



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADSORÇÃO DE NITRATO EM REJEITO DE CAULIM
ORGANOFUNCIONALIZADO COM URÉIA**

Dissertação apresentada por:

LAÍS CONCEIÇÃO TAVARES

Orientadora: Prof.^a Dr.^a VANDA PORPINO LEMOS (UFPA)

**BELÉM
2012**

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

T231a Tavares, Laís Conceição

Adsorção de nitrato em rejeito de caulim organofuncionalizado com uréia / Laís Conceição Tavares; Orientadora: Vanda Porpino Lemos – 2012
xiv, 54 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. Caulinita. 2. Ureia. 3. Nitrato. 4. Equilíbrio. 5. Termodinâmica. I. Lemos, Vanda Porpino, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22º ed.: 549.67



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ADSORÇÃO DE NITRATO EM REJEITO DE CAULIM
ORGANOFUNCIONALIZADO COM URÉIA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

LAÍS CONCEIÇÃO TAVARES

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

Data de Aprovação: 30 / 05 / 2012

Banca Examinadora:

Prof.^a VANDA PORPINO LEMOS
(Orientadora- UFPA)

Prof.^o ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Membro do UPPA)

Prof.^o HERÓNIDES ADONIAS DANTAS FILHO
(Membro do UFPA)

Aos meus pais, que construíram a base para que eu pudesse chegar até aqui. Minha eterna gratidão de poder ter o amor de vocês.

AGRADECIMENTOS

Só quem busca o conhecimento sabe os caminhos percorridos. A caminhada até aqui foi adsorvida em superações, de forma que sem a colaboração de algumas pessoas, seja no sentido afetivo ou profissional, seria ainda mais complexa. Com imensa satisfação agradeço:

A Universidade Federal do Pará (UFPA), como referência o Instituto de Geociências (IG) e o Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), pela infraestrutura e apoio fornecido aos discentes;

A minha orientadora Dra. Vanda Porpino Lemos por sua orientação e paciência dedicada no processo de construção do presente trabalho;

Aos docentes do PPGG (IG-UFPA), em especial ao professor José Augusto pela sua imensa disposição em me ajudar e aos técnicos de laboratório;

Ao CNPQ, pela concessão de bolsa de mestrado, fornecendo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta dissertação;

A CAPES pela bolsa de estudo. Ao CNPQ pelos recursos financeiros do projeto “Dos Minerais aos Novos Materiais (CNPq/FAPESPA (PRONEX)/ 06/2008). A VALE pelo apoio financeiro com aprovação do projeto “Rejeitos Minerais e Vegetais: da Avaliação Ambiental ao uso de métodos químicos avançados de Reaproveitamento” (Edital 001/2010/FAPEPMIG/FAPESP/FAPESPA/VALE S.A.

A todos os meus maravilhosos amigos que me acompanharam ao longo do desenvolvimento desta dissertação, meu imenso agradecimento pelo apoio, força e pelos momentos de descontração e alegria proporcionados. Vocês são minha verdadeira riqueza;

Ao amor da minha vida, William Andrade, por completar minha felicidade;

A minha família pelo carinho e apoio em todos os momentos de minha vida. Agradeço a meus pais, Samuel e Fátima e a minhas irmãs, Lílian e Lígia. Sem vocês eu não sou nada;

Finalmente agradeço ao ser que todos os dias me concede fé, força e perseverança na longa e sinuosa estrada da vida: DEUS.

MUITO OBRIGADA A TODOS!!!

“O que não provoca minha morte
faz com que eu fique mais forte”.
(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Rejeitos de caulim, gerados em abundância por empresas paraenses, vem provocando problemas ao meio ambiente. Com intuito de dar contribuições sobre o reaproveitamento deste rejeito foi avaliada a retenção do íon nitrato em rejeito de caulim natural e modificado com uréia e estudado o equilíbrio dos processos de adsorção nas interfaces sólidas-soluções. Os materiais foram caracterizados por difração e fluorescência de raios X (DRX e FRX), a espectroscopia de infravermelho (espectro FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por dados estimados de carga superficial. Experimentos de adsorção do íon nitrato no rejeito de caulim natural (CRJN) e modificado com ureia (CRJU) foram realizados sem ajuste de pH. As concentrações de H^+ foram medidas por potenciometria direta antes e após os processos de adsorção e as concentrações de equilíbrio de nitrato foram medidas por cromatografia iônica. Os resultados obtidos indicaram: alta pureza do rejeito de caulim; formação do complexo caulinita-uréia confirmada pela reflexão de DRX em $2\theta = 8,28^\circ$ e $d = 1,068$ nm e pelo espectro FTIR com aparecimento de uma banda larga de baixa intensidade, contendo dois discretos ombros em torno de 3500 a 3380 cm^{-1} , correspondentes às vibrações assimétrica e simétrica do grupamento $-NH_2$ da caulinita-uréia, superpostos à vibração da molécula d'água; dados de cargas superficiais, sugerindo que os materiais apresentam maior capacidade de adsorção de cátions do que ânions, mas dependendo da concentração de H^+ e OH^- nos adsorventes, as hidroxilas superficiais podem ser protonadas originando cargas positivas que propiciam a adsorção de ânions; obtenção de quantidades adsorvidas expressivas de nitrato, tanto em CRJN como CRJU ($0,27-0,73$ e $0,18-0,70$ $mg.g^{-1}$, respectivamente); coeficiente de separação (R_L) entre $0,28$ a $0,828$, variação de energia livre $\Delta G^\circ = -2,094$ a $+ 0,445$ $KJ mol^{-1}$ para CRJN e $\Delta G^\circ = -1,036$ a $+ 1,32$ $KJ mol^{-1}$ para CRJU. Foi concluído com base nos dados de R_L que os processos de adsorção são pouco favoráveis na maioria dos pontos dos processos de adsorção e os resultados da variação de energia livre (ΔG°) indicaram que os processos de adsorção são espontâneos a não espontâneos e de natureza física.

Palavras-chave: Caulinita. Uréia. Nitrato. Equilíbrio. Termodinâmica.

ABSTRACT

Kaolin waste, generated in abundance by companies from Pará state, has caused to the environmental problems. In order to give input on the reuse of this waste was evaluated retention of nitrate ions on kaolin waste natural and modified with urea and studied the equilibrium of adsorption processes at solid-solution interfaces. The materials were characterized by X-ray diffraction and X-ray fluorescence (XRF and XRD, respectively), IR spectroscopy (FTIR spectrum), scanning electron microscopy and estimated data of surface charge. Adsorption experiments of nitrate ions in the waste natural kaolin (CRJN) and modified with urea (CRJU) were performed without pH adjustment. H^+ concentrations were measured by direct potentiometry before and after the process of adsorption and equilibrium concentrations of nitrate were measured by ion chromatography. The results indicated: high-purity kaolin waste; formation of kaolinite-urea complex confirmed by XRD reflection at $2\theta = 8,28^\circ$ e $d = 1.068$ nm and the FTIR spectrum with the appearance of a broad band of low intensity, containing two discrete shoulder around $3500-3380\text{ cm}^{-1}$, corresponding to asymmetric and symmetric vibrations of the group- NH_2 of urea-kaolinite, superimposed to the vibration of water. surface charges data, suggesting that the materials have a higher capacity to adsorb cations than anions, but depending on the concentration of H^+ and OH^- on adsorbent, the hydroxyl surface can be protonated yielding positive charges that are reflected in the adsorption of anions, obtaining significant adsorbed nitrate, both in CRJN as CRJU ($0,27-0,73$ and from $0,18-0,70\ 3.5\text{ mg g}^{-1}$, respectively), the separation coefficient (R_L) of from $0,28$ to $0,828$ change in free energy $\Delta G^\circ = -2,094$ to $+ 0,445\text{ kJ mol}^{-1}$ for CRJN and $\Delta G^\circ = -1,036$ to $+ 1,32\text{ kJ mol}^{-1}$ for CRJU molecule. The data from R_L indicated that the adsorption processes are less favorable in most points of the adsorption processes and based on the results of the free energy change (ΔG°) was showed low spontaneity to no spontaneity and adsorption processes are physical.

Key words: Kaolinite. Urea. Nitrate. Equilibrium. Thermodynamic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01. Arranjo tetraédrico do silício e oxigênio em minerais de argila 1:1.....	08
Figura 02. Alumínio em coordenação octaédrica com oxigênios e hidroxilas.....	09
Figura 03. Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita(d).....	10
Figura 04. Estrutura Molecular da Uréia.....	13
Figura 05. Estrutura Molecular da Formamida.....	14
Figura 06. Localização da Região do Rio Jari.....	17
Figura 07. Amostra de caulim do Rio Jari.....	18
Figura 08. Etapas realizadas na preparação do complexo uréia-caulinita (adsorvente CRJU).....	19
Figura 09. Etapas dos Experimentos de Adsorção.....	20
Figura 10. Representação dos Sítios de Adsorção em Caulinita -Figura adaptada	27
Figura 11. Procedimentos Usados na Determinação do pH_{KCl}	28
Figura 12. DRX do rejeito de caulim do Rio Jari sem tratamento (CRJN).....	29
Figura 13. DRX do rejeito de caulim do Rio Jari organofuncionalizado com uréia (CRJU).....	30
Figura 14. Difratoograma das amostras CRJN e CRJU.....	32
Figura 15. DRX da amostra CRJN-OR, CRJN-GL e CRJN-AQ.....	33
Figura 16. Espectro FTIR da amostra CRJN.....	35
Figura 17. Espectro FTIR da amostra CRJU.....	35
Figura 18. Espectro FTIR das amostras CRJN-CRJU-Uréia.....	36
Figura 19. Imagem de MEV do rejeito e caulim do Rio Jari.....	37
Figura 20. Relação entre concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida de nitrato e o pH de equilíbrio do processo de adsorção do íon nitrato em CRJN.....	40
Figura 21. Relação entre concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida de nitrato e o pH de equilíbrio do processo de adsorção do íon nitrato em CRJU.....	41
Figura 22. Quantidade adsorvida de nitrato em relação à concentração de equilíbrio no rejeito de caulim natural (CRJN) e modificado com uréia (CRJU).....	42
Figura 23. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich usadas no ajuste dos dados experimentais de adsorção do íon nitrato no rejeito de caulim natural (CRJN).....	43

Figura 24. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich usadas no ajuste dos dados experimentais de adsorção do íon nitrato no rejeito de caulim modificado com uréia (CRJU)..... 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 01.	Principais valores de distâncias interplanares (d) para a amostra CRJN.....	31
Tabela 02.	Principais valores de distâncias interplanares (d) para as amostras CRJN e CRJU.....	32
Tabela 03.	Composição química dos adsorventes e de outras caulinitas usadas como padrões.....	34
Tabela 04.	pH _{PZC} referentes às amostras CRJN e CRJU.....	39
Tabela 05.	Valores obtidos e calculados para os testes de adsorção para a amostra CRJN.....	41
Tabela 06.	Valores obtidos e calculados para os testes de adsorção para a amostra CRJU.....	41
Tabela 07.	Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de NO ₃ ⁻ e para a amostra CRJN.....	43
Tabela 08.	Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de NO ₃ ⁻ e para a amostra CRJU.....	44
Tabela 09.	Valores do coeficiente de separação (R _L) da amostra CRJN.....	45
Tabela 10.	Valores do coeficiente de separação (R _L) da amostra CRJU.....	46
Tabela 11.	Valores termodinâmicos de K _d e ΔG° para a amostra CRJN.....	46
Tabela 12.	Valores termodinâmicos de K _d e ΔG° para a amostra CRJU.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CRJN - Caulinita do Rio Jari Natural

CRJU - Caulinita do Rio Jari com Uréia

DRX - Difração de Raios-X

FRX - Fluorescência de raios-X

FTIR- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PCZ- Ponto de Carga Zero

PF - Perda ao Fogo

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
1.2.1. Geral	3
1.2.2. Específicos	3
2. REVISÃO TEÓRICA	4
2.1. CAULIM.....	4
2.1.1. Conceito de Caulim	4
2.1.2. Tipos de Caulim e suas Reservas	4
2.1.3. Aplicações na Indústria	5
2.2. CAULINITA.....	7
2.2.1. Minerais de Argila	7
2.2.2. Grupo do Caulim	9
2.3. O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	11
2.3.1. Isoterma de Langmuir	12
2.3.2. Isoterma de Freundlich	12
2.4. INTERCALAÇÃO DA CAULINITA.....	13
2.5. O ÍON NITRATO.....	14
2.5.1. A Origem da Contaminação por Nitrato	15
2.5.2. Prejuízos Gerados pela Contaminação por Nitrato	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. MATERIAIS.....	17
3.2. MÉTODOS.....	18
3.2.1. Preparação dos Adsorventes	18
3.2.2. Testes de Adsorção	19
3.2.3. Cromatografia Iônica	20
3.2.4. Equilíbrio do Processo de Adsorção	21
3.2.4.1. Quantidades Adsorvidas	21
3.2.4.2. Constantes de Equilíbrio das Reações de Adsorção	21
3.2.4.3. Descrição do Equilíbrio dos Processos de Adsorção	22
3.2.4.4. Coeficiente de Separação (R_L)	22

3.2.4.5. Variação de Energia Livre dos Processos de Adsorção.....	23
3.2.5. Caracterização dos Adsorventes.....	23
3.2.5.1 Difração de Raios-X (DRX).....	23
3.2.5.2. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	24
3.2.5.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.2.5.5. Estimativas do pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) e Carga Superficial.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	29
4.1.1. Caracterização Mineralógica.....	29
4.1.1.2. Dados de DRX.....	29
4.1.2. Caracterização Química.....	34
4.1.2.1. Dados de FRX.....	34
4.1.3. Dados de FTIR.....	35
4.1.4. Dados de MEV.....	37
4.1.5. Dados Estimados de PCZ e Carga Superficial.....	37
4.2. EQUILÍBRIO QUÍMICO NAS INTERFACES SÓLIDAS-SOLUÇÕES.....	39
4.2.1. Relação Entre a Carga Superficial e pH no Equilíbrio.....	39
4.2.2. Relações Entre o pH, Quantidades Adsorvidas e Concentrações de Equilíbrio.....	40
4.2.3. Isotermas de Adsorção.....	42
4.2.3. Coeficiente de Separação (R_L).....	45
4.2.4. Variação de Energia Livre dos Processos de Adsorção.....	46
5. CONCLUSÕES.....	40
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os efeitos da poluição têm preocupado a população mundial. É crescente a busca de alternativas que minimizem os efeitos que a poluição provoca no quadro ambiental de nosso planeta, afetando a fauna, a flora, a atmosfera, os solos e as águas (Godoi *et al.* 2003).

O crescimento das atividades urbanas e agropecuárias vivenciado pela maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, já fornecem indicativos de que a qualidade da água pode ser cada vez mais comprometida, principalmente em razão do aumento da densidade populacional, combinada às práticas inadequadas de saneamento ambiental. Os usos inadequados de defensivos, de fertilizantes e de resíduos derivados da criação intensiva de animais, a utilização de tanques sépticos ou rudimentares e o rompimento das redes de esgoto são atividades responsáveis por boa parte da perda de qualidade da água, devido à produção de uma demanda excessiva de nitrogênio (Resende 2002, Cabral 2004).

Embora o nitrogênio seja um nutriente essencial para todas as formas de vida, quando na forma de nitrato (NO_3^-) torna-se, mesmo em baixas concentrações, altamente tóxico podendo causar uma série de prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana (Reis *et al.* 1995, Rozic 2000, Resende 2002, Yunfei 2009, Costa *et al.* 2009).

A presença de teores elevados de amônio já é um indicativo de que, ocorrendo à oxidação para nitrato, poderá aumentar os teores dessa substância e vir a ultrapassar o limite de potabilidade da água (Cabral 2004). Proveniente da oxidação da amônia, o nitrito é um composto intermediário que, quando oxidado, gera os nitratos que, por sua vez, quando presentes em corpos d'água, indicam a ocorrência de uma poluição antiga.

De acordo com Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (2004), o valor máximo tolerado de nitrato é 10 mg/L. Quando em concentrações elevadas, esse ânion pode causar uma doença chamada de metaemoglobina ou metemoglobinemia ou doença do bebê azul. Em crianças com idade inferior a 6 meses, o suco gástrico tem pH menos ácido (acima de 4) o que propicia o desenvolvimento de bactérias capazes de reduzir o nitrato a nitrito que, absorvidos na corrente sanguínea, se combinam com a hemoglobina formando um composto estável, a meta emoglobina, que dificulta o transporte de oxigênio para os tecidos, fazendo com que as crianças apresentem a pele com uma coloração azulada (Braile e Cavalcante 1993).

Outro problema causado pela presença excessiva de nitrato em meio aquoso é a eutrofização, que consiste no processo de enriquecimento das águas com nutrientes, que são necessários à nutrição das plantas aquáticas. Este fenômeno apresenta-se através do aumento

da quantidade de algas e plantas nos rios e lagos, levando a redução da penetração da luz e da disponibilidade de oxigênio, ocasionando a mortandade de peixes e de outros organismos (Resende 2002, Tundisi 2005).

Estudos relatam o nitrato como causador de problemas no trato digestivo de ruminantes. Estes animais apresentam bactérias que fazem a conversão de nitrato em nitrito, ocasionando a sua morte (Resende 2002 *apud* Zumblena *et al.* 2001).

Nos seres humanos, existem indícios que apontam altas concentrações de nitrato como causador de câncer de estômago e de esôfago, em razão de interações com aminas do organismo formando o composto carcinogênico N-nitrosamina (Rozic 2000, Resende 2002).

Entre as alternativas que têm sido avaliadas sobre a minimização de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas, consta o uso de minerais de argila como adsorventes dessas espécies químicas. Devido sua capacidade de troca catiônica, os argilominerais possuem forte capacidade de adsorção com aplicabilidade na retenção de contaminantes aniônicos, tais como o nitrato. Porém, a presença de carga superficial negativa nos minerais de argila pode repelir o nitrato. Porém quando os argilominerais são tratados com substâncias orgânicas possuem sua capacidade de adsorção aumentada.

No caso da caulinita foi demonstrado a partir de estudos cristalóquímicos que a sua estrutura apresenta sítios com cargas permanentemente negativas e positivas, variando apenas as concentrações dos sítios de acordo com o pH (Murray 2007). Logo, a caulinita é um mineral de argila com propriedade de retenção de contaminantes catiônicos e aniônicos (Zhaohui 2001, Yunfei 2009).

Apesar da dificuldade em realizar processos de intercalação na caulinita, a uréia é um composto capaz de formar complexos interlamelares com este mineral, visto que ela forma fortes ligações de hidrogênio com as camadas de silicato, apresentando sítios doadores receptores para ligações com hidrogênio (Gardolinski *et al.* 2003).

Nesse sentido, a caulinita, natural ou organofuncionalizada com uréia ((NH₂)₂CO) se constitui em um importante adsorvente com aplicabilidade na retenção do ânion nitrato presente em águas contaminadas.

A relevância desse trabalho é ressaltada principalmente na região Norte, especialmente em Belém do Pará, pois até mesmo na região metropolitana de Belém os teores de nitrato em águas são elevados, em razão do uso do saneamento *in situ* (quer por fossas sépticas ou fossas rudimentares) que são abastecidas por águas subterrâneas captadas de aquíferos rasos, livres ou semiconfinados (Cabral 2004).

Nesse contexto, o presente trabalho utiliza o rejeito caulínítico, proveniente do beneficiamento do caulim da região do Rio Jari (Monte Dourado - Pará), o qual é constituído em sua maioria por caulinita, para avaliar a capacidade de adsorção da caulinita natural e organofuncionalizada com uréia na retenção de nitrato em meio aquoso.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Utilizar o rejeito de caulim gerado por empresas paraenses na preparação do complexo caulinita-uréia, avaliar a eficiência deste complexo na retenção do íon nitrato em relação ao rejeito de caulim natural e estudar o equilíbrio dos processos de adsorção nas interfaces sólidas-soluções.

1.1.2 Específicos

- Aproveitar os rejeitos caulíníticos provenientes do processamento de caulim de empresas paraenses como material precursor na preparação do complexo caulinita-uréia;
- Conhecer as principais modificações ocorridas na estrutura da caulinita após organofuncionalização do rejeito de caulim com uréia;
- Avaliar a capacidade de adsorção do íon nitrato no complexo caulinita-uréia em relação ao rejeito de caulim sem tratamento;
- Determinar as variabilidades das constantes de equilíbrio de acordo com as mudanças naturais de pH ocorridas durante os processos de adsorção;
- Investigar a viabilidade e espontaneidade dos processos de adsorção a partir da determinação do parâmetro de equilíbrio Fator de separação;
- Estudar a espontaneidade dos processos de adsorção a partir da determinação da variação de energia livre de Gibbs.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 CAULIM

2.1.1 Conceito de Caulim

A palavra caulim é de origem chinesa e deriva do termo “kauling” que significa colina alta, em razão dele ter sido descoberto na região de cadeias de montanhas de Jauchau Fu (Província Jiangxi) e por isso o caulim ficou conhecido como “china Clay”, que quer dizer argila da China (Murray 2007, Moraes 2008).

O termo caulim pode se referir tanto a rocha, como a mineral. A rocha é composta predominantemente por caulinita entre outros minerais caulim. Como um termo mineral, é o nome do grupo para os minerais caulinita, dickita, nacrita, metahaloisita, haloisita e anauxita. Caulinita é o mineral de caulim mais comum, por isso o grupo é chamado também de grupo da caulinita. As diferenças nos minerais do caulim são a maneira pela qual as camadas são empilhadas em cima das outras. A espessura da camada é 7.13Å .

Mineralogicamente, a caulinita é o principal componente do caulim; ela é um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96 % de H_2O . Todavia o caulim também pode apresentar impurezas em menor quantidade como ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio (Monte *et al.* 2003, Luz *et al.* 2005).

Além de o termo caulim ser usado para designar a rocha que contém a caulinita, como seu constituinte majoritário, ele também é utilizado para cognominar o próprio produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (Luz *et al.* 2005).

2.1.2 Tipos de Caulim e suas Reservas

Há dois tipos de caulins: o caulim residual ou primário e o caulim sedimentar ou secundário. Ambos se diferem pela formação e ocorrência. O caulim primário é predominante em grande parte nas jazidas de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte, Santa Catarina, Goiás e Paraíba (Santos 1989, Luz *et al.* 2005).

Os caulins primários resultam de transformações de rochas *in situ*, em razão da circulação de fluidos quentes advindos do interior da crosta, da ação de emanações vulcânicas ácidas ou de hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis. O caulim primário é encontrado no mesmo local onde ele é formado através da ação do intemperismo (Luz *et al.* 2005).

O caulim sedimentar corresponde aquele que foi transportado do seu local de origem, este apresenta propriedades coloidais mais evidenciadas que os caulins residuais, exatamente por terem sido transportados e apresentam menor granulometria. Os caulins sedimentares são encontrados no Amazonas, Amapá e Pará (Santos 1989).

Os caulins secundários são originados a partir da deposição de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. As diferenças mineralógicas dos tipos de caulim refletem suas origens geológicas. Geralmente, os caulins secundários apresentam granulometria bastante fina, baixos teores de quartzo e mica, mas possuem maior quantidade de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original. Depósitos de caulins sedimentares são comuns no Rio Jari-AP e Rio Capim-PA (Luz *et al.* 2005).

Estima-se que as reservas mundiais de caulim sejam superiores a 14 bilhões de toneladas e que estas se concentram nos Estados Unidos, Brasil, Ucrânia, Reino Unido e China, que correspondem a 96% do total. Os Estados do Pará, Amapá e Amazonas possuem 93% das reservas de caulim no Brasil Luz *et al.* 2005.

2.1.3 Aplicações na Indústria

De acordo com Luz *et al.* 2005 e Murray 2007 o caulim possui uma série de aplicações industriais devido às suas características tecnológicas como a de ser o único mineral industrial quimicamente inerte em uma extensa faixa de pH; pode ser utilizado como pigmento; apresenta fácil dispersão; possui baixa condutividade térmica e elétrica; tem coloração branca; proporciona baixa abrasividade e baixo custo no mercado em competição com materiais alternativos.

Em razão dessas características, o caulim se constitui em uma matéria-prima essencial para as indústrias a seguir:

- Papel: Suas propriedades como cor branca, opacidade, facilidade de impressão, maior massa específica superficial fazem do caulim a matéria-prima mais utilizada pela

indústria do papel. Na produção de papel, o caulim pode ser utilizado tanto como carga, na produção de papéis comuns, quanto nas tintas utilizadas para revestir os papéis (coating);

- Cerâmica branca: O caulim é utilizado na produção de louças sanitárias, louças de mesa, refratários, peças de revestimentos (pisos e azulejos) e porcelana elétrica;
- Fibra de vidro: O caulim fornece a sílica e alumina necessárias na formulação de fibra de vidro;
- Plástico: O caulim é usado, principalmente, em nylon, poliolefinas, poliuretano, PVC, polietileno insaturado e poliéster termoplástico;
- Tintas: O caulim é utilizado em tintas visando melhorias nas propriedades de estabilidade da suspensão, viscosidade da tinta, nivelamento ou acabamento, maciez e resistência;
- Borracha: O caulim é a principal carga não negra utilizada na fabricação da borracha, representando uma participação de mais de 50%;
- Catalisadores para craqueamento de petróleo: O caulim é utilizado para conferir propriedades físicas ao produto, principalmente devido à transformação da caulinita para metacaulinita, durante o processo;
- Concreto de alto desempenho: O caulim dá características de alta resistência e durabilidade;
- Refratários sílico-aluminosos: O caulim dá características de resistência a elevadas temperaturas, pois suportam sem se deformar ou fundir e são utilizados em revestimentos de fornos, caldeiras, dutos e chaminés;

As duas principais aplicações do caulim são na indústria de papel (carga e cobertura) e na produção de cerâmicas de alta qualidade.

Atualmente o Brasil assume papel de destaque entre os grandes produtores mundiais de caulins, sendo a Caulim da Amazônia (CADAM), a maior produtora de caulim do Brasil. Para a maioria das aplicações industriais, o caulim deve ser beneficiado por qualquer via seca ou via úmida a fim de reduzir ou eliminar as impurezas e melhorar propriedades físicas, como brilho, brancura, opacidade, tamanho das partículas, forma, distribuição e viscosidade (Murray 2007). Porém, no processo de beneficiamento é gerada uma enorme quantidade de rejeito, que embora não seja tóxico, ocupa grandes extensões de terra, formando lagoas de sedimentação o que tem sido um problema ambiental (Deer 1962).

Pesquisas indicam que a modificação química das características do caulim a partir de compostos orgânicos e inorgânicos tem sido bastante satisfatória. A intercalação do caulim com diversos compostos se constitui na síntese de adsorventes que podem ser utilizados na purificação de águas e que correspondem a uma alternativa promissora e sustentável de utilização do rejeito caulínico.

2.2 CAULINITA

2.2.1 Minerais de Argila

Segundo Santos (1989) a palavra argila vem do latim e significa barro, terra. As argilas são sedimentos clássicos descobertos antes de Cristo constituído predominantemente por partículas de tamanho inferior a 2 micron de diâmetro.

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água passa a apresentar uma característica de plasticidade. As argilas constituem-se de partículas muito pequenas chamadas de argilominerais. Estes são compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silicato ou alumínio e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro) e oxigênio e hidroxilas (Santos 1989, Castro 2003, Murray 2007).

Santos (1989) aponta as definições de argila e argilominerais, como:

- Mineral: É todo corpo inorgânico, de origem e ocorrência natural na crosta terrestre, homogêneo, podendo conter impurezas em pequenas proporções, amorfo ou cristalino e que tem uma composição química definida e estrutura cristalina característica;
- Rocha: É um agregado natural formado por um ou mais minerais de composição e propriedades diversas, que constitui uma parte essencial da crosta terrestre e é nitidamente individualizado;
- Argila: É uma rocha finamente dividida, constituída principalmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gibbsita, quartzo, alumina, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por: a) ser constituída essencialmente por argilominerais; b) possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente a 2 m; c)

quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica e após secagem fica dura e rígida;
d) possuir capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g de argila.

- Argilominerais: São os minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos de elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros; após moagem, formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após secagem ou após queima (Santos 1989).

Sena (2005) coloca que os argilominerais resultam das alterações químicas dos minerais: feldspatos e alguns minerais ferromagnesianos (olivina, piroxênio, anfíbolito e mica).

Segundo Castro (2003) a nomenclatura para os tipos de camadas é expressa na forma de razão entre as folhas tetraédricas (Figura 01) e as folhas octaédricas (Figura 02). Logo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, como é o caso do grupo do caulim.

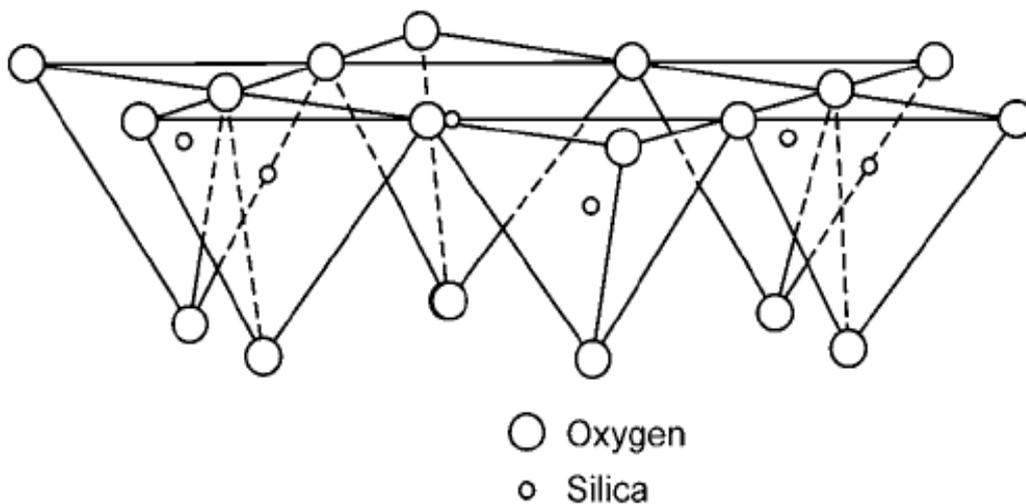


Figura 01: Arranjo tetraédrico do silício e oxigênio em minerais de argila 1:1 (Murray, 2007)

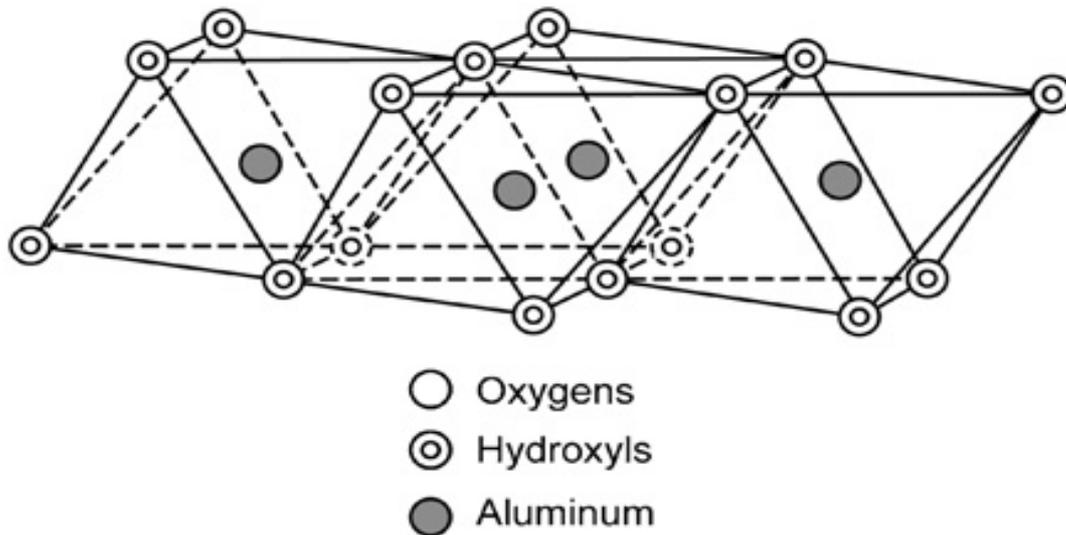


Figura 02: Alumínio em coordenação octaédrica com oxigênios e hidroxilas (Murray, 2007).

A área específica da superfície dos argilominerais é importante para explicar sua interação com os poluentes. Daí a necessidade dos argilominerais sofrerem alguns tratamentos, como térmico e com compostos orgânicos, para aumento da área específica e do volume de poro das argilas. No caso de argilas do tipo caulinita natural o valor da área específica indicado na literatura é $10\text{-}25\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (Castro 2003).

Matrizes aquosas poluídas com fertilizantes, pesticidas ou outras moléculas orgânicas podem ser filtradas por meio de argilas tratadas com compostos orgânicos, sendo chamadas de organo-argilas, reduzindo as impurezas presentes nas águas (Castro 2003).

2.2.2 Grupo do Caulim

O mineral de argila caulinita é um silicato de alumínio hidratado formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, sendo que cada camada corresponde a uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamado de gibbsita, ligados entre si em uma única camada por meio de oxigênio em comum, resultando em uma estrutura fortemente polar (Figura 03) (Brown 1978, Gardolinski *et al.* 2003, Paz *et al.* 2010).

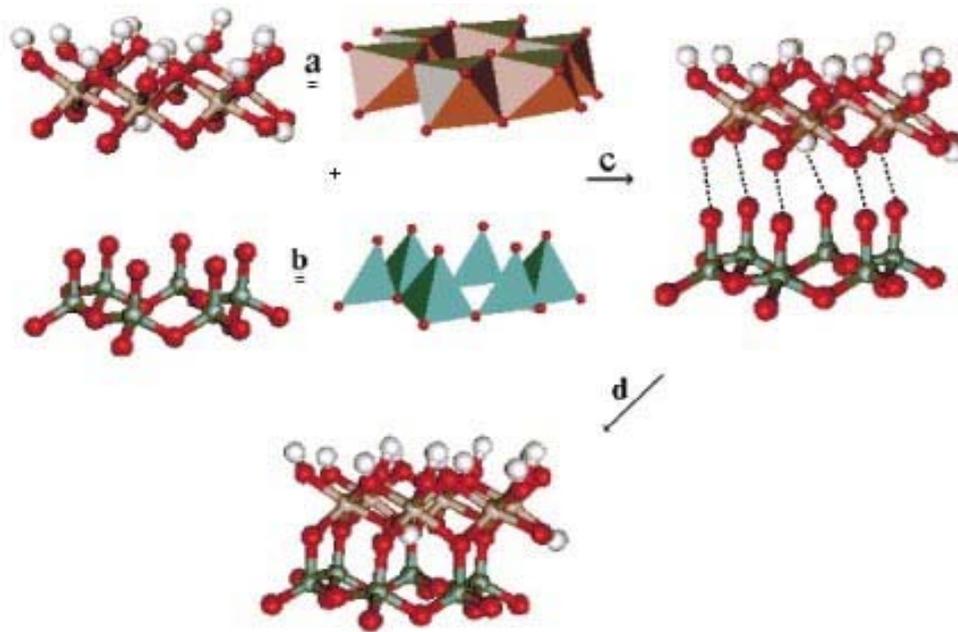


Figura 03: Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d) (Gardolinski *et al.* 2003).

Na caulinita tanto a folha tetraédrica de sílica e quanto folha octaédrica de alumina têm pouca substituição de outros elementos. Portanto, a carga sobre a camada de caulinita é mínima, e devido à substituição limitada de sua estrutura a base da capacidade de troca catiônica e adsorção da caulinita em comparação com a esmectita são menores, no entanto há pouca deficiência de carga em sua estrutura (Murray 2007).

A caulinita é eletricamente neutra visto que os íons $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ são neutralizados pelos íons $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. O plano de ânions intermediário consiste em íons O^{2-} que formam uma parte da camada de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, além de íons $(\text{OH})^-$ que formam uma parte da camada de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Enquanto a ligação de dentro da lâmina com duas camadas é forte e intermediária entre iônica e covalente, as lâminas adjacentes estão fracamente ligadas através das forças de Van der Waals (Morais 2008 *apud* Callister 2002, Paz *et al.* 2010).

A superfície dos cristais de caulinita é constituída por ânions, de um lado OH^- e de outro O^{2-} , o que lhe fornece caráter hidrofílico e lipofóbico (Coelho *et al.* 2007).

Existem diversos estudos a cerca da caulinita devido sua capacidade de troca iônica e a conseqüente capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. Os minerais de argila modificados com substâncias orgânicas (organofuncionalização) são normalmente utilizados como adsorventes de contaminantes orgânicos hidrofóbicos, no entanto a caulinita pode ser usada para retenção de contaminantes aniônicos hidrofílicos.

Uma substância orgânica pode aumentar o processo de adsorção do nitrato se formar complexos de superfície de cargas positivas, e agir como uma ponte entre o ânion nitrato e a superfície. O efeito dos ligantes na adsorção do nitrato depende da natureza e da carga dos ligantes, além das influências das concentrações ligante/nitrato.

2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção é a adesão de uma substância química na interface de duas fases. Por exemplo, a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvato) em uma superfície sólida (o adsorvente). A interface pode ser entre um sólido e um líquido; um sólido e um gás; um líquido e um líquido; ou entre um gás e um líquido.

Segundo Grana (2009) a adsorção é uma operação na quais certos sólidos concentram em sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo sua separação dos demais componentes da solução.

Existem dois tipos de adsorção: a física e a química. Na adsorção física ou fisissorção as moléculas são atraídas através da força de Van de Waals, sendo relativamente fracas e facilmente convertidas. Já a adsorção química ou quimissorção envolve a formação de ligações químicas e as energias envolvidas correspondem aos calores de reações químicas, sendo que esta adsorção ocorre em uma camada, mas pode ocorrer adsorção em outra por fisissorção (Passos 2007).

Segundo Castro (2003) o termo adsorção deve ser usado quando uma substância estiver concentrada na superfície de um sólido ou líquido, se a substância penetra no interior, o processo é denominado de absorção. Na absorção, as moléculas encontram-se uniforme e regularmente distribuídas, confinadas à superfície dos microporos que entremeiam a estrutura sólida (Grana 2009).

O carvão mineral é comumente utilizado como adsorvente devido sua área superficial e disposição dos poros, características que influenciam na adsorção. Outro fator relevante no processo de adsorção consiste na aplicação de um planejamento fatorial, que corresponde ao planejamento estatístico dos experimentos, destacando se os fatores exercem ou não influências sobre a resposta que se deseja alcançar. A temperatura também influencia no processo de adsorção, visto que todos os processos de adsorção são exotérmicos.

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas de adsorção, sendo estas equações matemáticas que relacionam a quantidade de substância adsorvida e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio. Cada modelo de isoterma

se ajusta a uma determinada situação, partindo do pressuposto de que cada isoterma tem seu modelo de construção e suas limitações.

No processo de adsorção há vários modelos de isotermas, existindo várias equações propostas para interpretar os dados obtidos. As isotermas de adsorção mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich.

2.3.1 Isoterma de Langmuir

As isotermas de Langmuir consideram que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos, com adsorção em monocamada e em superfície homogênea, cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida, considerando-se as interações com a vizinhança desprezíveis.

A equação de Langmuir em sua forma linearizada é dada pela fórmula:

$$C_e = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{K_L Q} \cdot \frac{C_e}{Q} \quad (1)$$

Onde,

- C_e = concentração do íon (mg. L^{-1});
- q_e = quantidade do íon adsorvido (mg. g^{-1});
- Q = quantidade máxima adsorvida que completa o modelo monocamada de Langmuir (mg. g^{-1});
- K_L = constante de afinidade de Langmuir entre a superfície do adsorvente e o soluto (L.mg^{-1}).

2.3.2 Isoterma de Freundlich

Outro modelo simples de isoterma é o de Freundlich que é utilizado para adsorção em multicamadas. De acordo com sua equação uma quantidade infinita de adsorção pode acontecer, já que esta é uma equação exponencial, como está expressa abaixo:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Na qual,

- q_e = quantidade do íon adsorvido (mg. g^{-1});
- K_F = constante de Freundlich;
- n = expoente de Freundlich;
- C_e = concentração do íon (mg. L^{-1});

Obs. Se o expoente variar de 1 à 10, o processo é favorável.

2.4 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA

Juntamente com o desenvolvimento industrial e com os inúmeros benefícios trazidos por ele, também surgiram vários problemas ambientais, tais como poluição, degradação de ecossistemas, esgotamento de recursos naturais, ressaltando-se a contaminação das águas.

Processos de modificação química de argilas tem recebido destaque ultimamente como uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas. A intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares da caulinita é um método alternativo para a síntese de adsorventes que podem ser utilizados no tratamento de efluentes contendo poluentes, em especial o nitrato (Monte *et al.* 2003, Gardolinski *et al.* 2003, Passos 2007).

A intercalação consiste em um processo através do qual moléculas orgânicas adentram nos espaçamentos entre as placas da caulinita, provocando o afastamento das mesmas. Essa interação nos espaços interlamelares ocorre devido à presença de oxigênio na superfície das folhas tetraédricas da caulinita e que podem funcionar como doadores de prótons e fazer ligações de hidrogênio com as moléculas que contem o grupamento $-\text{NH}$, como no caso da uréia (Figura 04).

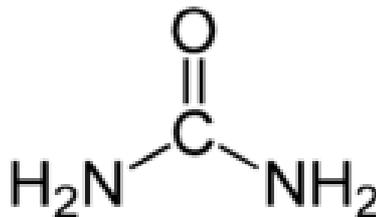


Figura 04: Estrutura Molecular da Uréia (*Google Imagens*)

Uréia, tiouréia, formamida, acetamida, cloroacetamida, hidrazina, hidroxilamina, dimetilsulfóxido, sais alcalinos (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) de ácidos carboxílicos são exemplos de compostos capazes de formar complexos interlamelares com a caulinita.

Monte *et al.* 2003 demonstra a estrutura da formamida (Figura 05) com seus sítios doadores e receptores de hidrogênios.

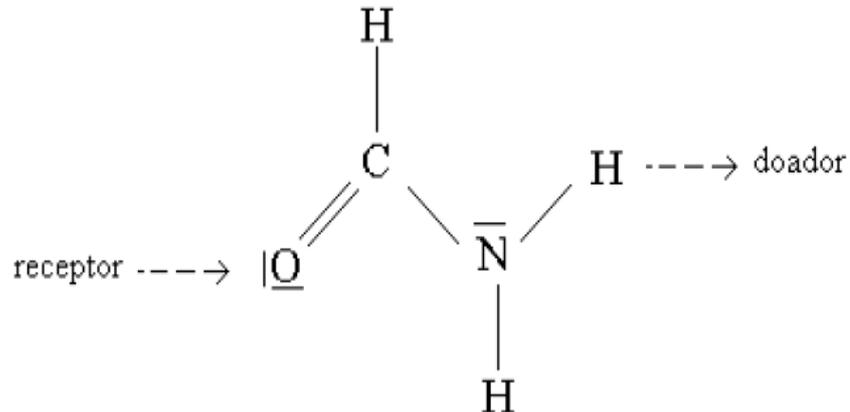


Figura 05: Estrutura Molecular da Formamida (Monte, *et al* 2003).

Há uma dificuldade em realizar processos de intercalação na caulinita, devido suas lamelas serem ligadas umas as outras por meio de ligações de hidrogênio, envolvendo os grupamentos Al-OH e Si-O. A uréia, particularmente, forma fortes ligações de hidrogênio com as camadas de silicato, apresentando sítios doadores receptores para ligações com hidrogênio (Gardolinski *et al.* 2003).

2.5 O ÍON NITRATO

O íon nitrato (NO_3^-) se constitui na forma de nitrogênio presente na natureza que imprime maior preocupação em relação à contaminação de águas subterrâneas, devido a sua elevada toxicidade que pode gerar enormes prejuízos tanto à saúde humana e quanto ao ambiente (Reis *et al.* 1995, Rozic 2000, Baird 2002, Resende 2002, Yunfei 2009, Costa *et al.* 2009).

2.5.1 A Origem da Contaminação por Nitrato

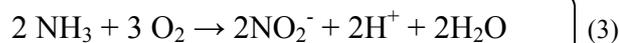
Os nitratos resultam da mineralização da matéria orgânica nitrogenada, por via aeróbia. Há traços de nitrato, praticamente em toda a água na natureza, cujo nível pode elevar com o aumento da poluição da matéria orgânica ou em razão do uso excessivo de fertilizantes que infiltram no solo através das águas.

Segundo Braile e Cavalcante (1993) a concentração de nitrato nas águas superficiais dificilmente atinge 5mg/L, no entanto nas águas subterrâneas a concentração pode chegar até 1000mg/L.

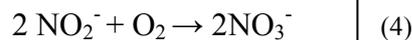
A amônia (NH₃), quando presente na água, é letal aos peixes e a toda a biota aquática, mas, além disso, ela pode ser oxidada a nitrito e esse, por sua vez, é convertido em nitrato que quando presente em corpos d'água indicam a ocorrência de uma poluição antiga (Reis *et al.* 1995, Cabral 2004).

As reações de formação do ânion nitrato estão descritas a seguir:

- ✓ Transformação do N amoniacal em nitrito:



- ✓ Transformação do nitrito em nitrato:



2.5.2 Prejuízos Gerados pela Contaminação por Nitrato

Nitratos em teores maiores que 10 mg/L, valor máximo tolerado estabelecido pela portaria 518 do Ministério da Saúde (2004), o que está de acordo com MCL da EPA, podem causar em recém-nascidos a síndrome do bebê azul ou metemoglobina.

Crianças com menos de 6 meses de idade, possuem suco gástrico com pH maior que 4, isto é, menos ácido o que faz do estômago desses bebês um ambiente propício para o desenvolvimento de bactérias que fazem a redução de parte do nitrato em íon nitrito (NO₂⁻), conforme a reação:



Uma vez absorvidos pela corrente sanguínea, o nitrito se combina com o oxigênio e oxida os íons ferro na hemoglobina de Fe^{2+} para Fe^{3+} , formando um composto estável, a metaemoglobina, que dificulta o transporte de oxigênio para os tecidos, fazendo com as crianças apresentem a pele com uma coloração azulada e sofram interrupções na sua respiração. Apesar da síndrome do bebe azul apresentar raramente casos em países desenvolvidos, ela ainda é preocupante em países em desenvolvimento (Braile e Cavalcante 1993, Reis *et al.* 1995, Baird 2002).

Segundo Rozic 2000, pesquisas recentes relatam que, em algumas comunidades em Nebraska, pessoas que adquiriram o linfoma não Hodgkin's consumiam água potável com elevados níveis de nitrato (cerca de 4mg/L ou mais de nitrogênio com nitrato). Estudos recentes indicam que os elevados níveis de nitrato nos organismos podem ser responsáveis pela incidência de câncer de estômago e de esôfago, em razão de interações com aminas do organismo formando o composto carcinogênico N-nitrosamina (Resende 2002).

As nitrosaminas são compostos químicos derivados do nitrogênio e estão ligadas a incidência de câncer em pessoas e animais. Apesar da produção comercial nitrosamina ter sido proibida, ela pode ser gerada a partir de variados processos industriais como o curtimento de couro, pneus de borracha, produção de pesticidas. Reservatórios subterrâneos próximos destes parques podem ser afetados pelos efluentes destas produções resultando na elevação de nitrosamina na água, o que pode corresponder a um risco de câncer para os moradores destas localidades.

O nitrato é usado para curtir produtos de suínos, como salsichas e bacon. Nesses mantimentos parte do íon nitrato é reduzido a nitrito com o intuito de impedir o crescimento de organismos causadores de botulismo, além disso, o íon nitrito também é responsável por atribuir sabor e cor aos alimentos. No decorrer do processo de fritura destes alimentos o excesso de nitrito é convertido em nitrosamina, oferecendo risco a saúde dos consumidores.

Além disso, Resende 2002 relata o nitrato como causador de problemas no trato digestivo de ruminantes, que apresentam bactérias que fazem a conversão de nitrato em nitrito, ocasionando a morte desses animais.

A presença excessiva de nitrato nas águas superficiais ocasiona a eutrofização do meio aquoso. Este fenômeno consiste na proliferação de algas e plantas nos rios devido o aumento excessivo da quantidade de nutrientes importantes para as plantas na matriz aquosa. Em razão

da superfície das águas ficar coberta por algas e plantas a penetração da luz do sol é reduzida, o que leva a diminuição de oxigênio, gerando a morte de peixes e de outros organismos, estes ao se decomporem agravam ainda o processo de eutrofização (Resende 2002, Tundisi 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será apresentada a localização do material utilizado neste trabalho, bem como a descrição detalhada do processo de preparação dos adsorventes, os testes de adsorção e caracterização dos adsorventes.

3.1 MATERIAIS

Os materiais de partida utilizados nos experimentos desenvolvidos se constituem em amostras de rejeito de caulim, que foram cedidas pela orientadora e são provenientes da região do Rio Jari - Monte Dourado- Pará (Figura 06).

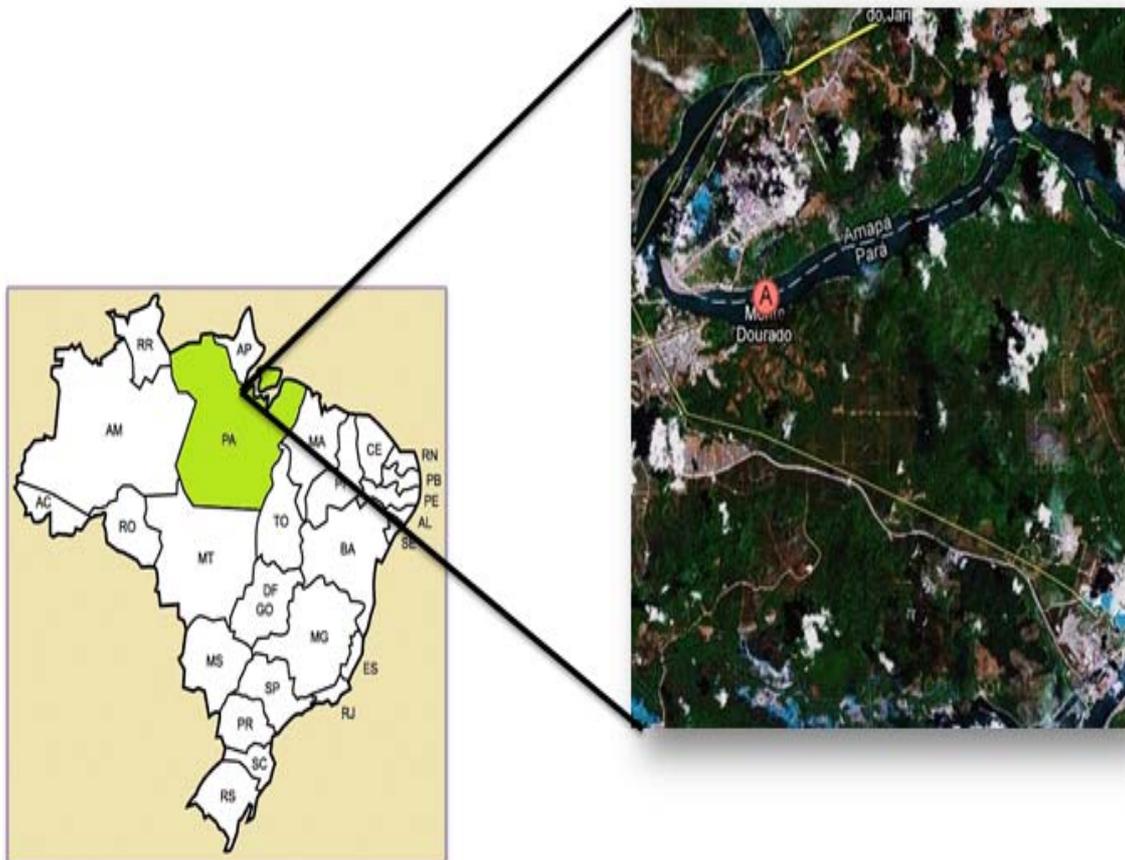


Figura 06: Localização da Região do Rio Jari (*Google Earth*).

As amostras em estudo (Figura 07) não sofreram nenhum processo de trituração antes de sua modificação e foram submetidas a análises mineralógicas, químicas e físico-químicas, realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências e do Instituto de Química da Universidade Federal do Pará.



Figura 07: Amostra de caulim do Rio Jari.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos Adsorventes

Para a preparação dos adsorventes foram utilizadas uma amostra da rejeito de caulim sem tratamento, que foi denominada de CRJN e outra organofuncionalizada com uréia, que recebeu o nome de CRJU.

No processo de intercalação, a metodologia utilizada foi baseada em Gardolinski (*et al.* 2003), e consistiu na mistura de caulinita com uréia seguindo a proporção de 20% de uréia para 80% de caulinita.

Desse modo foram pesados, aproximadamente, 2,4 g da caulinita natural e 0,6 g de uréia, e à estas foram adicionados 50 mL de água destilada. Esta mistura ficou sob agitação por 6 horas.

Após esse tempo a amostra foi centrifugada à 2500rpm por 3 minutos, sendo o líquido sobrenadante descartado e o resíduo resultante foi levado para secagem ao ar, obtendo-se a síntese do adsorvente em estudo (Figura 08).

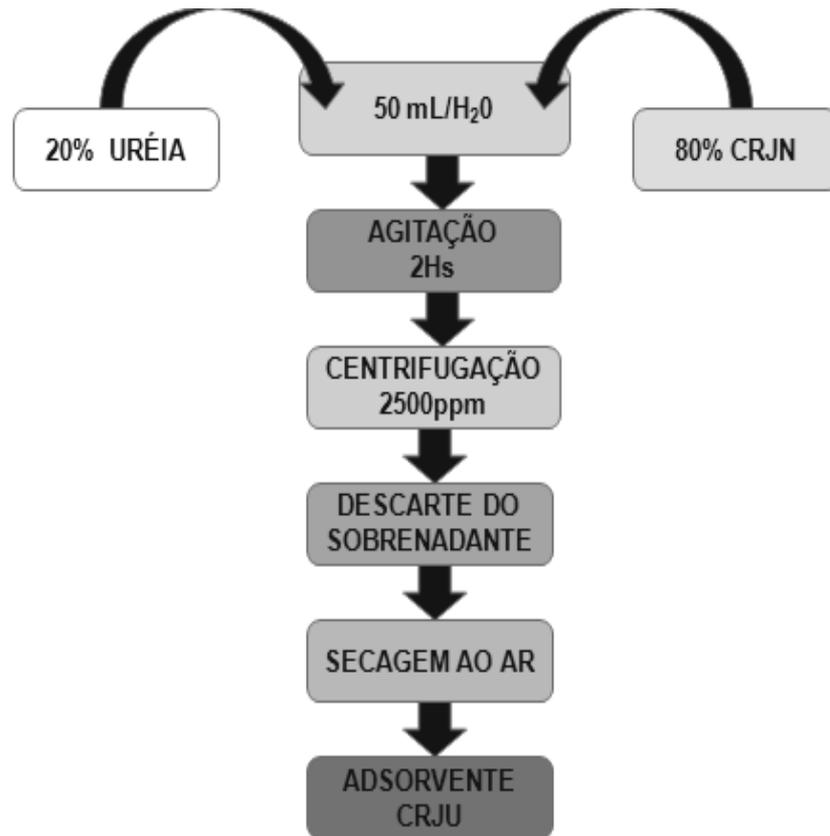


Figura 08: Etapas realizadas na preparação do complexo uréia-caulinita (adsorbente CRJU).

3.2.2 Testes de Adsorção

Para a realização dos testes de adsorção (Figura 09) foram pesadas dez amostras de 50 mg da CRJN e o mesmo para a CRJU. Estas amostras foram transferidas para frascos de polietileno e a cada uma delas foram adicionados 20 mL de soluções padrões de NO_3^- numa faixa de 8 à 85 ppm, aproximadamente.

Estas misturas foram agitadas por 2hs e centrifugadas. Posteriormente foram retiradas alíquotas em torno de 3 mL do sobrenadante de cada frasco destinadas à determinação da concentração de equilíbrio.

Foram feitas leituras das soluções antes e após o contato com os adsorventes para a realização da comparação da quantidade desse íon presente nas soluções e avaliar a eficiência da adsorção das amostras.



Figura 09: Etapas dos Experimentos de Adsorção.

3.2.3 Cromatografia Iônica

A determinação das concentrações de equilíbrio (C_e) de nitrato se deu através da Cromatografia Iônica – Cromatógrafo- Modelo DX-120 (Marca Dionex) equipado com coluna para ânion e com detector de condutividade elétrica.

A cromatografia iônica consiste em uma técnica desenvolvida por Small e Steves (1975) e é utilizada para determinar espécies iônicas em solução. Esta técnica é ideal para avaliar espécies iônicas por cobinar a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutimétrica. (Kuya *et al.* 1993, Marques *et al.* 2004)

A maior dificuldade na cromatografia iônica é eliminar as interferências de outros componentes da amostra que não são interessantes para o estudo, como neste caso, por exemplo, as concentrações de cloreto interferiram na determinação das concentrações de nitrato, pois estavam mascarando os picos. Este problema pode ser resolvido, fazendo um tratamento prévio das amostras percolando-as com resinas convenientes ou usar cartuchos de resinas de troca catiônicas de Ag^+ ou Ba^{2+} para retenção de ânions interferentes (Kuya *et al.* 1993).

Este trabalho, aplicando a técnica de cromatografia iônica permitiu a detecção do NO_3^- presente na concentração de ppb que foram medidas antes e após o processo de adsorção, a partir da diferença das concentrações.

A curva padrão de nitrato foi construída a partir de uma solução de 200ppm de nitrato de prata (AgNO_3) que foi diluída para concentrações menores, e posteriormente foram adicionadas às amostras. Todas as soluções foram preparadas com água milli-q (sistema de purificação milli-q).

3.2.4 Equilíbrio dos Processos de Adsorção

3.2.4.1 Quantidades Adsorvidas

As quantidades adsorvidas, q_e (mg/g), foram calculadas a partir da equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (6)$$

Onde,

- C_i = representam a concentração inicial (mg/L);
- C_e = concentração de equilíbrio (mg/L);
- m = massa (g) do adsorvente;
- V = volume da suspensão aquosa (L).

3.2.4.2 Constantes de Equilíbrio das Reações de Adsorção

A constante de Equilíbrio de uma reação de adsorção pode ser também calculada pela equação abaixo e, neste caso, é nomeada como constante de distribuição (Soares *et al* 2005):

$$K_{eq} = q_e / C_e \quad (7)$$

ou

$$K_d = q_e / C_e \quad (8)$$

Onde,

- q_e = quantidade do íon adsorvido (mg. g^{-1});
- C_e = concentração do íon (mg. L^{-1});
- K_{eq} = constante de equilíbrio termodinâmico aparente do sistema (Lg^{-1}).

3.2.4.3 Descrição do Equilíbrio dos Processos de Adsorção

Para descrever o equilíbrio dos processos de adsorção foram selecionados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, representados pelas equações referidas anteriormente (itens 2.3.1 e 2.3.2).

3.2.4.4 Coeficiente de Separação (R_L)

O parâmetro de equilíbrio R_L não dimensional é calculado pela equação (Singh and Pant 2004):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (9)$$

Na qual,

- R_L = constante de Langmuir;
- K_L = constante de afinidade de Langmuir entre a superfície do adsorvente e o soluto (L/g);
- C_{ref} = concentração de equilíbrio de qualquer ponto do processo de adsorção (mg/L).

A adsorção é favorável se R_L é maior do que zero e bem inferior a unidade (Gupta and Bhattacharyya 2005). A condição $R_L > 1$ representa adsorção desfavorável, e $R_L=1$ indica adsorção linear; se $R_L = 0$ o processo de adsorção irreversível (Singh and Pant 2004).

3.2.4.5 Variação de Energia Livre dos Processos de Adsorção

No equilíbrio a variação de energia livre de um processo de adsorção é calculada pela equação:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (10)$$

Onde,

- ΔG° = energia livre de Gibbs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);
- T = temperatura absoluta em Kelvin (K);

K = constante de equilíbrio da reação de adsorção, conhecida como constante de distribuição (K_d) e pode ser substituída pela equação de Langmuir K_L ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3.2.5 Caracterização dos Adsorventes

As modificações das propriedades estruturais da amostra natural e organofuncionalizada com uréia foram avaliadas através das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Fluorescência de Raios X (FRX). Os aspectos morfológicos foram observados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) e Carga Superficial dos Adsorventes foram estimados a partir de medidas de pH em solução de KCl e água.

3.2.5.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é de grande importância para a caracterização da estrutura cristalina dos minerais. Na maioria dos experimentos simples cristais são irradiados com raios-X monocromáticos de comprimentos de onda entre 0,07 e 0,02 nm, sendo que 1 nm corresponde a 10°A , dependendo do material anódico do tubo de raios-X. No padrão de difração, a localização dos picos e a intensidade dos picos de difração dependem da posição dos átomos na cela unitária.

O poder da difração de raios-X está no método padrão de identificação mineral, o qual identifica somente uma fase do mineral, mas ele também pode identificar misturas de vários minerais, incluindo a proporção de seus volumes.

As análises de Difração de raios-X foram realizadas no difratômetro de raios-X de marca Panalytical XPERT-PRO (PW 3050/60), com goniômetro (θ / θ), com fonte de radiação de Cu ($K\alpha$) = 1,540598 °Å.

O método utilizado consistiu no método do pó e foi realizada uma varredura de 5° a 75° em 2θ . Como os raios-X são ondas eletromagnéticas da mesma natureza que a luz, um feixe difratado pode ser observado quando este apresenta uma distância (d) como múltiplo integral (n) de comprimento de onda de raios-X (λ). Isto acontece quando se fixa o λ , mede-se o θ e determina-se o d, o que satisfaz a equação de Bragg :

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (11)$$

Esta técnica de caracterização foi utilizada para identificar os componentes minerais das amostras.

3.2.5.2 Fluorescência de Raios – X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FXR) é uma técnica instrumental que tem com base a medida das intensidades dos raios-X emitidos pelos elementos químicos pertencentes à determinada amostra, quando esta sofre excitação.

Esta técnica vem sendo amplamente utilizada em amostras sólidas, por permitir a determinação de vários elementos químicos, sem destruir a amostra e sem nenhum pré-tratamento químico (Silva 2002).

A excitação obtida por fluorescência (FRX) é por irradiação com raios - X de comprimento de onda mais curtos, onde apenas estarão presentes as linhas características. Nesta técnica a amostra sofre irradiação de um feixe primário emanado de um tubo de raios - X (Silva 2002).

As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios X em disco de vidro para elementos maiores e menores, utilizando o espectrômetro sequencial *Axios Minerals*, tubo de raios-X cerâmico anodo de Rh de 2,4kW, PANalytical. A aquisição

de dados foi feita com o software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

Na preparação do disco de vidro foi utilizado 1 grama de amostra, para 6 gramas do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Dado de perda ao fogo (PF) obtido a 1000°C.

3.2.5.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Quando a radiação infravermelha atravessa uma amostra, os equipamentos de infravermelho medem o espectro vibracional desta registrando quais os comprimentos de onda são absorvidos (Castro 2003).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural dos minerais de argila por ser um método quantitativo e, não destrutivo, que fornece dados importantes sobre a estrutura interna e composição dos cristais (Silverstein *et al* 1991, Castro 2003).

A radiação que contem o infravermelho registra faixas espectrais de 4000 a 400 cm^{-1} .

Segundo Silva (2008), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é um método vantajoso por necessitar de uma pequena porção de amostra para ser examinada; por sua resolução não depender de propriedades ópticas, fendas e prismas e pela velocidade de obtenção dos espectros, já que os mesmos são gerados em frações de segundos.

Essa análise foi realizada para caracterizar a estrutura dos componentes minerais das amostras em estudo, antes e após intercalação com uréia com o objetivo de verificar se ocorreram modificações na estrutura da caulinita, através de vibrações de estiramento envolvendo carbono e oxigênio.

Os espectros foram obtidos a partir do sistema de espectrometria infravermelha com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10, de fabricação Thermo Electron (USA), e tem a característica básica de resolução espectral padrão de 0,4 cm^{-1} e precisão de número de onda melhor 0,01 cm^{-1} , realizada no laboratório de química analítica do instituto de ciências exatas e naturais (ICEN).

3.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este método analítico é utilizado para gerar imagens de elevada ampliação a partir da emissão de um feixe de elétrons, possibilitando o estudo da microestrutura das amostras.

As imagens das amostras foram obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo LEO 1430, no Instituto de Geociências da UFPA. As amostras foram metalizadas com platina, sob voltagem de 10KV, com distância de 15 mm e com corrente do feixe de elétrons de 90mA.

3.2.5.5. Estimativas do pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e Carga Superficial

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de um adsorvente é o valor de pH no qual a diferença entre as cargas dos grupos positivos e negativos é zero. Os processos de adsorção são influenciados pelo pH, que afeta a carga superficial do adsorvente. Através do pH_{PCZ} é possível prever a carga na superfície do adsorvente, visto que este parâmetro indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície (Raij 1973, Coles e Yong 2002; Appel *et al.* 2003; Soares *et al.* 2005; Silva *et al.* 2010).

Estudos demonstram que normalmente os valores de pH_{PCZ} em solos encontram-se em torno de 3 (Coles & Yong 2002). Os grupamentos hidroxilados podem se apresentar na superfície de um sólido com características positivas, negativas ou neutras, sendo que suas concentrações podem ser influenciadas pelo pH do meio (Fu *et al.* 1992).

A determinação de pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) pode ser efetuada a partir das derivações do método clássico conhecido como o da titulação potenciométrica (Raij 1973), baseados nas variações das concentrações de H^+ ou OH^- adsorvidas sob diferentes forças iônicas (adição de soluções de NaCl ou KCl em diferentes concentrações).

O método utilizado para estimar o pH_{PCZ} das amostras em estudo é um método simples, e consiste em medir o pH dos adsorventes em KCl 1 mol.L⁻¹ e o pH em água (pH_{KCl} e pH_{H_2O} , respectivamente) das suspensões aquosas com razões sólido:líquido = 1:2,5 (EMBRAPA 1997). Com base nos valores de pH_{KCl} e pH_{H_2O} obtidos pode ser feita uma estimativa sobre as cargas superficiais variáveis (dependentes do pH) dos principais componentes dos solos (minerais e matéria orgânica) conforme a equação (Mekaru & Uehara 1972):

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

De acordo com a equação acima a carga superficial é positiva se $\text{pH}_{\text{KCl}} > \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ óxidos de ferro e de alumínio contribuem para o aumento das cargas positivas, enquanto a matéria orgânica e argilominerais silicatados, como a caulinita, aumentam as cargas negativas e reduzem o pH_{KCl} , assim como o pH_{PCZ} , como é demonstrado na Figura 10 (Pinheiro (2011) Tombácz, E., Szekeres, M., 2006).

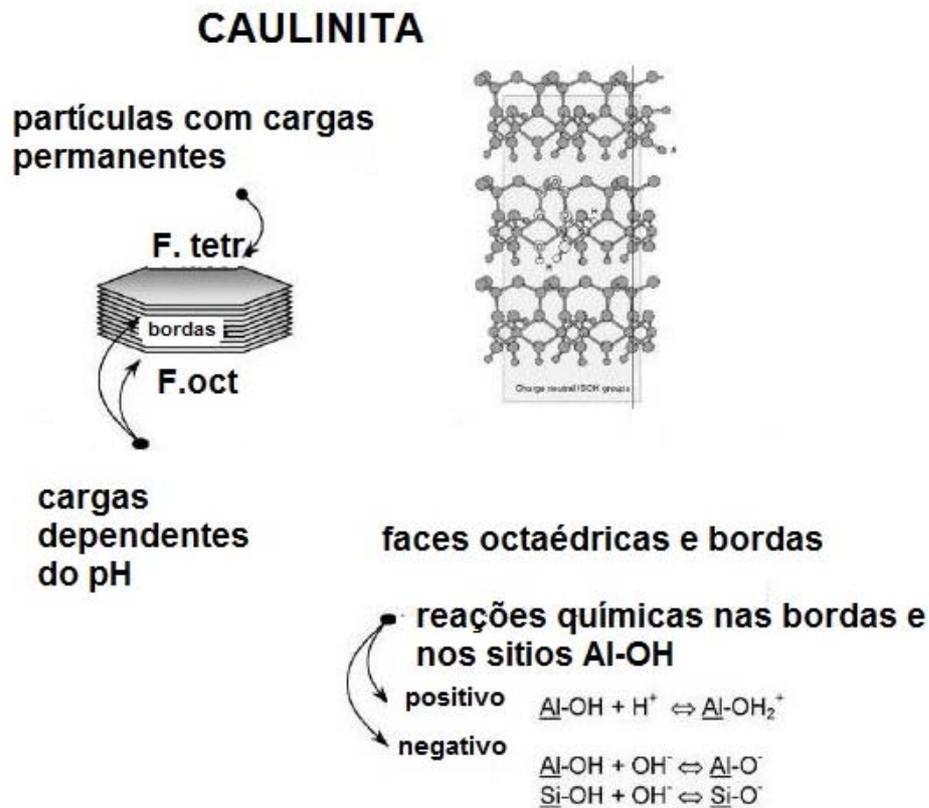


Figura 10 - Representação dos Sítios de Adsorção em Caulinita -Figura adaptada (Pinheiro (2011) apud Tombácz, E., Szekeres, M., 2006).

A partir de valores de pH_{PCZ} é possível calcular as cargas superficiais (CS) de minerais, solos e sedimentos usando a equação de Raij (1973):

$$= (RT/F) \ln \left\{ \frac{[\text{H}^+]_{\text{susp. aq. ads}}}{[\text{H}^+]_{\text{pcz}}} \right\} = 59,1 (\text{pH}_{\text{pcz}} - \text{pH}_{\text{susp. aq. ads}}) \quad (13)$$

Onde,

- R = constante dos gases;
- T = temperatura absoluta;

- F = constante de Faraday;
- pH_{PCZ} = pH no ponto de carga zero;
- $\text{pH}_{\text{susp. aq. ads}}$ = pH do adsorvente em água na proporção 1: 2,5.

A carga superficial pode ser estimada pela simples diferença entre pH em KCl e em água, sendo este método adotado por EMBRAPA (1997), Ferreira e Botelho (1999) e Soares *et al.* (2005). Neste estudo, o pH_{PCZ} e as cargas superficiais foram estimadas conforme adaptações referidas anteriormente (Figura 11).

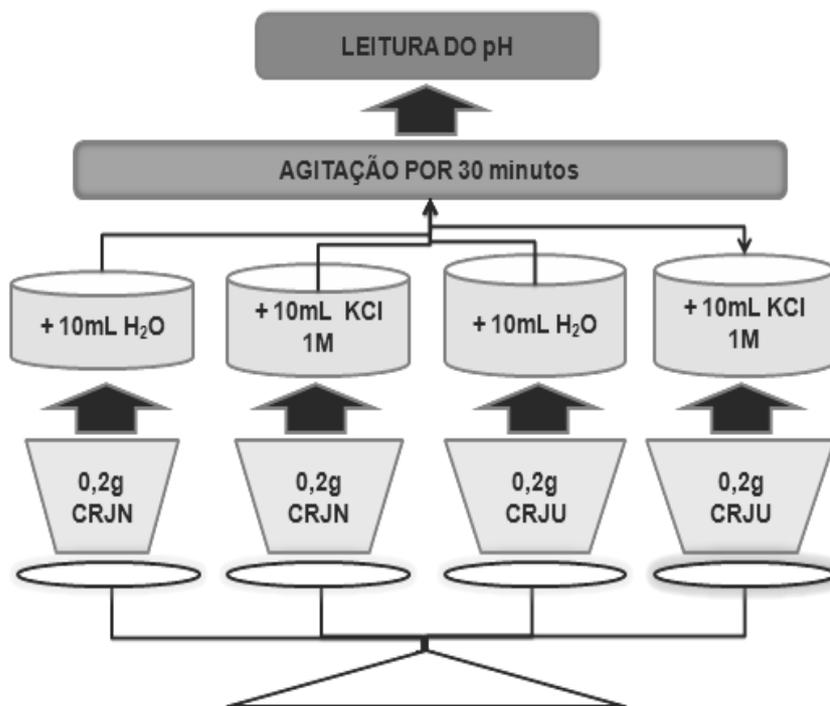


Figura 11: Procedimentos Usados na Determinação do pH_{KCl} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Caracterização Mineralógica

4.1.1.2 Dados de DRX

Os picos presentes na amostra CRJN foram identificados e comparados com a ficha da caulinita pertencente ao banco de dados do programa X'Pert HighScore (Figura 12). Os principais valores das distancias interplanares (d) foram organizados em uma tabela e comparados com os da ficha (Tabela 01). Os picos mais intensos de 7,14 Å (pico 001) e 3,57Å (pico 002) que correspondem as principais distâncias interplanares localizadas a 12,39° e 24,90° de 2θ, respectivamente (Paz *et al.* 2010). Através deste difratograma foi possível verificar que a amostra é constituída majoritariamente por caulinita.

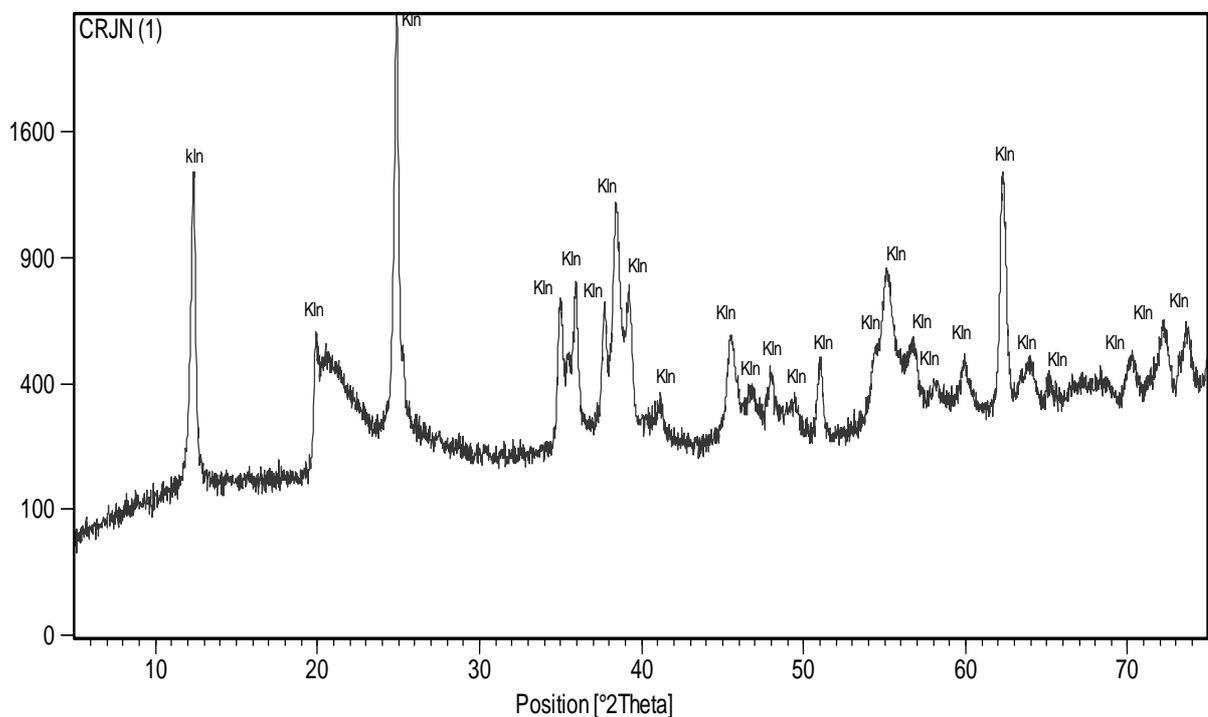


Figura 12 – DRX do rejeito de do Rio Jari sem tratamento (CRJN).

Legenda: Kln representa a caulinita.

Há diversos trabalhos que tratam da intercalação da caulinita com compostos orgânicos e inorgânicos nos espaçamentos interlamelares. Segundo Gardolinski *et al.* 2003 a intercalação da caulinita com uréia promove modificações em sua estrutura.

A partir da difratograma de raios-X da amostra CRJU foi possível observar a ocorrência da intercalação da caulinita com a uréia (Figuras 13 e 14) por meio do aparecimento de um pico bem definido de $8,2785^\circ$ ($d=10,68061 \text{ \AA}$). Este valor da distância interplanar está muito próximo ao valor de d obtido por Gardolinski *et al.* 2003 em sua síntese que foi de $10,76 \text{ \AA}$ correspondente a uma expansão de $3,6 \text{ \AA}$ em relação à caulinita sem tratamento ($d= 7,16 \text{ \AA}$). Também surgiram picos em $22,2461^\circ$ ($d = 3,99621 \text{ \AA}$) e $2,33888^\circ$ ($d = 2,33888 \text{ \AA}$) e houve a deformação do largo pico entre 20° a 24° (Tabela 02).

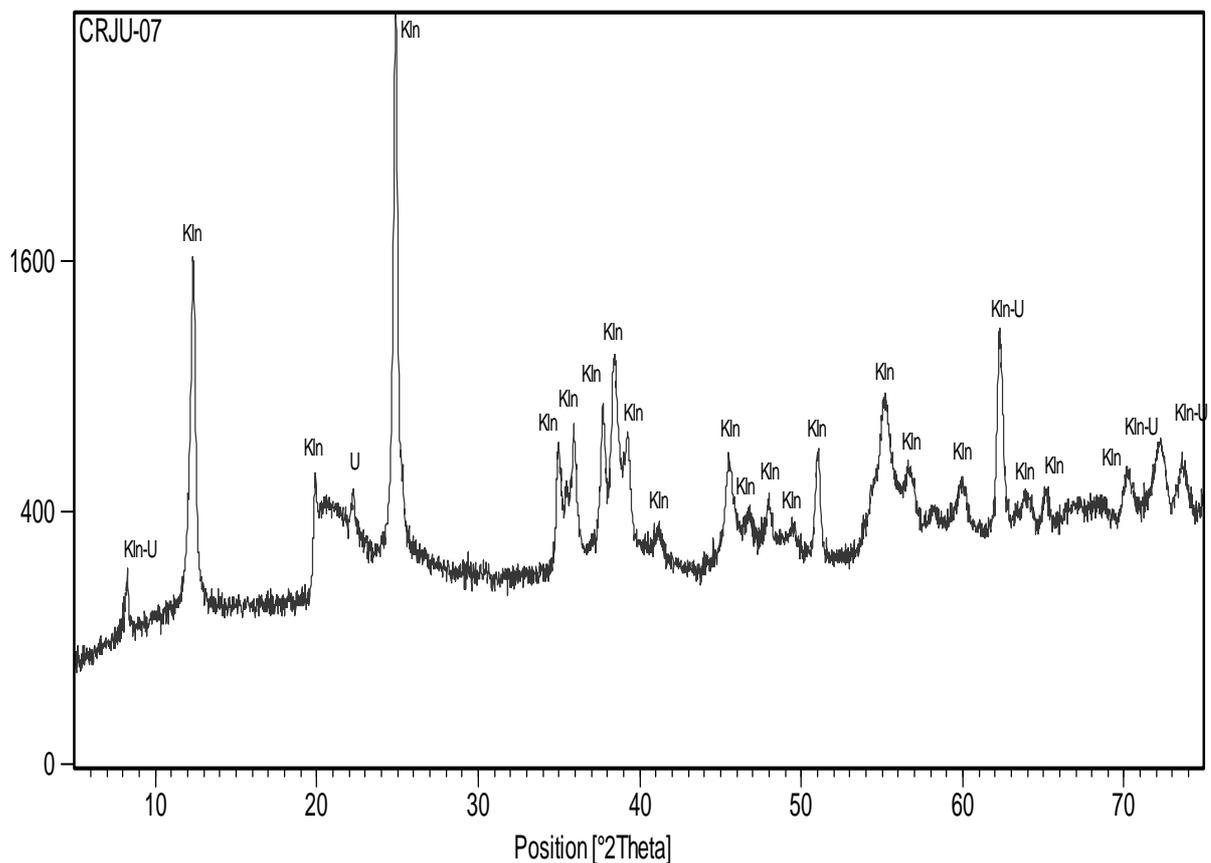


Figura 13 - DRX do rejeito do Rio Jari organofuncionalizado com a uréia (CRJU).

Legenda: Kln representa a caulinita

Kln-U representa a caulinita-uréia

U representa a uréia

Tabela 01: Principais valores de distâncias interplanares (d) para a amostra CRJN.

Pos. [°2θ.]	h k l	d-spacing [Å] FICHA	d-spacing [Å] CNRJ	Rel. Int. [%] CNRJ
12,3926	001	7,15490	7,14259	100,00
19,9127	020	4,46988	4,45891	20,97
24,9019	002	3,57745	3,57571	95,92
34,9629	-201	2,56611	2,56639	14,92
35,9425	-131	2,49840	2,49866	15,71
37,6993	003	2,38497	2,38617	11,09
38,4359	-202	2,34579	2,34212	25,65
39,2418	131	2,29276	2,29585	13,43
41,1872	-132	2,19663	2,19180	2,11
45,5308	-203	1,99735	1,99230	7,29
46,7779	132	1,93889	1,94205	2,45
48,0096	-1-33	1,89724	1,89506	3,22
49,4690	-133	1,84631	1,84252	1,67
51,0439	004	1,78873	1,78931	4,93
54,3458	-311	1,68640	1,68814	3,78

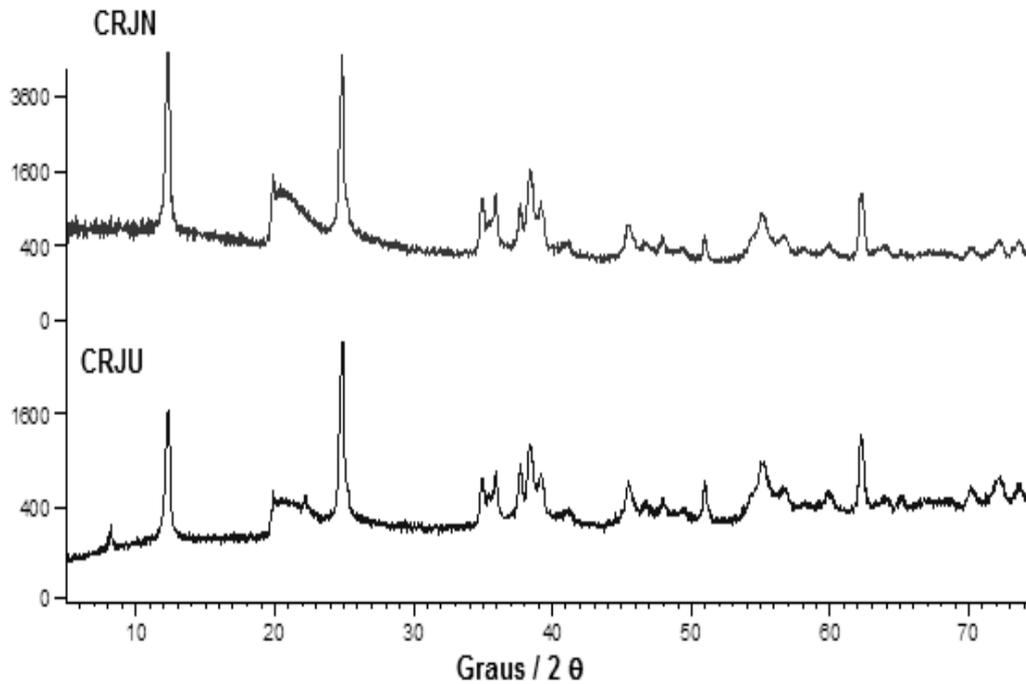


Figura 14: Difratoograma das amostras CRJN e CRJU.

Tabela 02: Principais valores de distâncias interplanares (d) para as amostras CRJN e CRJU.

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
	CRJN	CRJN	CRJU	CRJU
8,2785	–	–	10,68061	10,82
12,3241	7,14259	100,00	7,18211	89,17
19,8958	4,45891	20,97	4,46266	11,38
22,2461	–	–	3,99621	6,53
24,9010	3,57571	95,92	3,57585	100
38,4913	–	–	2,33888	13,91
62,2535	1,49192	16,85	1,49137	10,09
70,2172	1,33841	1,75	1,34046	1,57
73,5640	1,28494	2,01	1,28646	1,35

Para verificar a presença de anatásio, foi realizada a difração de raios-X da amostra de rejeito de caulim sem tratamento em lamina orientada (OR), lamina glicolada (GL) e lamina aquecida (AQ) (Figura 15).

A amostra CRJN foi preparada em uma lâmina orientada (fração argila < 2 μ m) para aumentar o efeito da difração nos pequenos cristalitos, pois a orientação produz um pseudo-macrocristal que difrata como se milhares de cristalitos se tornassem um único cristal. Porém, os outros planos de difração que não são paralelos a estrutura da folha são quase que totalmente perdidos no espectro de DRX. A GL foi saturada com etilenoglicol, que provocou a expansão das camadas octaédrica da caulinita e a AQ foi calcinada a 550°C.

O anatásio foi identificado através do pico situado a 3,5763 Å, pois o pico 002 da caulinita (3,57Å) foi destruído quando a lamina sofreu aquecimento. Abaixo estão os difratogramas gerados:

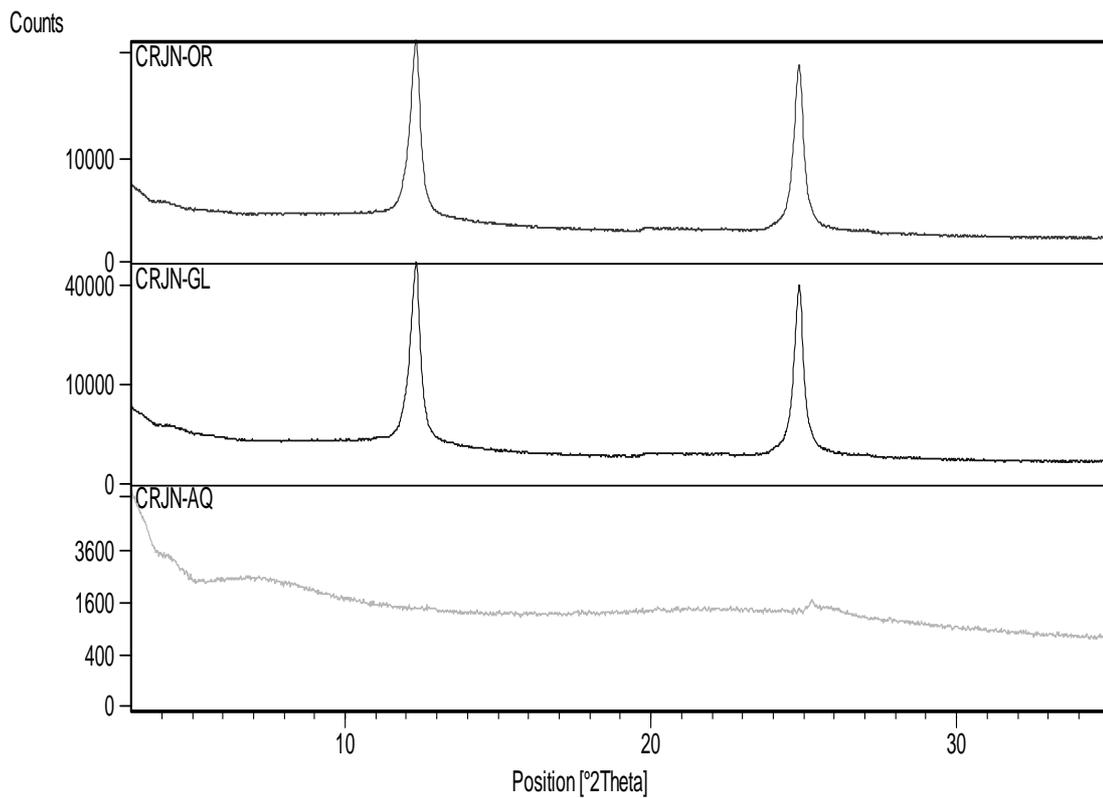


Figura 15: DRX da amostra CRJN-OR, CRJN-GL e CRJN-AQ.

4.1.2 Caracterização Química

4.1.2.1 Dados de FRX

Os resultados obtidos a partir da fluorescência de raios-X, normalizados para porcentagem, estão indicados na Tabela 03. Os valores obtidos através da FRX de 36,72% de Al_2O_3 e 45,63% de SiO_2 , estão de acordo com os valores teóricos para a composição química da célula unitária da caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) de 39,5% de Al_2O_3 , e 46,54% de SiO_2 . Tais resultados apontam a presença dominante da caulinita (Santos 1989, Monte *et al.* 2003, Luz *et al.* 2005).

A amostra apresentou valores de TiO_2 bem próximos aos da Caulinita da Geórgia (CG) e bem distantes dos teores de TiO_2 da Caulinita Kerala Índia (CKI) (Chandrasekhar 1996, Sena 2005), indicando a presença do anatásio que foi identificado através da difração de raios-X. Para o Fe_2O_3 , os valores obtidos estão muito acima em comparação com os padrões de caulinita da Geórgia e da CKI, o que justifica coloração rosada apresentada pela amostra de caulinita natural do Rio Jari. Valores elevados de óxidos de ferro e de titânio, segundo Luz *et al.* 2005, são comuns em depósitos de caulinitas sedimentares como na região do Rio Jari, o que confirma a composição química do material. Os resultados também mostram que a caulinita do Rio Jari apresenta maiores impurezas em relação à caulinita do Rio Capim (CNRC).

Tabela 03: Composição química dos adsorventes e de outras caulinitas usadas como padrões.

AMOSTRA	$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{TiO}_2(\%)$	$\text{H}_2\text{O}(\%)$
CNRJ	36,72	45,63	2,00	1,21	14,30
*CNRC	41,31	42,89	0,4	0,49	13,91
**CG	47,40	50,20	0,60	1,40	13,80
**CKI	38,90	45,90	0,51	0,49	13,80

Fonte: Sena (2005).

* Dados de Sena (2005)

** Dados de Chandrasekhar (1996)

4.1.3 Dados de FTIR

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho foi utilizada para a identificação da caulinita por meio dos estiramentos e deformações das ligações dos grupos O-H registrados nos espectros de FTIR. Os espectros de infravermelho foram registrados na faixa espectral de 4000 a 500 cm^{-1} . A Figura 16 mostra o espectro de infravermelho da amostra CRJN.

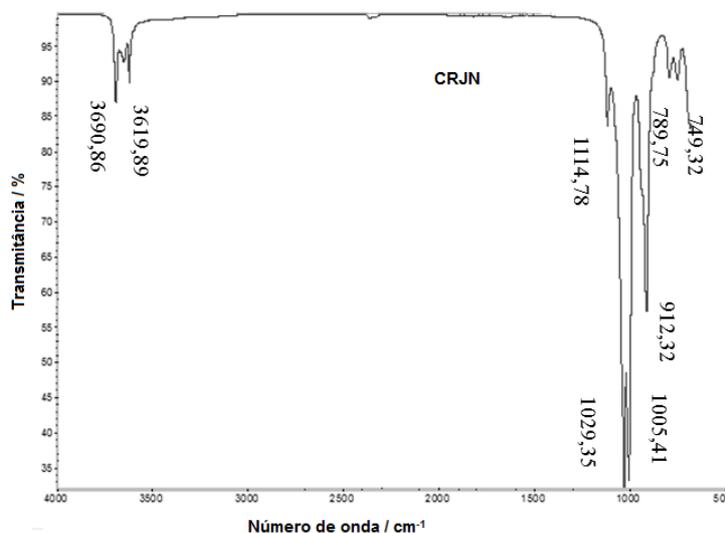


Figura 16: Espectro FTIR da amostra CRJN.

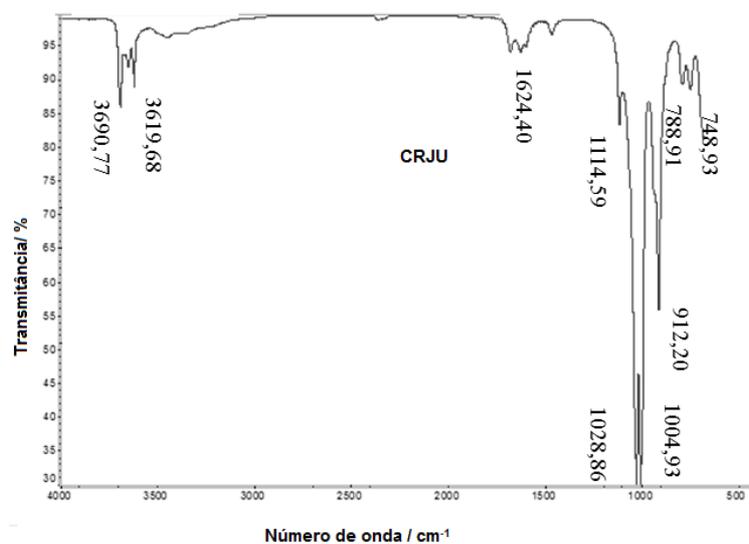


Figura 17: Espectro FTIR da amostra CRJU.

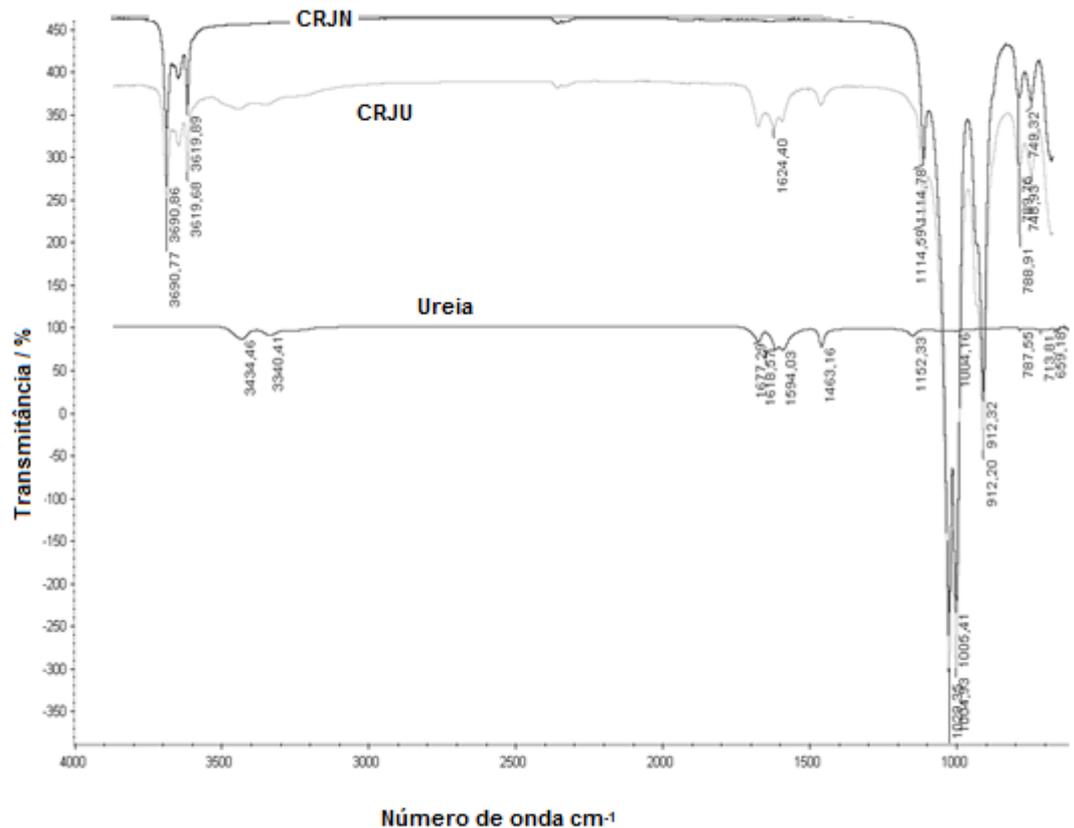


Figura 18: Espectro FTIR das amostras CRJN – CRJU -Ureia.

Ao analisar o espectro de absorção no infravermelho verificou-se que a amostra CRJN apresentou a banda em $3690,86\text{ cm}^{-1}$ relativa à hidroxila superficial e a banda $3619,89\text{ cm}^{-1}$ relativa à hidroxila interna (Gardolinski *et al.* 2003, Castro 2003, Alleoni *et al.* 2009). Observou-se também na região entre 1100 e 1000 cm^{-1} ($1005,4\text{ cm}^{-1}$, $1114,78\text{ cm}^{-1}$ e $1029,35\text{ cm}^{-1}$) as bandas de vibração da ligação Si-O e a banda de deformação Al-OH aparece em $912,32\text{ cm}^{-1}$, além das bandas em $789,75\text{ cm}^{-1}$ e $749,32\text{ cm}^{-1}$ nas quais observou-se bandas de vibração da ligação Si-O-Al (Castro 2003, Sena 2005, Morais 2008, Alleoni *et al.* 2009).

O espectro FTIR gerado pela caulinita intercala com uréia apresenta-se semelhante ao da amostra CRJN, porém com intensidades menores nas bandas de vibração da ligação Si-O, banda de deformação Al-OH e bandas de vibração da ligação Si-O-Al.

Após o processo de intercalação não há uma mudança significativa nos espectros FTIR. O surgimento de uma banda fraca e larga em torno de 3400 cm^{-1} está associada aos grupos OH que sugere a presença da água (Castro 2003, Sena 2005). Essa banda é confirmada com a presença da banda em $1624,40\text{ cm}^{-1}$. As demais bandas não apresentam alterações significativas (Figura 18).

4.1.4 Dados de MEV

A Figura 19 mostra as imagens geradas pelo MEV para a amostra de caulim do Rio Jari. A microscopia da amostra CRJN evidenciou o caráter deste material que é constituído por um aglomerado de partículas com formato pseudo-hexagonal, o que é característico da caulinita (Santos 1989, Martelli 2006, Alleoni *et al* 2009).

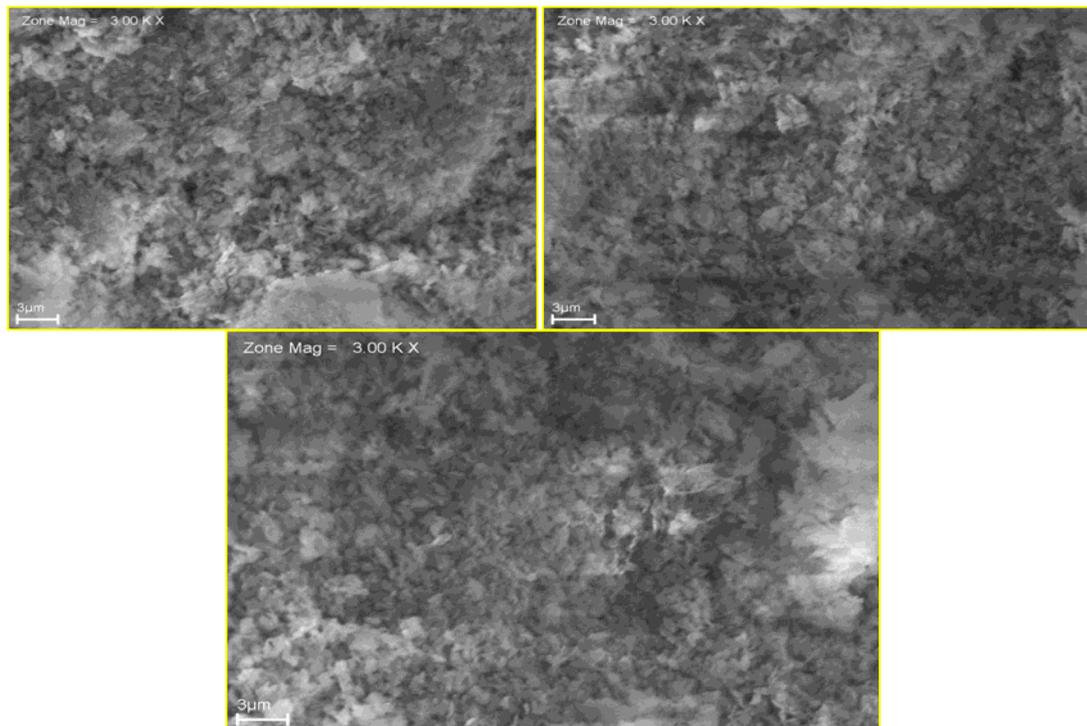


Figura 19 – Imagem de MEV do rejeito de caulim do Rio Jari (CRJN).

4.1.5 Dados Estimados de PCZ e Carga Superficial

As estimativas feitas com base nas diferenças de pH_{KCl} e pH_{H_2O} (Tabela 04) mostram que as cargas superficiais dos adsorventes CRJN e CRJU são negativas, indicando, neste caso, que a adsorção de cátions é favorecida tanto nos sítios de carga negativa permanente como nos sítios de cargas variáveis dependentes do pH. No entanto, deve ser também considerado o comportamento do pH das suspensões aquosas durante os processos de adsorção, ou seja devem ser avaliados os valores correspondentes aos intervalos de pH inicial e final dos processos de adsorção do íon nitrato nas amostras CRJN e CRJU. Se estes valores

de pH forem inferiores aos de pH_{PZC} ou pH_{KCl} , então a carga superficial dependente do pH será positiva e, neste caso, a adsorção do ânion nitrato pode ocorrer nas cargas positivas presentes nos sítios $\text{Al}-(\text{OH})_2^+$ nas bordas do octaedro da caulinita (Alleoni *et al* 2009, Pinheiro 2011), conforme foi ilustrado na Figura 10.

Os valores de cargas superficiais obtidos neste estudo e indicados na Tabela 04 sugerem que os materiais apresentam maior capacidade de adsorver cátions do que ânions, mas dependendo da concentração de H^+ e OH^- nos adsorventes, as hidroxilas superficiais podem ser protonadas originando cargas positivas que se refletem na adsorção de ânions. Os sítios de adsorção nas bordas da lâmina octaédrica da caulinita são considerados os primeiros a serem ocupados na adsorção de ânions (Alleoni *et al.* 2009).

A Tabela 04 indica também que é válido estimar pH_{PCZ} a partir de pH_{KCl} , conforme pode ser verificado pelos dados apresentados para duas amostras de solos estudadas por Van Ranst *et al.* (1998), sendo estes parâmetros aproximadamente equivalentes que por sua vez propiciam a obtenção de cargas superficiais positivas tanto a partir de ΔpH_1 como ΔpH_2 . Verifica-se ainda na Tabela 04 que o valor de pH_{KCl} obtido para as amostras CRJN é superior aos pH_{PCZ} indicados para caulinitas analisadas por Coles e Yong (2002) e Appel *et al.* (2003), mas encontra-se no intervalo dos valores apresentados para solos e caulinitas de outros locais. Embora a estimativa para obtenção de cargas superficiais a partir de ΔpH seja muito utilizada, os resultados nem sempre expressam se as cargas são positivas ou negativas, conforme foi questionado por Tessens & Shamshuddin (1982). As falhas deste método ocorrem principalmente em materiais que apresentam cargas superficiais no limite entre pontos positivos e negativos. Neste caso é recomendável obter dados quantitativos a partir de cálculo de densidade de cargas (Spósito 1998).

Tabela 04: pH_{pzc} referentes as amostras CRJN e CRJU.

AMOSTRA	pH H ₂ O	pH KCl	Δ pH ₁	pH _{pzc} de solos e caulinitas	Δ pH ₂
CRJN	7,35	5,28	-2,07		
CRJU	6,64	5,61	-1,03		
P6 ₁₀₀₋₁₅₀	5,9	6,4	+0,5	6,2	+0,3
P8 ₁₀₀₋₁₅₀	5,7	6,2	+0,5	6,5	+0,8
Kln 1				2,6	
Kln 2				4,1	

Legenda: Kln 1 e Kln 1 são amostras de caulinitas (Coles e Yong 2002 e Appel *et al.* 2003, respectivamente); P6₁₀₀₋₁₅₀ e P6₁₀₀₋₁₅₀ são amostras de solos (Van Ranst *et al.* 1998); $\Delta \text{pH}_1 = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$; $\Delta \text{pH}_2 = \text{pH}_{\text{pcz}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

4.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO NAS INTERFACES SÓLIDAS-SOLUÇÕES

4.2.1 Relação Entre a Carga Superficial e pH no Equilíbrio

Os valores de pH no equilíbrio ao longo dos processos de adsorção (Tabela 05) do íon nitrato nos adsorventes CRJN e CRJU são superiores aos respectivos valores de pH_{KCl} (Tabela 04), enfatizando que as cargas superficiais dos adsorventes são negativas, sendo portanto mais adequadas para adsorção de cátions. No caso do adsorvente CRJN o intervalo de pH_{suspensão aquosa} é 6,20 a 6,91 que corresponde ao intervalo de carga superficial estimado: $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{suspensão aquosa}} = -0,92$ a $-0,63$. No CRJU, o intervalo de pH_{suspensão aquosa} é 8,12 a 8,53 que corresponde ao intervalo de carga superficial estimado: $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{suspensão aquosa}} = -2,51$ a $-2,93$. Portanto, a repulsão eletrostática entre o íon nitrato e a carga líquida superficial é menos expressiva em CRJN do que em CRJU. Esta característica pode ser explicada a partir das seguintes relações entre densidade de carga da caulinita e valores de pH_{pzc} e pH_{suspensões aquosas} de processos de adsorção: o aumento de pH_{suspensões aquosas} propicia redução na densidade de carga positiva nas bordas da caulinita, resultando no decréscimo de adsorção de ânions.

4.2.2 Relações Entre o pH, Quantidades Adsorvidas e Concentrações de Equilíbrio

A repulsão eletrostática, indicada no item anterior, entre o íon nitrato e a carga líquida nos adsorventes investigados, é refletida nos baixos valores das quantidades adsorvidas (Tabela 05). Apesar disso, os valores de q_e não são desprezíveis nos primeiros pontos dos processos de adsorção. Nas Figuras 20 e 21 verifica-se que quando decrescem os valores de pH das suspensões aquosas dos adsorventes CRJN e CRJU, as quantidades adsorvidas de nitrato aumentam tanto no rejeito de caulim natural como no modificado com a uréia. As quantidades adsorvidas são aproximadamente iguais nas duas primeiras concentrações iniciais dos processos de adsorção de nitrato nas amostras CRJN e CRJU. Com o aumento das concentrações iniciais de nitrato há um aumento gradual das quantidades adsorvidas, sendo este aumento mais pronunciado para a adsorção no rejeito de caulim natural. Este aspecto reforça o questionamento feito por Tessens & Shamshuddin (1982) e enfatiza a recomendação sobre a avaliação da carga superficial de forma quantitativa por meio de cálculo de densidade de cargas que envolve (Sposito, 1998): a carga estrutural (carga dependente do pH dos componentes minerais dos solos), representada como σ_0 , carga de prótons adsorvidos (ΔpH) e carga por adsorção iônica $q^+ + q^- = \Delta q$.

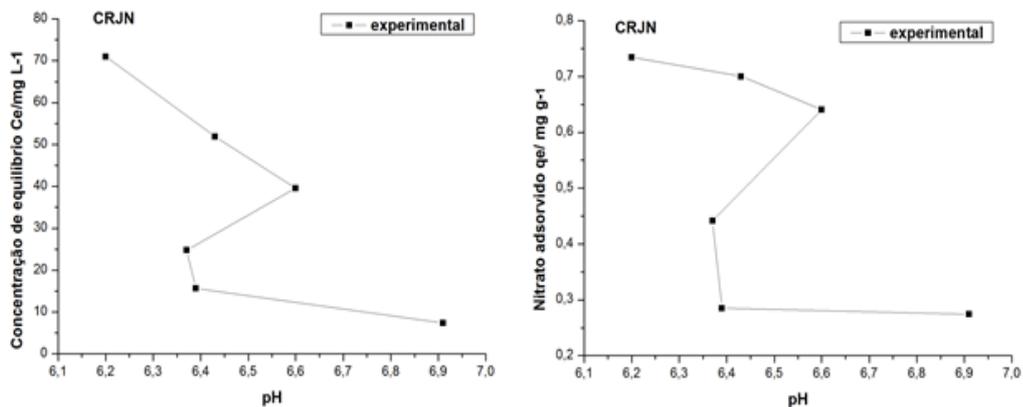


Figura 20- Relação entre concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida de nitrato e o pH de equilíbrio do processo de adsorção do íon nitrato em CRJN.

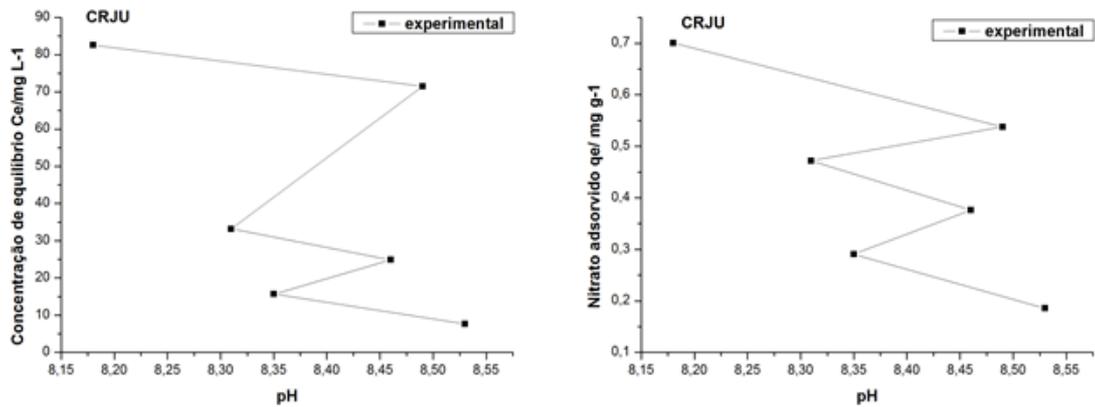


Figura 21 Relação entre concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida de nitrato e o pH de equilíbrio do processo de adsorção do íon nitrato em CRJU.

Tabela 05: Valores obtidos e calculados para os testes de adsorção para a amostra CRJN.

AMOSTRA	PESO (g)	Ci	Ce/mg L ⁻¹	qe/ mg g ⁻¹	pH
CRJN 1	0,0503	8,1065	7,4165	0,2743	6,91
CRJN 2	0,052	16,0451	15,6635	0,2852	6,39
CRJN 3	0,0509	25,8699	24,7465	0,4413	6,37
CRJN 4	0,051	41,2299	39,5954	0,6409	6,60
CRJN 5	0,051	53,6896	51,904	0,7002	6,43
CRJN 6	0,0503	72,8356	70,988	0,7346	6,20

Tabela 06: Valores obtidos e calculados para os testes de adsorção para a amostra CRJU.

AMOSTRA	PESO (g)	Ci/mg L ⁻¹	Ce/mg L ⁻¹	qe/ mg g ⁻¹	pH
CRJU 1	0,053	8,1065	7,6301	0,1857	8,53
CRJU 2	0,051	16,4051	15,6634	0,2908	8,35
CRJU 3	0,051	25,8699	24,910	0,3764	8,46
CRJU 4	0,050	34,3713	33,1909	0,4721	8,31
CRJU 5	0,0501	72,83	71,4891	0,5375	8,49
CRJU 6	0,0504	84,3342	82,5683	0,7007	8,18

4.2.3 Isotermas de adsorção

Avaliando-se a quantidade adsorvida (q_e) de nitrato em relação à concentração de equilíbrio (C_e) verifica-se um aumento gradual de q_e com o aumento de C_e no rejeito de caulim natural (CRJN). No rejeito de caulim modificado com uréia (CRJU) há diferenças no padrão de distribuição de q_e em relação à C_e que deve ser refletida pelas variações de pH no equilíbrio do processo de adsorção (Figura 22).

Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich são adequados no ajuste dos dados experimentais de adsorção do íon nitrato nos adsorventes CRJN e CRJU, conforme ilustram as Figuras 23 e 24 e os dados das Tabelas 06 e 07, respectivamente.

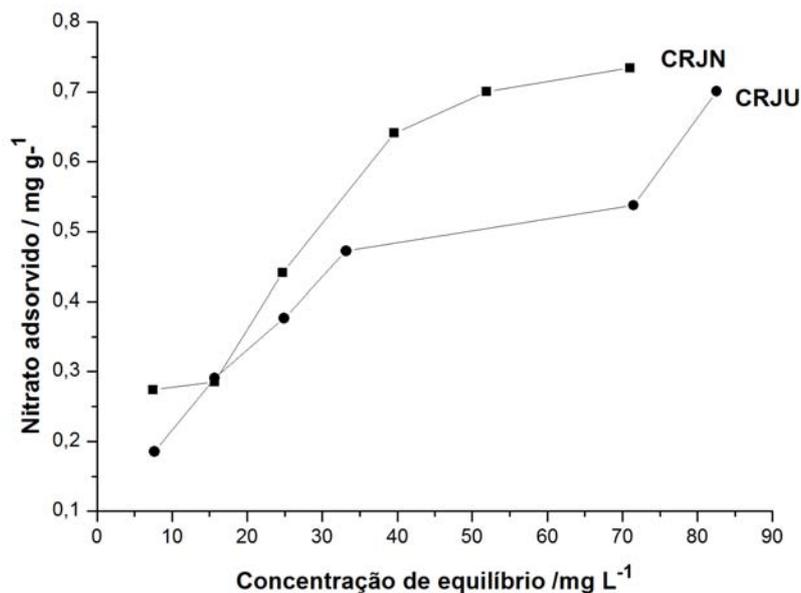


Figura 22- Quantidade adsorvida de nitrato em relação à concentração de equilíbrio no rejeito de caulim natural (CRJN) e modificado com uréia (CRJU).

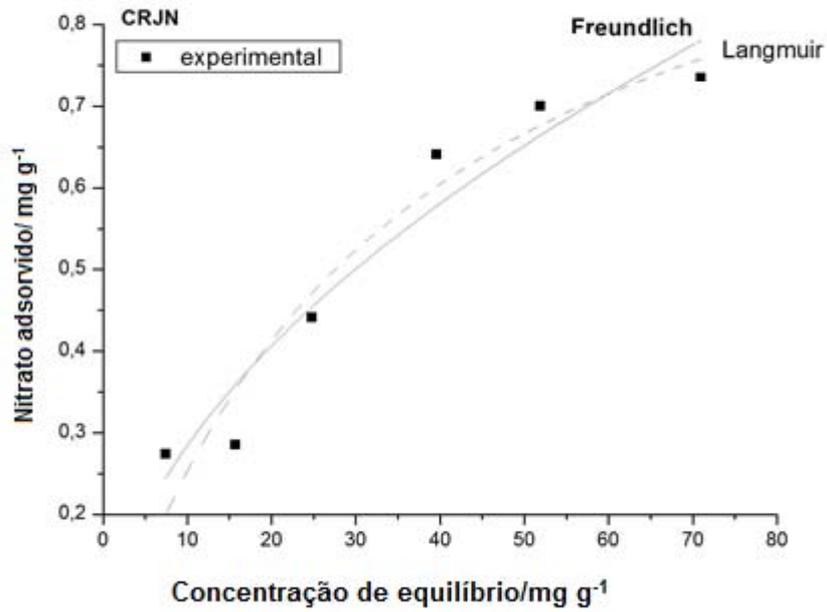


Figura 23- Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich usadas no ajuste dos dados experimentais de adsorção do íon nitrato no rejeito de caulim natural (CRJN).

Tabela 07- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de NO_3^- e para a amostra CRJN.

Isoterma	CRJN		R^2
Langmuir	$q_{\text{máx}} / \text{mg g}^{-1} = 1,127 \pm 0,02$	$K_L / \text{L g}^{-1} = 0,028 \pm 0,003$	0,9345
Freundlich	$K_F / = 0,086 \pm 0,003$	$n_F = 1,941 \pm 0,03$	0,9356

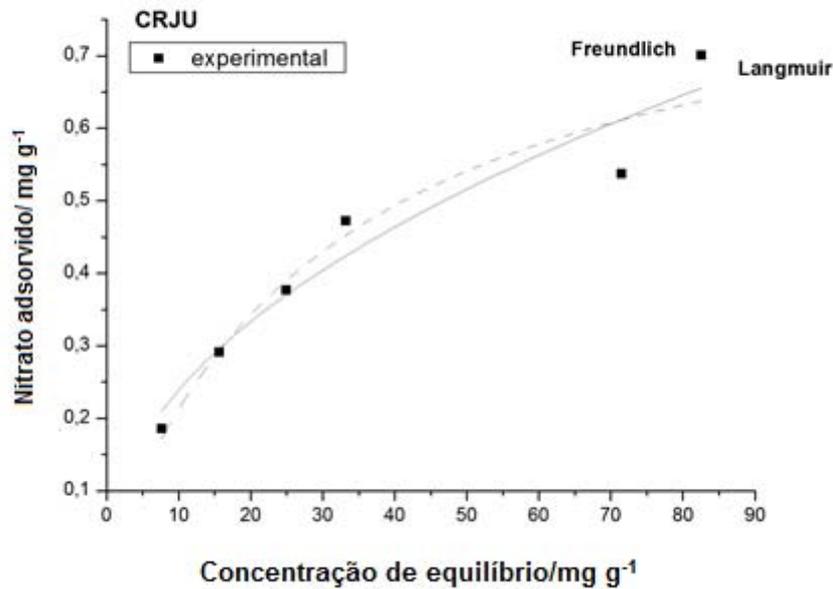


Figura 24. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich usadas no ajuste dos dados experimentais de adsorção do íon nitrato no rejeito de caulim modificado com uréia (CRJU).

Tabela 08- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de NO_3^- e para a amostra CRJU.

Isoterma	CRJU		R^2
Langmuir	$q_{\text{máx}} / \text{mg g}^{-1} = 0,879 \pm 0,011$	$K_L / \text{L g}^{-1} = 0,031 \pm 0,001$	0,9441
Freundlich	$K_F = 0,08 \pm 0,02$	$n_F = 2,04 \pm 0,031$	0,9374

Os valores baixos da constante de Langmuir (K_L) sugerem baixa energia de ligação entre o íon nitrato e os sítios de adsorção da caulinita indicando que o íon nitrato é fracamente retido pelos adsorventes.

No modelo de Freundlich, o parâmetro n_F indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material. Quando $n_F = 1$, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados experimentais ajustam-se de forma adequada a este modelo teórico. Entretanto, quando $n_F \neq 1$, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção (Spósito 1984). O valor de n_F (1,941), na amostra CRJN, demonstra a presença de sítios altamente energéticos e sugere uma elevada heterogeneidade relacionada aos sítios de

adsorção. Segundo Sodré 2001, o parâmetro K_F não apresenta nenhum significado físico, devido à dificuldade em considerar adequadamente a quantidade de íons presentes em solos. O maior valor de n_F na amostra CRJU, pode indicar uma maior heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção em comparação com a amostra CRJN.

4.2.4 Coeficiente de Separação (R_L)

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da adsorção das amostras CRJN e CRJU pode ser obtido a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou coeficiente de separação (R_L). Se R_L é muito inferior a unidade, a adsorção é muito favorável, conforme mostram os dados de $R_L = 0,001$ a $0,0023$ (Gupta & Bhattacharya, 2005) obtidos em outros processos de adsorção. Quanto mais o valor de R_L se aproxima da unidade, menos favorável é considerado o processo de adsorção e menos espontâneo é também este processo (Soares *et al* 2005).

De acordo com os dados obtidos a maioria dos pontos de adsorção nas duas amostras apresenta valores de R_L muito próximos da unidade. Esta característica sugere que os processos de adsorção são pouco favoráveis (Tabelas 09 e 10).

Tabela 09- Valores do coeficiente de separação (R_L) da amostra CRJN.

Adsorventes	R_L
CRJN-1	0,828
CRJN-2	0,695
CRJN-3	0,590
CRJN-4	0,474
CRJN-5	0,407
CRJN-6	0,334

Tabela 10- Valores do coeficiente de separação (R_L) da amostra CRJU.

Adsorventes	R_L
CRJU-1	0,808
CRJU-2	0,673
CRJU-3	0,564
CRJU-4	0,492
CRJU-5	0,310
CRJU-6	0,280

4.2.4 Variação de Energia Livre dos Processos de Adsorção

O cálculo da variação de energia livre padrão (ΔG°) é importante por indicar a espontaneidade de um processo químico, que depende da temperatura do meio em que ele ocorre. Nos processos de adsorção o ΔG° foi calculado através da equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K_L$ (item 3.2.4.5.), na qual o K_d pode ser substituído pelo K_L .

Nas Tabelas 11 e 12 estão indicados os valores obtidos para K_d e ΔG° nos processos de adsorção de íons NO_3^- no adsorvente CRJN e CRJU, respectivamente.

Tabela 11- Valores termodinâmicos de K_d e ΔG° para a amostra CRJN.

$C_i / \text{mg L}^{-1}$	$C_e / \text{mg L}^{-1}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$K_d / \text{L g}^{-1}$	$K_d / \text{L mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ / \text{KJ mol}^{-1}$
8,1065	7,4165	0,2743	0,037	2,29	-2,09
16,0451	15,6635	0,2852	0,018	1,13	-0,308
25,8699	24,7465	0,4413	0,0178	1,105	-0,251
41,2299	39,5954	0,6409	0,0161	1,003	0,0089
53,6896	51,904	0,7002	0,01348	0,836	+0,45
72,8356	70,988	0,7346	0,0103	0,641	+0,445

Os valores de K_d e ΔG° calculados para o adsorvente CRJU nas amostras de 1 à 6 estão na Tabela 12.

Tabela 12- Valores termodinâmicos de K_d e ΔG° para a amostra CRJU.

$C_i / \text{mg L}^{-1}$	$C_e / \text{mg L}^{-1}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$K_d / \text{L g}^{-1}$	$K_d / \text{L mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$
8,1065	7,6301	0,1857	0,0243	1,509	-1,036
16,4051	15,6634	0,2908	0,0243	1,509	-1,036
25,8699	24,910	0,3764	0,0151	0,9368	+0,065
34,3713	33,1909	0,4721	0,014	0,8818	+0,322
72,83	71,4891	0,5375	0,0075	0,466	+1,923
84,3342	82,5683	0,7007	0,0084	0,526	+1,32

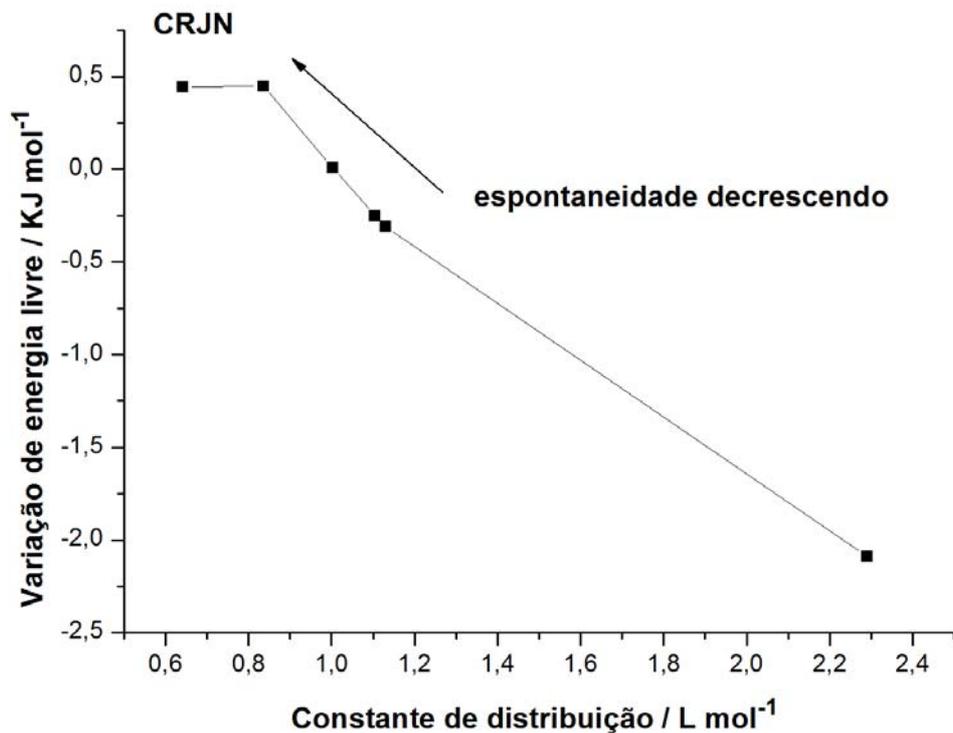


Figura 25- Relação entre variação de energia livre e constante de distribuição na amostra CRJN.

Os dados de ΔG° obtidos indicam baixa espontaneidade dos processos de adsorção de nitratos em CRJN e CRJU com tendências a não espontaneidade em direção às concentrações iniciais mais elevadas de nitratos. De acordo com os valores absolutos de ΔG° a ocorrência dos fenômenos de fisissorção e quimissorção podem ser previstos. Para valores de $\Delta G^\circ > 20$

KJ.mol^{-1} ocorre quimissorção, e para valores de ΔG° entre -20 a 0 KJ.mol^{-1} ocorre fisissorção. Para valores de ΔG° entre -20 a -80 KJ.mol^{-1} ocorre fisissorção e quimissorção concomitantemente e para valores absolutos superiores a -80 KJ.mol^{-1} ocorre somente quimissorção (Solener *et al.* 2008). Neste estudo os valores de ΔG° são, em módulo, bem inferiores a 20 KJ mol^{-1} enfatizando que a adsorção de nitrato nas caulinitas é de natureza física.

Quanto mais elevados forem os valores ΔG° (em módulo), mais energética e favorável é o processo de adsorção. Foi observado que os valores de energia livre calculados para as amostras em estudos são diretamente proporcionais aos valores das constantes de distribuição K_d . Também foi percebido que os valores de ΔG° decrescem nos adsorventes conforme o aumento das concentrações de NO_3^- indicando que quanto maior o valor da energia livre, menor é a força de reação do nitrato pela superfície adsorvente, ou seja, maior a tendência para adsorção física (Figuras 25 e 26).

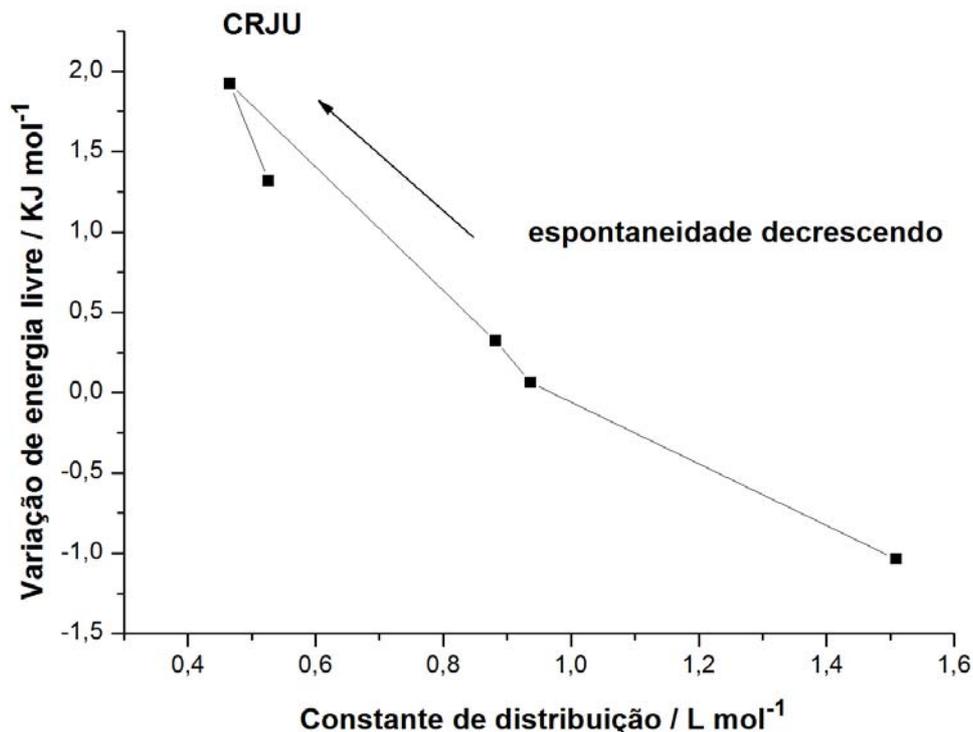


Figura 26- Relação entre variação de energia livre e constante de distribuição na amostra CRJU.

5 CONCLUSÕES

Nos estudos sobre o uso do rejeito de caulim natural (CRJN) e organofuncionalizado com uréia (CRJU) e processos de adsorção de NO_3^- foram obtidas as seguintes conclusões:

O rejeito de caulim apresenta alta pureza (é constituído predominantemente por caulinita), contendo apenas vestígios de anatásio.

O tratamento do rejeito de caulim com uréia propiciou a formação do complexo caulinita-uréia caracterizado por DRX pela reflexão em $2\theta = 8,28^\circ$ correspondente a $d = 1,068$ nm e por FTIR que indicou uma banda larga de baixa intensidade, contendo dois discretos ombros em torno de 3500 a 3380 cm^{-1} , correspondentes às vibrações assimétrica e simétrica do grupamento $-\text{NH}_2$ da caulinita-uréia, superpostos à vibração da molécula d'água e pelo decréscimo das intensidades de transmitância das bandas de adsorção correspondentes às ligações Si-O ($1005,4$ cm^{-1} , $1114,78$ cm^{-1} e $1029,35$ cm^{-1}), Al-OH ($912,32$ cm^{-1}) e Si-O-Al ($789,75$ cm^{-1} e $749,32$ cm^{-1}).

Os dados de cargas superficiais de CRJN e CRJU, estimados a partir da diferença entre pH_{KCl} e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, sugerem que os materiais apresentam maior capacidade de adsorver cátions do que ânions, mas dependendo da concentração de H^+ e OH^- nos adsorventes, as hidroxilas superficiais podem ser protonadas originando cargas positivas que se refletem na adsorção de ânions.

A repulsão eletrostática, indicada para CRJN e CRJU a partir de valores estimados de cargas superficiais, refletiram as baixas quantidades adsorvidas de íon nitrato.

Os valores baixos da constante de Langmuir (K_L) sugerem baixa energia de ligação entre o íon nitrato e os sítios de adsorção da caulinita, indicando que o íon nitrato é fracamente retido nos adsorventes.

Os valores dos coeficientes de separação obtidos (R_L) sugerem que os processos de adsorção são pouco favoráveis na maioria dos pontos dos processos de adsorção.

Os resultados da variação de energia livre (ΔG°) indicaram que os processos de adsorção enquadram-se entre espontâneos a não espontâneos e que são de natureza física.

REFERÊNCIAS

- Alleoni, L.R.F.; MELO, V.F.; WYPYCH, F. (Eds). 2009. *Química e mineralogia de solos - aplicações*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa. v. 2 - parte 2, p.685.
- Appel, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. 2003. *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. *Geoderma* 113, 77– 93.
- Baird, C. *Química ambiental*. 2a Ed. 2002. Porto Alegre, Bookman.
- Braile, P.M. e CAVALCANTE. 1993. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CESTEB.
- Brown, D.W. 1978. *Adsorption of Lead from solution on the quartz and feldspar- containing silt fraction of a natural streambed sediments. Chemical modeling in aqueous systems. Speciation, soption, solubility, and kinetics*. Washington. Ed Jenne.
- Cabral, N. M. T. 2004. *Impacto da urbanização na qualidade das águas subterrâneas nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. Tese de Doutorado. p. 130.
- Callister JR., W. D. 2002. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5a Ed., LTC. Editora, Rio de Janeiro.
- Castro, E. A. S. 2003. *Síntese, Caracterização Físico-química e Aplicação de Aluminossilicatos como adsorventes*. Dissertação de mestrado, UFPa.
- Chandrasekhar, S. 1996. *Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin*. *Clay Minerals*, **31**: 256-261.
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. 2007. *Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas*. *Química Nova*, **30** (5) 1282-1294.
- Coles, C. A.; Yong, R. N. 2002. *Aspects of Kaolinite Characterization and Retention of Pb and Cd*. *Applied Clay Science* **22**: 39-45.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2008. *Resoluções do Conama: resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e novembro de 2008 – 2ª ed.* – Brasília: Conama. 928.
- Costa, K. A. D. da.; Tavares, L.C. 2009. *Impactos gerados por efluentes de curtume ao ambiente aquático e à saúde humana*. Trabalho de Conclusão de Curso em Licenciatura Plena em Química do IFPA.

- Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. 1962. *Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução*. 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa.
- Ferreira, W. de A.; Botelho, S.M. 1999. *Capacidade de troca de cátions das principais classes de solos da Amazônia, determinada a diferentes valores de pH*. Belém: Embrapa Amazônia Oriental (Boletim de Pesquisa, 2). p. 22.
- Fu, G.; Allen, H. E. & Cao, Y. 1992. *The Importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments*. Environ Toxicol. Chem. **11** (10): 1363-1372.
- Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F. 2003. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, **26** (1). São Paulo Jan./Feb.
- Godoi, A. F. L.; Favoreto, R.; Silva, M. S. 2003. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. *Química Nova*, vol. 26, No. 5, 708-716.
- Grana, R. J. A. 2009. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares para uso no tratamento de águas contaminadas por metais pesados*. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica apresentado no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Para. Belém/Pa.
- Gupta, S.S. and K.G. Bhattacharyya. 2005. *Interaction of metal ions with clays: A case study with Pb (II)*. Applied Clay Sci., 30: 199-208.
- Kuya, M. K.; Ferronato, C. R.; Pinto, O. B. 1993. *Redução da Interferência da Determinação de Ni, por Cromatografia Iônica (CI), em Amostras de Óxido de Cádmio*. Química Nova. **17** (2) São Paulo Mar/Abr.
- Luz, A. B.; Campos, A. R.; Carvalho, E. A.; Bertolino, L. C. 2005. *Rochas e Minerais Industriais- Caulim-* cap. 11. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Rio de Janeiro.
- Marques, M. N.; Danntas, E. S.K.; Pires, M. A. F. 2004. *Cromatografia de Íons Aplicada na Especificação de Cromo Hexavalente em Amostras Ambientais e Efluentes Industriais*. Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e Desenvolvimento sustentável. Santa Catarina. Disponível em <http://www.ipen.br/biblioteca/2004/ictr04/11023.pdf>. Acesso em 13 de setembro de 2010.
- Martelli, M. C. de. 2006. *Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas dos resíduos de Caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari- Brasil*. Tese de Mestrado em Química apresentado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Para. Belém/Pa.
- Mekaru, T. & Uehara, G. 1972. *Ânion adsorption in ferruginous tropical soils*. Soil Sei. Soe. Am. Proc., Madison, **36**: 296-300.

- MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2004. Portaria 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 26 mar. Disponível em www.casan.com.br/docs/PortariaMS518_2004.pdf. Acesso em 16 de setembro de 2010.
- Monte, M. B. M.; Paiva, P. R. P.; Trigueiro, F. E. 2003. *Técnicas Alternativas para a Modificação do Caulim*. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Rio de Janeiro.
- Moraes, M. C. de. 2008. *Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de rejeito de caulim do Rio Capim*. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica apresentado no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Para. Belém/Pa.
- Murray, J. C *et al.* 2007. *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays Dermatol*. Department of Geological Sciences Indiana University Bloomington, Indiana, U.S.A.
- Passos, C. G. 2007. *Síntese e caracterização de produtos adsorventes de sílica funcionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil*. Dissertação de Mestrado em Química da Universidade Federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Paz, da S. P. A.; Angélica, R. S.; Neves, de R. S. 2010. Síntese Hidrotermal de Sodalita Básica a Partir de um Rejeito de Caulim Termicamente Ativado. *Química Nova*, **33**. (3): 579-583.
- Pinheiro, M. H. T. 2011. *Adsorção de Poluentes Inorgânico e Orgânico em Rejeito de Caulim: Equilíbrio Químico das Reações de Adsorção do Pb(II), Cr(VI) e Surfactante Não-Iônico Triton X-100*. Tese de Mestrado em Química no Instituto de Ciências exatas e naturais (ICEN) da Universidade Federal do Para. Belém/Pa.
- Raij, B. Van. 1973. *Determinação do ponto de carga zero em solos*. *Bragantia*, Campinas, **32**(18): 337-347.
- Reis, A. S.; Simoni, J. De A.; Chagas, A.P. 1996. *A Thermodynamic Study of Interactions of Monoionic Kaolinite with N,N-Dimethylacetamide (DMA) and Pyridine (PY)*. *Journal Of Colloid And Interface Science* **177** (0001) :1 – 8. Article.
- Resende, A. V. *Agricultura e Qualidade da Água: Contaminação da Água por Nitrato*. 2002 Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento, ISSN 1517-5111, n 57.
- Rozic, M .*et al* . 2000. *Ammoniacal Nitrogen Removal From Water by Treatment with Clay and Zeolites*. Pergamon, **34** (14) 3675-3681.
- Santos, P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia das Argilas*. São Paulo, Edgard Blücher.

- Sena, L. F. de. 2005. *Adsorção de Pb por caulinita tratada com ácidos acético e cítrico*. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica apresentado no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Para. Belem/Pa.
- Silva, A. C.; Vidal, M.; Pereira, M. G. 2001. *Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim*. Rem: Rev. Esc. Minas v.54 n. 2. Ouro Preto, Apr./June.
- Silva, R. M. da C. 2002. *Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (m-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico*. Tese de doutorado apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- Silva, T. L. 2008. *Sorção de Ni e azul de metileno em esmectita de Rio Branco – Acre sob tratamento com cátion orgânico*. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica apresentado no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Para. Belém/Pa.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York.
- Singh, T.S. and K.K. Pant, 2004. *Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) and As(V) onto methylated yeast biomass*. J. Colloid Interface Sci., 281: 261-266.
- Small, H.; Stevens, T.S. 1975. *Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection*. Analytical Chemistry, 47:1801-1809.
- Soares, M. R.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C. 2005. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais Altamente intemperizados. *Química Nova*, 28 (6) 1014-1022, São Paulo.
- Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. 2001. Utilização dos Modelos Físico-químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos. *Química Nova*, 24 (3): 324-330.
- Solener, M. et al. 2008. *Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions*. Desalination. 223: 308-322.
- Spósito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University, New York.
- Spósito, G. 1998. *On points of zero charge*. Environmental Science Technology, New York.
- Tessens, E., Shamshuddin, J. 1982. *Characteristics related to charges Pen in Oxisols of Peninsular Malaysia*. Pedologie, 32: 85-106.

- Tombácz, E.; Szekeres, M. 2006. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. *Applied Clay Science*. **34**: 105-124.
- Tundisi, J. G. 2005. *Água no século XXI: Enfrentando a Escassez*. 2^a ed. São Paulo: RiMa.
- Van Raij, B.; Peech, M. 1972. *Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics*. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* (36): 587– 593.
- Yunfei, Xi. *et al.* 2009. *Preparation, Characterization of Surfactants Modified Clay Minerals and Nitrate Adsorption*. *Applied Clay Science* **49** (2010): 255-261.
- Zaohui, Li. *et al.* . 2001. *Retention of Inorganic Oxyanions by Organo-Kaolinite*. *Pergamon*, **35** (19): 3771-3776.