em dois tipos: estruturas 1:1, onde estão os grupos da caulinita, das serpentinas e dos argilominerais ferríferos; e estruturas 2:1, onde estão os grupos do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas, e da palygorskita-sepiolita.

Existem cerca de 40 argilominerais, sendo que poucos são constituintes dos grupos das argilas industriais e das argilas especiais, uma vez que os mesmos possuem propriedades muito específicas que elevam seu valor tecnológico. Segundo a revista “Industrial Minerals”, os seguintes argilominerais possuem os requisitos para fazer parte do grupo das argilas especiais: hectorita e sepiolita (raros comercialmente); bentonita branca, haloisita e palygorskita (de ocorrência restrita); montmorilonitas ativadas por ácidos; e as argilas organofílicas, também chamadas nanoargilas.

Uma característica muito estudada nas argilas, é a capacidade de troca catiônica (CTC), que consiste na quantidade de cátions adsorvidos na argila e é expressa em miliequivalentes por 100 gramas de argila. Os fatores responsáveis por essa propriedade das argilas são, em geral, o desequilíbrio das cargas originado das substituições isomórficas, a substituição do hidrogênio por hidroxilas e a ruptura das ligações químicas nas arestas. Essa substituição de cátions trocáveis ocorre de acordo com as características de cada argilomineral e deve-se ao fato desses cátions não estarem fixos na superfície da argila, podendo ser facilmente trocados por outros. Essa capacidade de troca está diretamente relacionada com a

concentração de íons trocáveis, as dimensões desses íons e o grau de hidratação e é uma propriedade de grande importância quando se considera o processo de adsorção (Souza Santos, 1975).

2.2 PALYGORSKITA

A palygorskita foi descoberta e descrita pela primeira vez em 1860, perto de Palygorsk, distrito de Perm, Rússia (Post & Crawford, 2007). Pertencente ao grupo das hormitas, a palygorskita é classificada como um argilomineral não planar, do tipo 2:1 e consiste num silicato alumino-magnésiano, onde alumínio e magnésio encontram-se em proporções iguais e sua estrutura pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio por alumínio e/ou ferro, caracterizando-se como uma superfície ripiforme semelhante aos anfibólios (Amorim & Angélica, 2011; Ribeiro, 1996). Segundo Murray & Zhou (2006), as substituições do magnésio e ferro nas camadas octaédricas dos minerais de argila resultam num excesso de cargas negativas, o que torna a palyogorskita um sorvente para alguns cátions. Sua capacidade de troca catiônica varia entre 20 e 50 miliequivalente por 100g e sua área específica é de aproximadamente 224 m²/g (Jones & Galan, 1988).

Apresenta estrutura em canal aberto, formando cristais alongados e possuindo aspecto fibroso. Quando analisada no microscópio eletrônico, possui a forma de palhetas alongadas e achatadas, com aspecto fibroso. É um mineral argiloso e frágil, não suportando transportes bruscos. Também é muito instável do ponto de vista físico-químico, não aceitando variações no seu ambiente de formação. Nos solos, altera-se muito rápido para minerais do grupo das esmectitas (Amorim & Angélica, 2011; Ribeiro, 1996).

Conhecida comercialmente como atapulgita, nome que caiu em desuso pela comunidade científica, a palygorskita, de todas as argilas especiais, é a de maior produção no mundo ocidental. São produzidas cerca de 1 milhão de toneladas por ano, sendo 93% provenientes dos Estados Unidos (Flórida e Geórgia) e o restante proveniente do Senegal, Espanha, Austrália e África do Sul (Coelho & Santos, 2007). No Brasil, os principais depósitos de palygorskita estão no município de Guadalupe/PI, onde o mineral produzido é do tipo ativado com H₂SO₄. Nas ocorrências de palygorskitas estudadas em Guadalupe, os minerais presentes são: atapulgita, caulinita, esmectita, ilita e clorita (Cavalcanti & Bezerra, 1992). Esta palygorskita é usada no mercado de clarificação de óleos vegetais, sebo animal e cera de carnaúba. O material que será utilizado neste trabalho, proveniente do município de Alcântara/MA, contém palygorskita na sua composição, mas para ser considerado como uma

nova fonte deste minério, sua viabilidade de exploração em escala industrial ainda precisa ser estudada.

A fórmula da cela unitária cristalina é descrita abaixo e sua estrutura cristalina pode ser visualizada na Figura 1:



Onde OH_2 representa água estrutural e H_2O representa água preenchendo os microcanais fibrosos do argilomineral.

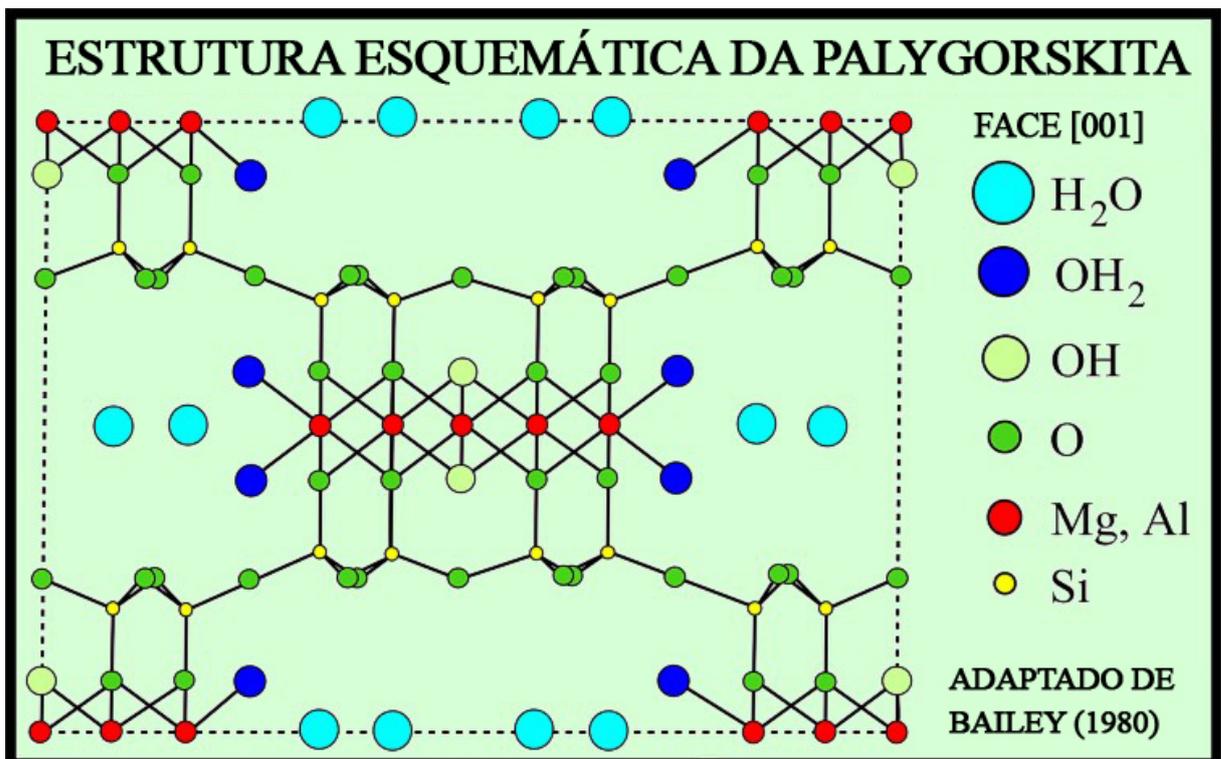


Figura 1 – Estrutura esquemática do argilomineral palygorskita

De acordo com Ribeiro (1996), a palygorskita, assim como a sepiolita, consiste num mineral de neoformação que ocorre em sedimentos com reações básicas, ricos em sílica e magnésio e com alto teor em carbonatos. Ainda de acordo com Ribeiro (1996), palygorskita e a sepiolita são encontradas em sedimentos recentes e geralmente associados à montmorilonita e illita. Segundo Sousa Santos & Sousa Santos (1984), os sedimentos podem ser lacustres, marinhos ou salinos, e em geral esses depósitos ocorrem associados a esmectitas. Esses argilominerais apresentam características de sedimentação química alcalina, em ambiente lacustre. No Brasil, as primeiras referências deste mineral ocorreram em 1982 na região de Guadalupe, estado do Piauí, onde a sequência argilosa é constituída por camadas de

palygorskita e caulinita. A palygorskita é encontrada pura ou associada aos minerais de caulinita, esmectita, illita e clorita (Resende, 1997).

Existem dois tipos de palygorskita para fins comerciais: a gelificante, que contém apenas palygorskita e forma um gel em água e em soluções salinas; e a não-gelificante, que é uma mistura natural de palygorskita e montmorilonitas e precipita quando colocada em água (Coelho & Santos, 2007).

Ainda segundo Coelho & Santos (2007), os dois tipos são usados industrialmente como absorvente de óleos; suportes primários para biocidas; para banheiro de gatos (cat litter); para cobrir o chão de vagões transportadores de gado; e para uso como absorvente de óleos e gorduras para rações animais. O tipo gelificante ainda pode ser usado como fluido de perfuração de poços de petróleo, já que apesar de ser considerada inferior à bentonita em alguns aspectos, ela não é virtualmente afetada por eletrólitos e não perde suas propriedades tixotrópicas em águas salinas (Luz & Almeida, 2008); manuseio e distribuição de fertilizantes líquidos; para substituir o amianto crisotila em materiais de revestimento; adsorvente e desodorante das frações de petróleo; e adsorventes para fins farmacêuticos. A palygorskita gelificante pode ter suas propriedades adsorptivas específicas e viscosidade melhoradas pela desidratação a cerca de 500/550°C ou por extrusão em marombas usadas na indústria cerâmica (Coelho & Santos, 2007).

De acordo com Luz & Almeida (2008), a palygorskita é extraída mundialmente por lavra a céu aberto, utilizando-se o método de tiras, onde são usados “motor-escrepners”, dragas, tratores, etc. A argila lavrada é transportada por caminhões para o processamento, que envolve britagem, secagem, classificação e moagem. Dependendo do uso que será dado à argila, com o fim de melhorar as propriedades reológicas, é feita a extrusão da argila para separar partículas alongadas, adicionando-se de 1 a 2% de MgO. Para a utilização como fluido de perfuração de poços de petróleo, a viscosidade da argila pode ser aumentada pela ativação com MgO hidratável ou Mg(OH)₂, em torno de 1,5% (Swayer Jr., 1965).

No município de Guadalupe/PI, o método de lavra é a céu aberto. O processamento é feito em Teresina/PI, onde o minério é britado abaixo de 4mm e colocado em pátio ao ar livre, onde é feita a ativação ácida com H₂SO₄. Após a secagem, que é feita ao sol, ou com o auxílio de um secador rotativo a gás, visando obter um produto com umidade abaixo de 10%, o produto obtido é moído abaixo de #325 (0,045 mm) e comercializado para clarificação de óleos vegetais, sebo animal e cera de carnaúba (Luz & Almeida, 2008). A Figura 2 mostra o fluxograma deste processo.

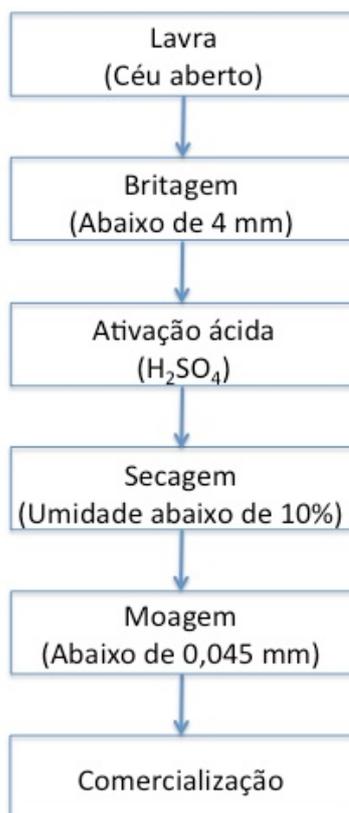


Figura 2 – Fluxograma do método de lavra e beneficiamento para a palygorskita de Guadalupe/PI

2.3 DOLOMITA

A dolomita integra o grupo dos carbonatos, consistindo num carbonato de cálcio e magnésio. Segundo Sampaio & Almeida (2008), é composta por 30,4% de CaO e 21,95% de MgO. Possui sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Normalmente é branca, embora as vezes possa se apresentar incolor, amarelada a marrom, ou cor de rosa. Possui dureza entre 3,5 e 4,0 e densidade 2,87. Ocorre principalmente em rochas carbonatadas, calcários e mármore dolomíticos, muitas vezes em decorrência de metassomatismo magnésiano sobre calcários, e, também, associada a fácies oxidada/carbonatada de minérios.

É assim chamada em homenagem ao mineralogista francês Déodat de Dolomieu (1750-1801), o primeiro a identificá-la como mineral distinto. Até 1791, era confundida com calcita, porque os cientistas achavam que o magnésio era apenas uma inclusão fortuita e não parte integrante da estrutura de um mineral diferente. Porém, após o trabalho de Dolomieu, concluiu-se que a calcita consiste em carbonato de cálcio (CaCO₃), enquanto a dolomita consiste em carbonato duplo de cálcio e magnésio, de fórmula química CaMg(CO₃)₂. Segundo Sampaio & Almeida (2008), sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio.

A dolomita possui diversas aplicações, entre elas a utilização na indústria de vidros e na agricultura. Na fabricação do vidro, a dolomita ocupa o terceiro lugar como insumo básico, precedido de areia de quartzo e barrilha (Na_2CO_3). A mesma é usada como fonte de cal na composição soda-cal-sílica. A cal funciona como fundente sobre a areia de quartzo, aumentando a resistência e a insolubilidade, enquanto a dolomita é usada principalmente devido o óxido de magnésio atuar como estabilizador, melhorando a resistência do vidro contra ataques por gases e umidade, e também na redução da temperatura de fusão. Entretanto, a dolomita sempre é usada juntamente com o calcário, uma vez que muita magnésia afeta a dissolubilidade. O ideal é um calcário dolomítico com a proporção CaO/MgO de 3/2 (Sampaio & Almeida, 2008).

Na agricultura, a dolomita, assim como o calcário, é aplicada no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento das plantas, uma vez que o cálcio, ao reagir com o hidrogénio em excesso, diminui a concentração dos íons H^+ , elevando o pH do solo. O calcário, principalmente o dolomítico, proporciona cálcio e magnésio ao solo, dois nutrientes importantes, assim como elementos-traço contidos na rocha calcária, além de neutralizar a acidez gerada por fertilizantes nitrogenados, aumentando o cultivo e o conteúdo orgânico do solo. A quantidade de calcário a ser utilizada no solo depende de diversos fatores, porém a mais usual está na faixa entre 0,1 e 0,9 kg/m^2 de solo (Sampaio & Almeida, 2008).

2.4 ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção pode ser descrito como um processo de transferência de um ou mais constituintes de um fluido para a superfície de um sólido. Este processo ocorre graças à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, que atraem as moléculas presentes no fluido para a zona interfacial. Essas forças podem ser de Van der Waals ou interações eletrostáticas, sendo que as forças de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto as interações eletrostáticas só são significativas quando os adsorventes possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984).

A adsorção é determinada tanto pela natureza dos ânions quanto pelo grupo funcional presente na superfície dos colóides, sendo melhor em materiais que possuam grandes quantidades de óxidos de Fe e Al (Soares *et al*, 2005). Além disso, fatores como o tamanho da partícula, área específica, teor de umidade e grau de cristalinidade também influenciam no grau de adsorção, o que torna o uso dos argilominerais apropriado. Além disso, os argilominerais são facilmente encontrados, economicamente viáveis e oferecem um custo-benefício alternativo aos tratamentos mencionados (Chuí, 1998; Potgieter *et al*, 2006).

Segundo O'Neil (1985), durante a adsorção, adsorbato e adsorvente são colocados em contato e quando a concentração do adsorbato tende a ser maior na interface do adsorvente que em seu interior, ocorre a adsorção, que pode ser física, química ou devido à troca iônica. A adsorção física ocorre quando as forças de atração entre as moléculas do fluido e do sólido são maiores que as forças de atração entre as moléculas do próprio fluido. Já a adsorção química é resultado da interação química entre o fluido e o sólido, formando um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Outra diferença entre os dois tipos de adsorção é que na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas, enquanto na adsorção química há a formação de uma única camada molecular (Ruthven, 1984).

É importante também citar que a adsorção consiste em um processo exotérmico, já que há uma diminuição da energia livre superficial do sistema ($\Delta G < 0$) e há também diminuição do número de graus de liberdade do sistema, uma vez que as moléculas do fluido só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente ($\Delta S < 0$). Sendo assim, considerando-se que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo (Ruthven, 1984).

A adsorção pode ser avaliada por meio das isotermas, que podem se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno que regula a retenção, liberação ou mobilidade de uma substância de meios aquosos para uma fase sólida, a pH e temperatura constantes. O equilíbrio de adsorção (razão entre a quantidade adsorvida e o restante em solução) é estabelecido quando um adsorbato é colocado em contato com o adsorvente durante um tempo suficiente e a sua concentração na solução está em equilíbrio dinâmico com a concentração na interface. Parâmetros como o pH, a temperatura e o tipo de adsorvente influenciam diretamente na forma da isoterma (Barros & Arroyo, 2010; Foo & Hameed, 2010; Ruthven, 1984).

As isotermas podem ser representadas por equações simples, que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. Como exemplo de isotermas pode-se citar: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Barros & Arroyo, 2010; Foo & Hameed, 2010; Pena, 2000).

Neste trabalho, serão utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich Peterson e Toth. Em todas as equações mostradas abaixo, q representa a quantidade de soluto adsorvido em mg.g^{-1} ; C_f é a concentração final do soluto na solução em mg.L^{-1} ; m é a capacidade máxima de adsorção, expressa em mg.g^{-1} , k é um parâmetro de

afinidade e b um parâmetro empírico que varia de acordo com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente (Klug *et al.*, 1998).

2.4.1 Isoterma de Langmuir

Na sua formulação, este modelo empírico assume uma adsorção monocamada, onde a camada adsorvida tem apenas uma molécula de espessura e a adsorção somente pode ocorrer em um número finito de poros, que são idênticos e equivalentes, sem interações laterais e com obstáculos entre as moléculas adsorvidas, mesmo em locais adjacentes. Na sua derivação, a isoterma de Langmuir refere-se a uma adsorção homogênea, onde cada molécula possui entalpia e energia de ativação de sorção constantes, ou seja, todos os poros possuem igual afinidade com o adsorbato, não havendo movimentação do mesmo na superfície (Foo & Hameed, 2010).

A equação referente ao modelo de Langmuir é (Langmuir, 1916):

$$q = \frac{kbC_f}{(1 + kC_f)} \quad (1)$$

2.4.2 Isoterma de Freundlich

É a primeira isoterma conhecida a descrever uma adsorção não ideal e reversível e não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidade heterogênea sobre a superfície. Foi desenvolvida para demonstrar que a taxa de adsorbato em uma determinada massa de adsorvente não é constante quando são usadas soluções iniciais com diferentes concentrações (Foo & Hameed, 2010).

Atualmente, a isoterma de Freundlich é usada em sistemas heterogêneos e sua fórmula pode ser descrita como (Freundlich, 1906):

$$q = kC_f^m \quad (2)$$

2.4.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

É uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich deduzidas para prever uma adsorção em sistemas heterogêneos e que supera a limitação da isoterma de Freundlich existente quando há aumento da concentração de adsorbato. Em baixas concentrações, é reduzida à isoterma de Freundlich, enquanto para altas concentrações, prevê uma adsorção monocamada, característica pertinente à isoterma de Langmuir. Como regra

geral, os parâmetros da equação são estabelecidos por questões operacionais, como a alteração do pH, da temperatura e da concentração (Foo & Hameed, 2010). Sua fórmula é definida como (Sips, 1948):

$$q = \frac{kbC_f^m}{(1 + kC_f^m)} \quad (3)$$

2.4.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson envolve as isotermas de Langmuir e Freundlich, incorporando três parâmetros em uma equação empírica. Neste modelo, há uma dependência linear da concentração no numerador e uma função exponencial no denominador, abrangendo o equilíbrio da concentração em uma grande escala, que pode ser aplicada tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos, devido sua versatilidade. No limite, se aproxima ao modelo de Freundlich em altas concentrações, pois o expoente m tende a 0, enquanto em baixas concentrações tende ao modelo de Langmuir, uma vez que o valor de m se aproxima de 1 (Foo & Hameed, 2010). Tem como equação (Redlich & Peterson, 1959):

$$q = \frac{kbC_f}{(1 + kC_f^m)} \quad (4)$$

2.4.5 Isoterma de Toth

Representa outra equação empírica desenvolvida para aperfeiçoar a correlação obtida pela isoterma de Langmuir com os dados experimentais e é usada para descrever a adsorção em sistemas heterogêneos, podendo ser utilizada tanto para altas como para baixas concentrações (Foo & Hameed, 2010). Sua fórmula é definida como (Toth, 1971):

$$q = \frac{kbC_f^m}{(1 + kC_f^m)^m} \quad (5)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A amostra foi coletada na Bacia de São Luis-Grajaú, Estado do Maranhão, município de Alcântara, pelos alunos de pós-graduação em sedimentologia (UFPA) e sob orientação dos professores Rômulo Angélica e Afonso Nogueira. Esta amostra foi também utilizada no trabalho de Amorim & Angélica (2011) e é constituída por dolomita, quartzo e palygorskita. O mapa do local de amostragem pode ser visualizado na Figura 3. A Bacia de São Luis-Grajaú está localizada, em sua grande parte, no Estado do Maranhão, imediatamente ao norte da Bacia paleozóica do Parnaíba, com a qual é limitada ao sul pelo Lineamento Estrutural Xambioá. A leste é limitada pelo Lineamento do Rio Parnaíba, a noroeste pelo Arco do Capim e a norte pelo Gráben de Ilha Nova (Amorim, 2010).





Figura 3 – Mapas do local de amostragem

Imagens: Google Earth

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Homogeneização e desagregação das amostras

Esta etapa foi realizada na Oficina de Preparação de Amostras (OPA), no Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA). Primeiramente, toda a amostra *in natura* foi desagregada com a utilização do britador de mandíbulas e do moinho de rolos, originando a amostra padrão, que foi utilizada nos ensaios seguintes.

Com o objetivo de estudar diferentes métodos de beneficiamento, foram separadas cinco alíquotas da amostra padrão, que foram colocadas no “shatter box” por 1, 2, 3, 4 e 5 segundos, respectivamente. Este procedimento foi realizado para verificar a sensibilidade da estrutura da palygorskita, uma vez que o “shatter box” proporciona uma desagregação mais intensa.

O fluxograma referente a este procedimento pode ser observado na Figura 4 e o objetivo do mesmo foi observar se a forma e o tempo de desagregação da amostra exercem influência sobre as características e a estrutura do material.

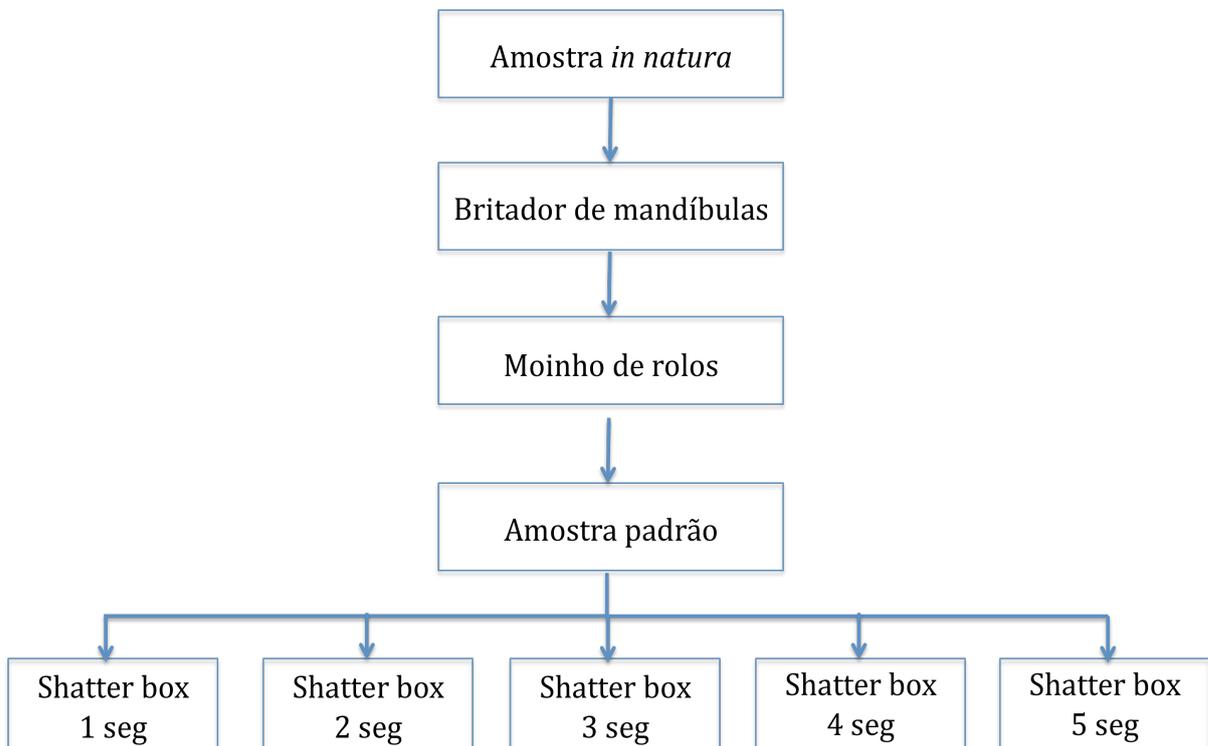


Figura 4 – Fluxograma dos diferentes métodos de desagregação utilizados

3.2.2 Separação areia-silte-argila

Foi realizada no Laboratório de Sedimentologia, Minerais Pesados e Paleobiologia (IG/UFPA), para verificar a caracterização mineralógica de cada uma das fases.

Primeiramente, foi pesada uma alíquota de 100g da amostra padrão, obtida anteriormente, após desagregação no britador de mandíbulas e moinho de rolos. Esta amostra foi desagregada com a ajuda do ultrassom e passada na peneira #250 (abertura de 0,062mm), de forma manual e com utilização de água. A quantidade restante na peneira (granulometria acima de 0,062mm) foi considerada como areia. A mistura restante, contendo as frações silte e argila foi colocada na centrífuga a 1.000 rotações por minuto pelo tempo de dois minutos, com o intuito de separar essas fases. O fluxograma deste procedimento pode ser visualizado na Figura 5.

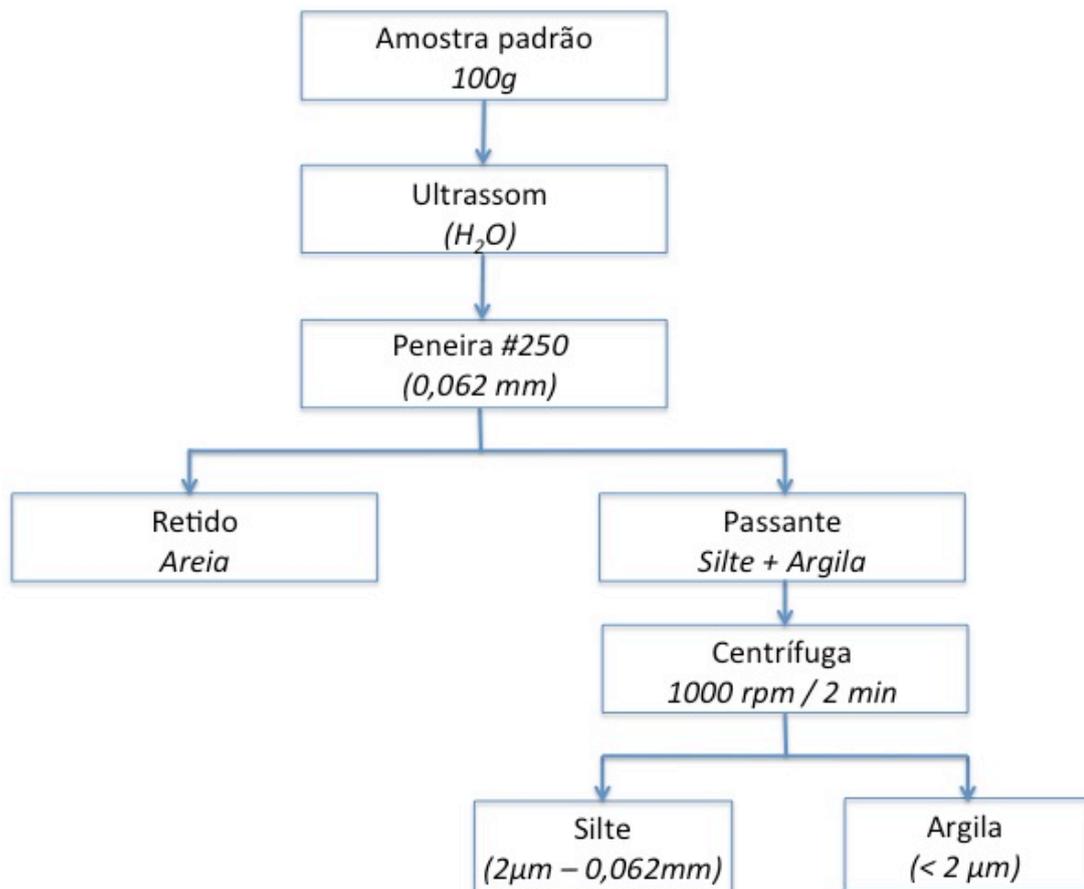


Figura 5 – Fluxograma da separação das frações areia, silte e argila

3.2.3 Caracterização da amostra

A caracterização foi efetuada por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas análises foram realizadas no Instituto de Geociências da UFPA.

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise foi realizada pelo método do pó, em difratômetro PANalytical X'Pert Pro, equipado com tubo de Cu e filtro $k\beta$ de Ni, 40 kV e 30 mA. O programa utilizado para a análise das amostras usou um ângulo de leitura de 3 a $70^\circ 2\theta$. Nas amostras onde foi realizada a leitura de líquidos em lâminas, o programa utilizado foi o programa padrão de argilas, com fenda automática e ângulo de leitura de 3 a $70^\circ 2\theta$.

Foram lidas alíquotas de todas as amostras (a padrão e a desagregada no *shatter box*) e também de uma amostra que foi pulverizada. Com isso, objetivou-se analisar as influências exercidas pelo tipo de desagregação na estrutura cristalina do material, além da identificação das fases presentes na amostra.

Durante o manuseio do material, percebeu-se que a amostra apresentava fragmentos em três cores: branca, verde e vermelha, o que já era esperado, uma vez que a existência de pelitos nessas tonalidades já havia sido descrita no trabalho de Amorim & Angélica (2011). Desta forma, foram separadas manualmente alíquotas de cada uma das cores, às quais foram submetidas à difração de raios X.

3.2.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises foram realizadas a partir de pastilhas fundidas, onde 1g da amostra padrão pulverizada foi misturada a 8g de fundente tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) e fundida a $1200^\circ C$. O objetivo foi identificar a composição química da mistura e facilitar a quantificação de cada um dos minerais da amostra.

3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a realização do MEV, foram observadas frações das três cores separadas anteriormente, com o objetivo de verificar se cada cor correspondia a um mineral diferente. Além disso, foi realizado o MEV da fração branca do material desagregada em água, uma vez que de acordo com a DRX essa fração corresponde à palygorskita. Estas amostras foram metalizadas com ouro e as imagens foram obtidas em um microscópio Zeiss LEO 1430.

3.2.4 Ensaios de decantação

Nestes ensaios, uma alíquota da amostra padrão foi colocada em um recipiente fechado contendo água e submetido à agitação manual. Após determinado período, a agitação foi cessada para que fosse promovida a decantação. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante

imediatamente após a agitação, após 24 horas e após 48 horas, para a preparação de lâminas que posteriormente foram submetidas à difração de Raios X. Este procedimento foi realizado para verificar outra forma de beneficiamento, observando-se a possibilidade de separação da dolomita e da palygorskita utilizando-se somente decantação.

3.2.5 Preparação da amostra para o ensaio de adsorção

Com o objetivo de aumentar a área superficial da amostra para maior eficiência nos os ensaios de adsorção, além de padronizar a amostra e obter-se maior homogeneidade nos resultados, foi realizada uma etapa de preparação das mesmas, antes da sua utilização no ensaio de adsorção.

Para isto, foi adicionado 1000g da amostra padrão ao moinho de bolas pelo tempo de 1 hora. Após isso, este material foi passado na peneira de #250, onde não houve material retido. Este material foi utilizado no ensaio de adsorção de fósforo e recebeu o nome de amostra preparada. O fluxograma referente a este processo pode ser visualizado na Figura 6.

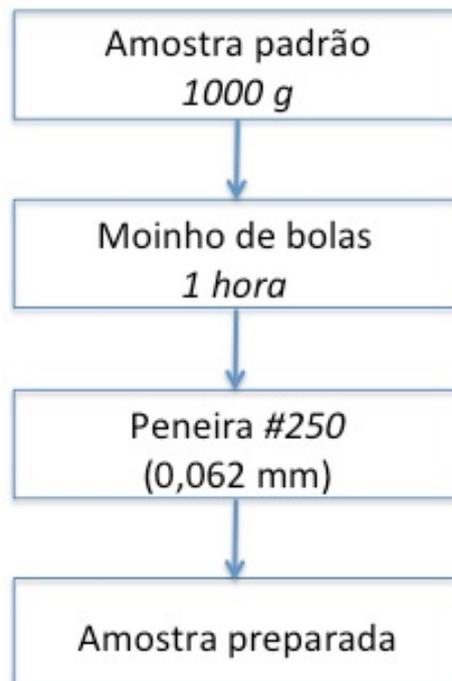


Figura 6 – Fluxograma da preparação da amostra usada no ensaio de adsorção

3.2.6 Ensaios de determinação da cinética de adsorção de fósforo

Para determinar a cinética de adsorção do fósforo, e conseqüentemente o tempo de contato entre a solução e o adsorvente durante os ensaios de adsorção, foi pesada uma massa de 10g da amostra preparada, que foi mantida sob agitação, em agitador magnético,

juntamente com 100 ml de uma solução aquosa contendo 50 ppm de fósforo pelo período de 24 horas. Durante esse período, foram retiradas alíquotas nos seguintes tempos: 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 24 horas, que foram filtradas e armazenadas para leitura dos resultados. O fluxograma do processo está descrito na Figura 7.

Na preparação da solução foi utilizado fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) diluído em cloreto de cálcio (CaCl_2) 0,01M. Posteriormente, foi quantificado o fósforo presente em cada alíquota, para que a curva cinética pudesse, então, ser determinada. A determinação do fósforo foi realizada por colorimetria, utilizando-se o método do azul de molibdênio, conforme descrito em Siqueira (1997) e o cálculo da quantidade de fósforo adsorvido por grama de material foi realizado utilizando-se a equação abaixo, onde q representa a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}); C_i e C_f representam as concentrações inicial e final de fósforo em solução (mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume de solução utilizado (L) e m a massa de adsorvente (g).

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (6)$$

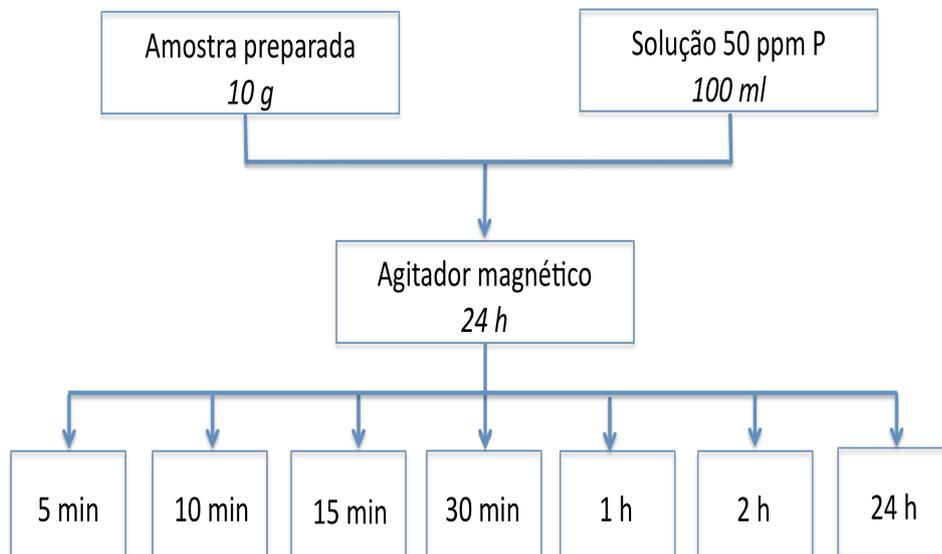


Figura 7 – Fluxograma dos ensaios de determinação da cinética de adsorção do fósforo

3.2.7 Ensaios de adsorção de fósforo

Para o ensaio de adsorção de fósforo foram pesados 2,5g da amostra preparada, que foi mantida sob agitação pelo período de 24 horas em 25 ml de solução de CaCl_2 0,01M, contendo 20, 40, 50, 80 e 100 ppm de fósforo na forma de KH_2PO_4 . Após esse período, a suspensão foi filtrada e foi determinada a concentração de equilíbrio do fósforo, a partir do

heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$, que após redução com ácido ascórbico muda de amarelo para azul, formando o complexo conhecido como azul de molibdênio, mas com preservação da estrutura tipo Keggin. A forma reduzida de coloração azul do heteropoliácido é determinada por espectrofotometria em comprimento de onda entre 800 a 870 nm (Dubovik *et al*, 2003). Desta forma, o fósforo adsorvido foi calculado pela diferença entre as quantidades adicionadas inicialmente e a quantidade restante de fósforo na solução de equilíbrio. Este processo pode ser visualizado na Figura 8.

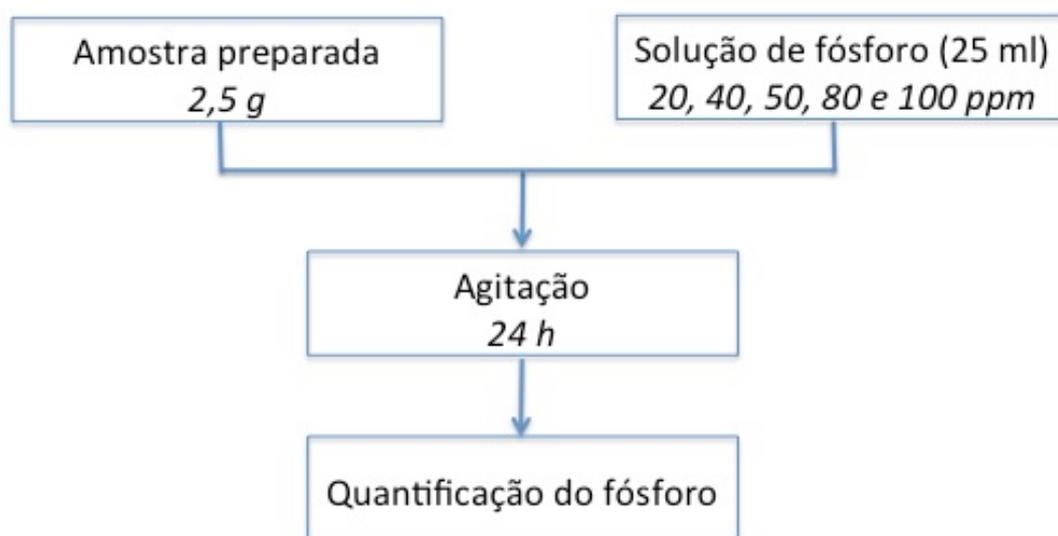


Figura 8 – Fluxograma dos ensaios de adsorção de fósforo

3.2.8 Isotermas de adsorção

Com o objetivo de verificar a correlação dos resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção, foram usados os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson e Tóth (Klug *et al.*, 1998). As equações referentes aos modelos são apresentadas na Tabela 1, onde q é a quantidade de soluto adsorvido ($mg.g^{-1}$), C é a concentração de equilíbrio do soluto na solução ($mg.L^{-1}$), m é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$), K é um parâmetro de afinidade e b é um parâmetro empírico que varia de acordo com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Para a obtenção dos parâmetros, do coeficiente de correlação e dos gráficos, foram utilizados os softwares Statistica 6 e Excel 2007. Posteriormente foi realizado um comparativo dos dados obtidos para ambos, uma vez que o Excel é encontrado com mais facilidade, já que é mais utilizado pelos usuários.

Tabela 1 – Equações dos modelos de isotermas de adsorção

Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich	Redlich-Peterson	Tóth
$q = \frac{kbC_f}{(1 + kC_f)}$	$q = kC_f^m$	$q = \frac{kbC_f^m}{(1 + kC_f^m)}$	$q = \frac{kbC_f}{(1 + kC_f^m)}$	$q = \frac{kbC_f^m}{(1 + kC_f^m)^m}$

Fonte: Klugh *et al* (1998)

Ainda visando verificar a correlação dos resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção, foram calculados os erros de adsorção para cada um dos modelos estudados, usando-se a fórmula (Allen *et al*, 2004; Foo & Hameed, 2010; Kapoor & Yang, 1989):

$$Erro(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{exp} - q_{mod}}{q_{exp}} \right)^2} \quad (7)$$

Onde p é o número de pontos de adsorção, q_{exp} é a capacidade de adsorção obtida de forma experimental e q_{mod} é a capacidade de adsorção calculada a partir do modelo de isoterma.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Difração de Raios X da amostra *in natura*

Na amostra “in natura” (Figura 9), pode-se perceber que o material é composto principalmente por palygorskita, devido a existência dos picos em 8,448; 19,668; 26,774 e 34,492 2θ e dolomita, de acordo com os picos 30,956; 41,105 e 44,913 2θ ; possuindo também clorita, de acordo com os picos 6,238; 12,511 e 25,023 2θ ; ilita, evidenciada pelos picos 8,856; 17,560 e 19,634 2θ e quartzo, de acordo com os picos 20,858; 26,655; 50,132 e 59,924 2θ . Para a obtenção desses resultados, foi usado o programa X’Pert Pro, da PANanalytical e as fichas 01-082-1872 (palygorskita); 01-089-5862 (dolomita); 00-002-0056 (ilita); 00-013-0003 (clorita) e 01-085-1780 (quartzo).

Este resultado reafirma a importância deste material, considerando-se a presença de palygorskita na amostra e o fato da mesma pertencer ao grupo das argilas especiais, por ser um mineral de ocorrência restrita. Somando-se a isso, há o fato de além de todas as propriedades e utilidades atribuídas à palygorskita e à dolomita individualmente, a mistura de ambas é extremamente interessante do ponto de vista da agricultura, pois a dolomita já é amplamente utilizada como corretor de solos, enquanto a palygorskita pode atuar como carreador de nutrientes, pois segundo Luz & Almeida (2008), quando dispersa em água, forma uma rede entranhada de partículas, conferindo propriedades espessantes, suspensoras e tixotrópicas à suspensão, o que combinado à inércia química, permite seu uso como carreador de fertilizantes.

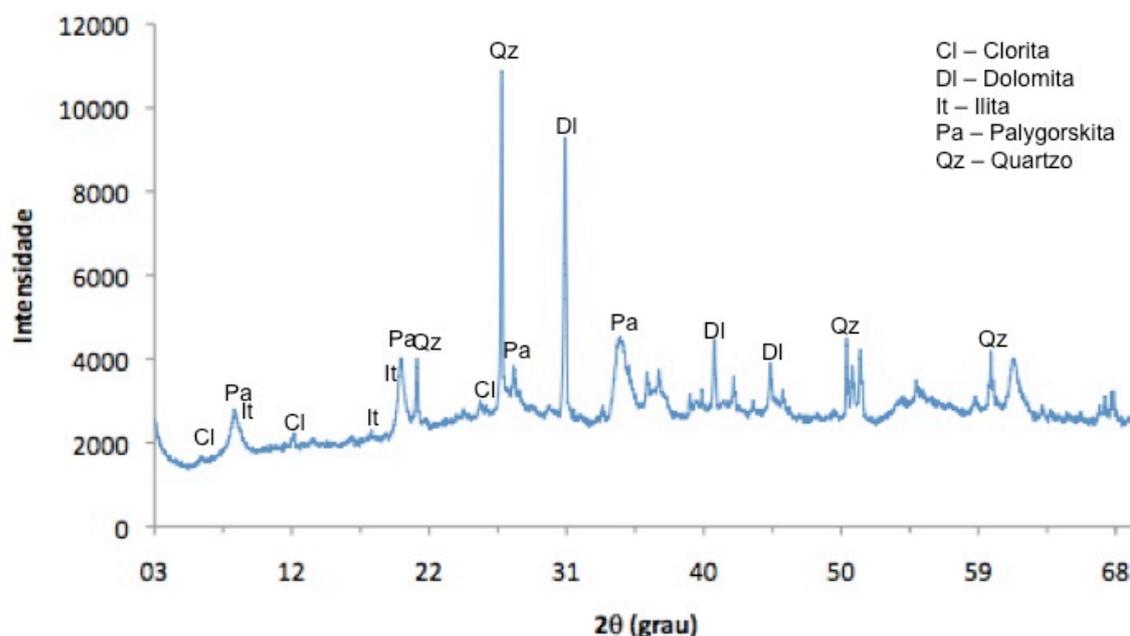


Figura 9 – Difratograma de raios X obtido para a amostra “in natura”

4.1.2 Fluorescência de Raios X

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos pela fluorescência de raios X da amostra padrão. Os mesmos são comparados a resultados teóricos de FRX para a palygorskita e para a dolomita. É importante ressaltar que a amostra estudada constitui em uma mistura de vários minerais, o que explica algumas divergências de valores. A quantidade de MgO e CaO na amostra estudada, que possui resultados inferiores aos da dolomita, pode ser explicada pela proporção de dolomita presente na amostra. Também é importante ressaltar que parte do MgO presente, refere-se à palygorskita, já que a mesma consiste em um silicato aluminomagnésiano. Já as concentrações de Al_2O_3 e Fe_2O_3 podem ser explicadas por substituições isomórficas que provavelmente ocorreram na estrutura da palygorskita. É importante dizer que o valor obtido para a perda ao fogo é aceitável, já que a perda ao fogo da dolomita é referente principalmente à perda de CO_2 .

Tabela 2 – Composição química da amostra estudada comparada com resultados teóricos

Composto	Concentração (%)		
	Amostra estudada	Palygorskita ⁽¹⁾	Dolomita ⁽²⁾
SiO ₂	48,87	58,43	-
Al ₂ O ₃	14,70	6,20	-
Fe ₂ O ₃	6,53	-	-
MgO	5,21	14,70	21,86
K ₂ O	3,84	-	-
CaO	3,02	-	30,41
TiO ₂	0,63	-	-
SrO	0,30	-	-
P ₂ O ₅	0,19	-	-
Na ₂ O	0,18	-	-
MnO	0,13	-	-
SO ₃	0,02	-	-
ZrO ₂	0,02	-	-
Rb ₂ O	0,01	-	-
Perda ao fogo	16,35	19,71	47,73

⁽¹⁾ Resultados teóricos obtidos em Palygorskite Mineral Data (2010).

⁽²⁾ Resultados teóricos obtidos em Dolomite Mineral Data (2010).

Os resultados comparativos de FRX obtidos para a amostra estudada e as amostras provenientes do município de Guadalupe/PI e uma amostra padrão proveniente da Flórida/EUA (Tabela 3) mostram que a amostra estudada apresenta valores de SiO₂ um pouco inferiores aos das amostra de Guadalupe. Isto pode ser explicado pelo fato da amostra de Guadalupe conter praticamente só palygorskita em sua composição, enquanto a amostra estudada é uma mistura de vários minerais e o teor de SiO₂ ser proporcional à quantidade de palygorskita, quartzo, ilita e clorita presentes na amostra. Já o aumento na quantidade de Al₂O₃ e Fe₂O₃ na amostra estudada pode ser explicado por substituições isomórficas que provavelmente ocorreram na palygorskita, enquanto a quantidade de CaO é referente à dolomita e o K₂O pode ser explicado pela presença da ilita na amostra estudada. Já a amostra da Flórida, possui teor elevado de MgO, o que pode ser atribuído a substituições isomórficas ou ao teor e natureza das palygorskitas e dos contaminantes.

Tabela 3 – Composição química da amostra estudada comparada a dados obtidos para palygorskitas de diferentes origens

Composto	Concentração (%)				
	Amostra estudada	Palygorskita de Boa Vista Guadalupe/PI ⁽³⁾	Palygorskita de São Pedro Clara Guadalupe/PI ⁽³⁾	Palygorskita de São Pedro Escura Guadalupe/PI ⁽³⁾	Palygorskita padrão CMS, Flórida/EUA ⁽³⁾
SiO ₂	48,87	57,90	68,50	66,70	60,90
Al ₂ O ₃	14,70	12,10	10,30	9,10	10,40
Fe ₂ O ₃	6,53	7,20	4,00	3,70	3,40
MgO	5,21	4,90	5,60	7,40	10,20
K ₂ O	3,84	2,20	1,20	0,83	0,80
CaO	3,02	0,10	0,17	0,17	1,98
TiO ₂	0,63	0,61	0,70	0,60	-
SrO	0,30	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,19	0,047	0,028	0,026	-
Na ₂ O	0,18	0,14	0,10	0,11	0,06
MnO	0,13	0,50	0,12	1,10	-
SO ₃	0,02	-	-	-	-
ZrO ₂	0,02	-	-	-	-
Rb ₂ O	0,01	-	-	-	-
Perda ao fogo	16,35	13,37	9,50	11,06	10,31

⁽³⁾ Fonte: Baltar *et al.* (2003)

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com as alíquotas que foram separadas manualmente, nas cores branco, verde e vermelho, conforme descrito no item 4.2.3.3 e podem ser visualizadas nas Figuras 10, 11 e 12.

Em seu trabalho, Amorim & Angélica (2011), admitem que alguns óxidos ou hidróxidos de ferro de baixa cristalinidade possam estar presentes na amostra em quantidades insuficientes para serem detectadas pela DRX, mas suficientes para pigmentar a amostra. Pela análise das imagens da Figura 10 (fração vermelha), pode-se verificar uma heterogeneidade na granulometria do material, que em sua grande maioria apresenta estrutura planar.

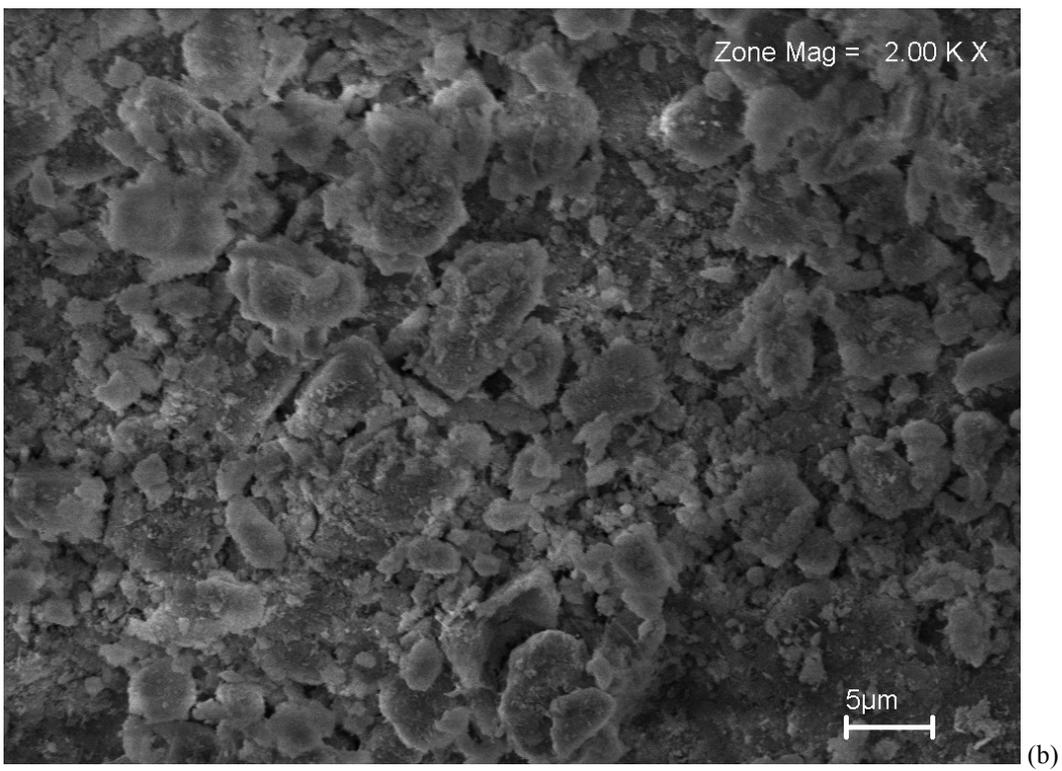
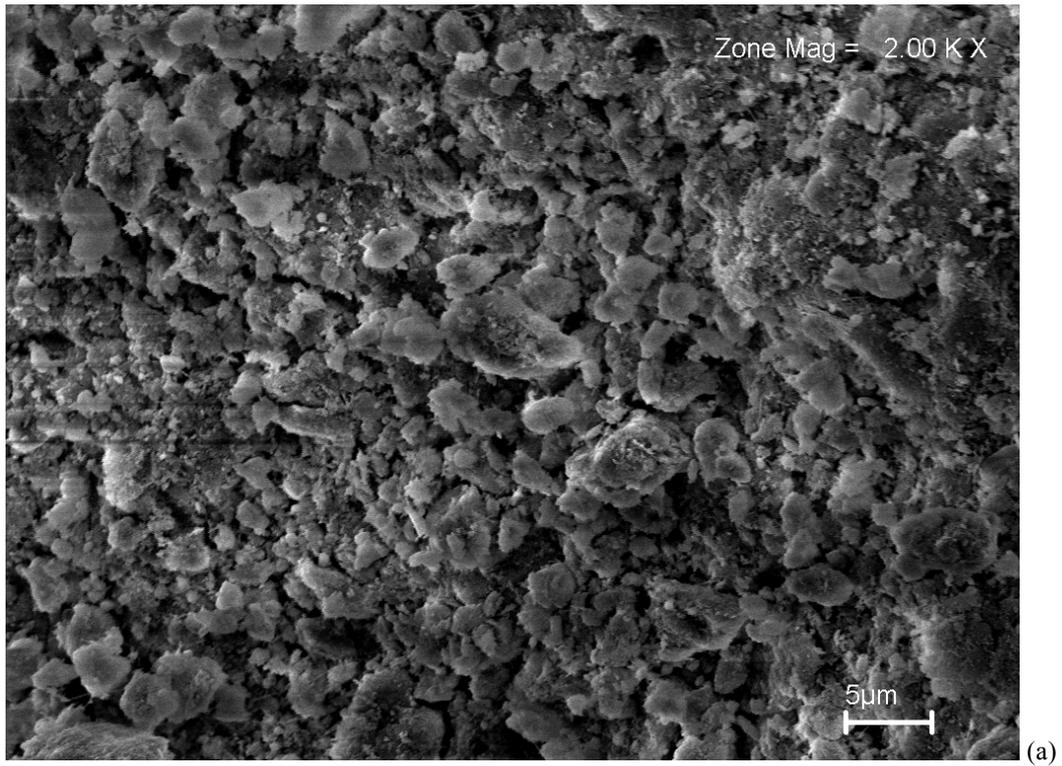


Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fração vermelha

Na fração verde do material (Figura 11), percebe-se a presença de um material planar, porém mais homogêneo que o contido na fração vermelha.

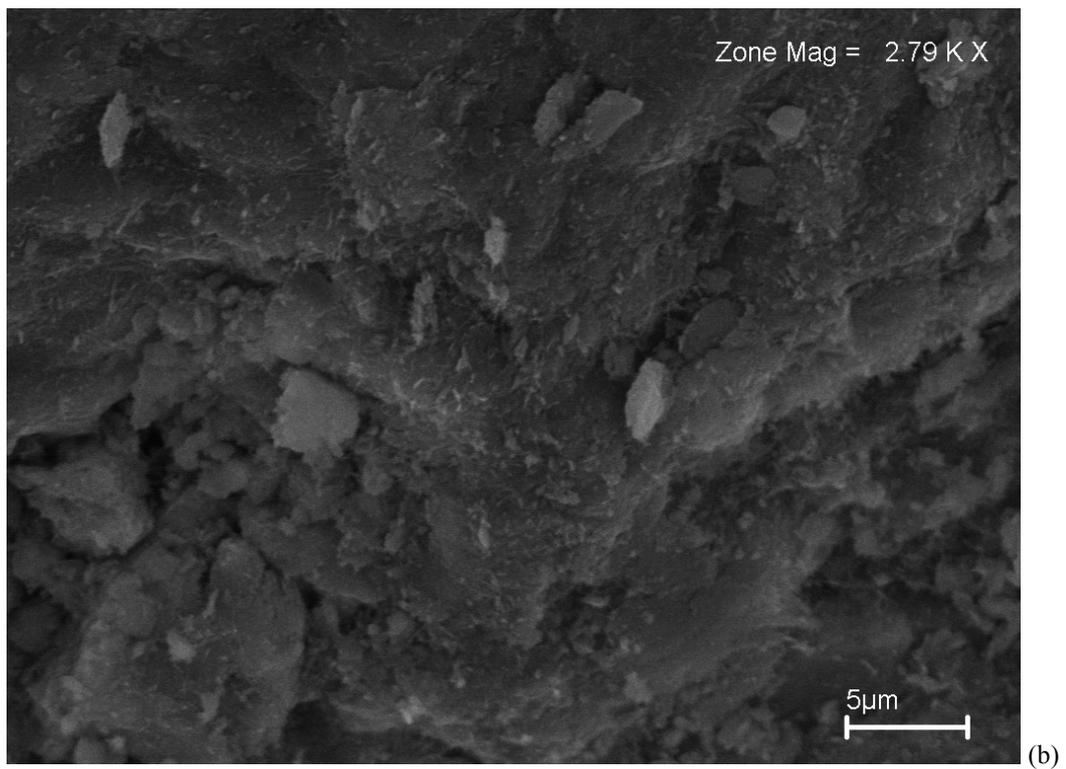
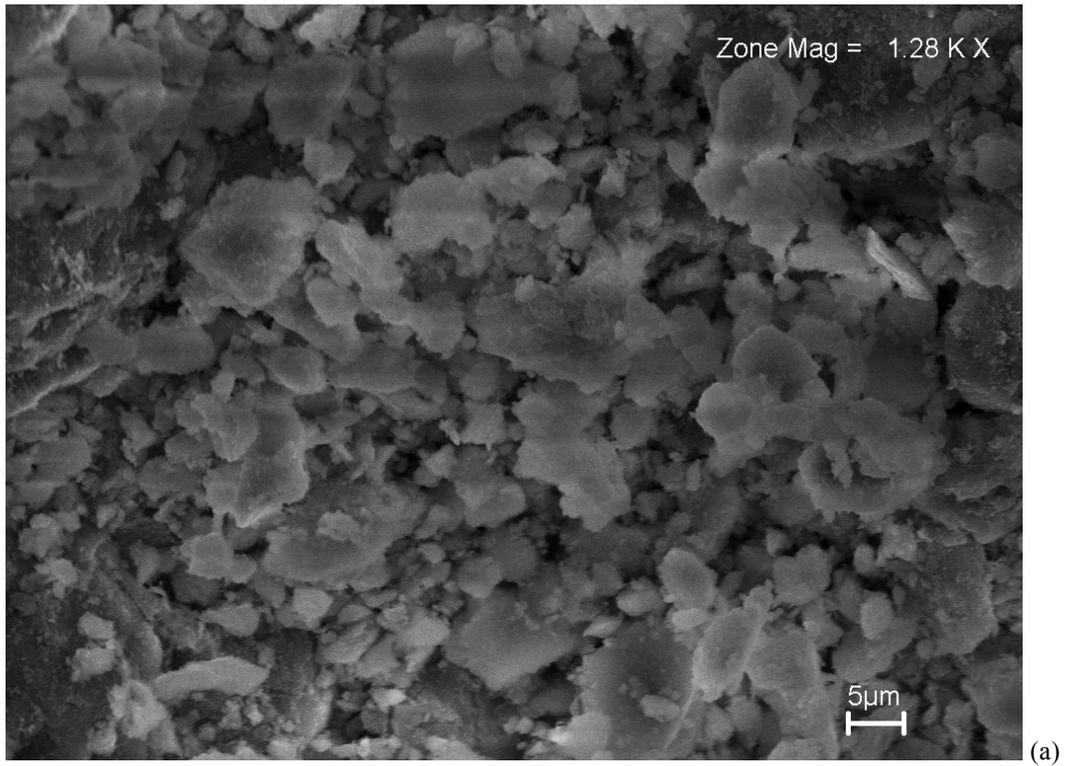
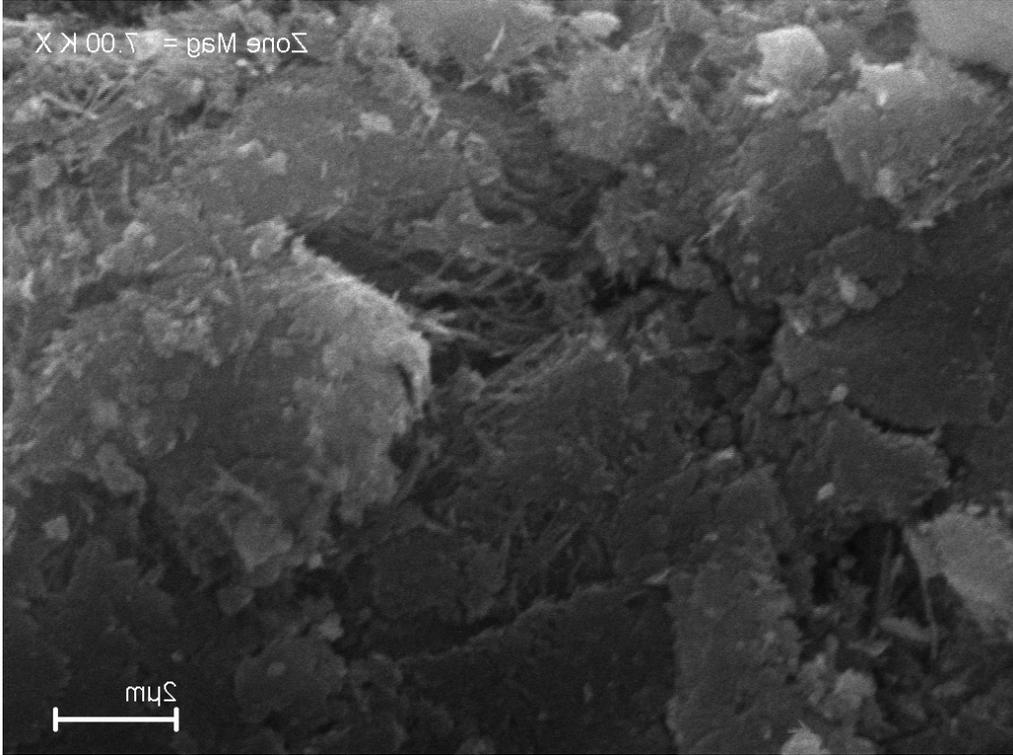
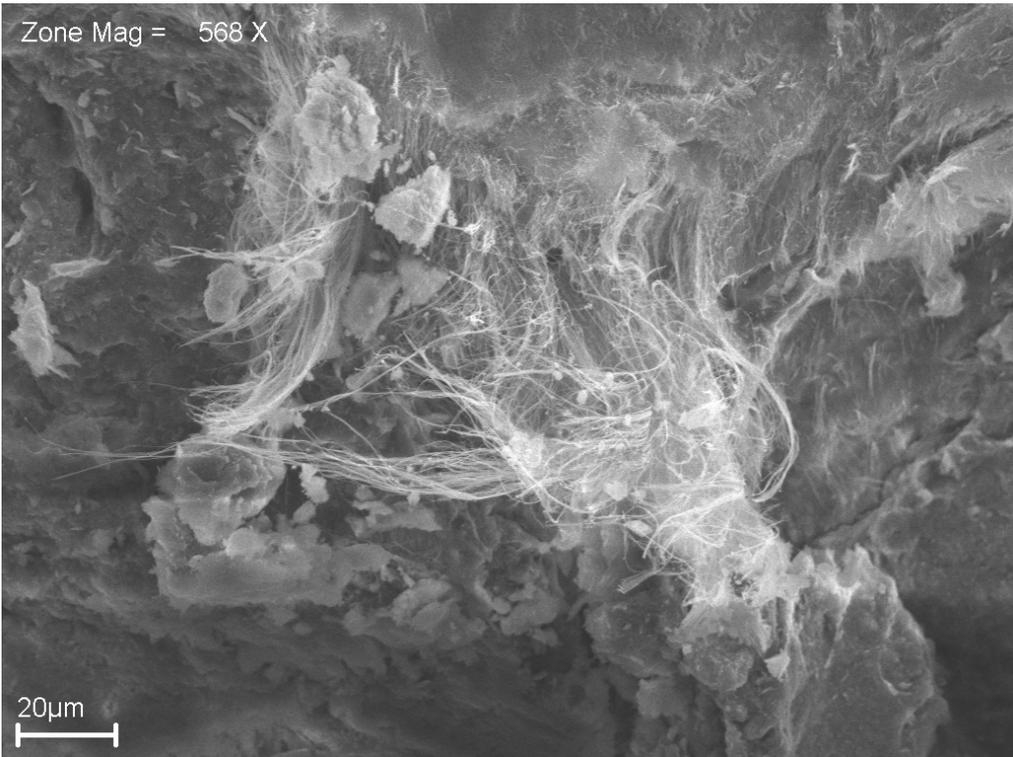


Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fração verde

A fração branca pode ser visualizada na Figura 12 e foi descrita por Amorim & Angélica (2011) como sendo a palygorskita. Esta informação se repetiu neste trabalho, sendo confirmada após os resultados de DRX realizados com essa amostra.



(a)



(b)

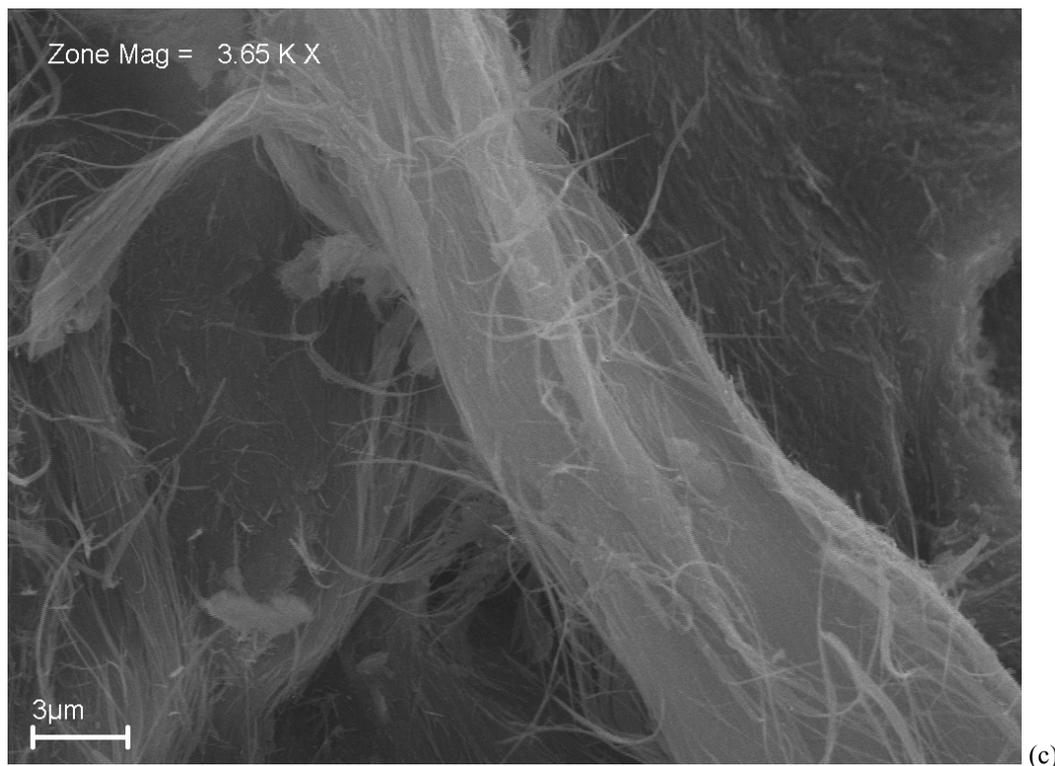


Figura 12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fração branca

Na fração branca (Figura 12), verificou-se que o mineral presente é diferente daqueles observados nas demais frações, apresentando uma estrutura tubular e fibrosa, característica pertinente à palygorskita. Também pode-se observar a presença de um material cimentante unindo as partículas fibrilares de palygorskita ao fundo do feixe principal.

4.1.4 Difratoograma de raios X das frações vermelha, verde e branca

Comparando-se os DRX das frações vermelha, verde e branca (Figura 13), verifica-se que as três frações possuem praticamente os mesmos constituintes mineralógicos, já que o processo de separação foi feito de forma manual, o que fez com que pequenas frações de determinada cor continuassem presentes nas outras. Entretanto, pode-se visualizar que a fração branca apresenta os picos característicos da palygorskita (8,295; 19,702; 26,519 e 34,560) com intensidade maior que nas outras frações, enquanto na fração vermelha os picos acentuados são os do quartzo (20,875; 26,672; 50,132 e 59,975) e na fração verde os da dolomita (30,973; 41,139 e 44,947). Este resultado, somado à análise da Figura 10, onde visualiza-se que a fração branca é a única que apresenta fibras, leva à conclusão que esta fração corresponde ao mineral palygorskita, já que o aspecto fibroso é característica pertinente a este material.

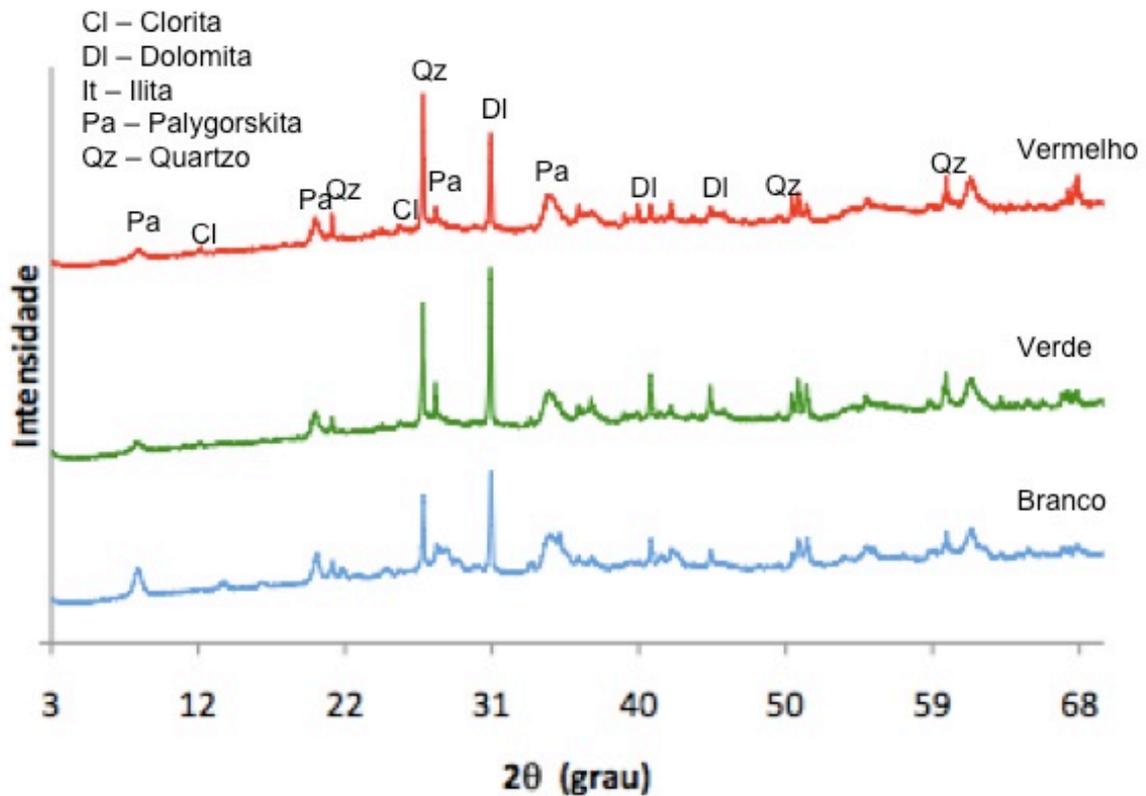


Figura 13 – Difratoograma de raios X comparativo das frações vermelha, verde e branca

Desta forma, por ser considerado um material mais nobre e de maior valor agregado, foi realizado ainda o DRX somente da palygorskita, usando-se uma alíquota da mesma dispersada em água, da qual foi preparada uma lâmina para leitura no difratômetro. É importante ressaltar que nas leituras feitas em lâminas foi utilizado o programa de argila, com fenda automática, por isso o “background” inicial. O resultado pode ser observado na Figura 14 e após a análise dos picos, é possível afirmar que a fração branca corresponde de fato ao mineral palygorskita, de acordo com os picos 8,465; 13,905; 28,151; 34,628 e 42,737; o que pode ser confirmado pelo MEV da mesma, na Figura 12, que apresenta fibras em sua morfologia, enquanto as demais tem um aspecto planar.

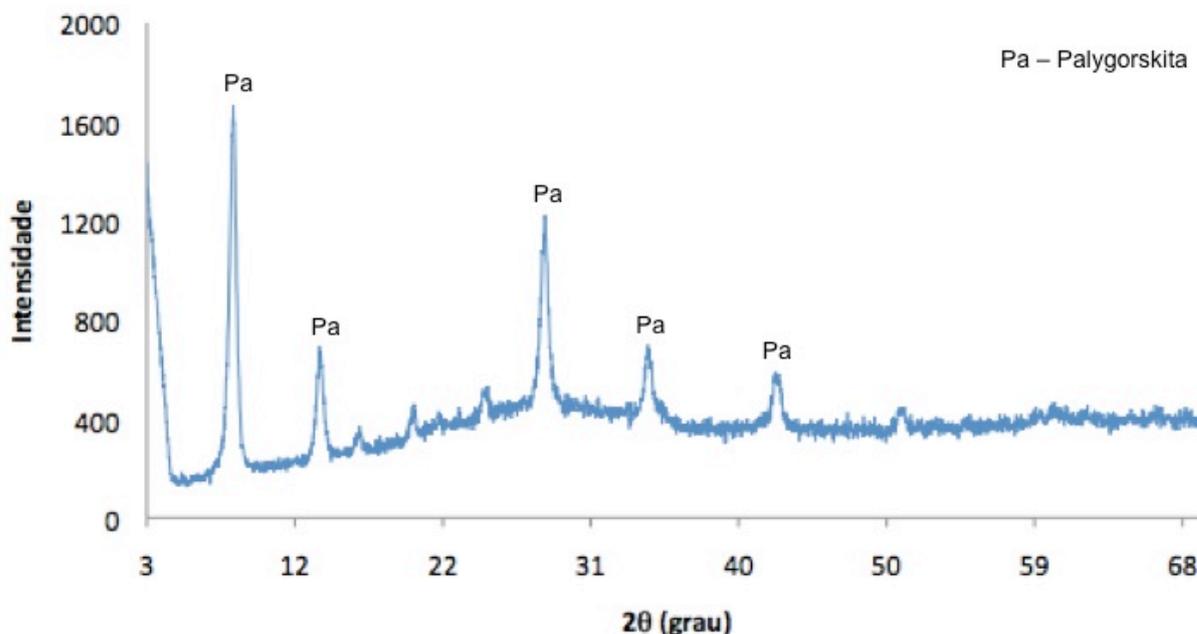


Figura 14 – Difratograma de raios X da fração branca separada manualmente e dispersa em água

4.2 HOMOGENEIZAÇÃO E DESAGREGAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Figura 15, são mostrados os resultados obtidos nos DRX realizados após os diferentes tipos de desagregação, conforme descrito no item 3.2.1. A análise do difratograma leva à conclusão que o tipo de desagregação, que é bem mais intensa no “shatter box”, não exerce influência significativa nas características mineralógicas do material, já que não houve grande variação nas intensidades e nas posições dos picos. Desta forma, pode-se concluir que a estrutura dos minerais presentes na amostra é bem resistente, havendo apenas desagregação da mesma, e que, dependendo da utilização final deste material, sua desagregação no britador e moinho de rolos já é suficiente, não sendo necessárias outras etapas de desagregação mais vigorosas. Este fato tem sua importância aumentada quando for considerada a relação custo x benefício, já que o processamento do material pode ser considerado simples e relativamente barato.

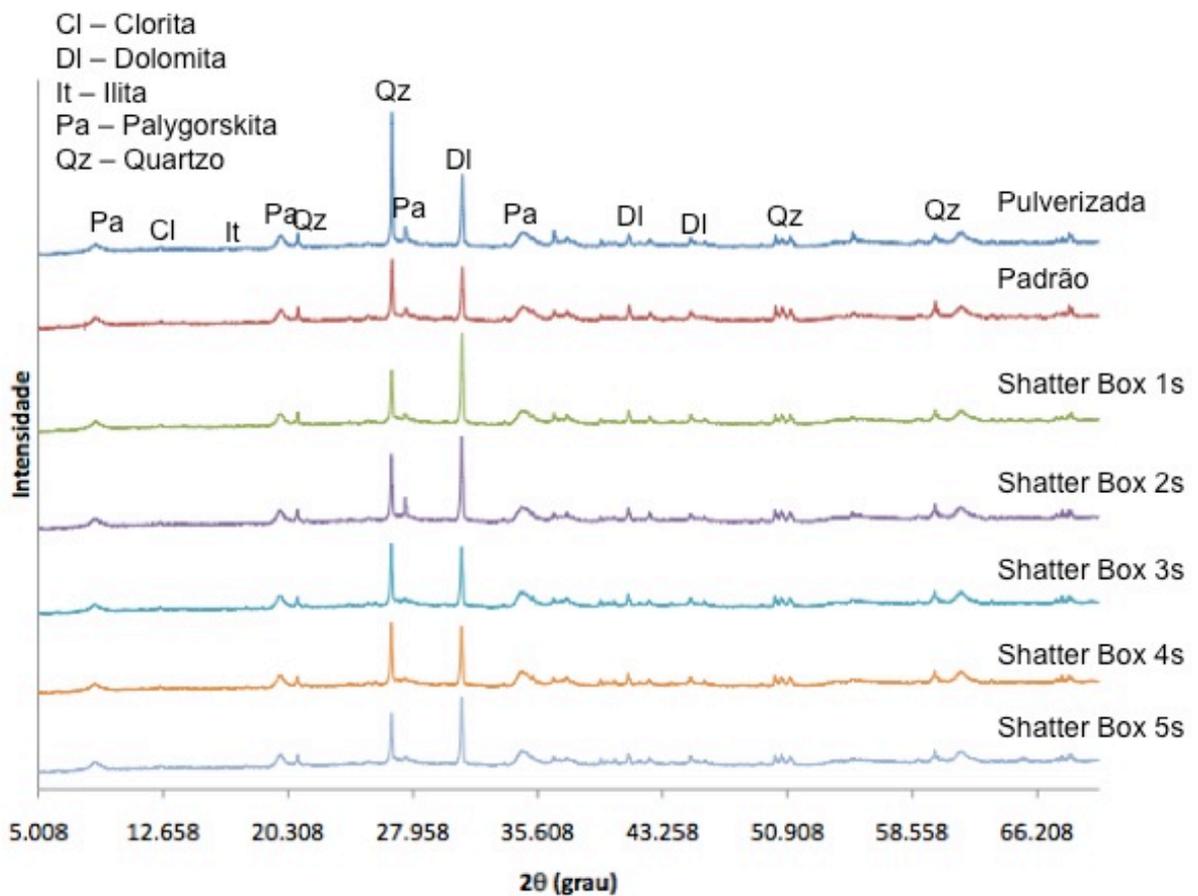


Figura 15 – Difratoograma de raios X comparativo das diferentes formas de desagregação da amostra

4.3 SEPARAÇÃO AREIA-SILTE-ARGILA

Após a separação das frações areia, silte e argila presentes na amostra foram obtidos os seguintes resultados: 3,55% de areia; 58,53% de silte e 37,92% de argila, conforme pode ser visualizado na Figura 16. Após a obtenção da proporção das frações no material, foi realizada a difração de raios X em cada uma delas, para verificar sua mineralogia. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 17, 18 e 19.

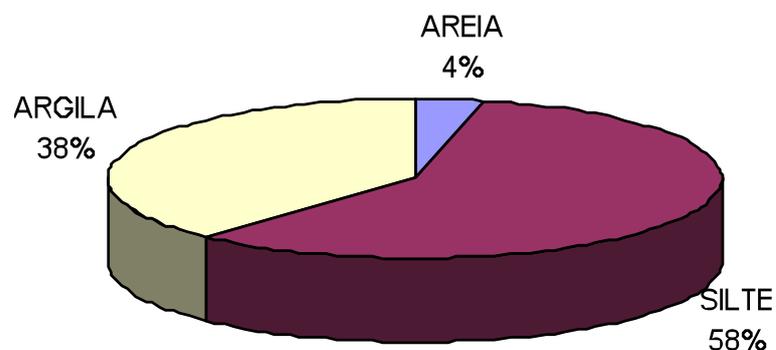


Figura 16 – Proporção das frações areia, silte e argila

A análise do difratograma da fração areia, que apresenta materiais com granulometria acima de 0,062 mm (peneira #250), mostra os picos do quartzo bem intensos (20,875; 26,655; 50,149 e 59,958), enquanto os picos da palygorskita (8,567; 20,722 e 27,471) são praticamente inexistentes e o da dolomita (30,973) é de intensidade muito baixa.

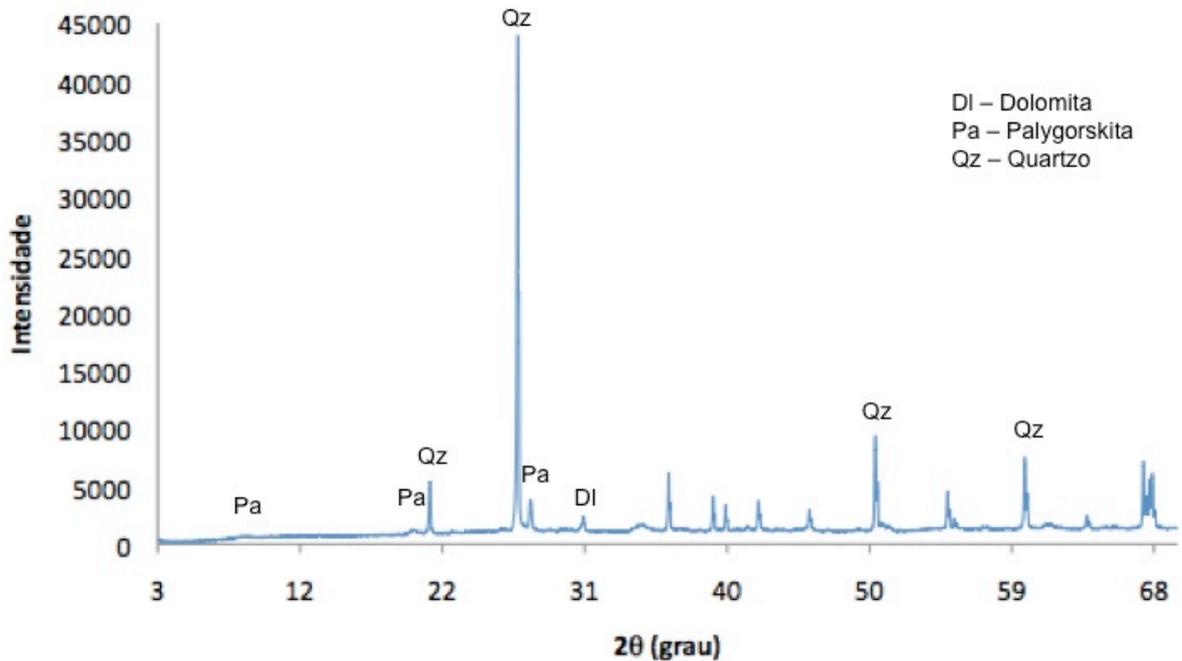


Figura 17 – Difratograma de raios X da fração areia

A análise do difratograma da fração silte, que contém materiais com granulometria entre 0,062 mm e 2 μm , mostra os picos da palygorskita (8,448; 19,804; 27,488 e 34,594) com baixa intensidade, além dos picos da clorita (6,221; 12,494 e 25,142) e ilita (17,696) também de baixa intensidade. Por outro lado, observam-se os picos do quartzo (20,858; 26,638; 50,132 e 59,941) com intensidade moderada e os da dolomita (30,939; 41,105 e 44,930) com intensidade elevada.

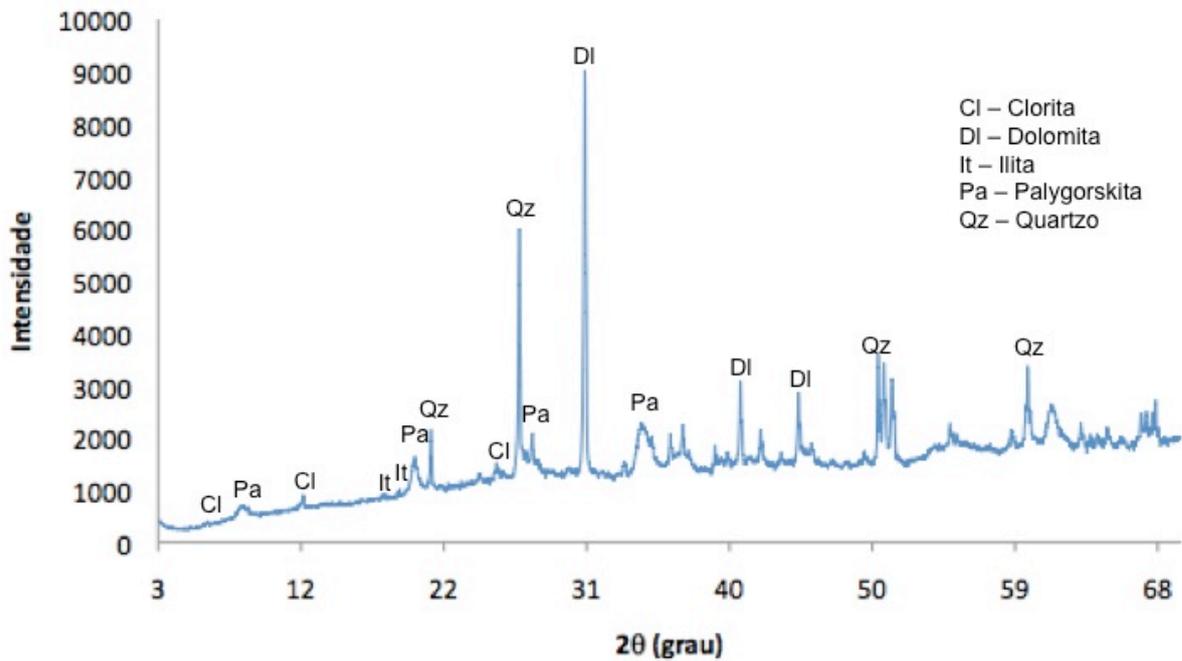


Figura 18 – Difratoograma de raios X da fração silte

Por sua vez, a análise do difratograma da fração argila, contendo materiais com granulometria inferior a 2 μm , mostra a presença dos picos da palygorskita (8,499; 19,838; 26,774 e 34,611), excluindo-se os picos do quartzo e da dolomita, que são inexistentes nesta fração.

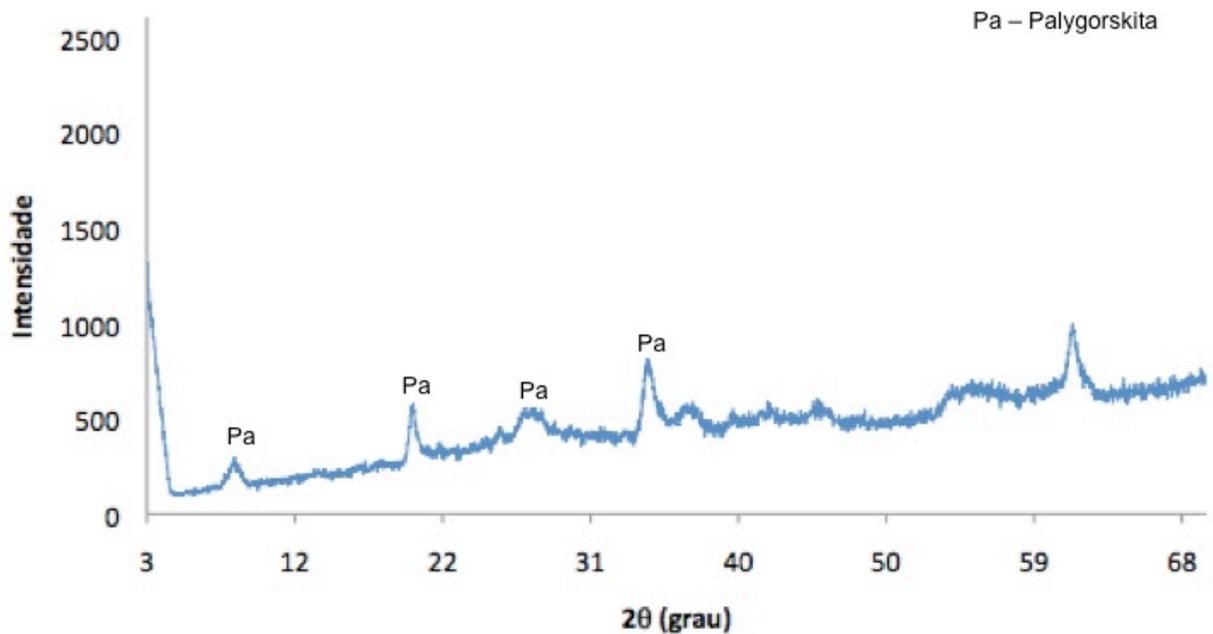


Figura 19 – Difratoograma de raios X da fração argila

Os resultados obtidos nesta etapa são de grande importância, uma vez que, embora esse tipo de separação não seja usualmente utilizado para fazer a separação mineralógica do

material, já que é baseada somente na granulometria do mesmo, independente das fases constituintes da amostra, foi possível perceber que a fração areia é constituída principalmente de quartzo, enquanto a fração silte tem principalmente dolomita e a fração argila contém praticamente só palygorskita. Desta forma, pode-se dizer que o material possui aproximadamente 40% de palygorskita.

4.4 ENSAIOS DE DECANTAÇÃO

A Figura 20 mostra o difratograma referente ao ensaio de decantação. Nela, estão presentes os dados obtidos para lâminas preparadas com o sobrenadante no período inicial, após 24 horas e após 48 horas. Também está o resultado obtido para o precipitado. Pela análise do difratograma, pode-se perceber que imediatamente após o início da decantação grande parte do quartzo presente na amostra precipita, de acordo com os picos (20,824; 26,621; 45,440; 50,115 e 59,499). Após o período de 24 horas, os picos referentes à dolomita (30,922 e 44,709) são praticamente inexistentes. Considerando-se os resultados obtidos após o período de 24 horas, pode-se chegar à conclusão preliminar que a decantação pode ser um método de separação eficiente na separação da dolomita do resto do material. A quantidade de precipitado no fundo do recipiente foi de aproximadamente 60% do material inicialmente adicionado, o que coincide com os resultados obtidos para a separação das frações de areia, silte e argila, onde a quantidade da fração argila foi 38%.

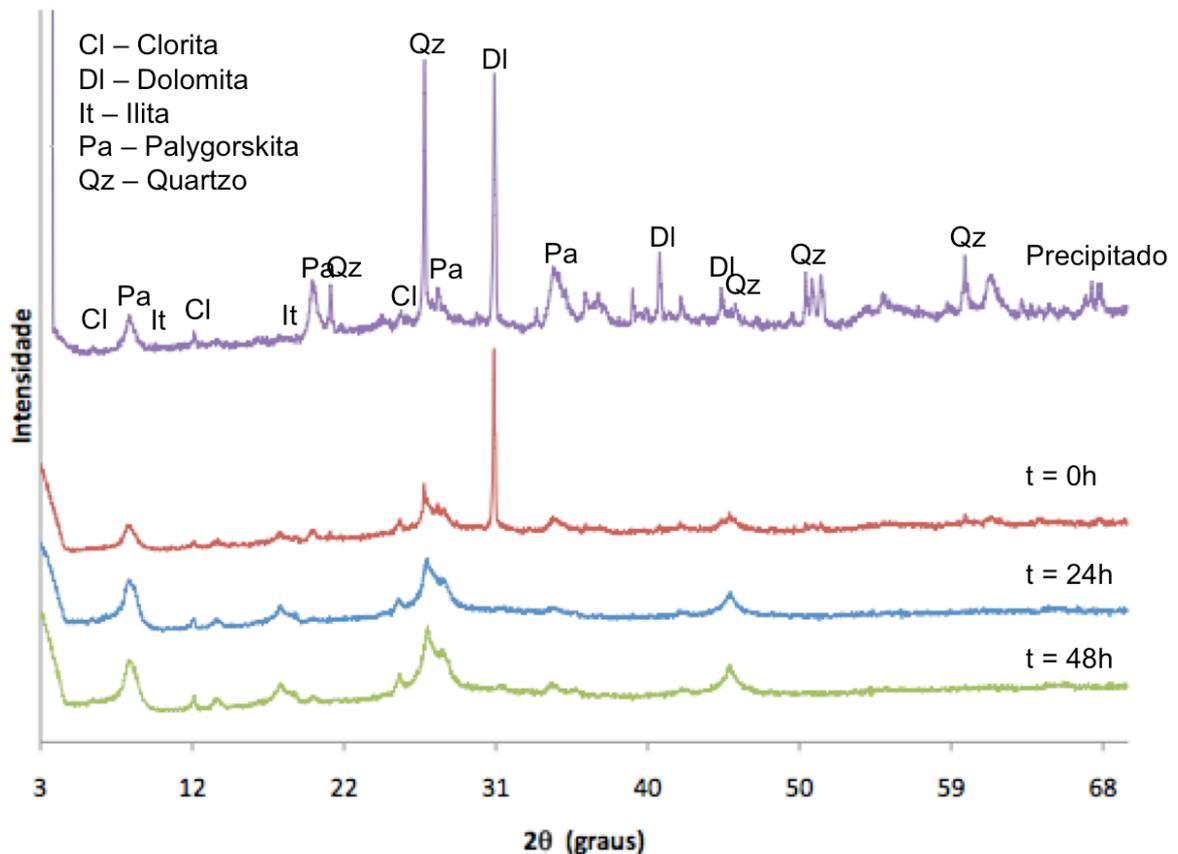


Figura 20 – Difratoograma de raios X do material em suspensão após decantação

4.5 ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO

Os resultados obtidos para o ensaio de determinação da cinética de adsorção de fósforo são mostrados na Tabela 4 e nas Figuras 21 e 22. Após a análise dos dados, pode-se perceber que, conforme descrito na literatura, o tempo de 24 horas é ideal para que a adsorção seja completa. A amostra utilizada nestes ensaios adsorveu mais de 90% do fósforo em solução.

Visando otimizar o processo e verificar se este tempo poderia ser reduzido, foram retiradas alíquotas do sobrenadante em intervalos pré-determinados (5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos) até o tempo de 2 horas. No ensaio de determinação da curva cinética, foi usada 10g de argila para 100ml de solução contendo 50 ppm de fósforo e os resultados são apresentados na Tabela 4 e na Figura 21.

Tabela 4 – Resultados obtidos para a cinética de adsorção de fósforo

Tempo	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvida (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	Eficiência de adsorção (%)
0	50,000	0,000	0,00	0,00
5 min	36,368	14,632	1,46	29,26
10 min	34,086	15,914	1,59	31,83
15 min	31,114	18,886	1,89	37,77
30 min	30,896	19,104	1,91	38,21
1 h	30,459	19,541	1,95	39,08
2 h	27,051	22,949	2,29	45,90
24 h	4,254	45,746	4,57	91,49

A análise dos dados da Tabela 4, mostra que o tempo de 2 horas não é suficiente para que a reação esteja em equilíbrio. Nesse período a curva cinética havia atingido somente 50% de sua capacidade total de adsorção. Desta forma, os ensaios de adsorção foram realizados usando o tempo de 24 horas, para garantir que a reação já estivesse em equilíbrio.

Foi verificada, ainda, que a concentração de equilíbrio da solução foi 4,254 ppm, ou seja, foram adsorvidos 45,746 ppm dos 50 ppm iniciais. Isto nos dá 4,57 mg de fósforo adsorvidas em 1 g de argila, resultando numa eficiência de 91,49%, considerada excelente. A Figura 21 mostra esses resultados na forma de gráfico.

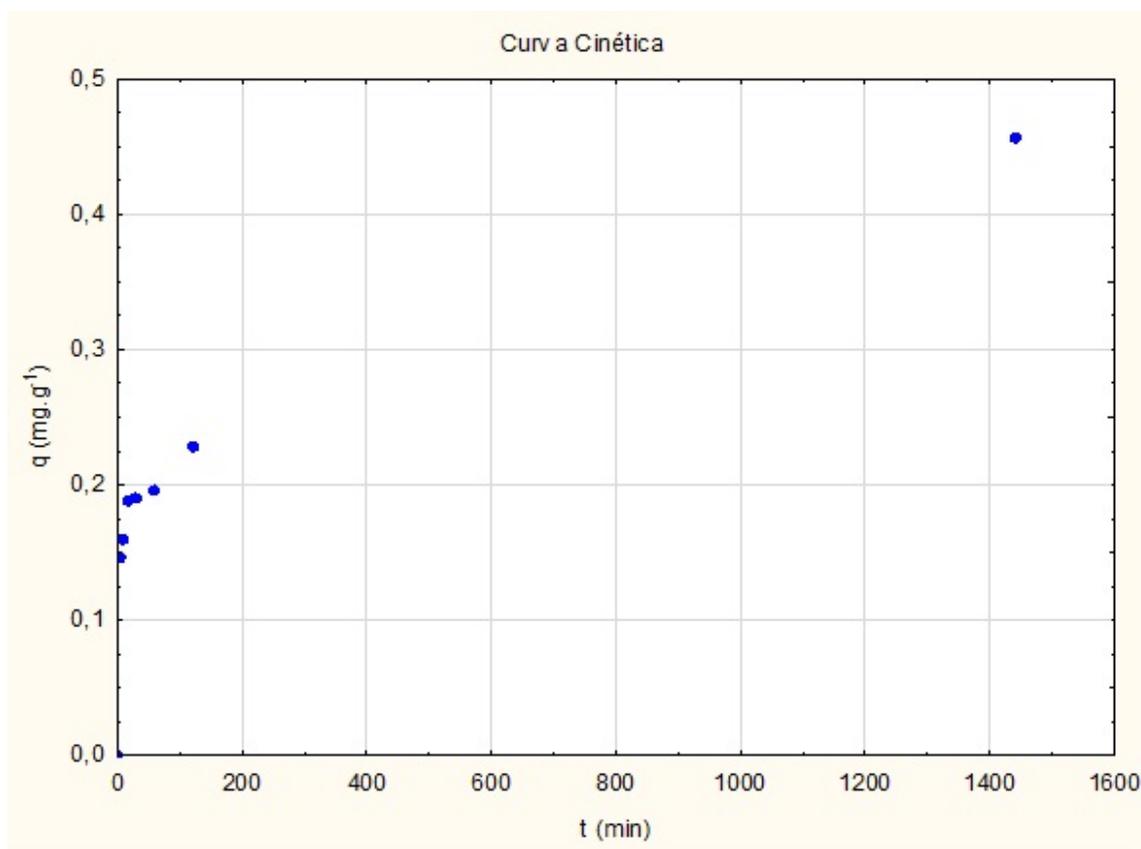


Figura 21 – Resultados obtidos para a cinética de adsorção do fósforo no período de 24 horas

4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de fósforo são mostrados na Tabela 5, onde C_i representa a concentração de fósforo inicialmente adicionada e C_f a concentração de fósforo no equilíbrio. A análise dos dados obtidos mostra que um grama do material tem capacidade de adsorver aproximadamente 0,6 mg de fósforo. A eficiência obtida durante a adsorção foi bastante promissora, alcançando 91,5%.

Tabela 5 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção de fósforo

C_i (mg.L ⁻¹)	C_f (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvida (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	Eficiência de adsorção (%)
20	2,68	17,32	0,173	86,6
40	3,58	36,42	0,364	91,1
50	4,25	45,75	0,457	91,5
80	20,45	59,55	0,595	74,4
100	39,27	60,73	0,607	60,7

4.6.1 Isotermas de adsorção

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção foram correlacionados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson e Toth com a ajuda do software Statistica 6 e Excel 2007. Posteriormente foram realizadas comparações entre os valores obtidos nos diferentes programas. Ainda visando avaliar a correlação com os diferentes modelos, foram obtidos os valores para os erros de adsorção em cada um deles.

4.6.1.1 Statistica 6

Os valores obtidos no Statistica 6 para o erro de adsorção, o coeficiente de correlação (R^2) e os parâmetros obtidos, podem ser visualizados na Tabela 6, enquanto os gráficos das isotermas são mostrados nas Figuras 22 a 26.

Tabela 6 – Valores obtidos para o erro de adsorção, coeficiente de correlação e para os parâmetros nas diferentes isotermas de adsorção testadas utilizando o Statistica 6

	Erro (%)	R^2	k	b	m
Langmuir	35,14006	0,82441	0,26899	0,68976	-
Freundlich	42,62180	0,72846	0,23995	-	0,27149
Langmuir-Freundlich	0,94682	0,99932	0,00485	0,60083	4,49753
Redlich-Peterson	42,67795	0,72434	-17,36648	0,23073	0,71806
Toth	35,36663	0,82595	0,22952	0,81227	0,94144

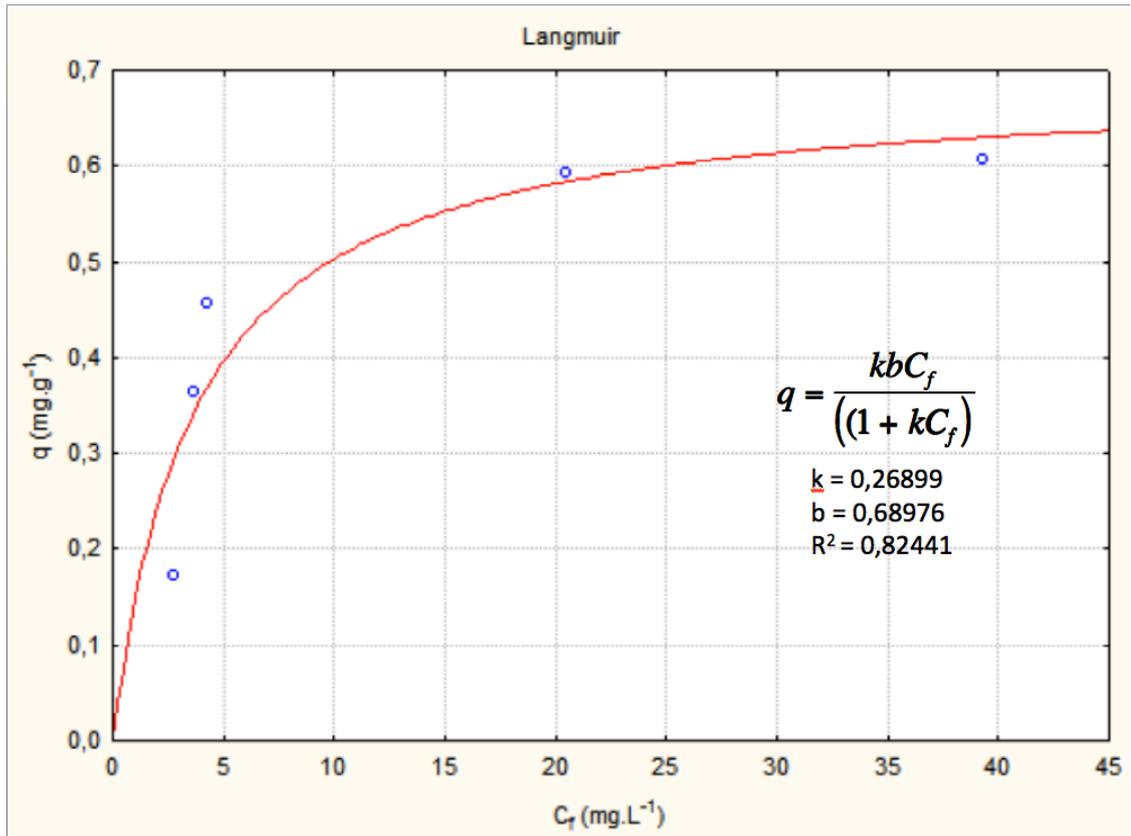


Figura 22 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir (Statística 6)

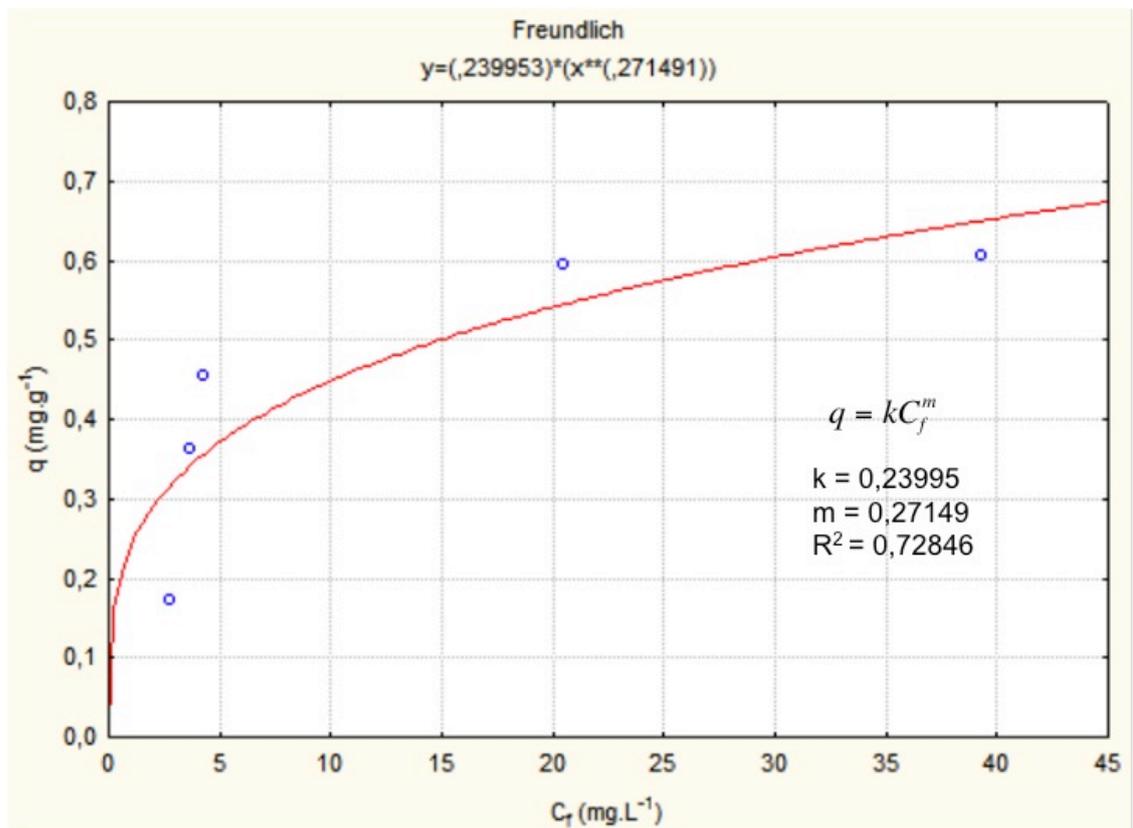


Figura 23 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Freundlich (Statística 6)

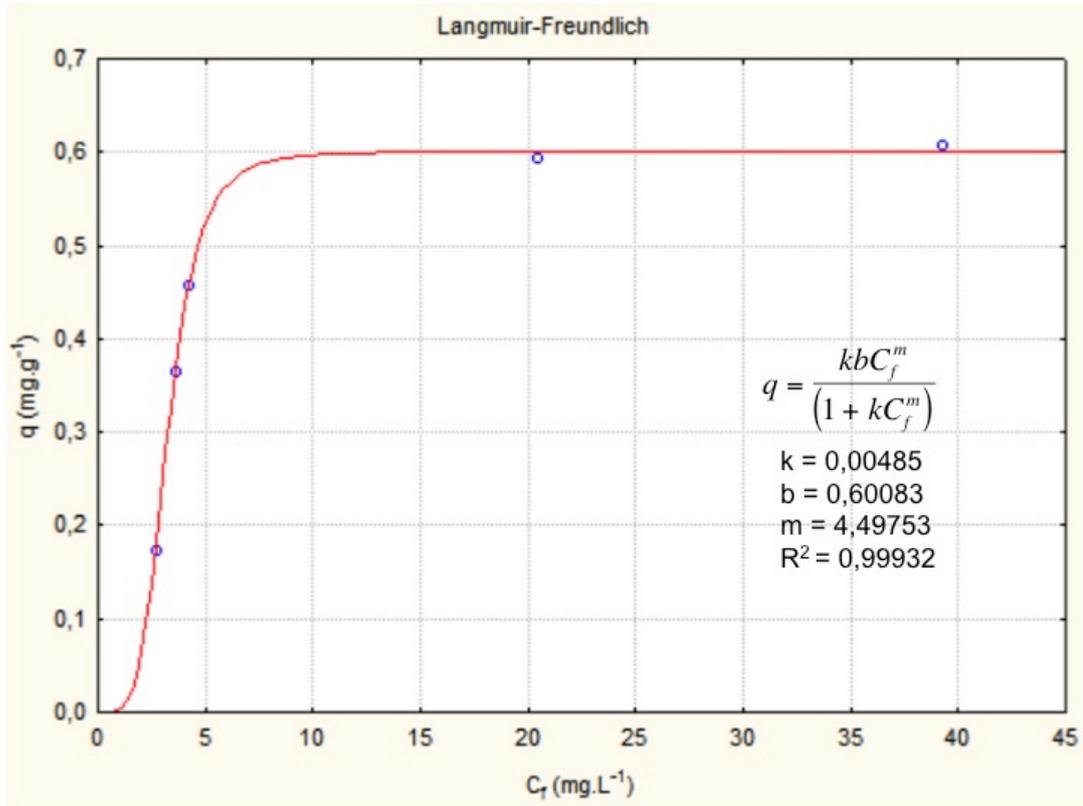


Figura 24 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir-Freundlich (Statística 6)

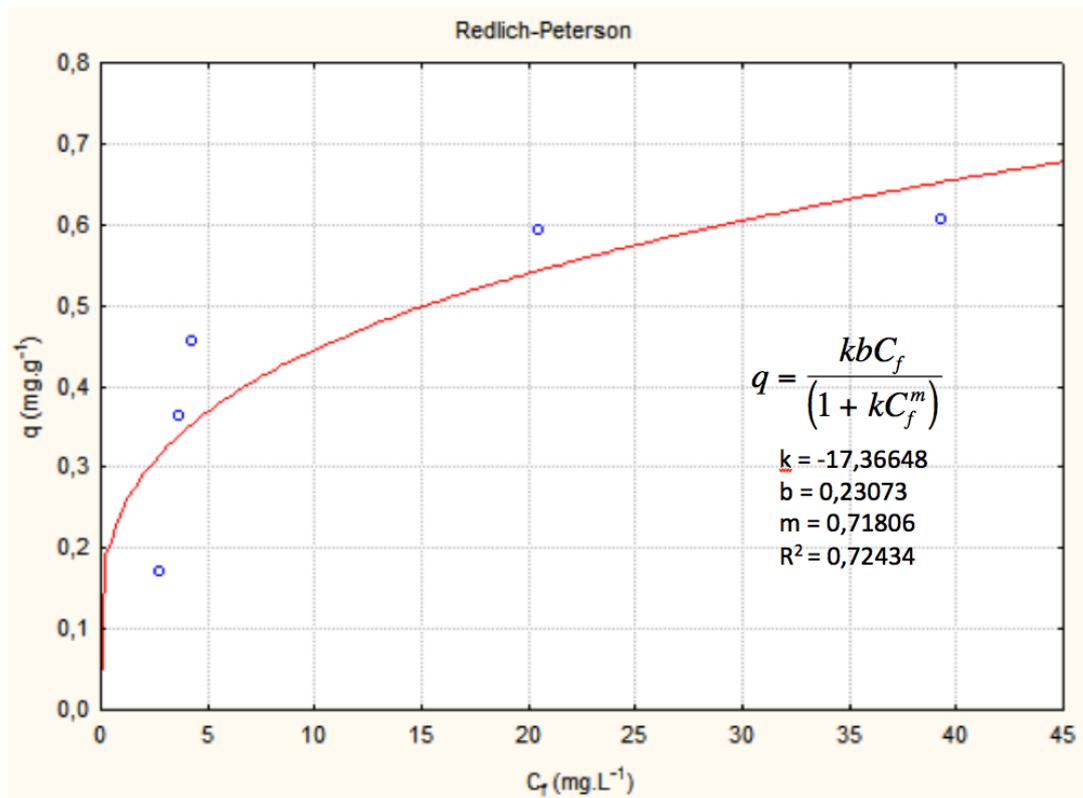


Figura 25 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Redlich-Peterson (Statística 6)

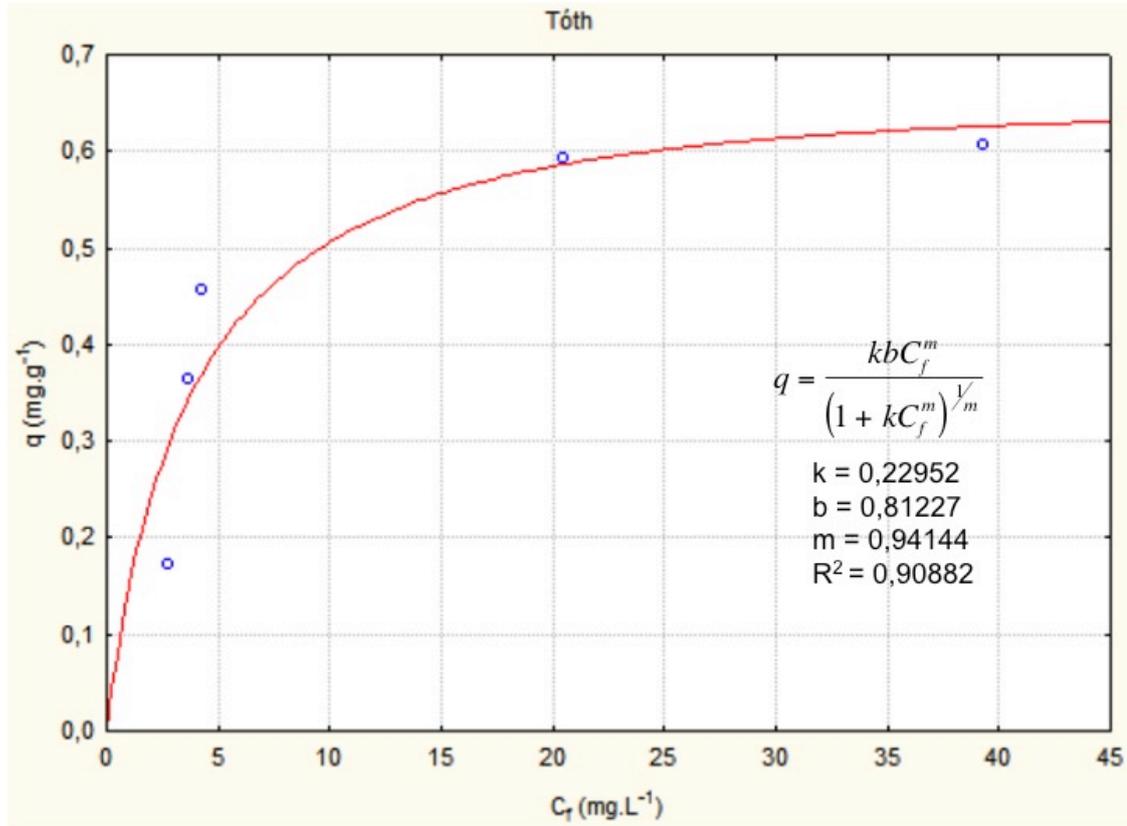


Figura 26 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Tóth (Statistica 6)

A análise dos valores de R^2 mostra que o modelo que melhor se correlaciona aos dados de adsorção obtidos é o da isoterma de Langmuir-Freundlich ($R^2 = 0,99932$), seguido pelos modelos de Toth ($R^2 = 0,82595$) e Langmuir ($R^2 = 0,82441$). Este resultado é ratificado pela análise dos valores do erro de adsorção, onde o modelo que possui menor valor é o de Langmuir-Freundlich (0,94682%).

Já a análise das Figuras 22 a 26, comprova aquilo que o coeficiente de correlação havia mostrado: o modelo de isoterma que melhor se correlaciona com os dados obtidos é o de Langmuir-Freundlich. Isto pode ser explicado pelo fato de a adsorção ter ocorrido em multicamadas.

4.6.1.2 Excel 2007

Os valores obtidos no Excel 2007 para o erro de adsorção, o coeficiente de correlação (R^2) e para os parâmetros obtidos, podem ser visualizados na Tabela 7, enquanto os gráficos das isotermas são mostrados nas Figuras 27 a 31.

Tabela 7 – Valores obtidos para o erro de adsorção, coeficiente de correlação e para os parâmetros nas diferentes isotermas de adsorção testadas utilizando o Excel 2007

	Erro (%)	R ²	k	b	m
Langmuir	35,14011	0,807382	0,268989	0,689762	-
Freundlich	42,62270	0,715556	0,239953	-	0,27149
Langmuir-Freundlich	0,95209	0,999313	0,004851	0,600835	4,497979
Redlich-Peterson	44,85751	0,703949	-17,3665	0,239951	0,728504
Toth	35,36841	0,80656	0,229521	0,812295	0,941434

A análise dos valores de R² mostra novamente que o modelo que melhor se correlaciona aos dados de adsorção obtidos é o da isoterma de Langmuir-Freundlich (R² = 0,999313), seguido pelos modelos de Langmuir (R² = 0,807382) e Langmuir (R² = 0,80656). Resultado ratificado pelo valor do erro de adsorção (0,95209%) para a isoterma de Langmuir-Freundlich.

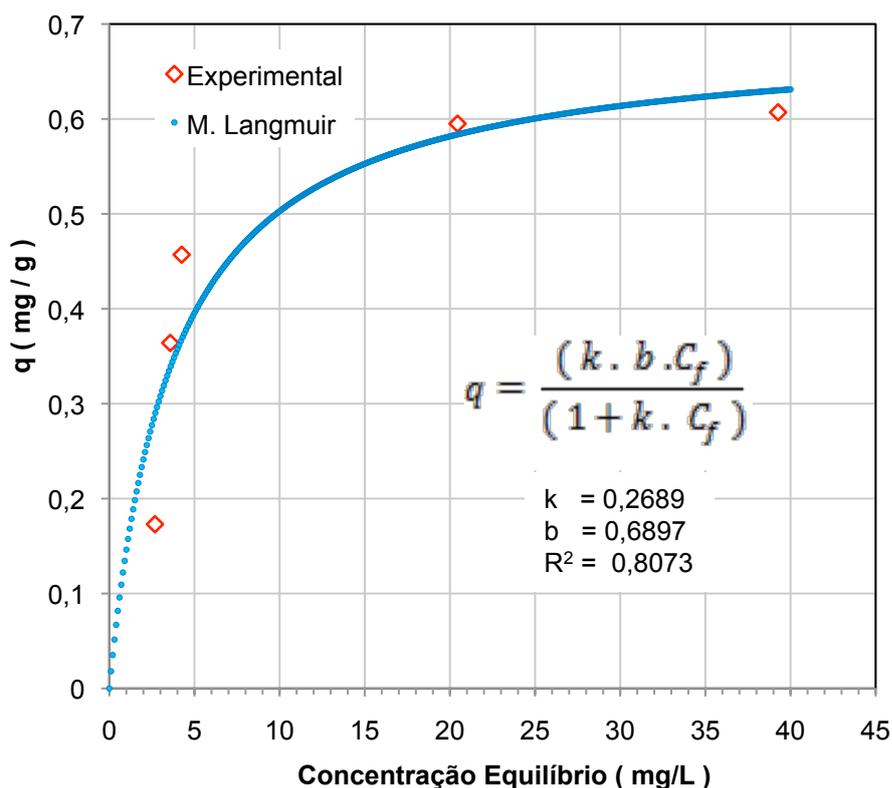


Figura 27 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir (Excel 2007)

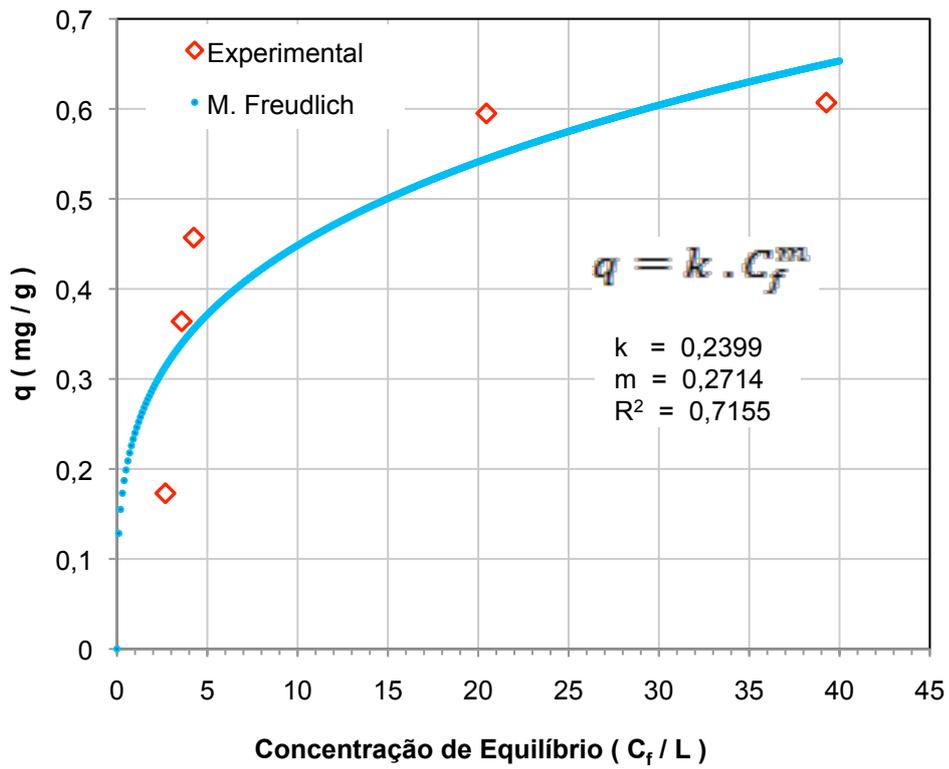


Figura 28 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Freundlich (Excel 2007)

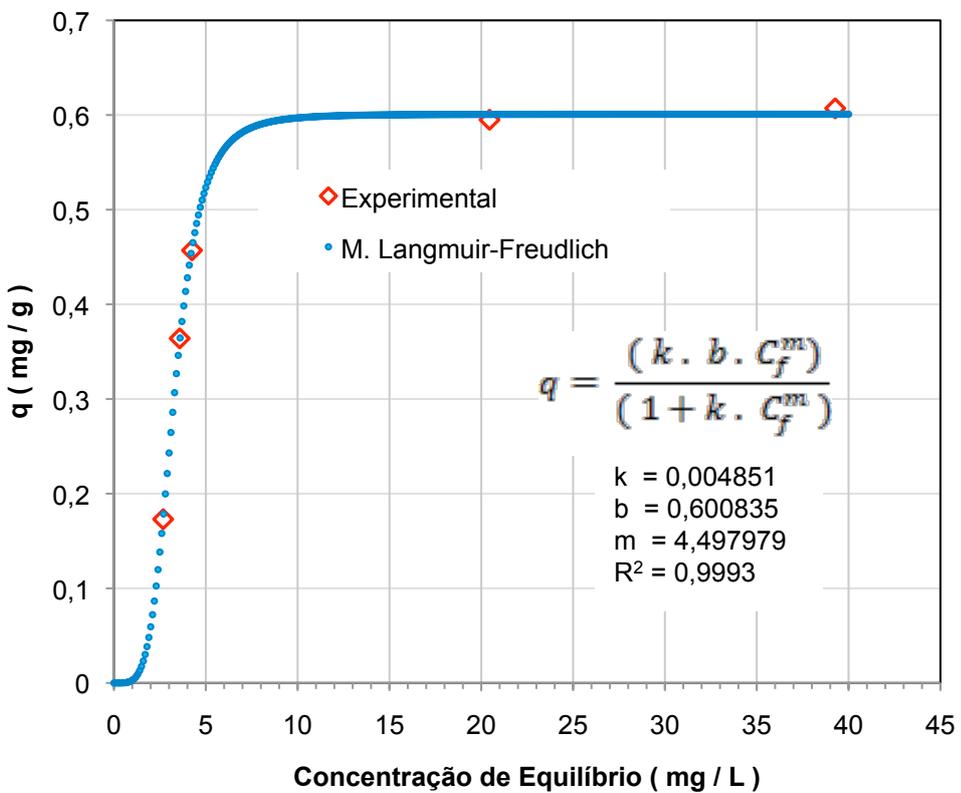


Figura 29 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Langmuir-Freundlich (Excel 2007)

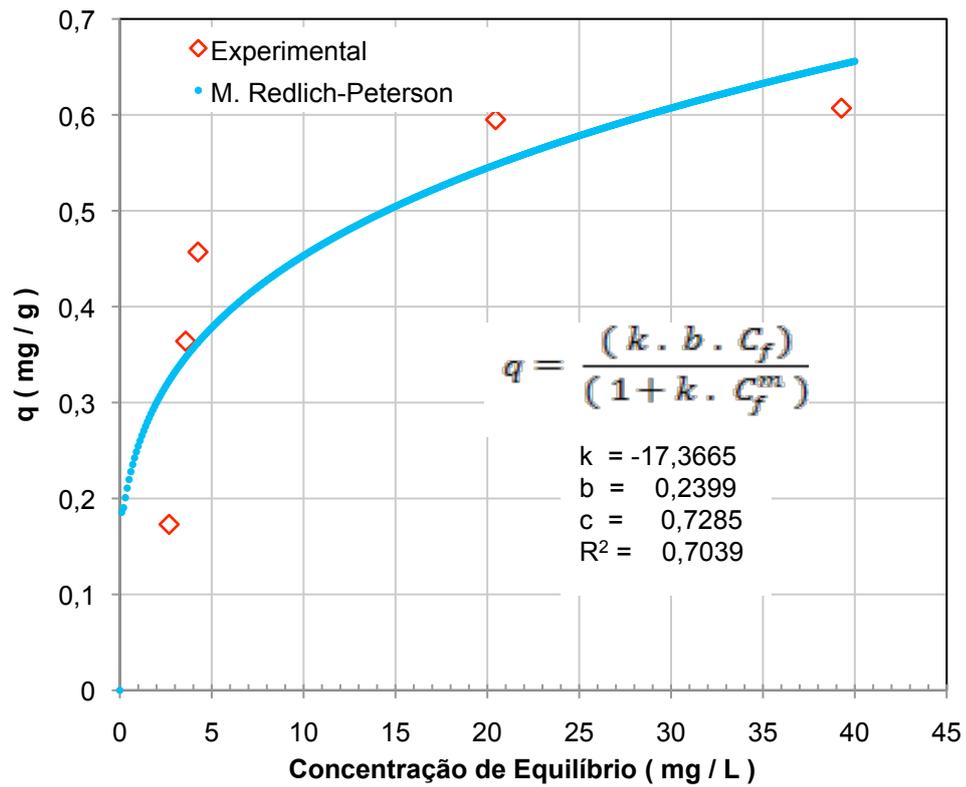


Figura 30 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Redlich-Peterson (Excel 2007)

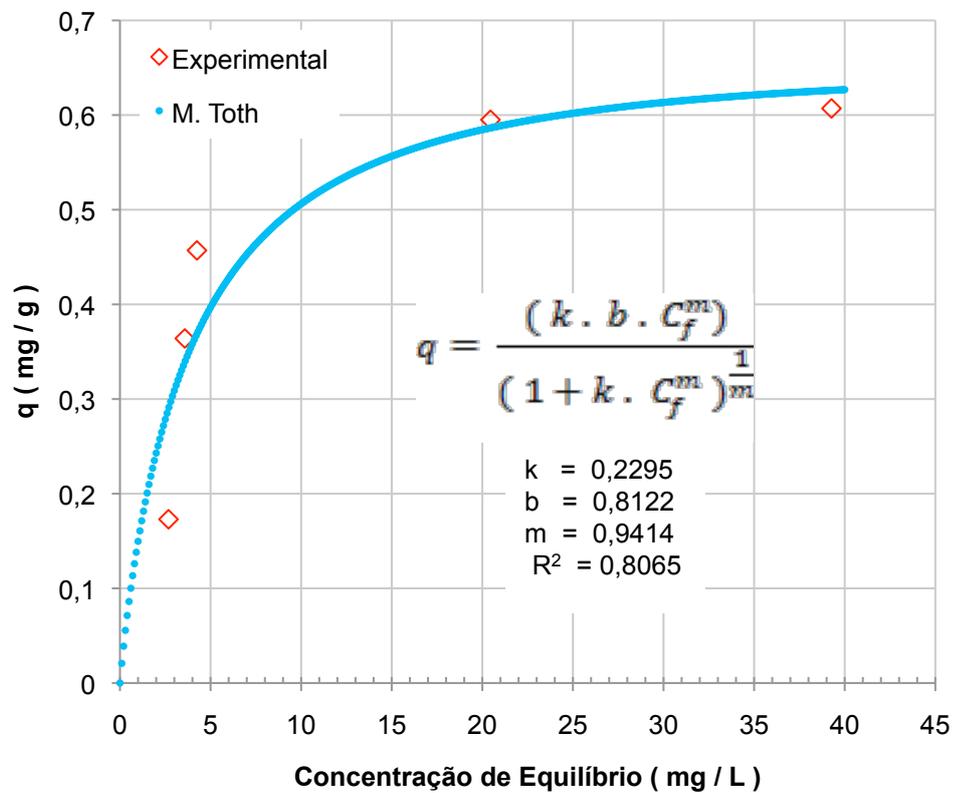


Figura 31 – Correlação entre os dados obtidos e a isoterma de Tóth (Excel 2007)

A interseção dos dados das Tabelas 6 e 7, resultam nas Tabela 8 e 9, onde é possível visualizar que apenas os parâmetros obtidos para o modelo de Redlich-Peterson apresentam uma pequena variação quando obtidos nos diferentes “softwares”. Os valores obtidos para o coeficiente de correlação (R^2) apresentaram uma pequena variação, que não ultrapassou 0,02 e pode ser considerada aceitável e que provavelmente se deve ao método de estimação dos dados utilizado pelos programas. Após essa análise é possível dizer que ambos os softwares são eficientes para o cálculo dos parâmetros e do coeficiente de correlação, o que tem sua importância justificada pelo fato do Excel ser de maior familiaridade e acesso para a maioria dos usuários.

Tabela 8 – Comparativo dos parâmetros obtidos nos softwares Statistica 6 e Excel 2007

	Statistica	Excel	Statistica	Excel	Statistica	Excel
	k	k	b	b	m	m
Langmuir	0,26899	0,268989	0,68976	0,689762	-	-
Freundlich	0,23995	0,239953	-	-	0,27149	0,27149
Langmuir-Freundlich	0,00485	0,004851	0,60083	0,600835	4,497979	4,49753
Redlich-Peterson	-17,36648	-17,3665	0,23073	0,239951	0,728504	0,71806
Toth	0,22952	0,229521	0,81227	0,812295	0,941434	0,94144

Tabela 9 – Comparativo do coeficiente de correlação e dos erros de adsorção obtidos nos softwares Statistica 6 e Excel 2007

	Statistica	Excel	Statistica	Excel
	<i>Erro (%)</i>	<i>Erro (%)</i>	R^2	R^2
Langmuir	35,14006	35,14011	0,82441	0,80738
Freundlich	42,62180	42,62270	0,72846	0,71556
Langmuir-Freundlich	0,94682	0,95209	0,99932	0,99931
Redlich-Peterson	42,67795	44,85751	0,72434	0,70395
Toth	35,36663	35,36841	0,82595	0,80656

5 CONCLUSÕES

Acerca dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização mineral pode-se concluir que a amostra estudada é constituída principalmente de palygorskita e dolomita, apresentando também illita, clorita e quartzo.

Como apresenta uma quantidade razoável de palygorskita, de aproximadamente 40%, conforme visto na separação das frações de areia, silte e argila, esta ocorrência pode ser considerada de grande importância, já que a palygorskita é uma argila de ocorrência restrita. Entretanto, embora os resultados sejam promissores, um estudo mais aprofundado da região é necessário para verificar a viabilidade de exploração deste material.

A mistura de dolomita e palygorskita no mesmo minério pode ser de interesse da agricultura, uma vez que a dolomita atua como corretor de solos ácidos e a palygorskita como carreador de nutrientes.

Por meio da separação manual do material de acordo com as cores (branco, verde e vermelho) foi possível perceber, após a análise dos materiais, que a fração branca corresponde à palygorskita.

Os diferentes tipos de desagregação utilizados não apresentaram interferência significativa nos difratogramas das amostras. Isto significa que a amostra está pronta para ser utilizada após desagregação no britador e moinho de rolos, não sendo necessário utilizar outro tipo de desagregação mais intenso. No que se refere à palygorskita, a desagregação mais intensa não provocou modificações significativas na sua estrutura nos tempos utilizados, mostrando que sua estrutura não é tão frágil quanto descrita em algumas literaturas.

A separação areia-silte-argila, apesar de se basear somente na granulometria do material, apresenta uma eficiência razoável na separação da palygorskita do restante do material, já que o difratograma da fração argila apresentou praticamente somente os picos referentes à palygorskita.

Após um período de decantação de 24 horas, a dolomita praticamente desapareceu do sobrenadante, o que leva à conclusão que este método pode ser eficiente na separação da dolomita do restante do material, além de ser viável para a concentração da fase palygorskita do material.

De acordo com os resultados dos ensaios de determinação da curva cinética, o tempo de 2 horas não foi suficiente para atingir o equilíbrio na adsorção do fósforo, sendo necessário

o tempo de 24 horas para uma adsorção eficiente. Neste intervalo, a argila adsorveu mais de 90% do fósforo em solução, quando considerada uma concentração inicial de 50 ppm de fósforo.

Os ensaios de adsorção mostraram que a amostra é eficiente na adsorção do fósforo, adsorvendo até 91,5% do fósforo inicialmente presente na solução. O valor máximo adsorvido por grama da amostra foi de 0,607 mg, para uma concentração inicial de 100 ppm de fósforo em solução.

A correlação com os modelos de isotermas de adsorção estudados, mostrou melhor resultado para a isoterma de Langmuir-Freundlich, com coeficiente de correlação 0,99931, o que pode ser atribuído ao fato da adsorção ocorrer em mais de uma camada. Este fato foi ratificado pelo valor obtido para o erro de adsorção (0,95%) para a isoterma de Langmuir-Freundlich.

Os dois softwares utilizados na determinação dos parâmetros e do coeficiente de correlação (Statistica 6 e Excel 2007) se mostraram eficientes e não houveram divergências significativas de resultados, ficando a escolha a critério do usuário.

REFERÊNCIAS

- Alcarde J.C., Guigolin J.A., Lopes A.S. 1991. *Os adubos e a eficiência das adubações*. 2 ed. ANDA, São Paulo, 35 p.
- Allen S.J., McKay G., Porter J.F. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**:322-333.
- Amorim K.B. 2010. Mineralogia e geoquímica dos pelitos e carbonatos da formação Alcântara, cretáceo superior da Bacia de São Luis-Grajaú. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 73 p.
- Amorim K.B. & Angélica R.S. 2011. Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão. *Cerâmica*, **57**:483-490.
- Bailey S.W. 1980. Structures of layer silicates. In: G.W. Brindley, G. Brown (eds.) *Cristal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, England, p.: 1-124.
- Baligar V.C. & Fageria N.K. 1997. Nutrient use efficiency in acid soils: nutrient management and plant use efficiency. In: A. C. Moniz, A.M.C. Furlani, N. K. Fageria., C. A. Rosolem, and H. Cantarells (eds.) *Plant-Soil Interactions at Low pH: Sustainable Agriculture and Forestry Production*. Brazilian Soil Science Society, Campinas, Brazil, p.: 75-93.
- Baltar C.A.M, Luz A.B, Oliveira C.H., Baltar L.M. 2003. Caracterização mineralógica e tecnológica de atapulgitas de Piauí. In: Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo. UFPE/CETEM, Rio de Janeiro, p.: 85-102.
- Barros M.A.S.D & Arroyo P.A. 2010. Métodos de adsorção. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>>. Acessado em nov 2010.
- Bear F.E. & Toth S.J. 1948. Influence of calcium on availability of other cations. *Soil Science*, **65**: 67-74.
- Cavalcanti V.M.M & Bezerra A.T. 1992. Atapulgota de Guadalupe-PI. *Revista de Geologia*. **5**:99-114.
- Chui Q.S.H. 1998. Contribuição ao estudo da vermiculita como concentradora de cátions. Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- Coelho A.C.V. & Santos P.S. 2007. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, **30**:146-152.
- Dolomite Mineral Data. Disponível em <<http://webmineral.com/data/Dolomite.shtml>>. Acessado em jun 2010.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, **57**:385-471.
- Foo K.Y. & Hameed B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**: 2-10.
- Goedert W.J., Lobato E., Lourenço S. 1997. Nutrient use efficiency in brasilian acid soils: nutrient management and plant efficiency. In: A.C. Moniz, A.M.C. Fulani, R.E. Schaffert, N.K. Fageria, C.A. Rosolem, H. Cantarella (eds.) *Plant-Soil Interactions at Low pH: Sustainable Agriculture and Forestry Production*. SBSC, Brasília, p.: 97-104.
- Jones B.F. & Galan E. 1988. Sepiolite and palygorskite in hydrous phyllosilicates. In: S.W. Bailey (ed.) *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 19, p.: 631-667.
- Kapoor A. & Yang R.T. 1989. Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents. *Gas Separation Purification*, **3**:187-192.

- Klugh M., Sanches M.N.M., Laranjeira M.C.M, Fávere V.T., Rodrigues C.A. 1998. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil)quitosana empregando o método da regressão não linear. *Química Nova*, **21**:410-413.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, **38(11)**:2221-2295.
- Lopes A.S. & Guilherme L.R.G. 1992. *Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos*. 2 ed. ANDA, São Paulo, 64 p.
- Luz A.B. & Almeida S.L.M. 2008. Argila – atapulgita e sepiolita. Comunicação técnica elaborada para o livro Rochas Mineraias Industriais: Usos e Especificações. Parte 2, 10, p.: 223-238. Disponível em <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-162-00.pdf>>. Acessado em ago 2010.
- Murray H.H. & Zhou H. 2006. Palygorskite and Sepiolite (Hormites). In: J. Elzea, Kogel, N. Trivedi, J.N.Backer, S.T. Krukowski (eds.) *Industrial Minerals and Rocks*. 7, p.: 401-406.
- O’Neil P. 1985. *Environmental Chemistry*. George Allen & Unwin, London, 284 p.
- Palygorskite Mineral Data. Disponível em <<http://webmineral.com/data/Palygorskite.shtml>>. Acessado em jun 2010.
- Pena R.S. 2000. Contribuição ao estudo da adsorção de cátions por alumina ativada. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 159 p.
- Post J.L. & Crawford S. 2007. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*, **36**:232-244.
- Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Kalibantonga P.D. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Mineral Engineering*, **19**:463-470.
- Redlich O. & Peterson D.L. 1959. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, **63**:1024-1026.
- Resende N.G.A.M. 1997. Argilas nobres e zeólitas na Bacia do Parnaíba. Relatório final de projeto, Superintendência Regional de Belém, 33 p.
- Ribeiro L.P. 1996. Atapulgita em solos da região de Sento-Sé, Bahia-Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, **10(2)**:401-415.
- Rodrigues A.F. da S. 2010. Mineração de rochas e minerais industriais. Economia Mineral do Brasil – 2009. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1461>>. Acessado em ago 2010.
- Ruthven D.M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 464 p.
- Sampaio J.A. & Almeida S.L.M. 2008. Calcário e Dolomito. In: Rochas e Minerais Industriais. CETEM, 2 ed. **16**:363-391.
- Sawyer Jr. E.W. 1965. Agent for thickening aqueous liquids. Minerals & Chem Philipp Corp, 3220947. United States. Disponível em <<http://www.freepatentsonline.com/3220947.html>>. Acessado em dez 2012.
- Sepiolite and Palygorskite. 2001. Disponível em <<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/seppaly.htm>>. Acessado em fev 2011.
- Silva C.R. da & Souza Z.M. 1998. Eficiência do uso de nutrientes em solos ácidos: manejo de nutrientes e usos pelas plantas. Disponível em <<http://www.agr.feis.unesp.br/acido.htm>>. Acessado em out 2011.
- Sips R. 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *The Journal of Physical Chemistry*, **16**:490-495.

- Siqueira N.V.M. 1997. Procedimentos selecionados para análises de elementos principais e traços em materiais geológicos (rochas, solos, sedimentos de correntes, etc) em regime de rotina. Laboratório de Análises Químicas, Departamento de Geoquímica e Petrologia, UFPA, 19 p.
- Soares M.R., Alleoni L.R.F., Casagrande J.C. 2005. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente imtemperizados. *Química Nova*, **28(6)**: 1014-1022.
- Sousa Santos P. & Sousa Santos H. 1984. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hornitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). *Cerâmica*, **30**:319-336.
- Sousa Santos P. 1975. *Tecnologia de argilas*. Edgard Blücher, São Paulo, v. 2, 802 p.
- Toth J. 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica Academic Science Hungaro*, **69**:311-317.
- Von Uexküll H.R. & Mutert E. 1995. Global extent, development and economic impact of acid soil. *Plant and Soil*, **171**:1-15.