

Adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada com H₂O₂: proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração

Adsorption of etheramine in natural kaolinite and treated with peroxide (H₂O₂): alternatives for the treatment of mining effluents

Paulo Vitor Brandão Leal¹, Zuy Maria Magriotis²,
Priscila Ferreira de Sales³, Rísia Magriotis Papini⁴,
Paulo Roberto de Magalhães Viana⁴

¹Instituto de Engenharia, Ciência e Tecnologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, CEP: 39440000, Janaúba, Minas Gerais, Brasil.

²Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, CEP: 37200000, Lavras, Minas Gerais, Brasil.

³Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Minas Gerais - Campus Bambuí, CEP: 38900000, Bambuí, Minas Gerais, Brasil.

⁴Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, CEP: 31270901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

e-mail: paulo.leal@ufvjm.edu.br, zuy@deg.ufla.br, priscila.ferreirasa@yahoo.com.br, risia@demin.ufmg.br; pviana@demin.ufmg.br.

RESUMO

O presente trabalho consistiu em comparar a eficiência de adsorção de eteramina em caulinita natural (CN) e caulinita modificada com peróxido (CP). Com o intuito de otimizar o processo e avaliar a influência existente entre os parâmetros foi empregado a Metodologia de Superfície de Resposta com os sistemas adequados ao modelo quadrático associado ao delineamento composto central. Os resultados revelaram que a adsorção foi mais eficiente na concentração de eteramina de 400 mg L⁻¹, pH 10 e massa de adsorvente de 0,1 g para KN e concentração de eteramina de 400 mg L⁻¹, pH 10 e massa de adsorvente de 0,2 g para KP. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que o tratamento com peróxido não resultou um aumento significativo da eficiência de adsorção quando comparado a caulinita natural. Com a análise da cinética de 24 horas, conduzida nas condições otimizadas, foi possível observar que os sistemas atingiram o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos. Os dados da cinética e da isoterma foram avaliados por diferentes modelos e ajustaram se melhor ao modelo de pseudosegunda ordem e ao modelo de isoterma de Sips. A partir da E_{ads} foi possível observar que o processo de remoção de eteramina na caulinita intercalada se dá por meio de adsorção química. Com base nesses resultados e no teste de reuso foi possível observar que a caulinita pode ser utilizada como uma alternativa viável para o tratamento de efluentes de mineração, com destaque para a caulinita natural, uma vez que o tratamento não resultou numa melhoria na eficiência de adsorção.

Palavras-chave: peróxido, eteramina, caulinita, metodologia de superfície de resposta, efluente de mineração.

ABSTRACT

The work consisted of comparing the adsorption of etheramine, reagent used in the flotation of iron ore, on natural kaolinite (CN) and kaolinite modified with peroxide (CP). The Response Surface methodology was applied in order to optimize the process and assess the influence among the parameters. The adsorption was more efficient in the concentration of etheramine of 400 mg L⁻¹, pH 10 and adsorbent mass of 0.1 g for CN, while for CP the optimum adsorbent mass was 0.2 g. The treatment did not result in a significant improvement of adsorption efficiency. By means of the kinetics of 24 h it was possible to observe that equilibrium was achieved in approximately 30 min. The kinetic data had a better adjust to the kinetic model of pseudo-

second order. The isotherm data were better adjusted to the Sips model and E_{ads} values indicate that the process involves a chemisorption. The adsorption in kaolinite may be a feasible alternative for the treatment of mining effluents, with the natural kaolinite standing out the treatment did not result in any significant improvement.

Keywords: peroxide; etheramine; kaolinite; response surface methodology; mining wastewater.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental e indispensável e sua escassez apresenta riscos e disputas entre a sociedade. A escassez de abastecimento tem implicações na saúde humana. Além de demandar altos gastos financeiros para transportar água a longas distâncias com o intuito de suprir as necessidades de uma determinada sociedade [1].

A escassez da água resultante do crescimento econômico e populacional é considerada como uma das ameaças mais importantes para a sociedade humana. Dentro das próximas décadas a água pode tornar-se o recurso mais estratégico, especialmente em regiões áridas e semi-áridas do mundo [2].

Entre os principais setores que contribuem para a poluição do meio ambiente, como a indústria de alimentos, química, têxtil, papel e celulose, a indústria minero-metalúrgica desempenha um papel importante. Embora a mineração seja indispensável para o bom desenvolvimento da nossa sociedade e traz benefícios econômicos para o país, a atividade de mineração pode ter consequências ambientais nocivas decorrentes do aumento do uso de reagentes destinados a assegurar uma maior eficiência no processamento mineral [3].

A atividade de mineração requer muitas vezes, bombeamento, tratamento, aquecimento e/ou resfriamento de água, que muitas vezes são grandes consumidores de energia. Melhores sistemas podem reduzir o consumo de água e energia. Melhorar a concepção e a prática do sistema de água, bem como propor alternativas para o tratamento de efluentes são requisitos estratégicos na busca de uma mineração mais sustentável [4].

A tecnologia de adsorção tem sido considerada como um dos processos mais eficientes e econômicos para a remoção de poluentes de correntes aquosas. O processo de adsorção é superior a muitos outros processos de tratamento em virtude do seu baixo custo e limite de operação [5].

Os aluminossilicatos com fórmula básica Al_2SiO_5 são compostos de alumínio, silício e oxigênio, em que alguns dos íons de Si^{4+} são substituídos por íons Al^{3+} no silicato para produzir estruturas com ligação Al-O-Si. Muitos tipos de aluminossilicatos naturais conhecidos apresentam diferentes composições químicas e estruturas cristalinas. Estas diferenças conduzem a características físicas variadas, que fazem destes minerais adequados para muitas aplicações industriais, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, adsorventes, célula combustível, catalisadores, materiais de construção e síntese de zeólitas sintéticas [6].

Para a busca de uma indústria sustentável, adsorventes de baixo custo são intensamente estudados, principalmente com base em compostos naturais, artificiais ou sintéticos [7]. Nesse sentido se destaca a utilização de aluminossilicatos devido à disponibilidade e ao baixo custo.

Embora a caulinita não tenha uma história de ser comercializada como adsorvente ela apresenta características adequadas para o processo de adsorção [8]. Pesquisas mostram a utilização de caulinita modificada e não modificada como adsorvente para diversos contaminantes tais como: cádmio [9], níquel e manganês [10], eteramina [8], fosfato [11], 2,4-dinitrotolueno [12], urânio [13], corantes [14] dentre outros.

Nos últimos anos vários processos de modificação química de argilas têm sido estudados. Nesse contexto se destaca processos de modificação química da superfície da argila.

O tratamento com peróxido é responsável pela eliminação da matéria orgânica sem, no entanto, alterar a sua composição química aumentando a área superficial do mineral [15].

MARCOS e RODRIGUEZ (2013) observaram que os resultados do tratamento de vermiculitas com peróxido de hidrogênio mostraram que: 1) as amostras mais puras sofreram ligeira desordem estrutural e pequena esfoliação, enquanto outras amostras com maior teor de ferro sofreram grandes mudanças com a formação de um novo material com fases interestratificadas, e com alto grau de esfoliação; 2) a velocidade de esfoliação das amostras aumentou com a concentração de peróxido de hidrogênio e esse fato foi atribuído à maior dissolução e/ou troca de cátions, tais como sódio, potássio, magnésio e ferro [16].

A utilização de ferramentas quimiométricas tem se destacado como alternativa para a otimização de análises. Tal fato está relacionado com diversas vantagens tais como: redução no número de experimentos necessários, menor consumo de reagente e menor tempo de execução [17].

Neste sentido o presente trabalho realizou um comparativo da eficiência de remoção de eteramina em caulinita natural (CN) e caulinita modificada (CP), utilizando para tanto a otimização do processo por meio

da Metodologia de Superfície de Resposta. Além de avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente por meio de testes de reuso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvato

Os testes de adsorção foram realizados utilizando como adsorvato soluções de eteramina Flotigan EDA (Clariant) partindo de uma solução estoque de concentração 2 g L^{-1} .

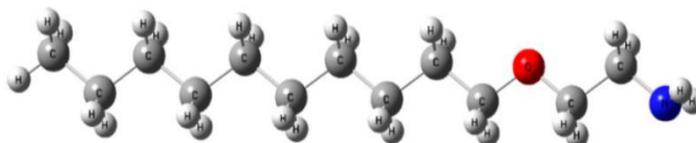


Figura 1: Representação estrutural da molécula de eteramina

Adsorvente

Como adsorvente e matriz para o tratamento com peróxido foi utilizado a caulinita cedida pela Mineradora Química e Minérios da cidade de Ijaci, Minas Gerais. Nos experimentos de adsorção a argila foi macerada e peneirada em uma peneira com malha de 0,420 mm de abertura (35 Tyler). Os adsorventes foram denominados CN para a caulinita natural e CP para a caulinita modificada.

2.1 Modificação da caulinita

O tratamento com o peróxido foi realizado com peróxido de hidrogênio (35% v/v) durante 3 horas e temperatura de 25°C . A relação sólido/líquido foi de 45g de caulinita por 1000 mL de peróxido. A amostra denominada (CP) foi lavada em água do tipo II até pH neutro e seca a 60°C durante 12 horas, macerada e peneirada em uma peneira de 0,420 mm de abertura (35 Tyler).

2.2 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados a partir de análises de: área superficial, utilizando um equipamento Micrometrics (Irlanda) modelo ASAP 2020; composição química por meio de análise de fluorescência de raios-X em um equipamento Phillips (Holanda) modelo CUBIX 3600; difratometria de raios - X determinadas em um espectrofotômetro Phillips (Holanda) modelo PW1710; infravermelho por meio de análises realizadas ATR (reflectância total atenuada) num espectrofotômetro Bruker (Alemanha) da série Vertex 70V e a influência do pH no potencial zeta foi determinada em um equipamento Zeta Meter 3.0 (Estados Unidos) modelo ZM3 - DG.

Delineamento experimental

Na análise do processo de adsorção de eteramina em CN e CP foi proposto um delineamento experimental no qual os parâmetros: concentração inicial, massa de adsorvente e pH da solução foram avaliados. Nesse estudo foi empregado o Delineamento Composto Central (CCD). Este delineamento é constituído por 2^n pontos fatoriais, $2n$ pontos axiais e três pontos centrais, onde n equivale ao número de variáveis independentes. Desse modo, o delineamento resultou em dezessete ensaios que foram delineados com o auxílio do programa Chemoface, na versão 1.4 [18].

Experimentos de adsorção

Os experimentos foram conduzidos a partir do delineamento fatorial proposto. Dessa forma foram preparadas alíquotas de 10 mL de solução de eteramina com concentrações pré-estabelecidas e pH corrigidos com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (pH básico) e ácido acético glacial P.A (pH ácido). Essas alíquotas foram colocadas em contato com quantidades pré-determinadas dos adsorventes e mantidas sob agitação (200 rpm) e temperatura (25°) por vinte quatro horas em uma Incubadora Shaker (ACB Larbor).

Após as vinte quatro horas as soluções foram filtradas e os sobrenadantes quantificados com base na metodologia do verde de bromocresol [19] e a concentração remanescente de eteramina foi determinada com auxílio de um espectrofotômetro de UV-vis (FEMTO, modelo 800 XI) a partir de leituras em comprimento de onda de 410 nm. Os experimentos foram realizados em duplicata e a porcentagem de remoção de eteramina no processo de adsorção foi obtida a partir da equação 1:

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Em que C_i equivale a concentração inicial de eteramina (mg L^{-1}) e C_t é a concentração de eteramina (mg L^{-1}) no tempo t .

Cinética de adsorção

Para a determinação do tempo de equilíbrio foi realizada uma cinética de 24 horas a partir dos parâmetros otimizados.

Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção também foram condições de adsorção otimizadas. Nessa análise variou a concentração das soluções de eteramina de 10 a 2000 mg L^{-1} e a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, no equilíbrio ($q_e \text{ mg g}^{-1}$) foi obtida a partir da equação 2:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2)$$

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

Testes de reuso

Com o objetivo de avaliar a eficiência dos adsorventes em ciclos sucessivos de adsorção foram realizados testes de reuso. Neste sentido, após os experimentos de adsorção as amostras (CN e CP) foram lavadas com água deionizada (20 mL de água por grama de adsorvente), a 60°C por duas horas. Em seguida o material foi filtrado e seco em estufa a 100°C , por 16 horas. Os adsorventes foram então reutilizados no processo de adsorção. O reuso foi repetido por três vezes para cada adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização de adsorventes

As propriedades texturais dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades texturais dos adsorventes

AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	VOLUME DE POROS ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DIÂMETRO DE POROS BJH (Å)
CN	33,5	0,18	36,7
CP	34,3	0,11	37,3

A caulinita natural (CN) apresentou uma área superficial de $33,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O valor encontrado está na faixa de variação apresentada na literatura ($8,08 - 35,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [20-24]. Essa variação nos valores de área superficial dessas caulinitas pode estar relacionada com a diferença da composição química ou com a cristalinidade dessas argilas, já que elas são originárias de regiões diferentes. Os resultados apresentados na Tabela 1 ainda revelaram que o tratamento com peróxido não proporcionou um aumento significativo na área superficial da caulinita.

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada com o intuito de determinar as composições químicas de CN e CP, bem como avaliar as possíveis mudanças químicas que ocorreram devido ao tratamento com

o peróxido. Os resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Análise de Fluorescência de raios-X das amostras de caulinita natural (CN) e tratada (CP).

AMOSTRAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
CN	52,75	43,13	3,05	0,46	0,09	0,52
CP	53,27	43,52	2,35	0,14	0,21	0,51

Com base nos resultados foi possível observar que CN e CP são constituídas basicamente de óxidos de silício e alumínio, característicos dos argilominerais. Existindo ainda pequenas quantidades de óxidos de sódio, potássio, ferro e magnésio. Foi possível observar uma similaridade nos óxidos de alumínio e silício na caulinita natural e modificada. Porém ocorreram mudanças significativas nos óxidos de ferro e magnésio. Esse fato pode estar relacionado à desordem estrutural e esfoliação conforme relatada por Marcos & Rodrigues nos tratamentos de amostras de vermiculita. Os autores constataram que o tratamento com peróxido de hidrogênio resultou pequenas alterações em amostras mais puras e a formação de uma nova fase e uma esfoliação maior em amostras com alto teor de ferro e potássio [16].

Os resultados de difratometria de raios X (DRX) estão apresentados na Figura 2.

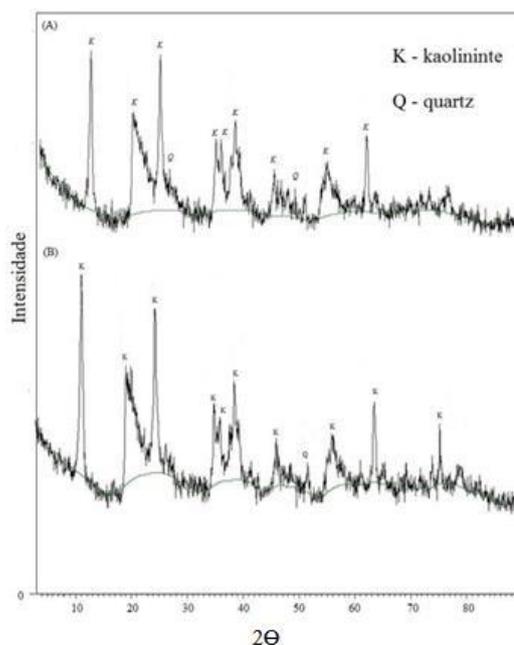


Figura 2: Análise de difração de raios-X (DRX) de (A) CN e (B) CP

As análises de DRX revelam que os adsorventes apresentam impurezas (uma fração de quartzo), porém em quantidades insuficientes para dificultar o processo de adsorção. O difratograma referente ao tratamento com peróxido não revelou modificações significativas quando comparados ao CN. Desse modo, de acordo com os padrões de difração de raios-X, a estrutura é basicamente caulinita após o tratamento químico. Esse fato corrobora com trabalhos relatados na literatura [3,15]. A carga superficial dos adsorventes foi avaliada com a variação do pH. Os resultados são apresentados na Figura 3.

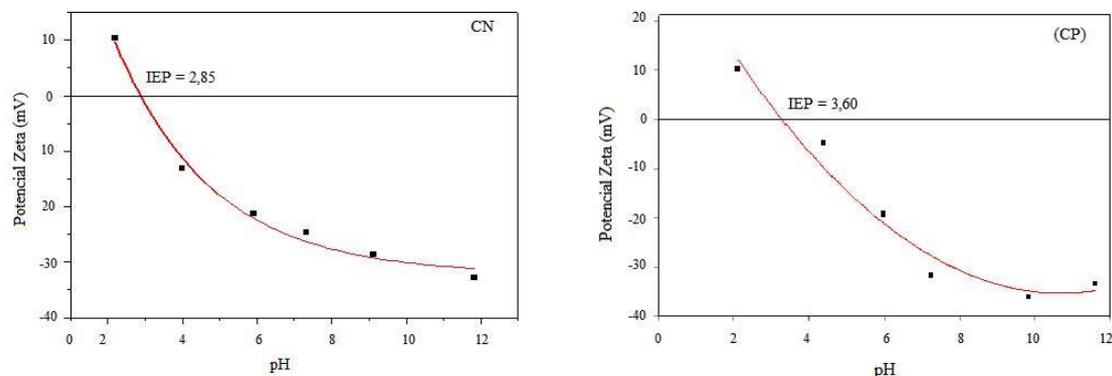


Figura 3: Análise de difração de raios-X (DRX) de (A) CN e (B) CP

Com base nas figuras 3A e 3B foi possível observar que o tratamento da caulinita ocasionou uma modificação na carga superficial de CP em relação à CN. Tal fato pode ser verificado a partir dos resultados distintos da análise ponto isoelétrico. O tratamento com peróxido contribuiu com um pequeno aumento do ponto isoelétrico. Esse fato pode estar relacionado à oxidação parcial da matéria orgânica presente na superfície do material.

3.1 Otimização dos parâmetros de adsorção

A Metodologia de Superfície de Resposta foi empregada com a finalidade de modelar, otimizar e avaliar o efeito das interações entre as variáveis estudadas na adsorção de eteramina em caulinita natural e modificada. Os ensaios propostos, realizados em duplicata, bem como a média dos valores da porcentagem de remoção de eteramina estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Análise de Fluorescência de raios-X das amostras de caulinita natural (CN) e tratada (CP).

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO INICIAL (mgL ⁻¹)	MASSA DE ADSORVENTE (g)	pH	PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE ETARAMINA (%)	
				CN	CP
1	100	0,050	4	0,40	12,45
2	100	0,050	10	63,00	12,09
3	100	0,200	4	5,57	9,00
4	100	0,200	10	36,63	70,48
5	400	0,050	4	11,12	3,38
6	400	0,050	10	43,93	41,80
7	400	0,200	4	5,00	4,32
8	400	0,200	10	37,62	78,11
9	10	0,125	7	20,71	23,61
10	500	0,125	7	28,90	35,12
11	250	0,001	7	11,71	3,30
12	250	0,251	7	26,13	73,40
13	250	0,125	2	5,65	23,34

14	250	0,125	12	4,13	14,43
15	100	0,050	4	0,40	12,45
16	100	0,050	10	63,00	12,09
17	100	0,200	4	5,57	9,00

A avaliação dos gráficos de Pareto é importante, uma vez que este pode ser definido como uma ferramenta estatística que permite uma nítida visualização do efeito das variáveis [18]. Nesta ferramenta, a análise é realizada a partir de contribuições dos parâmetros individuais ou da combinação destes parâmetros, por meio de correlações positivas ou negativas. Esses efeitos correlacionam a adsorção ao parâmetro analisado. Em que um efeito positivo indica que a adsorção é diretamente proporcional ao parâmetro ou combinação de parâmetros e o efeito negativo indica que a adsorção é inversamente proporcional ao parâmetro ou combinação de parâmetros. Os gráficos de Pareto de CN e CP estão apresentados nas Figuras 4 respectivamente.

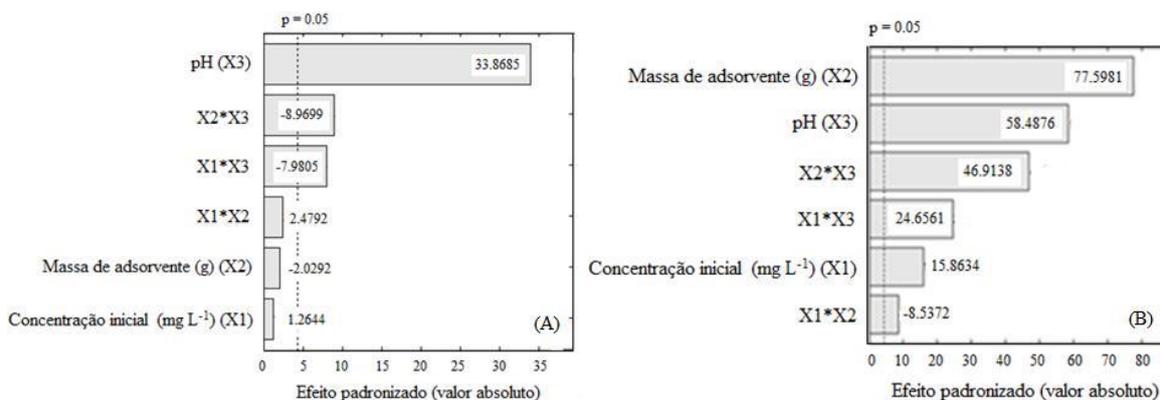


Figura 4: Gráfico de Pareto para adsorção de eteramina em (A) CN e (B) CP

Na análise dos resultados foi possível observar que o tratamento com peróxido afetou de forma significativa as variáveis influenciáveis na adsorção de eteramina. Nesse sentido foi possível observar que para CN o pH foi o parâmetro que mais influenciou na adsorção, seguido das relações: massa de adsorvente e pH e concentração de adsorvente e pH. A concentração inicial, a massa de adsorvente e a relação concentração inicial e massa de adsorvente não apresentaram contribuições significativas para o delineamento do processo de adsorção.

Na análise utilizando a amostra CP como adsorvente foi possível observar que todos os parâmetros e relações entre esses parâmetros foram significativos para o processo de adsorção. Diferente de CN, na amostra CP a massa de adsorvente foi o parâmetro mais significativo na adsorção.

Ainda foi possível observar que a adsorção em CN está bastante relacionada ao pH, com uma menor influência das relações acima citadas. Já na análise de adsorção em CP tanto da massa de adsorvente, do pH e a relação desses dois parâmetros são bastante influenciáveis no processo, sendo que os demais parâmetros e relações de parâmetros também influenciam na adsorção, porém de maneira menos evidente.

Com relação ao pH ainda foi possível observar o efeito positivo, o que indica que o aumento de pH contribui para o aumento da adsorção de eteramina. Esse resultado pode estar relacionado com a alteração das formas da eteramina com a variação de pH, uma vez que em pH próximo de 10 se apresenta tanto na forma iônica quanto na forma molecular [3].

Outro ponto importante a ser destacado da análise do gráfico de Pareto foi o aumento da influência da massa de adsorvente na adsorção de eteramina em CP. Esta variável apresentou um efeito positivo, ou seja, uma relação diretamente proporcional com a porcentagem de remoção. Desse modo a quantidade de sítios ativos disponíveis influencia no processo de adsorção em CP fato que não é observado na adsorção em CN.

Para determinar as condições otimizadas para o processo de adsorção foi utilizado a Metodologia de Superfície de Resposta. A qualidade do ajuste dos dados foi avaliada de acordo com a análise de variância. Os coeficientes do modelo, bem como os respectivos resultados para o teste de significância foram determinados. Diante dos resultados obtidos pelo Delineamento Composto Central foram construídos gráficos de Superfície de Resposta levando em consideração as interações significativas entre massa de adsorvente, concentração inicial de eteramina e pH. O efeito da interação entre pH e massa de adsorvente, em que a concentração inicial foi mantida no ponto central (250 mg L⁻¹) está apresentado na Figura 5.

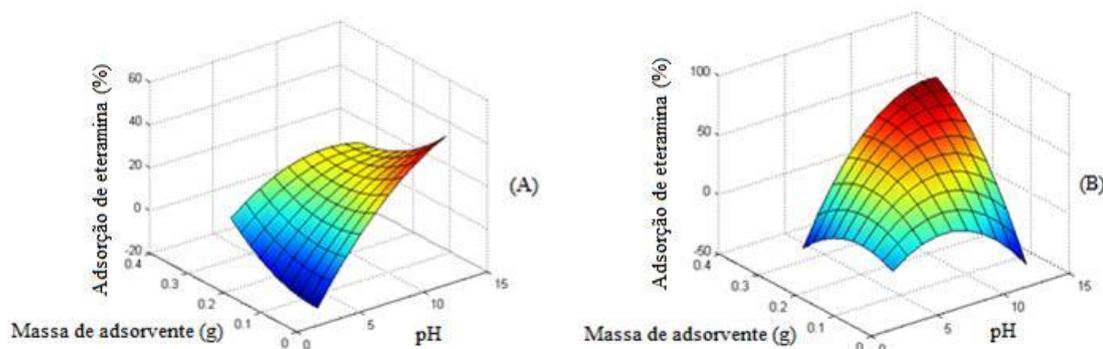


Figura 5: Gráfico de superfície de resposta da porcentagem de adsorção versus efeito da massa de adsorvente e pH na adsorção de eteramina em (A) CN e (B) CP

Com base na análise da Figura 5 é possível observar que a adsorção máxima ocorreu em pH básico, tanto para CN quanto para CP, em que o pH 10 é destacado por considerar que a adsorção pode ser potencializada pela formação de um complexo iônico-molecular da eteramina [25]. Esse fato contribui para a utilização da caulinita, tanto natural quanto modificada no processo de tratamento de efluentes de mineração, uma vez que é nesse pH que é processada a flotação reversa de minério de ferro.

Na análise da massa de adsorvente foi possível verificar que para CN o parâmetro foi otimizado em massa de 0,1 g enquanto em CP as maiores remoções ocorreram com massa próxima de 0,2 g. Tal fato pode estar relacionado ao aumento da influência da massa de adsorvente na adsorção de eteramina em CP, conforme observada no gráfico de Pareto. Desse modo, ao contrário da adsorção de eteramina em CN, o processo utilizando CP como adsorvente parece estar relacionado com uma maior dependência de sítios ativos de adsorção disponíveis.

A relação entre concentração inicial e pH, com a massa mantida no ponto central (0,125 g) está disposto na Figura 6.

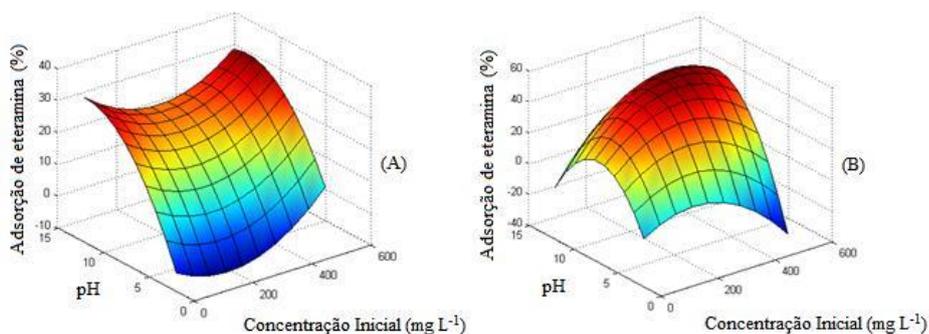


Figura 6: Gráfico de superfície de resposta da porcentagem de adsorção versus efeito da concentração inicial e pH na adsorção de eteramina em (A) CN e (B) CP

A partir da análise da Figura 4 foi possível observar uma maior eficiência de remoção quando se trabalhou com concentração de eteramina próxima de 400 mg L^{-1} , tanto para CN quanto para CP. Essa melhor eficiência de adsorção em concentrações mais elevadas pode ser atribuída à quantidade de moléculas de adsorvato disponíveis para interação com a superfície do material adsorvente até que se atinja o equilíbrio.

Esse fato sugere que a concentração inicial de eteramina gera uma força motriz que favorece o processo de adsorção, uma vez que, visa superar a resistência à transferência das moléculas de adsorvato da solução para o adsorvente. Concentrações mais elevadas contribuíram para o aumento da taxa de difusão da eteramina nos poros dos adsorventes [26].

Desse modo as análises em concentrações mais elevadas não resultaram em um aumento significativo na eficiência de adsorção. Ainda foi possível analisar que o pH básico se mostrou mais adequado para o processo.

A relação entre concentração inicial e massa de adsorvente, com o pH mantido no ponto central (pH=7) está disposto na Figura 7.

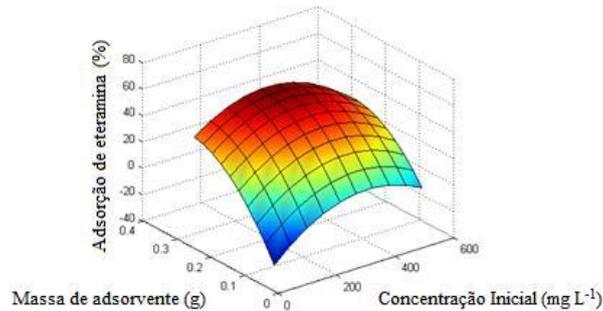


Figura 7: Gráfico de superfície de resposta da porcentagem de adsorção versus efeito da concentração inicial e massa de adsorvente na adsorção de eteramina em CP

Observou-se, a partir da análise do gráfico de Pareto, que a relação entre a concentração inicial e a massa de adsorvente resultou na interação menos significativa para CP e que essa relação não foi significativa para CN. A partir da análise das superfícies de resposta e dos gráficos de Pareto foi possível observar que a adsorção em CN parece ser mais dependente da carga superficial da argila e da conformação da eteramina, ambas modificadas pela variação de pH, enquanto a adsorção em CP parece ser mais dependente da quantidade de sítios de adsorção disponíveis.

A maior disponibilidade de moléculas de adsorvato não influenciou na eficiência de adsorção em CN e foi um dos parâmetros menos significativos na adsorção em CP.

Com base nessas análises foi possível determinar os seguintes parâmetros otimizados: concentração inicial próxima de 400 mg L⁻¹, pH = 10 e massa de 0,1 g para CN e 0,2 g para CP.

3.2 Cinética de adsorção

A cinética de 24 horas foi elaborada a partir dos parâmetros otimizados com objetivo de determinar o tempo de equilíbrio. Para tanto foi realizado um experimento conduzido em um intervalo de 5 minutos a 24 horas, conforme disposto nas Figura 8.

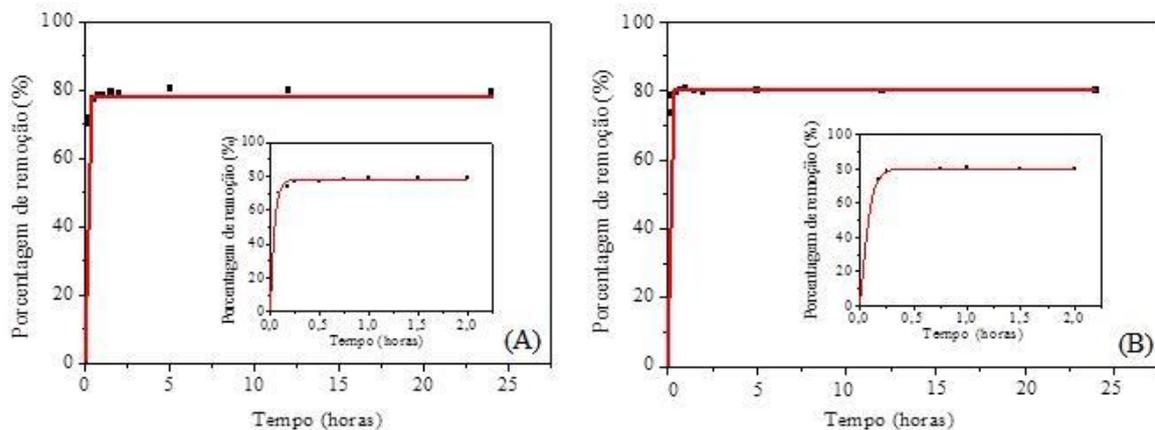


Figura 8: Cinética de adsorção em (A) CN e (B) CP

Analisando as figuras é possível observar que a adsorção atingiu o equilíbrio em um tempo inferior a 30 minutos tanto para CN quanto para CP. Desse modo as análises subsequentes foram realizadas utilizando um tempo de duas horas para garantir o equilíbrio do processo.

A porcentagem de remoção de eteramina em CN e CP foi avaliada e a Figura 9 apresenta um comparativo da eficiência dos dois adsorventes. A análise foi realizada considerando os parâmetros otimizados e o tempo de equilíbrio de duas horas.

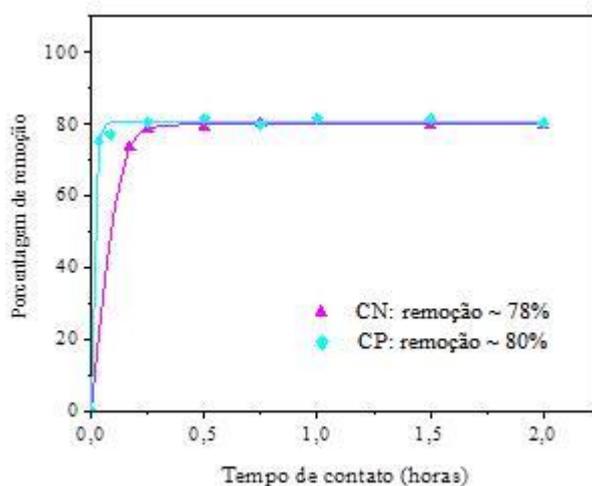


Figura 9: Comparativo da remoção de eteramina nos diferentes adsorventes

Com base no comparativo apresentado na Figura 8 foi possível visualizar que a porcentagem de remoção de eteramina em CN foi de aproximadamente 78% utilizando 0,1 g de adsorvente para 10 mL de adsorvato (razão 1:100) e em CP de 80% utilizando 0,2g de adsorvente para 10 mL de adsorvato (razão 1:50). Dessa forma o tratamento da caulinita com peróxido não ocasionou um aumento na eficiência de remoção, ao contrário, foi necessário uma maior quantidade de massa para manter a mesma porcentagem de remoção de CN. Esse fato pode estar relacionado ao aumento do caráter positivo da superfície da caulinita modificada, conforme visualizado na análise do potencial zeta. Como a eteramina, na forma iônica, apresenta caráter positivo, a adsorção é favorecida em uma superfície com caráter negativo.

Porém é importante ressaltar que a remoção de eteramina em caulinita apresenta um potencial promissor para o tratamento de efluentes de mineração por se tratar de um adsorvente de baixo custo e com uma taxa de remoção considerável. No entanto a aplicação dessa argila *in natura* é mais interessante que a argila tratada com peróxido.

3.3 Modelos Cinéticos

Existem diferentes modelos cinéticos disponibilizados na literatura que permitem estabelecer o mecanismo pelo qual ocorre a adsorção. Dessa forma, os dados foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem [27], pseudossegunda ordem [28], Elovich [29] e Avrami [30], cujas equações não lineares são descritas em (3) – (6) respectivamente.

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

$$Q_t = Q_e \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV} t)^{n_{AV}}] \right\} \quad (6)$$

Em que Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de eteramina adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (horas), Q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de eteramina adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem; k_2 ($\text{mg}^{-1} \text{g min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem; α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e β é a constante de desorção (g mg^{-1}); k_{AV} (min^{-1}) é a constante cinética de Avrami, n_{AV} uma constante relacionada com o mecanismo de adsorção. Os resultados dos dados ajustados aos modelos propostos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos.

		CN	CP
Pseudoprimeira ordem	Q_e (mg g^{-1})	32,2415	31,7281
	k_1 (min^{-1})	0,4351	1,2138
	R^2	0,9841	0,9925
	ARE	0,3231	0,1716
Pseudosegunda ordem	Q_e (mg g^{-1})	32,9395	31,9575
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,0357	0,1314
	R^2	0,9904	0,9951
	ARE	0,1522	0,1320
Elovich	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$2,98 \times 10^9$	$2,74 \times 10^9$
	β (g mg^{-1})	0,6795	0,6846
	R^2	0,9752	0,9486
	ARE	0,4059	0,6179
Avrami	k_{AV} (min^{-1})	11,5884	7,717
	n_{AV}	2,2532	9,437
	R^2	0,9840	0,9925
	ARE	0,3223	0,4251

O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste dos dados. Esse modelo revela que o processo na superfície é a etapa limitante da adsorção, dependendo dos sítios de adsorção. Além de indicar um caráter químico da Adsorção [19].

3.4 Isotermas de adsorção

Na análise das isotermas de adsorção os valores obtidos foram ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Jovanovich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushevich. Os resultados desses ajustes estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.

		CN	CP
Langmuir	Q_m (mg g ⁻¹)	39,95	46,19
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0232	0,0343
	R^2	0,9281	0,9124
	ARE	2,2014	23,0608
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} kg ⁻¹ L ^{1/n})	7,9448	8,4024
	n_F	4,3941	4,1569
	R^2	0,7740	0,6825
	ARE	7,3137	37,7479
Sips	Q_m (mg g ⁻¹)	37,24	42,21
	K_S (L mg ⁻¹)	0,0208	0,0444
	M	0,4237	0,4370
	R^2	0,9659	0,9919
	ARE	2,6981	1,4246
Redlich-Peterson	A_{RP}	0,5464	1,0944
	B_{RP}	0,0025	0,0054
	G	1,2455	1,2226
	R^2	0,9598	0,9588
	ARE	2,2143	2,4995
Jovanovich	Q_m (mg g ⁻¹)	37,35	43,08
	K_J	0,0163	0,0387
	R^2	0,9615	0,9584
	ARE	2,1505	18,8117
Dubinin-Radushkevich	Q_m (mg g ⁻¹)	36,51	40,93
	b_{DR} (mol ² kJ ²)	0,0002	0,00004
	E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	50,00	107,63
	R^2	0,9502	0,9779
	ARE	3,0045	3,0038

O modelo de isoterma que apresentou o melhor ajuste para os dados do experimento foi o modelo de Sips. Esse modelo propõe que a superfície do adsorvente é heterogênea onde se verifica uma distribuição energética dos sítios de adsorção.

A partir da energia média de adsorção (E_{ads}), calculada pela isoterma de Dubinin Radushevich, é possível inferir se a adsorção ocorre por meio de adsorção física ou adsorção química, uma vez que esse parâmetro refere a energia liberada durante o processo de adsorção. Um intervalo de E_{ads} de 1 a 8 kJmol⁻¹ refere a

adsorção física. O intervalo de 8 a 16 kJmol⁻¹ refere-se a troca iônica e os valores superiores a 20 kJmol⁻¹ estão relacionados a quimissorção [31,32].

Na análise dos resultados foi possível observar valores de E_{ads} de 50,00 kJmol⁻¹ para CN e 107,63 kJmol⁻¹ para CP. Tais valores indicam que o processo de adsorção envolveu um mecanismo de quimissorção. Com o intuito de verificar, através dos dados da isoterma de adsorção, se o processo foi favorável foi avaliado o fator de separação (R_L), calculado a partir da isoterma de Langmuir, pela equação 7.

$$R_L = \frac{I}{1 + K_L C_o} \quad (7)$$

Em que K_L é a constante de Langmuir e C_o é a concentração inicial.

O fator de separação (R_L) apresenta as seguintes informações: R_L > 1 o processo não é favorável; R_L = 1 o processo é linear; R_L = 0 o processo é irreversível e 0 < R_L < 1 o processo é favorável. Os resultados do fator de separação estão apresentados na Tabela 6.

A partir dos resultados obtidos para o fator de separação foi possível observar que a adsorção foi favorável para CN e CP, uma vez que os valores obtidos estão entre 0 e 1.

Tabela 6: Fator de separação para os diferentes adsorventes.

CN		CP	
C _o	R _L	C _o	R _L
1,37	0,969	6,06	0,827
4,71	0,901	4,09	0,876
22,94	0,653	9,318	0,757
59,73	0,419	10,379	0,737
81,95	0,344	26,136	0,527
131,99	0,246	41,97	0,409
645,3	0,062	85,379	0,254
1634,8	0,025	586,439	0,047

3.5 Teste de reuso

O teste de reuso foi realizado a partir de quatro usos de cada adsorvente, sendo o primeiro uso referente à remoção de eteramina no adsorvente e os consecutivos testes referentes ao reuso após o processo de dessorção. Deste modo os quatro usos são descritos como uso, reuso 1, reuso 2 e reuso 3 respectivamente e estão apresentados na Figura 10.

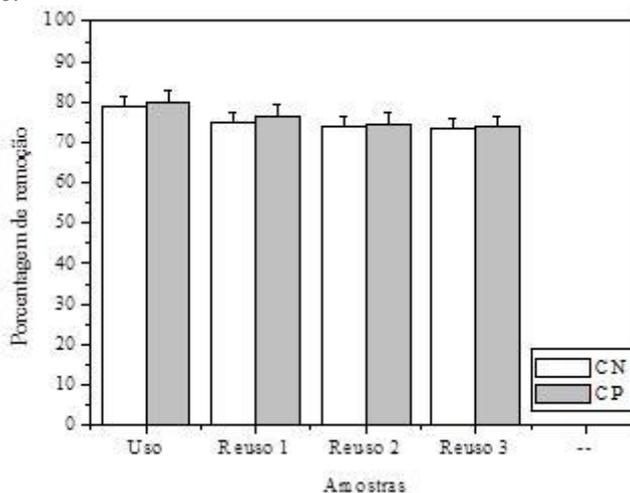


Figura 10: Teste de reuso dos adsorventes

A partir da Figura 9 foi possível observar que não houve diminuição significativa da eficiência da adsorção, revelando que a metodologia de dessorção utilizada foi eficiente. A reutilização de adsorventes pode se apresentar como um fator de destaque, do ponto de vista econômico, uma vez que possibilita o reuso tanto de adsorvato quanto de adsorvente [8].

O processo de adsorção em CN e CP após o uso e os reusos foi avaliada por ATR e os resultados estão dispostos na Figura 11.

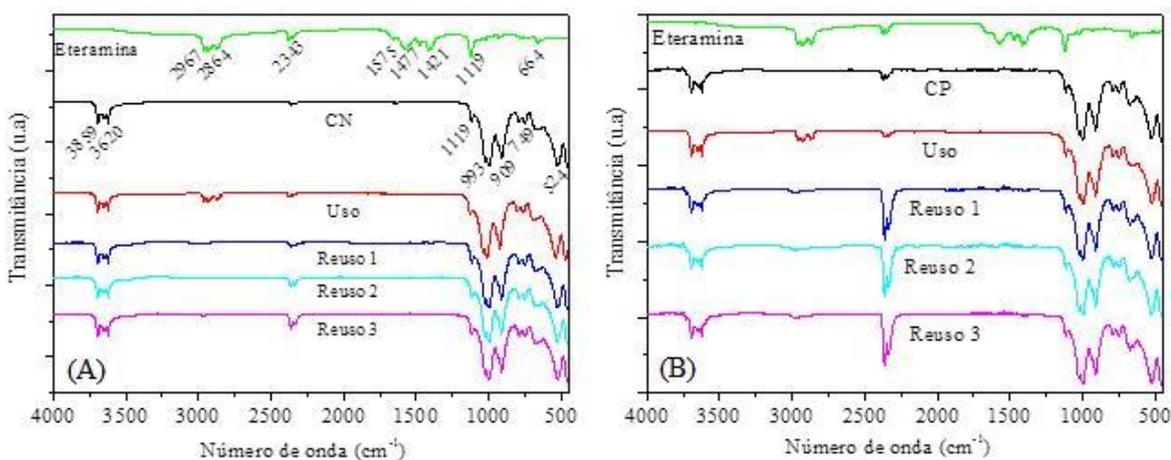


Figura 11: ATR comparativo de eteramina, adsorbente, uso e reusos: CN (A) e CP (B)

As eteraminas utilizadas no processamento mineral, em condições operacionais de pH = 10, tem uma estrutura molecular que corresponde a R-O-(CH₂)₃-NH₂ e, na forma iônica, R-O-(CH₂)₃-NH₃⁺. Desse modo, no espectro de infravermelho da eteramina, as bandas de 2967 e 2864 cm⁻¹ identificam as vibrações de deformação axial de átomos de hidrogênio ligados a grupos metila. A absorção na região de 2300 cm⁻¹ e entre 1590 e 1550 cm⁻¹ estão associadas com deformações angulares do NH₂. A região entre 1500 e 600 cm⁻¹ está associada com vários tipos de vibração: axial e deformações angulares de C-O, C-N e ligações C-C. A banda em 1477 cm⁻¹ está relacionada com a deformação angular de (CH₂)₃. A banda de 1119 cm⁻¹ refere-se a deformação axial de C-O de éteres alifáticos.

Na comparação entre os espectros da eteramina e caulinita foi possível verificar o surgimento de bandas (2967 cm⁻¹ e 2864 cm⁻¹) na caulinita após a adsorção, as quais são características da eteramina. Tais resultados validam a adsorção de eteramina. A banda na região de 2368 cm⁻¹ é referente ao CO₂ adsorvido. Na análise dos espectros de reuso foi possível observar que não ocorreram modificações significativas nas intensidades das bandas à medida que a caulinita foi reutilizada, tal fato valida a eficácia do processo de dessorção.

4. CONCLUSÕES

O tratamento com peróxido não causaram modificações significativas na nas propriedades texturais da caulinita. Porém resultou uma modificação significativa no potencial Zeta de CP, quando comparado a CN.

O equilíbrio foi atingido em aproximadamente 30 minutos tanto para CN quanto para CP.

A modificação da caulinita com peróxido não resultou em uma melhoria significativa na adsorção, ao contrário, a adsorção foi menos eficiente. Tal fato pode estar relacionado à modificação na carga superficial da caulinita modificada.

Na avaliação dos modelos cinéticos foi possível observar que os dados foram melhor ajustados para o modelo de pseudosegunda ordem. Já as análises das isotermas de adsorção revelaram o modelo de Sips com o melhor ajuste dos dados.

A partir da energia de adsorção (E_{ads}) obtida da isoterma de Dubinin Radushevich foi possível inferir que a adsorção envolveu um processo de quimissorção.

A partir dos resultados obtidos para o fator de separação foi possível observar que a adsorção foi favorável para CN e CP.

Pela análise dos testes de reuso foi possível observar que a eficiência de remoção foi mantida à medida que os adsorventes foram utilizados, ou seja o processo de dessorção foi eficaz. Tal fato pôde ser confirmado pela análise de ATR.

A utilização da caulinita, principalmente a caulinita natural, apresenta como uma alternativa economicamente viável para auxiliar no tratamento de efluentes de mineração devido ao seu baixo custo e uma eficiência de remoção significativa mesmo após o reuso.

5. AGRADECIMENTOS

À CAPES, à FAPEMIG e ao CNPQ pelo suporte financeiro. Ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ/UFLA) onde os experimentos foram conduzidos. Ao Departamento de Engenharia de Minas/UFMG pelas análises de DRX, potencial zeta e área superficial.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GRACE, A. O., URMILLA, B., VADI, M., “Households coping strategies for climate variability related water shortages in Oke-Ogun region, Nigeria”, *Environmental Development*, v. 5, pp. 23-38, Jan. 2013.
- [2] GOHARI, A., ESLAMIAN, S., MIRCHI, A., *et al.*, “Water transfer as a solution to water shortage: A fix that can Backfire”, *Journal of Hydrology*, v. 491, pp. 23-39, May. 2013.
- [3] SALES, P. F., MAGRIOTIS, Z. M., ROSSI, M. A. L. S., *et al.*, “Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents”, *Journal of Environmental Management*, v. 128, pp. 480-488, Oct. 2013.
- [4] GUNSON, A. J., KLEIN, B., VEIGA, M., *et al.*, “Reducing mine water requirements”, *Journal of Cleaner Production*, v. 21, pp. 71-82, Jan. 2012.
- [5] POONKUZHALI, K., RAJESWARI, V., SARAVANAKUMAR, T., *et al.*, “Reduction of hexavalent chromium using Aerva lanata L.: Elucidation of reduction mechanism and identification of active principles”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 272, pp. 89-95, May. 2014.
- [6] SIMANJUNTAK, W., SEMBIRING, S., MANURUNG, P., *et al.*, “Characteristics of aluminosilicates prepared from rice husk silica and aluminum metal”, *Ceramics International*, v. 39, pp. 9369-9375, Dec. 2013.
- [7] VISA, M., “Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment”, *Applied Surface Science*, v. 263, pp.753-762, Dec. 2012.
- [8] MAGRIOTIS, Z. M., LEAL, P. V. B., SALES, P. F., *et al.*, “A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite”, *Applied Clay Science*, v. 91-92, pp.55-62, Apr. 2014.
- [9] SARI, A., TUZEN, M., “Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite”, *Applied Clay Science*, v. 88-89, pp. 63-72, Feb. 2014.
- [10] DAWODU, F.A., AKPOMIE, K.G., “Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay”, *Journal of Materials Research and Technology*. v. 3, pp. 129-141, Apr. 2014.
- [11] WEI, S., TAN, W., LIU, F., *et al.*, “Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite”, *Geodema*, v. 213, pp. 478-484, Jan. 2014.
- [12] WANG, X., QIAN, P., SONG, K., *et al.*, “The DFT study of adsorption of 2,4-dinitrotoluene on kaolinite surfaces”, *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1025, pp. 16-23, Dec. 2013.
- [13] YANG, W., ZAOUI, A., “Uranyl adsorption on (001) surfaces of kaolinite: A molecular dynamics study”, *Applied Clay Science*, v. 80-81, pp. 98-106, Aug. 2013.
- [14] SALES, P.F., MAGRIOTIS, Z.M., ROSSI, M.A.L.S., *et al.*, “Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue dye on the natural and acid-treated clays”, *Journal of Environmental Management*, v.130, pp. 417-428, Nov. 2013.

- [15] MELO, J.D.D., COSTA, T.C.C., MEDEIROS, A.M., *et al.*, “Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite”, *Ceramics International*, v. 36, pp. 33-38, Jan. 2010.
- [16] MARCOS, C., RODRÍGUEZ, I., “Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves”, *Applied Clay Science*, v. 87, pp. 219-227, 2014.
- [17] ASADOLLAHZADEH, M., TAVAKOLI, H., MOSTAEDI, M.T., *et al.*, “Response surface methodology based on central composite design as a chemometric tool for optimization of dispersive-solidification liquid-liquid microextraction for speciation of inorganic arsenic in environmental water samples”, *Talanta*, v. 123, pp. 25-31, June. 2014.
- [18] NUNES, C.A., FREITAS, M.P., PINHEIRO, A.C.M., *et al.*, “Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, pp. 2003-2010, Nov. 2012.
- [19] MAGRIOTIS, Z.M., LEAL, P.V.B., SALES, P.F., *et al.*, “Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents”, *Journal of Hazardous Materials*, v.184, pp. 465-471, Dec. 2010.
- [20] CHEN, Y., LU, D. “CO₂ capture by kaolinite and its adsorption mechanism”, *Applied Clay Science*, v. 104, p. 221-228, Feb. 2015.
- [21] KHAWMEE, K., SUDDHIPRAKAM, A., KHEORUENROMNE, I., *et al.*, “Surface charge properties of kaolinite from Thai soils”, *Geoderma*, v. 192, pp. 120-131, Jan. 2013.
- [22] NDLOVU, B., FARROKHPAY, S., FORBES, E., *et al.*, “Characterization of kaolinite colloidal and flow behavior via crystallinity measurements”, *Powder Technology*, v. 269, pp.505-512, Jan. 2015.
- [23] PANDA, A.K., MISHRA, B.G., MISHRA, D.K., *et al.*, “Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay”, *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 363, pp. 98-104, June. 2010.
- [24] XU, H., JIN, X., CHEN, P., *et al.*, “Preparation of kaolinite nanotubes by a solvothermal method”, *Ceramics International*, v. 41, p. 6463-6469, June 2015.
- [25] MAGRIOTIS, Z.M., SALES, P.F., RAMALHO, T.C., *et al.*, “Influence of pH and of the interaction involved in etheramine removal in kaolinite: insights about adsorption mechanism”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 42, p. 21788-21794, Sept. 2013.
- [26] YU, L., LUO, Y.M., “The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, pp. 220-229, Mar. 2014.
- [27] LAGERGREN, S., “About the theory of so-called adsorption of soluble substances”, *Kongl Svenska Vetenskapsakad. Handl*, v. 24, pp. 1-39, 1898.
- [28] HO, Y.S., MCKAY, G., “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”. *Water Research*, v. 34, pp. 735-742, Feb. 2000.
- [29] ELOVICH, S.Y., ZHABROVA, G.M., “Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 13, pp. 1761, 1939.
- [30] AVRAMI, M., “Kinetics of phase change. Transformation –time relations for erandom distribution of nuclei”, *The Journal of Chemical Physics*, v.8, pp. 212-224, 1940.
- [31] OYANGO, M.S., KOJIMA, Y., AOYI, O., *et al.*, “Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalente-cation-exchange zeolite F-9”, *Journal of Colloids Interface Science*, v. 279, pp. 341-350, Nov. 2004.
- [32] TAHIR, S.S., RAUF, N., “Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay”, *Chemosphere*, v. 63, pp. 1842-1848, June. 2006.

ORCID

Zuy Maria Magriotis	https://orcid.org/0000-0002-1996-3961
Rísia Magriotis Papini	https://orcid.org/0000-0002-7074-5986
Paulo Vitor Brandão Leal	https://orcid.org/0000-0003-3292-0445
Paulo Roberto de Magalhães Viana	https://orcid.org/0000-0002-6600-304X
Priscila Ferreira de Sales	https://orcid.org/0000-0002-9313-9575