

Artigo

Afinidade e Espontaneidade de Interações Fenol e Mn (II) em Sistemas Aquosos Simples e Binários em Sítios Adsorventes de Caulinitas**Pinheiro, C. R. A.; Lemos, V. P.; Dantas Filho, H. A.; Dantas, K. G. F.;
Pinheiro, M. H. T.****Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (4), 1583-1596. Data de publicação na Web: 23 de agosto de 2017<http://rvq.sbq.org.br>**Affinity and Spontaneity of Phenol and Mn (II) Interactions from Simple Binary and Aqueous Systems on Sites Kaolinites**

Abstract: This study aims to reuse kaolin waste untreated (kw/u) and treated with humic acid (kw/ha) as adsorbents in the removal of phenol and Mn (II) in aqueous medium from simple and binary systems and to evaluate affinity and spontaneity of interactions at the solid/liquid interfaces. kw/u and kw/ha were characterized by XRD diffraction, FTIR spectroscopy, SEM/EDS image/chemical and DTA/DTG thermal analyses. The adsorption experiments were carried out and determined the Langmuir and Freundlich isotherm constants from adsorption data. EDS results show % kw/u present % Fe and Mn = 0,6 and 0,12 in kw/u. The following results were obtained for phenol and Mn (II) adsorption kw/ha: $q_{m\acute{a}x.} = 0,77 \text{ mg g}^{-1}$; $K_L = 1,66 \text{ L mg}^{-1}$; $K_F = 0,5 \text{ mg g}^{-1}$ and $q_{m\acute{a}x.} = 1020 \text{ mg g}^{-1}$; $K_L = 1,03 \text{ L mg}^{-1}$; $K_F = 792 \text{ mg g}^{-1}$, respectively. It was concluded that kaolin waste is a potential adsorbent for removal of Mn (II) and exhibits affinity for chemical sorption of phenol due to oxidation by Mn and Fe from the original kaolinite.

Keywords: Chemical sorption; Oxidation phenol; Manganese; Iron.

Resumo

Este estudo visa o reaproveitamento do rejeito de caulim sem tratamento (RC_{ST}) e tratado com ácido húmico (RC_{AH}) como adsorventes na remoção de fenol e Mn (II) em meio aquoso em sistemas simples e binários e avaliar as afinidades e espontaneidade de interações nas interfaces sólidas-líquidas. RC_{ST} e RC_{AH} foram caracterizados por difração DRX, espectros FTIR, análise de imagem MEV/EDS e análise térmica DTA/TG. Os experimentos de adsorção foram realizados e determinadas as constantes das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os resultados de EDS indicaram em RC_{ST} % médias de Fe e Mn = 0,6 e 0,12. Os seguintes resultados de adsorção foram obtidos para fenol e Mn (II) no RC_{ST}/ss: $q_{m\acute{a}x.} = 0,77 \text{ mg g}^{-1}$; $K_L = 1,66 \text{ L mg}^{-1}$; $K_F = 0,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $q_{m\acute{a}x.} = 1020 \text{ mg g}^{-1}$; $K_L = 1,03 \text{ L mg}^{-1}$; $K_F = 792 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Foi concluído que RC_{ST} é um adsorvente potencial para remoção de Mn (II) e apresenta afinidade para adsorção química de fenol, devido à oxidação por Mn e Fe na caulinita de origem.

Palavras-chave: Adsorção química; Oxidação do fenol; Manganês; Ferro.

* Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Cidade Universitária Prof. José Silveira Netto, Setor Básico, Campus Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

✉ mhpt@ufpa.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170093](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170093)

Afinidade e Espontaneidade de Interações Fenol e Mn (II) em Sistemas Aquosos Simples e Binários em Sítios Adsorventes de Caulinitas

Carla Regina A. Pinheiro, Vanda P. Lemos, Heronides A. Dantas Filho,
Kelly das Graças F. Dantas, Marta Helena T. Pinheiro*

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Cidade Universitária Prof. José Silveira Netto, Setor Básico, Campus Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

* mhttp@ufpa.br

Recebido em 3 de outubro de 2016. Aceito para publicação em 16 de agosto de 2017

1. Introdução

2. Materiais e métodos

- 2.1. Preparo de amostra, reagentes e soluções
- 2.2. Instrumentos e acessórios
- 2.3. Métodos e condições das análises
- 2.4. Experimentos de adsorção em sistemas simples e binários
- 2.5. Modelos de isotermas de adsorção

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização dos adsorventes
- 3.2. Adsorção de Fenol
- 3.3. Adsorção de Mn (II)

4. Conclusões

1. Introdução

Estudos sobre aproveitamento de rejeitos na produção de novos materiais são de grande importância porque seguem o modelo de economia circular, que considera os rejeitos integrantes do processo produtivo, aplicado pelos países que mais se empenham na redução de rejeitos, especialmente a China.^{1,2} No Brasil as

empresas de mineração vem ampliando parcerias com universidades, a fim de reforçar a importância de se trabalhar em ambiente saudável e seguro, com grande preocupação sobre saúde de seus trabalhadores, prevenção de acidentes e proporcionando capacitação aos colaboradores de empresas.²⁻⁴

É comprovada que parcerias globais entre empresas e universidades tem dado um grande impulso no reaproveitamento de

rejeitos de mineração, como carvão mineral⁵, minério de ferro-manganês,^{6,7} bauxita na extração de alumínio⁸ e biomassas.⁹⁻¹¹ Essas parcerias devem ter dado grande contribuição na formação de recursos humanos com distintas especialidades, ampliando as oportunidades para geração de novas tecnologias e criatividade de métodos de reprocessamento e aproveitamento de rejeitos com produção de novos materiais e conseqüentemente, contribuindo para geração de emprego e renda.²⁻⁴

A adsorção de contaminantes orgânicos tem trazido preocupação por parte dos pesquisadores e órgãos governamentais no controle de poluição.¹² Componentes fenólicos são contaminantes comuns nos seguintes efluentes industriais:¹³ petroquímicas, refinarias de óleo, farmacêuticas, pesticidas e metalúrgicas. Além destas indústrias, fenóis são geralmente utilizados para a produção comercial de uma variedade de resinas. Estas resinas são usadas na indústria automobilística, na indústria de resinas epóxi e adesivos e dentre outras várias aplicações. Por isso, tem sido observado o grande interesse nos estudos sobre tratamentos de águas industriais contaminadas com compostos fenólicos e íons metálicos. No caso de compostos fenólicos o adsorvente mais eficiente é o carvão ativado, conforme os resultados obtidos a partir de vários experimentos realizados.¹⁴ Sendo assim os adsorventes que vem sendo apontados como referência em estudos com outros adsorventes na adsorção de compostos fenólicos são biomassas^{15,16} e rejeitos contendo metais de transição.^{6,7}

Este estudo teve como objetivo o reaproveitamento de rejeito da mineração de caulim, que contém traço de ferro em sua estrutura¹⁸ na remoção de um componente orgânico, o fenol e outro inorgânico, o Mn (II), em meio aquoso e a avaliação das afinidades e viabilidades de processos de adsorção, e como adsorventes os sítios de adsorção de caulinita sem tratamento e tratada com ácido húmico usando como

material de partida a amostra de rejeitos de mineração de caulim¹⁶⁻¹⁸ de uma jazida comercialmente explorada na região Norte do Brasil e que vem provocando problemas ao meio ambiente, sobretudo na área mais próxima à mineração.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparo de amostra, reagentes e soluções

O material de partida utilizado foi o rejeito proveniente do beneficiamento do caulim do Rio Capim, região do Nordeste do Estado do Pará, que se destaca por suas grandes reservas para cobertura de papel. Está localizada entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim.¹⁶⁻¹⁸

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada (resistividade específica de 18,2 MΩ cm) purificada por sistema Elga (Elgast, Buckinghamshire, England).

As soluções padrões foram preparadas por diluições apropriadas das soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de Mn (II) (Tritisol Merck®) em meio de HNO₃ 5 % (v/v).

Foi preparada solução estoque de fenol 1000 mg L⁻¹ em água desionizada. A partir de diluição adequada da solução estoque preparou-se soluções padrões para construção da curva analítica e calibração do espectrofotômetro UV-VIS.

Em uma porção de rejeito de caulim foi adicionada uma solução 5 % (m/v) de ácido húmico a fim de avaliar as modificações devidas ao tratamento com um ácido orgânico, conforme exemplos dados em outros estudos para tratamento de caulinita com ácidos cítrico¹⁹ e aspártico.²⁰

2.2. Instrumentos e acessórios

Um difratômetro de raios X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60(θ - θ) e tubo de raios-X cerâmico e ânodo de Cu ($K_{\alpha 1}$ = 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro K_{β} de Ni, detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* com *activelength*, 122°, foi utilizado nas análises de DRX.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento modelo DTG-60H Simultaneous DTA-TG Apparratus Shimadizu.

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura com dispersão de energia (MEV/EDS) Zeiss, modelo LEO-1430.

Um espectrômetro de radiação infravermelha com transformada de Fourier (FTIR), com acessório ATR (reflexão total atenuada) modelo IS-5 (Thermo Nicolet) foi utilizado na elucidação dos grupos funcionais.

Os ensaios em batelada foram realizados em uma mesa agitadora orbital Lab Liner shaker, modelo 3520.

O controle de pH foi realizado em pHmetro digital de bancada Logen Scientific modelo (LS300-HH)

Um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), modelo Ice 3300 (Thermo Scientific, Reino Unido, Cambridge) foi utilizado na determinação das concentrações de Mn (II). A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de cátodo oco operando a 5 mA, comprimento de onda (λ) de 403,1 nm e resolução espectral de 0,2 nm. A mistura de gases usada foi ar/acetileno.

A determinação das concentrações de fenol foi realizada em um espectrofotômetro UV/VIS modelo 50-PROB (Varian, Austrália) usando uma cubeta de 10 cm e comprimento de onda igual a 270 nm.

2.3. Métodos e condições das análises

As análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios X (DRX) pelo método de pó. Foram usadas as seguintes condições instrumentais: varredura em 2θ no intervalo 3° a 70°, 40 kV, 30 mA, tamanho do passo 0,02 em 2θ e 20 s tempo/passos, fenda fixa 1/2 e anti-espalhamento 5, máscara de 10 mm e movimento da amostra spinning de 1 rps.

Para as análises efetuadas para obtenção das curvas DTG, simultaneamente DTA e TG, foi usado cadinho de alumina com cerca de 10 mg de amostra, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 700 °C e velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera estática.

As micrografias nas análises de MEV foram obtidas sob voltagem de 20 kV, numa distância de 15 nm e corrente do feixe de elétrons 90 mA. As amostras foram metalizadas com uma película de platina com tempo de metalização de 90 min. As imagens foram registradas em alta resolução.

Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e com 32 varreduras. As análises foram realizadas no laboratório da Charis Thechnology (Vinhedo - São Paulo).

2.4. Experimentos de adsorção em sistemas simples e binários

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando o processo em batelada que envolve as seguintes etapas: preparação das suspensões aquosas dos adsorventes (soluções com fenol e Mn (II)); preparação das suspensões aquosas contendo os adsorventes rejeito de caulim sem tratamento (RC_{ST}) e modificado com ácido húmico (RC_{AH}) e os adsorvatos; agitação e filtração das suspensões; medidas das concentrações de equilíbrio.

Preparação das suspensões aquosas com

fenol em sistema simples

As suspensões aquosas foram preparadas usando 0,1 g de rejeito de caulim *in natura* (RC_{ST}) ou modificado com ácido húmico (RC_{AH}). Nove soluções foram preparadas a partir da solução padrão de fenol (1000 mg L⁻¹) cujas concentrações iniciais foram 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 e 6,5 mg L⁻¹ de fenol. O volume final das soluções foi de 25 mL. As suspensões foram agitadas em um agitador horizontal na frequência de 250 rpm com tempo de contato do sistema rejeito de caulim/fenol de 6 h, a fim de garantir o estabelecimento do estado de equilíbrio adsorptivo. Após esse tempo, o adsorvente foi separado do sobrenadante por centrifugação e alíquotas de cada amostra foram submetidas à análise da concentração residual de fenol empregando um espectrofotômetro UV/VIS com cubeta de 10 cm e λ de 270 nm.

Preparação das suspensões aquosas com Mn (II) em sistema simples

As suspensões aquosas foram preparadas com 0,1 g do rejeito de caulim *in natura* (RC_{ST}) ou modificado (RC_{AH}) com as seguintes concentrações iniciais de Mn (II): 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 e 6,5 mg L⁻¹. O volume final foi de 25 mL. As suspensões foram agitadas em um agitador horizontal na frequência de 250 rpm e tempo de contato do sistema rejeito de caulim/Mn (II) de 6 h, para garantir o estabelecimento do estado de equilíbrio adsorptivo. Após esse tempo, o adsorvente foi separado do sobrenadante por centrifugação e acidificado com HNO₃ 5 % para que fosse possível efetuar a determinação de manganês por FAAS. O sobrenadante de cada sistema de adsorção foi usado para a determinação da concentração de Mn (II) por FAAS.

Preparação das suspensões aquosas contendo fenol em sistema binário

As suspensões aquosas foram preparadas usando-se 0,1 g de rejeito de caulim *in natura* (RC_{ST}) ou modificado (RC_{AH}) contendo 25 mL da solução padrão de fenol e de Mn (II) simultaneamente. Nove soluções, com concentrações entre 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 e 6,5 mg L⁻¹ de fenol e Mn (II). As suspensões foram agitadas em um agitador horizontal na frequência de 250 rpm com tempo de contato do sistema rejeito de caulim/fenol e Mn (II) durante 6 h, para o estabelecimento do estado de equilíbrio adsorptivo. Após esse tempo, o adsorvente foi separado do sobrenadante por centrifugação e alíquotas de cada amostra foram submetidas à análise da concentração residual de fenol.

Preparação das suspensões aquosas contendo íon Mn (II) em sistema binário

As suspensões aquosas foram preparadas usando uma massa de aproximadamente 0,1 g de rejeito de caulim sem tratamento (RC_{ST}) ou modificado (RC_{AH}). As concentrações de fenol/Mn(II) utilizadas foram de 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 mg L⁻¹, perfazendo um volume final de 25 mL. A homogeneização das suspensões foi realizada por um agitador horizontal na frequência de 250 rpm e tempo de contato do sistema rejeito de caulim/fenol/Mn(II) foi de 6 h, a fim de garantir o estabelecimento do estado de equilíbrio adsorptivo. Após esse período, o adsorvente foi separado do sobrenadante por centrifugação. Manganês (II) foi determinado no sobrenadante por FAAS. A exatidão da análise por FAAS foi avaliada pelo método de adição e recuperação.

Cálculo da quantidade adsorvida (q_e)

A quantidade do íon adsorvido (mg do íon/g do adsorvente) foi calculada a partir de das concentrações (mg L⁻¹) dos íons metálicos presentes no início (C_i) e no equilíbrio do

experimento de adsorção (C_e), volume da suspensão aquosa em litros (V) e massa do adsorvente em gramas (m), conforme a Equação 1.

$$q_e = [(C_i - C_e) \times V / m] \quad \text{Eq. 1}$$

Descrição do equilíbrio de adsorção

O equilíbrio dos processos de adsorção foi investigado com base nos dados das isotermas de adsorção, sendo neste estudo selecionados os modelos de Langmuir e Freundlich.²¹⁻²³

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2 não linear.

$$q_e = (K_L \cdot q_{\text{máx.}} \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad \text{Eq. 2}$$

onde, $q_{\text{máx.}}$ é a capacidade máxima de adsorção de monocamada (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mol^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo de Freundlich considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo). A equação do modelo de Freundlich foi obtida de forma empírica e é definida pela seguinte Equação 3 não linear.

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad \text{Eq. 3}$$

sendo q_e a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F a constante de Freundlich (mg g^{-1}) que representa a capacidade de adsorção ao passo que n_F representa a intensidade do processo de adsorção (L mg^{-1})

Os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de isotermas usando o programa Origin 7.0.

Coeficiente de separação (K_R)

O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (K_R), definido pela Equação 4, indica a viabilidade e a espontaneidade da isoterma de adsorção.²⁴

$$K_R = 1 / (1 + K_L \cdot C_i) \quad \text{Eq. 4}$$

em que C_i é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir. De acordo com os valores de K_R os processos de adsorção podem ser considerados como favoráveis ($0 < K_R < 1$), não favorável ($K_R = 1$), linear ($K_R = 1$) e irreversível ($K_R = 0$)

Energia Livre de Gibbs Padrão (ΔG°)

Em processos de adsorção, a espontaneidade das reações de adsorção nas condições padrões é confirmada com base na variação da energia livre de Gibbs. O seu valor pode ser estimado pela Equação 5,²⁵ sob condição do processo em equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{Eq. 5}$$

Em que R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação (L mol^{-1}) e ΔG° é a variação de energia livre padrão (kJ mol^{-1}). O ΔG° permite indicar a espontaneidade dos processos de adsorção na condição padrão e se o processo é de natureza química ou física.

Constante de distribuição (K_d)

Por definição, K_d expressa a relação entre as quantidades adsorvidas e o valor médio das concentrações de equilíbrio nos três

pontos iniciais dos processos de adsorção e é considerado o parâmetro mais adequado para indicar afinidade e eficiência de um adsorvente, pois quanto maior o valor de K_d maior será a afinidade entre adsorvente e adsorvato.^{26,27}

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{Eq. 6}$$

em que K_d é a constante de equilíbrio, q_e é a quantidade adsorvida e C_e é a concentração de equilíbrio.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos adsorventes

Dados de difração de raios X (DRX)

Os dados de DRX na Figura 1 dos materiais analisados não indicaram mudanças entre os padrões correspondentes à RC_{ST} e RC_{AH} que apresentaram a caulinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ como o principal mineral.

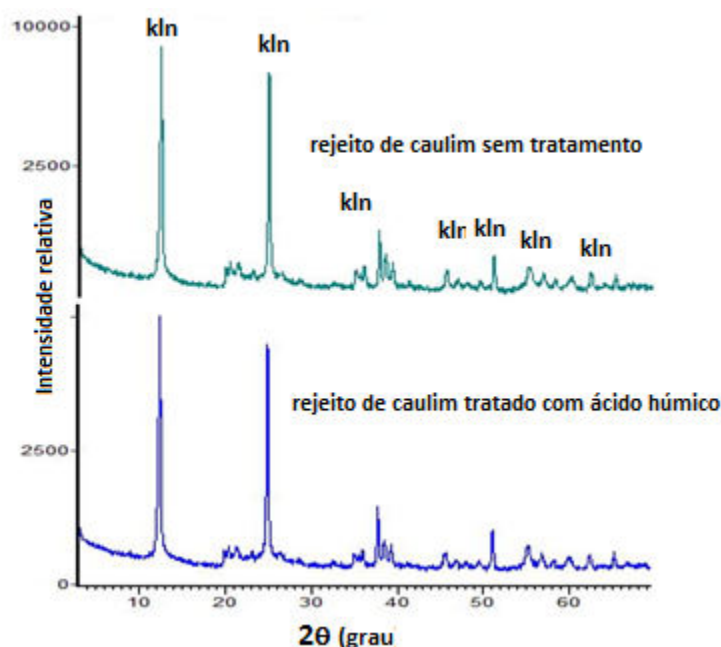


Figura 1. Padrões de DRX do rejeito de caulim: sem tratamento (RC_{ST}) e tratado com ácido húmico (RC_{AH})

Com base na busca de fases cristalográficas, dos picos de reflexão DRX, a partir do programa X' Pert High Score, foram indicados 26 picos da caulinita nas amostras dos rejeitos de mineração de caulim sem tratamento e tratado com ácido húmico. Os picos principais apresentaram suas posições em valores de 2θ em $12,42^\circ$ e $26,5^\circ$ (Figura1). Estes dados indicaram que não houve modificação aparente na estrutura

cristalina da caulinita, pelo tratamento com ácido húmico.

Espectros FTIR

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras de caulinita natural RC_{ST} e tratadas com ácido húmico RC_{AH} estão ilustrados na Figura 2.

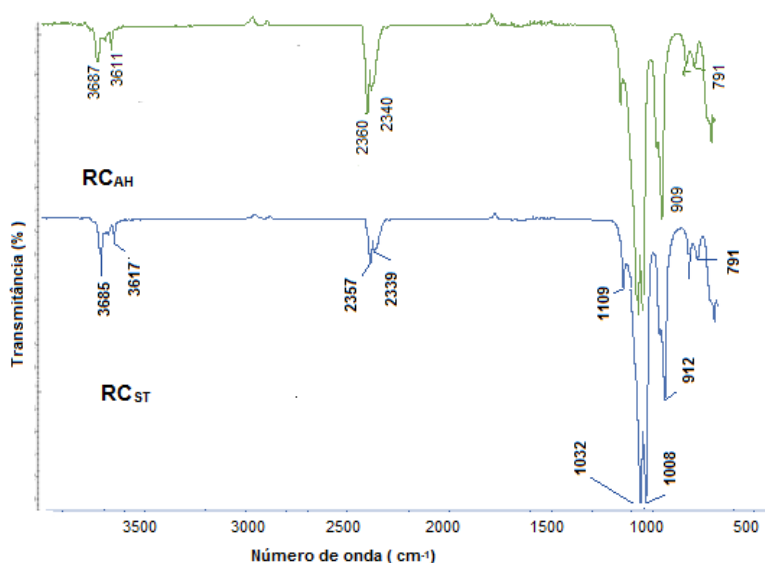


Figura 2. Espectros FTIR da amostra de rejeito de caulim modificado com ácido húmico (RC_{AH}) e caulim in natura (RC_{ST})

Pode ser observado nos espectros FTIR da Figura 2 que as posições das bandas são características de argilominerais, outros minerais e componentes da matéria orgânica de solos.²⁸ Na região próxima a 3600 cm^{-1} pode ser verificado a vibração Al – O – H da caulinita. Sendo que neste estudo, as amostras apresentaram bandas de vibrações de Al - OH indicadas na região 3617 e 3685 cm^{-1} . Essa região coincide com as bandas de vibração do grupo OH em Al – Fe – OH. Esse tipo de ligação é indicativo da substituição de Al por Fe na estrutura cristalina da caulinita.²⁹

A presença de uma banda larga em 3360 cm^{-1} e outra em 1930 cm^{-1} corresponde à ligação O-H da água livre. São ainda observadas nos espectros pequenas bandas em 1100 - 1000 cm^{-1} atribuídas a vibração da ligação Si – O. Uma pequena inflexão foi visualizada na região de 912 cm^{-1} , devido à deformação angular das ligações Al – O – H. Isto pode também corresponder a vibração de deformação das ligações Al – OH – Fe.

Outras bandas foram observadas em 791 cm^{-1} referente à deformação translacional do grupo O – H; 750 cm^{-1} devido à vibração da ligação Si – O – Al; e 1000 e 1020 cm^{-1} , referentes as bandas de deformações axiais

Si – O – Si e Si – O apical da caulinita. Neste estudo as bandas de deformação foram encontradas nas regiões entre 1000 e 1109 cm^{-1} ; todas essas vibrações são características do mineral caulinita.²⁹

Curvas ATD e DTG

De acordo com os estudos sobre ATD e DTG de minerais e outros componentes dos solos,³⁰ e avaliações das curvas ilustradas na Figura 3 pode ser inferido que o forte pico exotérmico da curva ATD, na região entre 350 a 400 °C, corresponde à reação de decomposição do ácido húmico adsorvido a partir do tratamento RC_{ST} + ácido húmico com produção de RC_{AH}.

As perda de massas devido à esta reação de decomposição em RC_{AH} é indicada na curva DTG, onde pode ser observado que há diferenças entre as curvas DTG correspondentes à RC_{ST} e RC_{AH}, verificadas em três faixas de temperaturas, sendo a primeira próxima de 100 °C no RC_{AH}, devido à perda de água referente à umidade, que é maior do que em RC_{ST}, e a segunda, entre 350 a 400 °C no RC_{AH}, provocada pela reação

exotérmica referida acima e a terceira, próxima de 500 °C, devido à reações de desidroxilação ocorrida com a transformação

da caulinita em metacaulinita, tanto em RC_{ST} como RC_{AH}.

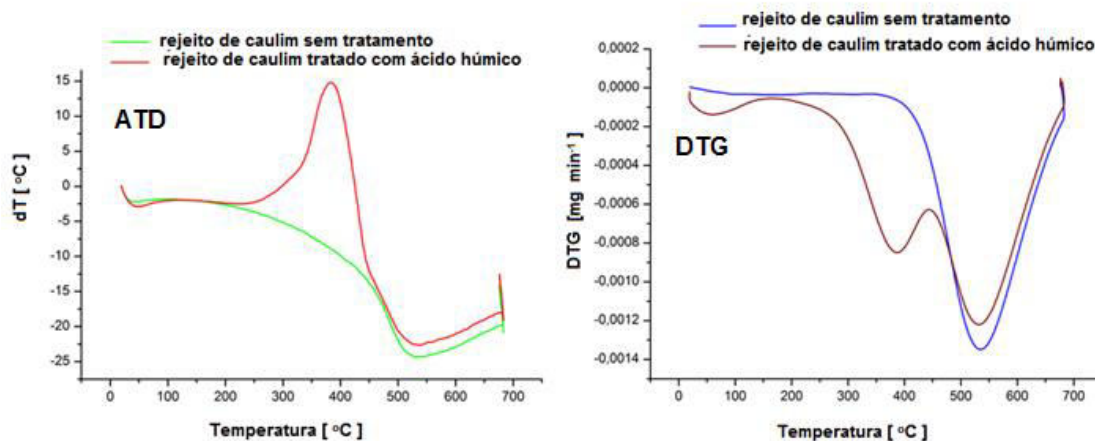


Figura 3. Curvas ATD e DTG das amostras de RC_{ST} e RC_{AH}

Microscopias Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A análise por MEV de caulinita *in natura* em outros estudos encontrados na literatura mostraram que os cristais são pseudo-hexagonais na forma de pilastras e placas.^{16,17} Neste estudo, os dados de MEV indicaram que os aspectos micromorfológicos das

amostras RC_{ST} e RC_{AH} são muito semelhantes entre si (Figura 4) e são representados por placas dispersas, sendo esta dispersão menos pronunciada em RC_{ST}. Estes aspectos provêm da esfoliação do empilhamento de placas. A esfoliação no RC_{ST} foi devido ao tratamento mecânico durante o beneficiamento do caulim e no RC_{AH} foi intensificada pelo tratamento com ácido húmico.

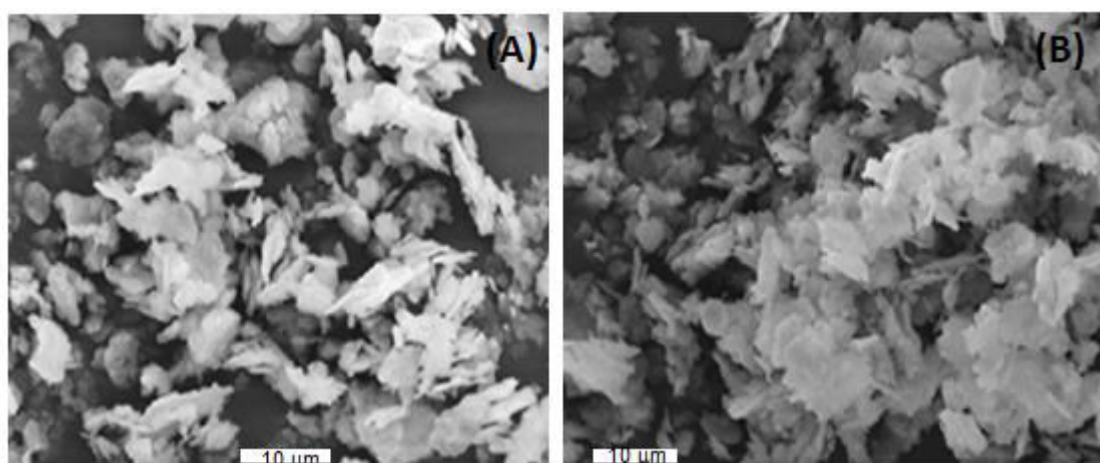


Figura 4. Micrografia do rejeito de caulim: (A) isento de tratamento ácido (RC_{ST}) e (B) tratado com ácido húmico (RC_{AH})

Os dados de EDS para RC_{ST} mostraram concentrações de Al e Si compatíveis com os valores da caulinita, além de elementos menores, como Na, K, Ca e Mg em

concentrações comuns em caulinita e a presença de Fe e Mn, que não são comuns em caulinita, mas no RC_{ST} já tinha sido detectado o Fe¹⁷ (Tabela 1).

Tabela 1. Dados de EDS (%) referentes as concentrações de elementos maiores, menores e traço em 9 pontos analisados de RC_{ST}

Ponto	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe
Média	0,07	0,071	22,18	24,67	0,052	0,084	0,125	0,600
Variância	1,8.10 ⁻³	8,2.10 ⁻⁴	11,00	14,03	1,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻³	9,7.10 ⁻³	0,087

3.2. Adsorção de Fenol

Parâmetros de adsorção do fenol em sistemas simples e binários

Os parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, obtidos a partir de ajustes não linear dos dados experimentais

de adsorção do fenol em sistemas simples (Tabela 2) e binários (Tabela 3), indicaram a partir dos valores dos coeficiente de correlação (R²) que o modelo de isoterma de Langmuir foi mais adequado no ajuste dos dados experimentais do que o modelo de Freundlich, tanto na adsorção em RC_{ST} quanto em RC_{AH} nos sistemas simples e binários, sendo os melhores ajustes obtidos nos sistemas simples.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol em sistema simples

Sistema Simples	Langmuir			Freundlich			
	Ajuste não linear	q _{máx.} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (L mg ⁻¹)	n _F	R ²
RC _{ST} – Fenol		0,77 ± 0,13	1,66 ± 1,02	0,91	0,55 ± 0,07	4,92 ± 4,28	0,69
RC _{AH} – Fenol		0,84 ± 0,05	25,8 ± 16,4	0,98	0,82 ± 0,05	12,8 ± 10,9	0,23

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol em sistema binário

Sistema Binário	Langmuir			Freundlich			
	Ajuste não Linear	q _{máx.} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (L mg ⁻¹)	n _F	R ²
RC _{ST} – Fenol		0,29 ± 0,02	1,57 ± 0,61	0,70	0,20 ± 0,01	5,86 ± 1,66	0,075
RC _{AH} – Fenol		0,38 ± 0,15	0,12 ± 0,07	0,94	0,04 ± 0,01	1,33 ± 0,23	0,934

Comparando-se os parâmetros de adsorção indicadores de eficiência ($q_{m\acute{a}x}$ e K_F), afinidade (K_L e n) obtidos para adsorção do fenol nos sistemas RC_{ST} (Tabelas 2 e 3) com os obtidos com outros adsorventes (Tabela 4),^{6,14,15} pode ser verificado que os valores obtidos para adsorção do fenol em RC_{ST} nos

sistemas simples (S_s) e binário (S_b), se mostram entre os valores médios obtidos para o carvão ativado, considerado como referencial na adsorção de fenol,¹⁵ e os de outros adsorventes^{6,16} também eficientes para adsorção de fenol.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para adsorção de fenol em RC_{ST} , comparados com outros adsorventes

Adsorventes	$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	K_F ($L\ mg^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	n_F	Referencias
$RC_{ST} - S_s$	0,77	0,55	1,66	4,92	Neste estudo
$RC_{ST} - S_b$	0,29	0,04	1,57	1,33	Neste estudo
Carvão ativado	1,28 $mmol\ g^{-1}$	1,55	0,86	2,55	14
Biomassa	5,08	0,295	0,017	1,96	15
Rejeito mineral	6,16	0,04	0,08	0,47	6

Afinidade, viabilidade e espontaneidade adsorção fenol em sistema simples (S_s) e sistema binário (S_b)

Nas avaliações sobre afinidade (com base nos valores de K_d), dos processos de adsorção do fenol (Tabela 6 e 7) nos sistemas simples e binários, tanto em RC_{ST} como RC_{AH} foi verificado que os valores de K_d são menores nos sistemas binários, devido à presença do *Mn (II)* que favorece a oxidação do fenol. Esta observação pode ser também obtida quando a afinidade é avaliada em relação aos

parâmetros $q_{m\acute{a}x}$, K_L e K_F , que decrescem dos sistemas simples para os binários (Tabelas 3 e 4). Por outro lado, avaliações da viabilidade e espontaneidade (com base nos valores de K_R) e espontaneidade (com base nos valores de ΔG°) nos sistemas simples e binários (Tabelas 5 e 6) pode ser verificado que a viabilidade de adsorção de fenol é maior em RC_{AH} do que em RC_{ST} , tanto em sistemas simples como binários. Com relação as avaliações dos valores de ΔG° pode ser observado que os processos de adsorção tanto em sistemas simples quanto em sistemas binários são espontâneos.

Tabela 5. K_d , K_R e ΔG° obtidos para adsorção do fenol em RC_{ST} e RC_{AH} em sistemas simples

Adsorventes	K_d ($L\ g^{-1}$)	K_R	ΔG° ($kJ\ mol^{-1}$)
RC_{ST}	0,40	0,194	- 12,51
RC_{AH}	0,65	0,015	- 36,42

Tabela 6. K_d , K_R e ΔG° obtidos para adsorção do fenol em RC_{ST} e RC_{AH} em sistemas binários

Adsorventes	K_d ($L\ g^{-1}$)	K_R	ΔG° ($kJ\ mol^{-1}$)
RC_{ST}	0,074	0,190	- 29,48
RC_{AH}	0,031	0,013	- 23,12

3.3. Adsorção de Mn (II)

Isotermas de adsorção do Mn (II) em sistema simples (S_s) e binários (S_b)

Nos ajustes dos dados de adsorção experimentais do Mn (II) em RC_{ST} e RC_{AH}, nos sistemas simples, em relação aos dois modelos de isotermas aplicados, foram obtidos os: coeficientes de correlação

próximos da unidade, tanto para os sistemas simples quanto para os sistemas binários; elevados valores de q_{máx.} em RC_{ST}, confirmando a alta afinidade de metais de transição pela caulinita, conforme indicação em estudo anterior sobre adsorção de metais em caulinita;¹⁴ maiores valores de q_{máx.} e K_F em RC_{ST} do que em RC_{AH} (Tabelas 7 e 8). Portanto, a eficiência de adsorção de Mn (II) em RC_{ST} é maior do que em RC_{AH}, tanto em sistemas simples quanto em sistemas binários.

Tabela 7. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich nos processos de adsorção de Mn (II) em sistema simples

Sistema Simples		Langmuir			Freundlich		
Não Linear	q _{máx.} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (L mg ⁻¹)	n _F	R ²	
RC _{ST} – Mn ²⁺	1020 ± 211	1,03 ± 0,24	0,99	792 ± 19	1,08 ± 0,01	0,99	
RC _{AH} – Mn ²⁺	728 ± 226	1,64 ± 0,63	0,99	645 ± 46,8	1,25 ± 0,056	0,99	

Tabela 8. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich nos processos de adsorção de Mn (II) em sistema binário

Sistema Binário		Langmuir			Freundlich		
Não Linear	q _{máx.} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (L mg ⁻¹)	n _F	R ²	
RC _{ST} – Mn ²⁺	885 ± 179	1,23 ± 0,29	0,99	773 ± 39,5	1,1 ± 0,03	0,99	
RC _{AH} – Mn ²⁺	598 ± 189	2,15 ± 0,88	0,98	623 ± 54,4	1,3 ± 0,07	0,99	

Afinidade, viabilidade e espontaneidade adsorção Mn (II) em sistema simples (S_s)

Na avaliação da afinidade, com base nos valores de K_d e K_L e viabilidade e

espontaneidade, com base em K_R e ΔG^o, pode ser verificado que a afinidade e viabilidade é maior em RC_{AH} do que em RC_{ST} e que a adsorção é espontânea.

Tabela 9. K_d, K_R e ΔG^o obtidos para adsorção do Mn (II) em RC_{ST} e RC_{AH} em sistemas simples

Adsorventes	K _d (L g ⁻¹)	K _R	ΔG ^o (kJ mol ⁻¹)
RC _{ST}	954	0,28 - 0,13	- 27,1
RC _{AH}	1086	0,19 - 0,08	- 28,2

4. Conclusões

As análises de DRX indicaram apenas a presença de caulinita no rejeito de caulim, enquanto as análises de EDS mostraram traços de Mn e Fe em pontos analisados de amostras de RC_{ST} e RC_{AH}.

Nos processos de adsorção de fenol em meio aquoso em RC_{ST} e RC_{AH} foram verificados que os valores dos parâmetros indicadores de eficiência ($q_{m\acute{a}x}$ e K_F) para adsorção do fenol em RC_{ST}, sistemas simples e binário, se mostrou entre os valores médios obtidos para carvão ativado, considerados como referencial na adsorção de fenol.

Nas avaliações da viabilidade dos processos de adsorção do fenol nos sistemas simples e binários foi verificado que os valores de K_d , $q_{m\acute{a}x}$, K_L e K_F tanto em RC_{ST} quanto RC_{AH}, são menores nos sistemas binários, devido à presença do Mn (II) que favorece a oxidação do fenol.

RC_{ST} se mostrou como um potencial adsorvente para remoção de RC_{ST} em meio aquoso, tanto em sistemas simples quanto em binários devido à afinidade de íons Mn²⁺, assim como Fe²⁺ nas posições octaédricas da estrutura da caulinita.

O RC_{ST} pode ser considerado um adsorvente eficiente para adsorção química de fenol e Mn²⁺ em RC_{ST} meio aquoso.

Sendo assim os processos de adsorção de fenol e Mn (II) em RC_{ST} e RC_{AH} nos sistemas binários se mostraram, viáveis e espontâneos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de Mestrado a Carla Regina A. Pinheiro, ao CNPq pela bolsa de PQ-2 a Dr^a Vanda P. Lemos e a MSc. Bianca S. F. Alves pela contribuição nas análises das amostras por FAAS.

Referências Bibliográficas

- ¹ Foster, A.; Roberto, S. S.; Igari, A. T. Economia circular e resíduos sólido: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. *ENGEMA* 2016, 17 p. [\[Link\]](#)
- ² Liu, G. A. China e seu modelo de uso de rejeito de mineração. [\[Link\]](#)
- ³ Ferreira, P. G.; da Silva, F. C.; Ferreira, V. F. A Importância da Química para a Economia Circular. *Revista Virtual de Química* 2017, 9, 452. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴ IBRAM (Instituto brasileiro da mineração): Gestão e manejo de rejeito da mineração, organizador, IBRAM 1ª edição, Brasília, 2016, 128 p. [\[Link\]](#)
- ⁵ Fungaro, D. A.; Izidoro, J. de C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova* 2006, 29, 735. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶ Liu, H.; Saisai, G.; Zhu, M.; Chen, P.; Pan, D. Use of manganese/silicone tailing waste for coking wastewater treatment: Evaluation of phenol and phenylamine removal efficiencies. *Water Air Soil Pollut* 2015, 226, 78. [\[CrossRef\]](#)
- ⁷ Cheremisina, O. V.; Chirkst, D. E.; Sulimova, M. A. Kinetic of phenol oxidation with iron-manganese concretions. *Russian Journal of General Chemistry* 2012, 82, 685. [\[CrossRef\]](#)
- ⁸ Costa, E. T. S.; Guilherme, L. K. G.; Lopes, N. C. G.; Visioli, E. L. Caracterização de subproduto de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas mono elementares. *Química Nova* 2009, 32, 868. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Aikpokpodion, P. E.; Ipinmoroti, R. R.; Omotoso, S. M. Evaluation of tea biomass for nickel contaminated waste water treatment. *Journal Soil Nature* 2010, 4, 7. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Santos, E. G.; Alsina, O. L. S., Silva, F. L. H. Desempenho de biomassa na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova* 2007, 30, 327. [\[CrossRef\]](#)
- ¹¹ Mimura, M.; Vieira, T. W. A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F. Aplicação de casca de arroz

- na adsorção de Cu, Ni e Zn. *Química Nova* **2010**, *33*, 1279. [[CrossRef](#)]
- ¹² Wilson, S. C.; Naidu, R. Organic contaminant speciation and bioavailability in the terrestrial environment. *Developments in Soil Science* **2008**, *32*, 187. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Namane, A.; Hellal, A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137*, 618. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1049. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Ncibi, M. C.; Altener, S.; Mahjoub, B.; Seffen, M.; Gaspard, S. Non-linear modelling of phenol adsorption using porous and non-porous low cost sorbents. *Twelfth International Water Technology Conference* **2008**, *12*, 385. [[Link](#)]
- ¹⁶ Pinheiro, M. H. T.; Lemos, V. P.; Fernandes, K. G.; Valentim, T. L. Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. *Química Nova* **2013**, *36*, 272. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Tavares, L. C.; Lemos, V. P.; Pinheiro, M. H. T.; Dantas Filho, H. A.; Fernandes, K. G. Adsorção de nitrato em caulinita a partir de rejeito de caulim modificado com uréia. *Cerâmica* **2013**, *59*, 640. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Santana, D. L.; Saraiva, A. C. F.; Neves, R. F.; Silva, D. L. Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim. *Cerâmica* **2012**, *58*, 238. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Lackovic, K.; Wells, J. D.; Johnson, B. B.; Angove, M. J. Modeling the Adsorption of Cd (II) onto Kaolinite and Mulloorina Illite in the Presence of Citric Acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *270*, 86. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Ikhsan, J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; Angove, M. J. The effect of aspartic acid on the binding of transition metals to kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *273*, 6. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361. [[CrossRef](#)]
- ²² Chung, H-K.; Kim, W-H.; Park, J., Cho, J.; Jeong, T-Y.; Park, P-K. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *28*, 241. [[CrossRef](#)]
- ²³ Freundlich, H. M. F. Z. Über die adsorption in lösungen. *Physico Chemical* **1906**, *57*, 385. [[Link](#)]
- ²⁴ Al-Harashsheh, M.; Shawabkeh, R. A.; Al-Harashsheh, A.; Batiha, M. M. Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 8098. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Sölener, M.; Tunali, S.; Özcan, A. S.; Özcan, A.; Gedikbey, T. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination* **2008**, *223*, 308. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ US EPA. Understanding variation in partition coefficient, kd, values, EPA 402-R-99-004A-B, 1999. [[Link](#)]
- ²⁷ Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Silva, A. G. Mendonça, E. S.; Netto, A. R. Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. *Soil Science Society of America Journal* **2001**, *65*, 1115. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Zegeye, A.; Yahaya, S.; Fialips, C. I.; White, M. L.; Gray, N. D.; Manning, D. A. C. Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities. *Applied Clay Science* **2013**, *86*, 47. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Madejova, J. Ftir techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* **2003**, *31*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Plante, A. F.; Fernandes, J. R.; Leifeld, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* **2009**, *153*, 1. [[CrossRef](#)]