AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Adsorção de cobalto em caulinita

Eliel da Silva Souza

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Adsorção de cobalto em caulinita

Eliel da Silva Souza

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2017

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino, meu guia, sempre presente na hora da angústia, ao meu pai Carlos Teixeira, minha mãe Maria Celene e aos meus irmãos Isael Souza, Dinaildo Souza, Elson Souza.”

AGRADECIMENTOS

A meu orientador, Dr. Paulo Sergio Cardoso Da Silva, pela orientação, apoio e estímulo para a realização desta pesquisa.

Agradeço especialmente, a sua amizade, otimismo e paciência. Sempre um exemplo de responsabilidade, profissionalismo e como pessoa.

Ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN, que através do seu programa de pós-graduação, permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

À Secretaria de Pós-Graduação do IPEN, pelo atendimento sempre atencioso. À Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN, pelo fornecimento da bolsa de estudo.

A todos os meus colegas do curso de pós-graduação, pela amizade, companheirismo e discussões.

Não há nenhum segredo para o sucesso. É o resultado de preparação, trabalho duro, e aprender com o fracasso.

(Gen. Colin L. Powell)

RESUMO

SOUZA, E. S. **ADSORÇÃO DE COBALTO EM CAULINITA**. 2017. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

O processo de adsorção vem sendo utilizado como uma técnica eficaz para a remoção de íons metálicos em efluentes. Neste trabalho são apresentados os estudos para avaliar a capacidade de adsorção de cobalto em caulinita, um adsorvente de baixo custo, visando à remoção deste íon de soluções aquosas. Foi analisada a área superficial específica (S) em 25 amostras de materiais preparadas de diferentes modos: caulinita, bentonita e carvão ativado e, misturas de caulinita-bentonita e caulinita-carvão ativado. Estas misturas foram preparadas pela adição de 10, 20, 30, 40 e 50% de carvão ativado ou bentonita à caulinita. As amostras de caulinita-carvão ativado e caulinita *in natura* foram calcinadas a 600 e 1000 °C por 4 horas. Foi escolhida para os testes de adsorção a mistura de caulinita com 10% de carvão ativado por apresentar a melhor relação custo benefício em relação à S. Os parâmetros de adsorção investigados nesta mistura foram: tempo de contato, pH, concentração inicial de soluto, competição iônica e força iônica. Verificou-se que o tempo de contato e o pH otimizados para o propósito do trabalho foram 30 min e pH 6. Nestas condições a eficiência de remoção do íon cobalto da solução foi superior a 80%. Verificou-se que a presença de íons Cr e Zn, bem como o aumento da força iônica diminuem a capacidade de adsorção do Co na mistura adsorvente. As isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram R^2 iguais a 0,906 e 0,597, respectivamente. Os parâmetros determinados nestas isotermas indicaram um processo espontâneo, ou seja, energeticamente favorável, para a adsorção do Co nas condições e que foram realizadas este trabalho.

Palavras-chave: Adsorção, área superficial, caulinita, bentonita, carvão ativado.

ABSTRACT

SOUZA, E. S. **COBALT ADSORTION IN KAOLINITE**. 2017. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

The adsorption process has been used as an efficient technique for the removal of metallic ions in industrial effluent. In this work, it is presented the studies to evaluate the adsorption capacity of cobalt in kaolinite, a low cost adsorbent, aiming at the removal of this ion from aqueous solutions. The specific surface area (S) was analyzed in 25 samples prepared in different ways: kaolinite, bentonite and activated carbon and, mixtures of kaolinite-bentonite and kaolinite-activated carbon. These mixtures were prepared by adding to kaolinite 10, 20, 30, 40 or 50% of activated charcoal or bentonite. Samples of kaolinite-activated charcoal mixture and raw kaolinite were also calcined at 600 and 1000 °C for 4 hours. The adsorption parameters investigated for these adsorbents were: contact time, pH, solute initial concentration, ionic competition and ionic strength. It was found that the optimized contact time and pH, for the purpose of this work, were 30 min and pH 6. Under these conditions the cobalt ion removal efficiency was greater than 80%. It was verified that the presence of Cr and Zn ions, as well as the increase in ionic strength caused a decrease in the adsorption capacity of Co in the adsorbent mixture. The Langmuir and Freundlich isotherms presented R^2 equal to 0.906 and 0.597, respectively. The parameters determined by these isotherms indicated a spontaneous process, i.e., energetically favorable, for the adsorption of Co under the conditions that this work was carried out.

Key words: Kaolinite, adsorption, surface area, bentonite, activated carbon.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Denominações das amostras dos adsorventes utilizados e suas misturas com e sem calcinação-----	26
Tabela 3.2 – Elementos determinados por ativação neutrônica, radioisótopos formados na ativação, energias dos raios gama utilizadas na espectrometria gama, meias vidas e seus respectivos tempo de decaimento-----	38
Tabela 3.3 – Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, nos materiais de referência certificados SRM 1646a e STM-2 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DRP e ER em %-----	40
Tabela 3.4 – Valores de limites de detecção (LD) da técnica de INAA ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, conforme indicado) obtidos nos materiais de referência STM-2 e SRM 1646a-----	42
Tabela 4.1 – Resultados obtidos para teor de umidade (TU), matéria orgânica (MO) e perda ao fogo (PF), para os adsorventes estudados.-----	51
Tabela 4.2 – Concentrações Co, Cr, Fe e Zn das amostras estudadas: bentonita (B), caulinita (C), carvão ativado (CA), bem como suas misturas caulinita-bentonita (CB), caulinita-carvão ativado (CA) e caulinita calcinada (CC).-----	54
Tabela 4.3 – Média das áreas superficiais específicas (S) dos materiais estudados (n=2)-----	56
Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich-----	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática de (a) uma lâmina de aluminossilicato tetraédrica, (b) uma lâmina octaédrica, (c) a estrutura de um argilomineral 1:1 e d) a estrutura de um argilomineral 2:1. Adaptado de UFES (2011)-----	16
Figura 3.1 – Ilustração dos materiais adquiridos para este trabalho-----	24
Figura 3.2 – Equipamentos usados para a determinação: (a) estufa para o teor de umidade (TU); e (b) mufla para a matéria orgânica (MO) e a perda ao fogo (PF).-----	28
Figura 3.3 – Ilustração o processo de captura de nêutrons por um núcleo alvo seguido pela emissão de radiação gama-----	30
Figura 3.4 – Amostras acondicionadas nos saquinhos de polietileno antes da irradiação-----	32
Figura 3.5 – Preparação dos padrões pipetados multielementares em tiras de papel filtro-----	33
Figura 3.6 – Tubo de alumínio, conhecido como “COELHO”, usado para acondicionar as amostras a serem irradiadas-----	34
Figura 3.7 – Ilustração do material após irradiação (a) panelinhas usadas e amostras depois de acondicionadas, (b) o recipiente (blindagem de chumbo) usado para armazenar as panelinhas contendo as amostras irradiadas-----	35
Figura 3.8 – Ilustração do equipamento para espectrometria gama utilizado para obtenção das atividades das amostras irradiadas-----	36
Figura 4.1 – Efeito do tempo de contato na adsorção de íons Co^{2+} pelo adsorvente CCA1 na concentração inicial $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (a) capacidade de adsorção (q_t), (b) eficiência de adsorção ($E\%$)-----	59
Figura 4.2 – Adsorção de cobalto em função pH. (a) Capacidade de adsorção (q_t) e (c) eficiência de adsorção ($E\%$) para tempo de contato de 30 min; (b) capacidade de adsorção (q_t) e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) para contato de 60 min-----	61
Figura 4.3 – Adsorção de cobalto em função da concentração inicial do soluto. (a) Capacidade de adsorção (q_t) em função da concentração inicial de soluto, (b) influencia da concentração inicial do soluto em função da concentração de equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$)-----	63

Figura 4.4 – Adsorção de cobalto em função da presença de íons cromo como interferente. (a) Capacidade de adsorção (q_t), (b) concentração inicial do soluto <i>versus</i> concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$) do cromo e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto -----	66
Figura 4.5 – Adsorção de cobalto em função da presença do íon ferro interferente. (a) Capacidade de adsorção (q_t), (b) concentração inicial do soluto <i>versus</i> concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção do ferro e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto -----	67
Figura 4.6 – Adsorção de cobalto em função da presença de íon zinco como interferente. (a) Capacidade de adsorção (q_t), (b) concentração inicial do soluto <i>versus</i> concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$) do zinco e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto -----	69
Figura 4.7 – Adsorção de cobalto em função da força iônica. (a) Capacidade de adsorção e (b) eficiência de adsorção ($E\%$) -----	70
Figura 4.8 – Isoterma de adsorção de Langmuir para o elemento cobalto-----	73
Figura 4.9 – Isoterma de adsorção de Freundlich para o elemento cobalto-----	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Descrição das amostras	24
3.2	Moagem.....	25
3.3	Ativação térmica.....	25
3.4	Caracterização físico-química das amostras.....	27
3.4.1	Teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo.....	27
3.4.2	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental.....	29
3.4.2.1	Princípio do método.....	29
3.4.2.2	Preparação das amostras e materiais de referência para irradiação	31
3.4.2.3	Irradiação de amostras e materiais de referência	33
3.4.2.4	Sistemas de detecção e contagem	35
3.4.2.5	Determinação das concentrações dos elementos.....	37
3.4.2.6	Validação do procedimento analítico.....	39
3.4.2.6.1	Material de referências certificados.....	39
3.4.2.6.2	Limite de detecção para INAA.....	41
3.4.3	Análise da área superficial específica	43
3.5	Estudos dos parâmetros de adsorção	44
3.5.1	Preparos das soluções.....	44
3.5.2	A adsorção	44

3.5.3	Efeito do tempo de contato	45
3.5.4	Efeito do pH	45
3.5.5	Efeito da concentração inicial do soluto	46
3.5.6	Competição iônica.....	46
3.5.7	Efeito da força iônica.....	47
3.5.8	Isotermas de Adsorção	47
3.5.8.1	Modelos de isotermas de adsorção.....	48
3.5.8.1.1	Isoterma de Langmuir	48
3.5.8.1.2	Isoterma de Freundlich.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Caracterizações físico-química dos adsorventes	51
4.1.1	Teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo.....	51
4.1.1.1	Teor de umidade	51
4.1.1.2	Matéria orgânica.....	52
4.1.1.3	Perda ao fogo.....	53
4.1.2	Análise por ativação neutrônica instrumental.....	53
4.1.2.3	Composição química dos adsorventes.....	53
4.1.3	Área superficial específica	55
4.2	Estudos dos parâmetros de adsorção	58
4.2.1	Efeito do tempo de contato	58
4.2.2	Efeito do pH	60
4.2.3	Efeito da concentração inicial do soluto	62
4.2.4	Adsorção competitiva	64
4.2.4.1	Adsorção competitiva cobalto-cromo	65
4.2.4.2	Adsorção competitiva cobalto-ferro	66

4.2.4.3	Adsorção competitiva cobalto-zinco	68
4.2.5	Efeito da força iônica.....	70
4.2.6	Isotermas de adsorção.....	71
5	CONCLUSÕES.....	74
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
	APÊNDICE A	86
	APÊNDICE B	90

1 INTRODUÇÃO

As questões relacionadas ao abastecimento e utilização de água potável já são há muito tempo discutidas, bem como alertas sobre a sua escassez, devido ao mau uso, já foram apontados como fatores de risco à proteção do meio ambiente (NETO e TOPP, 2000; MMA, 2000). O desenvolvimento de um país tende a aumentar o consumo industrial de água proporcionalmente ao consumo de energia (EIA, 2013). Nas últimas décadas as legislações ambientais têm se tornado mais restritas, fazendo com que sejam procuradas alternativas viáveis de uso racional e sustentável da água bem como a redução de custos nos seus processos de tratamento (AHMETOVIĆ et al., 2014).

No entanto, o que se verifica é que tanto nos países desenvolvidos quanto nos em desenvolvimento as atividades humanas cada vez mais contribuem tanto para a escassez quanto para o comprometimento dos recursos hídricos. Além disso, as mudanças climáticas observadas recentemente constituem outro fator para acentuar a disparidade na distribuição de água potável, desestabilizando o seu fornecimento (ORSINI, 2008). Desta forma o desenvolvimento e gerenciamento dos recursos hídricos assumem grande importância além de terem ainda como vantagens a redução dos níveis de pobreza e de doenças; auxiliam na proteção contra desastres naturais; incentivam a reutilização e conservação da água; asseguraram a sustentabilidade do crescimento urbano e também a proteção aos sistemas aquáticos.

Esta crescente demanda por água tem feito de seu reuso planejado um tema atual e de grande importância e diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de estabelecer procedimentos de tratamento de água tanto para contaminantes orgânicos quanto inorgânicos (RULYOV et al., 2000; GITARI et al., 2008; SCOTT et al., 2011; PISARENKO et al., 2012; DAS et al., 2014; CERQUEIRA et al., 2014; MOHAN et al., 2014; GARCIA-SEGURA et al. 2015) visando a sua reutilização.

A reutilização de água pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não. Importância especial ao reuso da água já foi abordada na Agenda 21, que recomendou a implementação de políticas de gestão dirigidas para o uso e reciclagem de efluentes, integrando proteção de saúde pública de grupos de risco com práticas ambientais adequadas (BRASIL, República Federativa do Ministério do Meio Ambiente. Agenda 21 Brasileira, 2002). No Brasil, de acordo com a Resolução Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Entre os principais tipos de atividades geradoras de efluentes contaminados com íons metálicos podem-se citar as indústrias de couro, química, metalúrgica, papel, beneficiamento de resíduos, recobrimento metálico, têxtil, borracha, gráfica, mineração entre outras. Muitas destas indústrias necessitam ainda de um grande consumo de água, desta forma a reciclagem e o reuso podem ser uma oportunidade tanto para a redução de custos quanto para o uso racional de recursos naturais (CENTI e PERATHONER, 1999).

Diversos métodos são aplicados para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, tais como, troca iônica, extração com solvente, flotação, coagulação, eletrodeposição, precipitação química, separação por membranas e adsorção (LIAO et al., 2016).

Dentre os diversos métodos físico-químicos, a adsorção em argilas se destaca por ser um método considerado efetivo e barato, de fácil operação, aplicabilidade em baixas concentrações, e ainda por apresentar a possibilidade de modificações químicas como a intercalação, pilarização, ativação térmica, ativação ácida ou básica e além de serem fácil obtenção quando comparado aos demais (AL-JLIL e ALSEWAILEM, 2009).

O termo argila é definido de forma ampla como os minerais que compõem a fração coloidal de solos, sedimentos, rochas e podem ser compostos de misturas de minerais de grãos finos de um ou mais argilomineral e cristais de outros minerais como quartzo, carbonato e óxidos metálicos e apresentam

partículas que possuem diâmetro inferior a 2 μm . O termo argila também é usado para definir materiais que se tornam plásticos quando misturados com uma pequena quantidade de água (ZHOU et al., 2016).

Argilomineral é o termo utilizado para definir silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, por isso também são chamados de filossilicatos, constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Existem cerca de 40 argilominerais, sendo a caulinita, haloisita, illita, esmectita, entre outros, alguns exemplos (MELLO et al. 2011; AGUIAR et al., 2002; JIMENEZ et al., 2004). Na Figura 1.1 são apresentadas as estruturas de uma lâmina tetraédrica, uma lâmina octaédrica, um argilomineral de estrutura 1:1 (formados por uma lâmina tetraédrica sobreposta a uma octaédrica) e um argilomineral de estrutura 2:1 (formado por uma lâmina octaédrica intercalada entre suas lâminas octaédricas).

O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa (TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A., 2009).

Figura 1.1 – Representação esquemática de (a) uma lâmina de aluminossilicato tetraédrica, (b) uma lâmina octaédrica, (c) a estrutura de um argilomineral 1:1 e d) a estrutura de um argilomineral 2:1. Adaptado de UFES (2011).

Fonte: UFES, 2011

A capacidade adsorptiva das argilas é devida à existência de forças atrativas não compensadas em sua superfície. Esta capacidade pode ser modificada, aumentando a capacidade de adsorção, por meio de processos físicos ou químicos (MAGRIOTIS et al., 2014; MEIER et al., 1999).

A intercalação é um processo químico pelo qual ocorre a inserção de átomos, moléculas ou íons dentro de uma estrutura cristalina (como um argilomineral) que contém um sistema interconectado de vazios estruturais com dimensões apropriadas (KONTA, 1995). As reações de intercalação são, usualmente, reversíveis e são também transformações pseudomórficas, uma vez que a integridade da estrutura cristalina é mantida, tanto na reação direta quanto na inversa. A interação entre a estrutura cristalina e átomos, moléculas ou íons é baseada na interação dipolo/dipolo ou em ligação de hidrogênio, esse sendo o caso da caulinita e da haloisita (BHATTACHARYA e GUPTA, 2008).

A pilarização é um processo que consiste basicamente na introdução de novos sítios em espaços vagos da estrutura das argilas para que estas passem a ter propriedades específicas, por exemplo, como adsorventes no controle de substâncias tóxicas e efluentes para proteção do meio ambiente (TEIXEIRA-NETO, E. e TEIXEIRA-NETO, A., 2009).

O processo de ativação térmica permite modificar as propriedades físico-químicas por meio de modificações estruturais causadas pelas temperaturas elevadas que podem alterar significativamente as estruturas cristalinas ou amorfas dos minerais presentes nas argilas (GAO et al., 2016).

Na ativação ácida a alteração da estrutura de argilas ocorre por meio de tratamento com ácidos fortes como ácido sulfúrico ou clorídrico, aumentando sua área superficial e desta forma suas propriedades adsorptivas (BHATTACHARYA e GUPTA, 2008).

O fenômeno de adsorção está associado a vários atributos das argilas que podem influenciar a adsorção de íons metálicos, sendo os principais: o tipo e teor de argilominerais, área superficial específica (S) e teor de matéria orgânica (MO). Estudos relatados por WAINIPEE et al. (2013); BHATTACHARYYA e GUPTA (2008) e HEISTER (2014) demonstraram que a capacidade de adsorção

está relacionada à S, visto que uma elevada S favorece o processo de adsorção. A extensão da adsorção aumenta com o aumento da área superficial do adsorvente.

Na fração mineral, os constituintes importantes para adsorção são os argilominerais e os óxidos cristalinos ou amorfos de ferro, alumínio e manganês. Os minerais de argila têm cargas negativas provenientes de substituição isomórfica e que atraem cátions para serem adsorvidos enquanto que os ânions sofrem repulsão (TEIXEIRA-NETO, E. e TEIXEIRA-NETO, A., 2009).

Estes atributos têm papel importante na adsorção de íons metálicos, pois estes ligam-se fortemente a cargas negativas. As forças envolvidas no processo de adsorção podem variar desde as de natureza puramente física (adsorção física) também chamada fisissorção até as de natureza química (adsorção química) também chamada quimissorção. A energia envolvida é maior para a quimissorção uma vez que a adsorção ocorre através de ligação covalente. A fisissorção apresenta energia de ligação mais baixa, pois a adsorção ocorre através de dipolo induzido ou forças de Van Der Waals, ou seja, ligações fracas (GUTIERREZ e FUENTES, 1993).

A capacidade de adsorção de um determinado adsorvente pode variar de acordo com os parâmetros aplicados tais como: tempo de contato (TC), pH, concentração inicial do soluto, presença de outros íons na solução e força iônica (CARAMALĂU et al. 2009; EL-SADAAWY e ABDELWAHA, 2014; GHILOUFI, 2015).

De acordo com ZHANG et al. (2016); GAD et. al., (2011); GLATSTEIN e FRANCISCA (2015), o TC, pH e o efeito da concentração inicial influenciam na adsorção de íons metálicos em solução de forma que a otimização destes parâmetros propiciam maior eficiência de adsorção para um determinado íon de interesse. Porém, a presença de outros íons na solução pode impedir a adsorção nos sítios ativos da superfície do adsorvente e, conseqüentemente diminuir a eficiência de adsorção do íon que se deseja remover da solução.

Uma das maneiras de estudar a adsorção de íons metálicos é pelo uso de isotermas de adsorção. Dentre os modelos de isotermas existentes que descrevem a adsorção de metais em um dado adsorvente, os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich. De acordo com GONÇALVES et al. (2013) essas equações, embora não esclareçam sobre os mecanismos associados à adsorção, são facilmente aplicáveis para adsorção de quaisquer íons com a vantagem de fornecer informações que possam ser relacionadas às propriedades do adsorventes. As isotermas de adsorção descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade de um elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final (GUTIERREZ e FUENTES, 1993) fornecendo a capacidade máxima de adsorção no meio considerado.

Dentre os diversos argilominerais, a caulinita, apesar de não possuir histórico comercial para aplicação em adsorção, desponta como um mineral com características adequadas para sua utilização na área ambiental por apresentar baixo custo, possibilidade de apresentar alta eficiência quando modificada, área superficial, capacidade de troca catiônica, além de ser de fácil obtenção (TARASEVICH e KLIMOVA, 2001). Caulim é o nome comercial dado a uma argila branca ou quase branca, constituída essencialmente de caulinita, sendo um material argiloso e com baixo teor de ferro. Os caulins são usados na fabricação de porcelana há mais de três mil anos e, atualmente, como matéria-prima para indústrias de papel, tintas, cerâmicas, refratários, catalisadores, louças de mesa, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, vidros, cosméticos, pesticidas, entre outros, (LUZ et al., 2000; GAO et al. 2016).

A caulinita é um argilomineral formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 (Fig. 1c) em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada de folha de gibsita ligada entre si em uma única camada, através de um oxigênio comum, dando uma estrutura fortemente polar (GAO et al., 2016).

Comparando-se com outros adsorventes, a caulinita apresenta uma menor capacidade de adsorção, no entanto, processos de tratamento ácido, térmico ou mecânico podem melhorar esta capacidade (SURAJ et al., 1998). Além disso, a caulinita apresenta a vantagem de ser mais barata que os adsorventes

clássicos utilizados para remoção de metais de solução aquosa tais como carvão ativado e bentonita. Recentemente, diversas pesquisas têm sido publicadas acerca do uso deste argilomineral para esta finalidade (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008; JIANG et al., 2010; ZHAO et al., 2014; DAWODU e AKPOMIE, 2014; GUERRA e SILVA, 2014).

O tratamento térmico da caulinita na região de alta temperatura, iniciando-se por volta de 450 °C, resulta em perda da água de hidratação com a formação de um produto amorfo denominado metacaulinita (SILVA e SANTANA, 2013; GAO et al., 2016). O processo poder ser descrito pela Equação 1.1.

Outra alteração química e térmica que ocorre com a caulinita é redução, a altas temperaturas, na presença de carvão. Em temperaturas entre 500 e 1300 °C pode ocorrer à reação global mostrada na Equação 1.2 (PANDA et al., 1999).

Este tratamento é geralmente empregado para aplicações em cerâmica, no entanto, as capacidades adsorptiva dos produtos desta reação não foram ainda testadas.

Uma argila comumente empregada para fins de adsorção é a bentonita. Esta consiste predominantemente do mineral montmorilonita, um hidrossilicato de alumínio. O termo "bentonita" foi usado pela primeira vez por Knight em 1889, após a descoberta de uma argila plástica altamente coloidal perto de Fort Benton no leito cretáceo do Wyoming (LEITE et al., 2008). A bentonita é uma argila catiônica de ocorrência natural, que pode ser processada ou modificada para adaptar suas propriedades, por isso é adequada para várias aplicações e usos (LIU et al., 2016). Na sua forma pura ou com alguns aditivos ou modificações químicas, a bentonita pode ser utilizada como lama rotativa, um agente antiaglutinante para certos adubos granulados, um aglutinante na aglomeração de alimentos para gado, em pesticidas ou óleo mineral, para enchimento, desodorização de óleo, paletização ou branqueamento, e na

construção civil, fundições e alquilação de fenol (CUONG et al., 2015; TAYLOR-LANGE et al., 2015; UDDIN, 2017).

O adsorvente mais utilizado para fins de remoção de íons em solução é o carvão ativado. Este tem sido reconhecido como um dos mais antigos e amplamente utilizado para o tratamento de água e esgoto para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. A aplicação de carvão ativado no processo de adsorção é principalmente dependente da química dos grupos funcionais de superfície e estrutura de poros (BHATNAGAR et al., 2013).

A maioria dos trabalhos que visa aumentar a capacidade de adsorção da caulinita o faz por meio de tratamentos térmicos ou ácidos (JIANG et al., 2010). Uma abordagem ainda pouco estudada é a verificação da capacidade de adsorção de misturas de caulinita com adsorventes clássicos (benonita e carvão ativado) e bem como dos produtos da reação de redução da caulinita com carvão.

Este trabalho propõe estudar a capacidade adsorptiva da caulinita; caulinita calcinada a 600 °C e 1000 °C; misturas de caulinita com bentonita; misturas de caulinita com carvão ativado; e misturas de caulinita e carvão ativado calcinadas a 600 °C e 1000 °C na adsorção de íons cobalto em solução.

O cobalto (Co) é um elemento essencial para a saúde humana e animal. Por outro lado, concentrações elevadas (acima de 1,0 mg.L⁻¹) têm impacto prejudicial à saúde, resultando em paralisia, diarreia, irritação pulmonar e defeitos ósseos (HE et al., 2011). Portanto, a remoção de Co²⁺ das águas residuais é necessária e tem recebido ampla atenção nos últimos anos (CUONG et al., 2015).

Além do cobalto estável existe ainda a preocupação em relação ao ⁶⁰Co, que é um emissor gama de alta energia (1173 e 1332 keV) e meia vida de 5,3 anos. Este radionuclídeo é gerado em quantidades relativamente altas em usinas nucleares, sendo um dos principais responsáveis pela dose de radiação recebida pelos trabalhadores. Uma vez liberados no ambiente, os radionuclídeos podem ser transportados pela água e adsorvidos pela matéria em partículas inorgânicas e/ou depositados em sedimentos de fundo causando uma situação adversa para os seres vivos (CUONG et al., 2015). LAURIA et al. (2011) e CARVALHO et al. (2013) verificaram contaminação de sedimentos na região de

Angra dos Reis por ^{60}Co e ^{137}Cs , devida a liberação de efluentes do circuito de resfriamento das usinas. De acordo com MUSTAFA e ZAITER, (2011) é necessária à busca por métodos adequados e economicamente viáveis para tratar os resíduos radioativos antes da sua eliminação.

Os resíduos líquidos que contêm radionuclídeos têm de ser armazenados durante um determinado período de tempo para decair. Radionuclídeos com meias-vidas curtas decaem durante este tempo de armazenamento (GAD et. al., 2011; CUONG et al., 2015). Radionuclídeos mais duradouros, tais como ^{60}Co , ainda podem estar presentes em concentrações acima do limite de descarga mesmo depois de vários anos de armazenamento (GAD et. al., 2011; MUSTAFA e ZAITER, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção da caulinita *in natura* e ativada termicamente e misturas de caulinita com carvão ativado e bentonita em diferentes proporções, para remoção de íons Co^{2+} de soluções aquosas.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudar a capacidade adsorptiva da caulinita; da caulinita calcinada a 600 °C e 1000 °C; de misturas de caulinita com bentonita; de misturas de caulinita com carvão ativado; e de misturas de caulinita e carvão ativado calcinadas a 600 °C e 1000 °C na adsorção de íons cobalto em solução.
- ✓ Estabelecer parâmetros que favoreçam a melhor capacidade de adsorção.
- ✓ Verificar a influência da presença dos íons de ferro, zinco e cromo na solução, na adsorção do cobalto.
- ✓ Verificar a influência da força iônica da solução na adsorção do cobalto.
- ✓ Determinar a constante de adsorção e quantidade máxima de adsorção através das isotermas de Langmuir e Freundlich.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Descrição das amostras

Neste trabalho foram estudados inicialmente os três materiais ilustrados na Figura 3.1: bentonita (B), caulinita (C) e carvão ativado (CA). A bentonita foi obtida no comércio para materiais cerâmicos, a caulinita foi obtida da empresa IMERYS (divisão de pigmento para papel) e o carvão ativado encontrava-se disponível no estoque do IPEN.

Figura 3.1 – Ilustração dos materiais adquiridos para este trabalho.

Fonte: autor da dissertação

Para a preparação das misturas dos adsorventes, foram adicionadas bentonita ou carvão ativado nas proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% à caulinita. As amostras foram homogeneizadas e estocadas em recipientes adequados de polietileno, que eram agitados na hora da retirada das amostras para pesagem.

Na Tabela 3.1, são apresentadas denominações dadas às amostras dos adsorventes estudados: caulinita (C), bentonita (B), carvão ativado (CA), misturas de caulinita com bentonita (CB) e misturas de caulinita com carvão ativado (CCA). As numerações 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem à proporção de bentonita ou carvão ativado em cada mistura: 10, 20, 30, 40, e 50%, respectivamente. T1 indica que a amostra foi calcinada a 600 °C e T2 indica que a amostra foi calcinada a 1000 °C.

3.2 Moagem

Para a preparação das amostras *in natura* e das misturas, alíquotas com aproximadamente 200 g de caulinita, 150 g de bentonita e 150 g de carvão ativado foram secas a 100 °C, por 8 horas, em estufa, para remoção da umidade, depois foram trituradas em almofariz, passadas em peneira de 250 mesh/63 µm com finalidade de obter uma menor fração granulométrica e, conseqüentemente uma maior área superficial específica (S).

Antes de efetuar uma nova peneiração, a peneira foi limpa cuidadosamente com a finalidade de retirar das malhas quaisquer partículas que pudessem estar presas e contaminar a nova amostra.

3.3 Ativação térmica

A ativação térmica consiste em aquecer o material adsorvente a uma determinada temperatura visando à promoção de uma alteração estrutural que aumente a sua área superficial específica (HEISTER, 2014).

Neste trabalho foram testadas as calcinações da caulinita *in natura* e em presença de carvão, nas proporções das misturas propostas para o trabalho.

Para a ativação térmica, alíquota com aproximadamente 0,5 g das amostras de caulinita e as mistura caulinita/carvão ativado foram aquecidas em mufla a temperaturas de 600 e 1000 °C, por 4 horas.

Tabela 3.1 – Denominações das amostras dos adsorventes utilizados e suas misturas com e sem calcinação.

Nomes das amostras	Denominações
Caulinita	C
Bentonita	B
Carvão ativado	CA
Caulinita/Bentonita	CB1
Caulinita/Bentonita	CB2
Caulinita/Bentonita	CB3
Caulinita/Bentonita	CB4
Caulinita/Bentonita	CB5
Caulinita/Carvão ativado	CCA1
Caulinita/Carvão ativado	CCA2
Caulinita/Carvão ativado	CCA3
Caulinita/Carvão ativado	CCA4
Caulinita/Carvão ativado	CCA5
Caulinita calcinada (600 °C)	CCT1
Caulinita/Carvão ativado (600 °C)	CCA1T1
Caulinita/Carvão ativado (600 °C)	CCA2T1
Caulinita/Carvão ativado (600 °C)	CCA3T1
Caulinita/Carvão ativado (600 °C)	CCA4T1
Caulinita/Carvão ativado (600 °C)	CCA5T1
Caulinita calcinada (1000 °C)	CCT2
Caulinita/Carvão ativado (1000 °C)	CCA1T2
Caulinita/Carvão ativado (1000 °C)	CCA2T2
Caulinita/Carvão ativado (1000 °C)	CCA3T2
Caulinita/Carvão ativado (1000 °C)	CCA4T2
Caulinita/Carvão ativado (1000 °C)	CCA5T2

Fonte: autor da dissertação

3.4 Caracterização físico-química das amostras

Para a caracterização físico-química das amostras foram determinados os teores de umidade, matéria orgânica, perda ao fogo, composição elementar e área superficial específica.

3.4.1 Teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo

Para determinação dos teores de umidade (TU), matéria orgânica (MO) e perda ao fogo (PF) foram usados cadinhos previamente lavados, descontaminados e secos em estufa por 24 horas a 100 °C e foi aguardado um período de resfriamento em ambiente livre de umidade (dessecador) antes de serem pesados em balança com precisão analítica 0,001 g.

Uma alíquota com aproximadamente 0,5 g das amostras dos adsorventes individuais: bentonita, caulinita e carvão ativado, e das misturas de caulinita/bentonita e caulinita/carvão ativado, foi então, posta em cadinho de porcelana, pesada e submetida aos seguintes testes:

- ❖ Teor de umidade;
- ❖ Matéria orgânica;
- ❖ Perda ao fogo.

Para determinação do TU as amostras dos adsorventes foram submetidas a 100 °C por 24 horas em estufa de secagem e esterilização da marca FANEM e modelo 315 SE (Figura 3.2a).

Figura 3.2 – Equipamentos usados para a determinação: (a) estufa para o teor de umidade (TU); e (b) mufla para a matéria orgânica (MO) e a perda ao fogo (PF).

Fonte: autor da dissertação

Após as amostras passarem na estufa, estas foram submetidas a 450 e 1000 °C por 4 e 2 horas para a determinação da MO e PF, respectivamente, em estufa de altas temperaturas (mufla) (Figura 3.2b). Esta consiste basicamente de uma câmara metálica com revestimento interno feito de material refratário e equipado com resistências capazes de elevar a temperatura interior a valores acima de 1000 °C. Esta mufla possui faixa de trabalho que variam de 200°C a 1200°C.

Após cessar cada uma das etapas, o TU, MO e PF foram determinadas pela diferença de massa antes e após cada uma das calcinações.

3.4.2 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

3.4.2.1 Princípio do método

A descoberta da ativação nuclear, ou seja, a reação de elementos com outros núcleos ou partículas subnucleares para formar substâncias radioativas, foi feita em 1934 por Irene Joliot-Curie e Frederic Joliot-Curie que bombardearam alumínio, boro e magnésio com partículas alfa naturais (ALFASSI, 1990).

A sugestão de usar a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) para análise elementar foi feita em 1936 por C. Hevesy e H. Levi, que descobriram que amostras contendo certos elementos de terras raras se tornaram altamente radioativos após exposição a uma fonte de nêutrons (ALI, 1999). A partir desta observação, eles rapidamente reconheceram o potencial de empregar reações nucleares em amostras, seguidas pela medição da radioatividade induzida para facilitar a identificação qualitativa e quantitativa de elementos maiores, menores e traços presentes nas amostras (ALI, 1999).

A INAA é um método de análise química quantitativa e qualitativa baseada nas reações nucleares que ocorrem durante o processo de bombardeamento com nêutrons dos elementos químicos presentes na amostra que se deseja analisar. Neste processo ocorre a conversão de núcleos estáveis em outros núcleos, geralmente radioativos, por meio de reações nucleares (ALFASSI, 1990 e GREENBERG et al., 2011).

Dependendo da intensidade do fluxo de nêutrons e da seção de choque do núcleo alvo, este pode sofrer uma reação do tipo (n, γ) , na qual o núcleo absorve um nêutron, resultando em um núcleo em estado excitado que irá decair pela emissão de um fóton gama pronto (emitido no instante da reação) para uma configuração mais estável. Esta configuração é, geralmente, um núcleo radioativo que, por sua vez, irá decair pela emissão de um fóton gama atrasado com meia vida ($T_{1/2}$) e energia de emissão gama características.

Este método utiliza nêutrons que ao interagirem com núcleos alvos, por meio de choques simples, ou captura, dão origem a núcleos compostos em estado altamente excitado. Estes núcleos podem perder sua energia por vários

processos de desintegração, emitindo partículas e/ou radiações até voltarem novamente à estabilidade.

O tipo de partícula ou radiação emitida depende da energia dos nêutrons de bombardeio (térmicos, com energia abaixo de 0,025 eV, epitérmicos, com energia de 0,025 eV a 0,5 MeV e rápidos, com energia $> 0,5$ MeV) e do núcleo atingido, sendo que, na maioria dos casos, o núcleo formado irá decair emitindo radiação gama (γ).

A sequência de eventos ocorridos durante o tipo mais comum de reação nuclear usada para INAA, a captura de nêutrons, é ilustrada na Figura 3.3 (ALI, 1999).

Figura 3.3 – Ilustração o processo de captura de nêutrons por um núcleo alvo seguido pela emissão de radiação gama.

Fonte: ALI, 1999

Normalmente não são conhecidos todos os parâmetros físicos, tais como o fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos no reator, secção de choque de absorção dos nêutrons, etc., com suficiente exatidão para se fazer medidas absolutas da atividade do radioisótopo formado na reação nuclear. Desta forma, neste trabalho, foi adotado o método comparativo de análise por ativação, sendo que, as amostras e materiais de referência certificados (MRC) foram irradiados nas mesmas condições e posteriormente foram medidos os picos de radiação gama da amostra e dos MRC na mesma geometria de contagem.

3.4.2.2 Preparação das amostras e materiais de referência para irradiação

A preparação das amostras e dos materiais de referência para irradiação foi conduzida com o máximo cuidado para obtenção de resultados precisos e exatos, considerando a possibilidade de contaminação nesta etapa.

As amostras de adsorventes foram irradiadas com aproximadamente 0,1 g antes e após os estudos dos parâmetros de adsorção.

Além dos adsorventes, também foram analisadas as soluções de cobalto com as seguintes concentrações: 0,025; 0,0375; 0,5; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 e 0,4 mg L⁻¹; as soluções contendo os íons em sistemas binários Co-Cr, nas concentrações: 0,0375, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,4 mg L⁻¹ de Cr; Co-Fe, nas concentrações 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 mg L⁻¹ de Fe; Co-Zn nas concentrações 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ de Zn e as soluções usadas para estudo do efeito da força iônica, nas concentrações 25, 50, 100, 300 e 500 mg L⁻¹ do íon sódio (Na⁺) na forma de NaCl, antes dos testes de adsorção. Para a análise, estas soluções foram preparadas pipetando-se 1 mL de cada uma delas em tiras de papel filtro e secas sob lâmpada infravermelho.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais de referências (MR): Estuarine Sediment, SRM 1646a do National Institute of Standards and Technology (NIST); o Syenite, Table Mountain, STM-2, do United States Geological Survey (USGS) para caracterização elementar dos adsorventes. Foram pesados aproximadamente 70 mg deste material e acondicionado em saquinhos de polietileno previamente limpos que em seguida foram selados.

Os materiais de referências Marine Sediment (MESS-3) do National Research Council of Canada (NRC – CNRC) e Marine Sediment, JMS-1 do Japan Geochemical Reference Materials foram utilizados para determinação de cobalto, ferro, zinco e cromo nos experimentos de adsorção. Destes, foram pesados aproximadamente 100 mg que foram acondicionados em saquinhos de polietileno previamente limpo e em seguida foram selados.

Vale salientar que estes padrões já se encontravam em forma de pó em granulometria fina.

Um exemplo das amostras já acondicionadas nos saquinhos de polietileno selados é mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Amostras acondicionadas nos saquinhos de polietileno antes da irradiação.

Fonte: autor da dissertação

O uso de padrões certificados por instituições reconhecidas apresenta uma série de vantagens, podendo-se mencionar as seguintes:

- ❖ Possuem valores certificados para um grande número de elementos, que é apropriado para uma análise multielementar;
- ❖ Apresenta a mesma natureza física das amostras, o que garante uma boa geometria de irradiação e contagem;
- ❖ Evitam-se problemas relacionados à preparação de padrões.

Além dos materiais de referências citados, também foram empregados, tanto na caracterização elementar dos adsorventes quanto nos experimentos de adsorção, padrões multielementares em concentrações conhecidas, pipetados sobre tiras de papel de filtro que foram, a seguir, dobradas e acondicionadas em saquinhos de polietileno e selados em seladora (Figura 3.5).

Figura 3.5 – Preparação dos padrões pipetados multielementares em tiras de papel filtro.

Fonte: autor da dissertação

3.4.2.3 Irradiação de amostras e materiais de referência

As amostras foram irradiadas com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante emitida pelos radioisótopos formados foi medida usando-se a espectrometria gama (GREENBERG et al., 2011).

Nessas irradiações cada conjunto contendo amostras e materiais de referência (intercalados) foi irradiado em um tubo de alumínio com cerca de 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro, especialmente desenvolvido para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP (Figura 3.6).

Figura 3.6 – Tubo de alumínio, conhecido como “COELHO”, usado para acondicionar as amostras a serem irradiadas.

Fonte: autor da dissertação

O tempo de irradiação das amostras depende dos elementos que se deseja analisar, no caso dos elementos estudados neste trabalho as amostras foram irradiadas por 8 horas com nêutrons térmicos sob um fluxo total da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP).

Após a irradiação, o coelho foi aberto e foram retiradas as amostras e os padrões que foram acondicionados em pequenos discos de aço inoxidável com 1 mm de espessura, 3 cm de diâmetro e 2 mm de rebordo, como apresentada na Figura 3.7a, que em seguida foram armazenadas em recipiente de chumbo, comumente chamados de “castelo” (Figura 3.7b) para a realização das contagens no equipamento de espectrometria gama.

Figura 3.7 – Ilustração do material após irradiação (a) panelinhas usadas e amostras depois de acondicionadas, (b) o recipiente (blindagem de chumbo) usado para armazenar as panelinhas contendo as amostras irradiadas.

Fonte: autor da dissertação

3.4.2.4 Sistemas de detecção e contagem

A espectrometria de raios gama foi feita por um detector de radiação que consiste de um sistema contendo um cristal de Ge hiperpuro da EG & ORTEC, modelo 20190P, em alto vácuo, refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido e um pré-amplificador de baixo ruído (Figura 3.8).

O espectrômetro gama utilizado possui resolução nominal, largura à meia altura do pico, referida como FWHM (acrônimo em inglês: Full Width at Half Maximum) de 0,80 keV para o fotopico de 121,97 keV e 1,80 keV para o fotopico de 1332,49 keV, do ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente, e eficiência de 20%. Este equipamento é sensível a uma ampla faixa de energias gamas.

Figura 3.8 – Ilustração do equipamento para espectrometria gama utilizado para obtenção das atividades das amostras irradiadas.

Fonte: autor da dissertação

Para a caracterização elementar dos adsorventes, após a irradiação foram feitas duas medidas: a primeira após 7 dias e a segunda após 14 dias da irradiação, sendo que a duração de cada contagem foi de 3.600 s (Figura 3.8).

Para os estudos dos parâmetros de adsorção, as concentrações elementares dos materiais adsorventes foram analisadas após os ensaios de adsorção para o elemento Co e em sistema competitivo de Cr, Fe e Zn, todos contados após 14 dias da irradiação por tempo de 5400 s (Figura 3.8).

3.4.2.5 Determinação das concentrações dos elementos

A concentração, na análise por ativação neutrônica instrumental, é obtida pela comparação das áreas dos picos obtidos no espectro gama da amostra irradiada com os picos dos padrões que foram irradiados juntamente com as amostras. Esta medida consiste na contagem, feita pelo detector, do número de desintegrações sofridas por um determinado nuclídeo em um dado período de tempo. Este número é proporcional à quantidade de núcleos estáveis do isótopo a ser determinado, presente na amostra.

As concentrações nas amostras foram determinadas com o auxílio da Equação 3.1 (expressão clássica de análise por ativação com nêutrons) através do método comparativo (ALI, 1999).

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} M_p C_{pi}) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_{pi} M_a} \quad (3.1)$$

Sendo:

C_{ai} : concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

C_{pi} : Concentração do elemento i no padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

A_{ai} : Atividade do elemento i na amostra (cps)

A_{pi} : Atividade do elemento i no padrão (cps)

M_a e M_p : massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

λ : Constante de decaimento do radioisótopo (t^{-1})

t_a e t_p : tempo de resfriamento da amostra e padrão, respectivamente (min)

No método de ativação neutrônica, cada radioisótopo é determinado de acordo com sua energia característica de emissão gama, sendo que alguns deles são determinados através da utilização de mais de um pico. Em cada tipo de ativação é possível determinar um grupo de diferentes elementos químicos (GREENBERG et al., 2011). Os elementos determinados na ativação com nêutrons térmicos são apresentados na Tabela 3.2, que também apresenta os radioisótopos formados na ativação, a energia (E (keV)) das transições gama utilizadas na espectrometria, meias-vidas e tempo de decaimento.

Tabela 3.2 – Elementos determinados por ativação neutrônica, radioisótopos formados na ativação, energias dos raios gama utilizadas na espectrometria gama, meias-vidas e seus respectivos tempo de decaimento.

Elementos	Radioisótopo	E (keV)	Meia-Vida	Tempo de decaimento
As	⁷⁶ As	559	26,32 horas	7 dias
Ba	¹³¹ Ba	496,26	11,8 dias	15 dias
Br	⁸² Br	554,35 e 776,52	35,3 horas	7 dias
Ca	⁴⁷ Sc	159,38	3,35 dias	15 dias
Ce	¹⁴¹ Ce	145,44	32,5 dias	15 dias
Co	⁶⁰ Co	1173,24 e 1332,5	5,27 anos	15 dias
Cr	⁵¹ Cr	320,08	27,7 dias	15 dias
Cs	¹³⁴ Cs	795,85	2,06 anos	15 dias
Eu	¹⁵² Eu	121,78 e 1408	13,33 anos	15 dias
Fe	⁵⁹ Fe	1099,25 e 1291,60	44,5 dias	15 dias
Hf	¹⁸¹ Hf	482,18	42,39 dias	15 dias
La	¹⁴⁰ La	328,76 e 1596,21	40,27 horas	7 dias
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,36	6,71 dias	15 dias
Na	²⁴ Na	1368,6	14,96 horas	7 dias
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,1 e 531,98	10,98 dias	15 dias
Rb	⁸⁶ Rb	1076,6	18,66 dias	15 dias
Sb	¹²² Sb	564	60,2 dias	7 dias
Sc	⁴⁶ Sc	889,28	83,81 dias	15 dias
Se	⁷⁵ Se	264	119,78 dias	15 dias
Sm	¹⁵³ Sm	103,18	46,27 horas	7 dias
Ta	¹⁸² Ta	1221,4	114,5 dias	15 dias
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 dias	15 dias
Th	²³³ Pa	312,01	27 dias	15 dias
U	²³⁹ Np	228,18 e 277,60	2,36 dias	7 dias
Yb	¹⁶⁹ Yb	177,21 e 197,96	32,02 dias	7 dias
Zn	⁶⁵ Zn	1115,6	243,9 dias	15 dias
Zr	⁹⁵ Zr	724,2 e 756, 73	64,02 dias	15 dias

Fonte: autor da dissertação

3.4.2.6 Validação do procedimento analítico

3.4.2.6.1 Material de referências certificados

Para verificar os níveis de precisão e exatidão dos resultados obtidos foram analisados os material de referências certificados (MRCs) Estuarine Sediment, SRM 1646a do National Institute of Standards and Technology (NIST) e o Syenite, Table Mountain, STM-2, do United States Geological Survey (USGS). Os valores obtidos, a partir de quatro replicatas, foram comparados com os valores certificados dos materiais de referência, e foi determinado o desvio padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER).

Na Tabela 3.3 estão apresentadas as concentrações dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, nos materiais de referência certificados SRM 1646a e STM-2 para os resultados obtidos na INAA. Verifica-se que os resultados obtidos apresentaram uma boa precisão e exatidão, com DPR e ER inferiores a 10% para a maioria dos elementos e para os principais elementos de interesse desse trabalho, Co, Cr, Fe e Zn, ficaram abaixo de 5%.

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um DPR de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos DPR de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (RIBANI et al. 2004).

Tabela 3.3 – Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, nos materiais de referência certificados SRM 1646a e STM-2 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DRP e ER em %.

Elementos	SRM 1646a				STM-2			
	V. certificado	V. obtido	DPR(%)	ER(%)	V. certificado	V. obtido	DPR(%)	ER(%)
As	6,23 $\pm$ 0,21							
Ba	210,00	230,45 $\pm$ 2,33	4,6	9,7	639 $\pm$ 61	617,6 $\pm$ 15,2	1,7	-3,3
Ca	0,52 $\pm$ 0,02	0,8 $\pm$ 0,1	18,6	45,6	0,78 $\pm$ 0,03	0,69 $\pm$ 1,68	5,6	-10,7
Ce	34,00	39,81 $\pm$ 3,75	7,9	17,1	256 $\pm$ 23	218,6 $\pm$ 2,7	7,8	-14,6
Co	5,00	5,03 $\pm$ 0,17	0,7	0,6				
Cr	40,9 $\pm$ 1,9	41,5 $\pm$ 1,5	0,8	1,6				
Cs					1,52 $\pm$ 0,06			
Eu					3,45 $\pm$ 0,25			
Fe	2,008 $\pm$ 0,039	2,08 $\pm$ 0,06	1,8	3,7				
Hf					27,0 $\pm$ 0,8			
La	17,00	19,2 $\pm$ 1,4	6,2	13,2	154 $\pm$ 11	147,6 $\pm$ 2,4	2,1	-4,2
Lu					0,6 $\pm$ 0,04			
Na	0,741 $\pm$ 0,017	0,79 $\pm$ 0,05	3,3	6,9	6,61 $\pm$ 0,38	6,2 $\pm$ 0,1	3,4	-6,6
Nd	15,00	15,07 $\pm$ 3,87	0,24	0,48	81 $\pm$ 4,8	82,8 $\pm$ 2,4	1,1	2,3
Rb	38,00	37,56 $\pm$ 5,16	0,6	-1,1	114 $\pm$ 11	121,1 $\pm$ 9,1	3	6
Sb	0,30							
Sc	5,00							
Se	0,193 $\pm$ 0,028							
Sm					12 $\pm$ 0,9			
Ta					16 $\pm$ 1,1			
Tb					1,38			
Th	5,80	5,3 $\pm$ 0,1	4,3	-8,3	27 $\pm$ 5	29,6 $\pm$ 0,5	4,5	9,5
U	2,00	2,6 $\pm$ 0,7	12,2	27,7	7,6	8 $\pm$ 1	2,6	5,4
Yb					4,2 $\pm$ 0,8			
Zn	48,9 $\pm$ 1,6	49 $\pm$ 6	0,5	1,1	223 $\pm$ 19	228,3 $\pm$ 15,9	1,2	2,4
Zr					1280 $\pm$ 62			

Fonte: autor da dissertação

3.4.2.6.2 Limite de detecção para INAA

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito, por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método, por isso foi verificado o limite de detecção (LD), que é calculado conforme a Equação 3.2. O LD é a menor quantidade de analito na amostra teste que pode ser seguramente distinguida de zero (THOMPSON et al, 2000).

$$LD = \frac{3V\sqrt{Bg}}{TC} \quad (3.2)$$

Sendo:

V = valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Bg = contagens da radiação de fundo no fotopico do elemento de interesse (contagens)

T = tempo de contagem (s)

C = contagens no fotopico do elemento de interesse (cps)

O limite de detecção para a técnica analítica INAA foi estabelecido através da raiz quadrada da média da radiação de fundo. Foram analisadas 3 alíquotas de cada material de referência para determinação do LD. Na Tabela 3.4 são apresentadas as médias dos valores de limite de detecção calculados para os elementos presentes nestes materiais.

Tabela 3.4 – Valores de limites de detecção (LD) da técnica de INAA ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, conforme indicado) obtidos nos materiais de referência STM-2 e SRM 1646a.

Elemento	média
Ba	59,64
Br	1,55
Ca(%)	0,062
Ce	1,14
Co	0,76
Cr	1,57
Cs	2,57
Eu	0,22
Fe(%)	0,0049
Hf	0,12
La	0,44
Lu	0,33
Mg	3062,65
Mn	3,59
Na(%)	0,0033
Rb	5,30
Sc	0,093
Sm	0,37
Ta	0,21
Th	0,14
V	11,68
Yb	1,17
Zn	8,28
Zr	133,67

Fonte: autor da dissertação

É amplamente aceito que o uso mais importante do limite de detecção (LD) é mostrar quando a eficiência do método se torna insuficiente para uma determinação aceitável. Durante a validação do método, o limite de detecção normalmente é determinado apenas para estabelecer o limite inferior da faixa de operação prática do método (RIBANI et al., 2004).

3.4.3 Análise da área superficial específica

O método descrito por SEARS (1956) foi escolhido para estimar a área superficial específica (S , área por unidade de massa, geralmente expressa em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) dos adsorventes caulinita, bentonita e do carvão ativado, bem como suas misturas caulinita/bentonita e caulinita/carvão ativado, não calcinada e calcinada a temperatura de 600 e 1000 °C. A S foi utilizada como parâmetro para determinar qual dos adsorventes seria posteriormente empregado nos testes de adsorção propostos neste estudo.

Uma alíquota de 50 mL de solução HCl 0,1 mol L^{-1} foi transferida para um béquer no qual foram adicionados 1,5 gramas de cada um dos adsorventes. Esta solução foi mantida sob agitação constante até a homogeneização completa. O pH da mistura, inicialmente 1,25, foi elevado até aproximadamente 3,5 com NaOH 0,2 mol L^{-1} . Em seguida, a esta mistura foram adicionados 30 gramas de NaCl. O volume foi ajustado para 150 mL com água deionizada e o pH foi elevado até aproximadamente 4 com NaOH 0,2 mol L^{-1} . A titulação foi efetuada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} . O volume gasto, V , necessário para aumentar o pH de 4,0 a 9,0, foi anotado e a área superficial foi calculada a partir da Equação 3.3 (SEARS, 1956):

$$S_{(\text{m}^2/\text{g})} = 32.V - 24 \quad (3.3)$$

Em que V é o volume gasto para fazer o pH ir de 4 a 9.

3.5 Estudos dos parâmetros de adsorção

3.5.1 Preparos das soluções

As amostras das soluções contendo os íons metálicos foram preparadas em laboratório a partir da diluição de soluções padrão (SPEX Certiprep) com concentrações de 1000 e 10000 mg L⁻¹.

3.5.2 A adsorção

Para os estudos de adsorção, os experimentos foram conduzidos em duplicatas para cada solução de cobalto nas concentrações 0,025, 0,0375, 0,5, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3 e 0,4 mg L⁻¹.

A capacidade máxima de adsorção (q_t) (mg do metal por g do adsorvente) e a eficiência de adsorção ($E\%$) do adsorvente foram calculadas a partir das Equações 3.4 e 3.5, a partir da massa dos íons Co²⁺, Cr²⁺, Fe³⁺ e Zn²⁺ retida na superfície da mistura do adsorvente, após cada estudo de otimização dos parâmetros de adsorção (LIAO et al. 2016).

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad (3.4)$$

$$E\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

Onde

C_o é a concentração inicial do íon metálico (mg L⁻¹);

C_e é a concentração no equilíbrio do íon metálico (mg L⁻¹);

V é o volume da solução aquosa (L);

m é a massa do adsorvente usado (g).

Para obter-se os valores de C_e o adsorvente foi separado da solução utilizando uma centrifugação e posteriormente analisado para determinar-se a concentração de adsorvato adsorvido. A concentração final da solução foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração do que foi adsorvido.

Foram avaliados os parâmetros relacionados à adsorção: tempo de contato, efeito do pH, efeito da concentração inicial do soluto, competição iônica, efeito da força iônica e as isotermas de adsorção.

3.5.3 Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato é um importante parâmetro para determinação do tempo necessário para a obtenção da melhor eficiência de adsorção.

Alíquotas de 500 mg da mistura do adsorvente seco, pesada em balança analítica ($\pm 0,001$ g) foi adicionada sobre 20 mL da solução contendo o íon Co^{2+} . O TC foi estudado para a solução $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e variou de 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos. As adições foram efetuadas com a solução em temperatura ambiente. O pH da solução foi ajustado para 6 com NH_4OH ou HCl concentrados, conforme necessário, antes de adicionar o adsorvente. Para aumentar o contato, o sistema foi mantido sob agitação controlada por meio de agitador magnético, durante todo processo. Os tempos de 30 e 60 minutos foram usados nos testes para verificação do efeito do pH.

3.5.4 Efeito do pH

O estudo do efeito deste parâmetro foi feito variando-se o pH de 2, 4, 6, 8 e 10 sobre os tempos de contato de 30 e 60 minutos na solução de cobalto de concentração $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Alíquotas de 20 mL de solução foram transferidas para o béquer e mantida sobre agitação com agitador magnético e o pH foi ajustado com NH_4OH ou HCl concentrados. Em seguida, alíquotas com aproximadamente 500 mg de adsorvente foram adicionadas à solução e agitada pelo tempo estabelecido. O pH 6 e o tempo de 30 minutos foram usados nos demais testes.

3.5.5 Efeito da concentração inicial do soluto

Para determinar a quantidade máxima de soluto adsorvido em uma massa fixa de adsorvente foi necessário realizar os experimentos variando a concentração inicial dos solutos enquanto as outras variáveis permaneceram constantes, como: tempo de contato e pH, uma vez que quanto maior a concentração inicial do soluto, maior será a quantidade de íons competindo para se adsorverem na superfície do adsorvente.

Os testes foram realizados com oito concentrações diferentes para avaliar a influência da concentração inicial do soluto sobre a adsorção.

Os testes de adsorção foram feitos transferindo 20 mL das soluções de cobalto, das oito concentrações: 0,025, 0,0375, 0,5, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3 e 0,4 mg L⁻¹, para bquer de 50 mL e o pH foi ajustado para 6 com NH₄OH ou HCl concentrados antes de adicionar o adsorvente. Em seguida, um alíquota de 500 mg do adsorvente foi adicionado à solução e mantida sob agitação constante em agitador magnético, por 30 minutos.

3.5.6 Competição iônica

Este parâmetro é importante, pois visa investigar a adsorção do íon Co²⁺ em presença de outros íons em solução. O excesso de íons metálicos dissolvidos pode influenciar na adsorção do íon de interesse de tal modo que estes compitam pelos sítios ativos do adsorvente, fazendo com que sua adsorção seja diminuída.

Os experimentos de adsorção competitiva foram feitos em soluções binárias (Co-Cr, Co-Fe e Co-Zn) variando as concentrações dos íons interferentes (cromo 0,0375, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,4 mg L⁻¹; ferro 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 mg L⁻¹ e zinco 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 mg L⁻¹) adicionados a solução de Co²⁺ com concentração 0,1 mg L⁻¹. O pH de todas as soluções foi ajustado para 6 com NH₄OH ou HCl concentrados, conforme necessário, antes de adicionar o adsorvente. Em seguida, o adsorvente foi adicionado à solução e mantido sob agitação constante em agitador magnético, por 30 minutos.

3.5.7 Efeito da força iônica

Para investigar o efeito da força iônica sobre o processo de adsorção foi utilizada a solução de cobalto com concentração $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, na qual foram adicionadas as quantidades de 25, 50, 100, 300 e 500 mg do íon sódio (Na^+) na forma de NaCl.

Os experimentos de adsorção foram feitos da mesma forma como nos outros parâmetros investigados.

Ao final de todos os experimentos de adsorção, as amostras foram então transferidas para tubos falcon, o excesso remanescente no béquer foi transferido com o auxílio de água deionizada e os tubos foram centrifugados a 3500 rpm por 20 minutos em uma centrífuga SPIN LAB SL-5M-PLATE. Após a separação do sobrenadante, o sólido (adsorvente) contido no tubo falcon foi seco em estufa por 24 horas a 60°C , triturado com bastão de vidro e removido com espátula de plástico cuidadosamente para saquinhos de polietileno previamente limpos e descontaminados. Estes foram selados e acondicionados em involucro de alumínio para a irradiação.

3.5.8 Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre os ensaios e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente) entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, os íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) foi alcançada (NASCIMENTO et al., 2014).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas.

Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em mg L^{-1}) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_t , em mg g^{-1}).

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich.

3.5.8.1 Modelos de isotermas de adsorção

Dois modelos matemáticos foram utilizados para descrever os fenômenos de adsorção de íons no adsorvente utilizado: equação de Langmuir e equação de Freundlich.

3.5.8.1.1 Isoterma de Langmuir

A Equação 3.6 indica o modelo da equação de Langmuir (GONÇALVES et al. 2013). É uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- ❖ Existe um número definido de sítios disponíveis para adsorção.
- ❖ Os sítios têm energia equivalente e os íons adsorvidos não interagem uns com os outros.
- ❖ A adsorção ocorre em uma monocamada.
- ❖ Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

$$q_e = (q_t K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (3.6)$$

Em que:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A Equação 3.6, rearranjada para a forma linear, apresentada na Equação 3.7, foi usada para determinar os valores de K_L e q_t , que foram obtidos por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados com inclinação $1/(K_L q_t)$ e interceptação $1/q_t$. Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, pode-se calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_t .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_t} + \frac{1}{K_L q_t} \quad (3.7)$$

3.5.8.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (GONÇALVES et al. 2013).

Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. A isoterma de Freundlich assume a forma mostrada na Equação 3.8 (LIAO et al. 2016).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

Expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, a Equação 3.8 torna-se a Equação 3.9:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.9)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície (adimensional);

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}).

A significância estatística dos coeficientes de determinação (R^2), encontrados para os modelos de Langmuir e Freundlich, foi testada ao grau de 5% de significância.

Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade adsorvida de um determinado soluto por uma superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto. A análise de isotermas de adsorção é uma técnica útil e de grande aceitabilidade entre os pesquisadores. Elas podem ser lineares, favoráveis ou desfavoráveis (NASCIMENTO et al. 2014).

- ❖ A isoterma linear nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- ❖ Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- ❖ Isotherma irreversível ou desfavorável nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio na fase líquida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações físico-química dos adsorventes

4.1.1 Teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo

As porcentagens dos teores de umidade (TU), matéria orgânica (MO) e perda ao fogo (PF) são apresentadas na Tabela 4.1, para os adsorventes testados bem como suas misturas.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos para teor de umidade (TU), matéria orgânica (MO) e perda ao fogo (PF), para os adsorventes estudados.

ADSORV.	TU% (100°C)	MO% (450°C)	PF% (1000°C)	SOMA (TU+MO)	SOMA (TU+MO+ PF)
C	0,4	12,0	1,0	13,0	14,0
B	1,0	3,0	4,0	4,0	8,0
CA	19,0	76,0	0,4	95,0	95,0
CCA1	0,2	20,0	2,0	20,0	22,0
CCA2	0,8	27,0	1,0	28,0	29,0
CCA3	1,5	36,0	0,6	37,5	38,0
CCA4	2,4	43,0	0,8	45,4	46,0
CCA5	4,0	55,0	0,8	59,0	60,0
CB1	0,2	12,0	2,0	12,0	14,0
CB2	0,3	10,2	2,4	10,0	12,0
CB3	0,4	9,4	2,6	10,0	13,0
CB4	0,5	9,0	3,6	9,0	13,0
CB5	0,6	6,4	4,7	7,0	12,0

Fonte: autor da dissertação

4.1.1.1 Teor de umidade (TU)

É comum em argilominerais a presença de moléculas de água entre as lamelas, para a caulinita tal fato não ocorre devido ao seu pequeno espaço interlamelar. Porém, segundo COELHO et al., (2007) como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å, o espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas.

Verifica-se que não foi encontrada quantidade considerável de TU presente na caulinita e na bentonita. Os argilominerais como a bentonita e a caulinita contêm normalmente quantidade variável de umidade em decorrência de suas estruturas 2:1 e 1:1, respectivamente. O carvão ativado apresentou 19,0% de TU, de acordo com o fato de que as biomassas contem quantidade de água superior às argilas (YAN et al. 2017).

As argilas contem água adsorvida na superfície dos argilominerais localizada nos vazios entre as partículas. A perda de água, quando aquecida a 100 °C é reversível, pois ao umedecermos novamente a argila, esta reassume as suas propriedades (GONÇALVES et al. 2013; MEIRA, 2001).

4.1.1.2 Matéria orgânica

O teor de matéria orgânica (MO) associado à água retida nos argilominerais permite a retenção de íons metálicos que são atraídos pelos grupos funcionais dos compostos orgânicos que estão adsorvidos à sua superfície ou intercalados entre as suas camadas (GONÇALVES et al., 2013; CONCEIÇÃO et al., 1999; HEIRI et al., 2001).

O valor da MO quantificado nos adsorventes estudados foi 3,0% para a bentonita, 12,0% para a caulinita e 76,0% para o carvão ativado. De acordo com ZHONG et al., (2012) a MO presente nos argilominerais exercem correlação positiva na adsorção mesmo em baixa quantidade. Na biomassa, que é o carvão ativado, este valor foi muito superior, cerca de 6 vezes o valor da caulinita, fator que sustenta sua alta capacidade de adsorção (GONÇALVES et al., 2013; CONCEIÇÃO et al., 1999; HEIRI et al., 2001).

A matéria orgânica também pode influenciar na superfície específica. Em decorrência disto, outros parâmetros também são afetados significativamente, por exemplo, a capacidade de troca catiônica (CTC), de adsorção de cátions e a porcentagem de retenção de água dos adsorventes (VERGOTTI et al., 2009).

O teor de matéria orgânica nas misturas caulinita/carvão ativado é diretamente proporcional ao teor de carvão ativado adicionado visto que o seu constituinte majoritário é o carbono. Na mistura caulinita/bentonita o teor de

matéria orgânica é inversamente proporcional ao teor de bentonita, uma vez que a caulinita é quem mais contribui para este valor.

4.1.1.3 Perda ao fogo

Os valores de PF encontrados nos argilominerais caulinita e bentonita foram 1,0 e 4,0%, respectivamente. Durante a incineração ocorre a decomposição de constituintes, os quais representam a eliminação de água de cristalização, volatilização de gases ligados em moléculas e à transição de fase cristalina de uma substância polimórfica (YAN et al. 2017).

4.1.2 Análise por ativação neutrônica instrumental

4.1.2.1 Composição química dos adsorventes

Neste trabalho foram determinadas as concentrações multielementares nos adsorventes utilizados que são apresentados no Apêndice A. Os resultados obtidos na determinação da composição química mostraram os elementos Ba, Ce, Cr, La, Nd, Th, Zn e Zr apresentaram as maiores concentrações, de acima de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto para os outros elementos as quantidades encontram-se abaixo desse valor. Os elementos de interesse do trabalho, Co, Cr, Fe e Zn, têm suas concentrações apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Concentrações Co, Cr, Fe e Zn das amostras estudadas: bentonita (B), caulinita (C), carvão ativado (CA), bem como suas misturas caulinita-bentonita (CB), caulinita-carvão ativado (CA) e caulinita calcinada (CC).

AMOSTRAS	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Fe (%)		Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
C	0,44	$\pm 0,04$	23,0	$\pm 0,8$	0,34	$\pm 0,01$	63	± 3
B	1,20	$\pm 0,05$	7,0	$\pm 0,5$	2,58	$\pm 0,03$	78	± 4
CC	0,75	$\pm 0,08$	21,2	$\pm 0,8$	0,41	$\pm 0,01$	56	± 3
CA	9,0	$\pm 0,1$	12,4	$\pm 0,4$	0,37	$\pm 0,01$	6	± 1
CB1	0,82	$\pm 0,04$	22,0	$\pm 0,7$	0,61	$\pm 0,01$	44	± 3
CB2	0,61	$\pm 0,05$	19,1	$\pm 0,8$	0,96	$\pm 0,01$	18	± 2
CB3	1,01	$\pm 0,07$	19,5	$\pm 0,8$	1,17	$\pm 0,01$	48	± 3
CB4	1,08	$\pm 0,08$	18,3	$\pm 0,8$	1,44	$\pm 0,01$	27	± 3
CB5	0,82	$\pm 0,05$	15,2	$\pm 0,7$	1,71	$\pm 0,02$	50	± 3
CCA1	1,27	$\pm 0,05$	22,3	$\pm 0,7$	0,36	$\pm 0,01$	31	± 2
CCA2	2,44	$\pm 0,06$	21,0	$\pm 0,8$	0,33	$\pm 0,02$	33	± 2
CCA3	3,25	$\pm 0,07$	20,0	$\pm 0,8$	0,35	$\pm 0,03$	30	± 2
CCA4	4,42	$\pm 0,08$	20,0	$\pm 0,8$	0,35	$\pm 0,01$	22	± 2
CCA5	5,17	$\pm 0,09$	18,0	$\pm 0,7$	0,35	$\pm 0,03$	19	± 2

Fonte: autor da dissertação

Para o Co, nota-se, na Tabela 4.2, que os três primeiros adsorventes citados apresentaram concentração abaixo de $1,2 \mu\text{g g}^{-1}$. Por outro lado, a concentração presente no CA foi quase oito vezes superior a concentração da bentonita, cerca de $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$.

É possível verificar, que a concentração do cobalto nas misturas dos materiais caulinita e bentonita (CB1, CB2, CB3, CB4 e CB5) foram proporcionais à concentração dos materiais individuais, ficando abaixo de $1,08 \mu\text{g g}^{-1}$. Nas misturas de caulinita e carvão ativado (CCA1, CCA2, CCA3, CCA4 e CCA5), no entanto, a sua concentração foi maior, variando de 1,27 a $5,17 \mu\text{g g}^{-1}$. Este aumento deve-se a fração do CA na mistura, uma vez que o mesmo apresentou a maior concentração na determinação dos adsorventes individuais, cerca $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$.

O Cr apresentou a menor concentração, $7 \mu\text{g g}^{-1}$, para a bentonita e nos demais materiais ficou acima de $12 \mu\text{g g}^{-1}$ enquanto que o Zn apresentou a menor concentração, $5 \mu\text{g g}^{-1}$, para o CA e nos demais materiais ficou acima de $18 \mu\text{g g}^{-1}$. A porcentagem de Fe nos materiais foi menor que 2,58% em todos os adsorventes analisados, sendo este o valor obtido para a bentonita pura.

As concentrações de Cr, Fe e Zn nas misturas apresentaram o mesmo comportamento do Co, ou seja, suas concentrações refletem os teores dos componentes adicionados.

4.1.3 Área superficial específica

A área superficial foi utilizada como parâmetro para comparar as capacidades de adsorção entre os diferentes adsorventes utilizados e determinar qual deles seria empregado nos estudos posteriores.

Na Tabela 4.5 estão apresentadas as áreas superficiais específicas (S) dos materiais estudados: caulinita (C), bentonita (B) e carvão ativado (CA), das misturas de caulinita-bentonita (CB) e caulinita-carvão ativado (CCA), bem como da caulinita e da mistura de caulinita-carvão ativado após tratamento térmico a 600°C e a 1000°C por 4 horas.

Tabela 4.3 – Média das áreas superficiais específicas (S) dos materiais estudados (n=2).

Nomes das amostras	Denominações	S(m² g⁻¹)	DP(±)
Caulinita	C	13	±4
Bentonita	B	68,0	±0,7
Carvão ativado	CA	346	±5
Caulinita/Bentonita	CB1	14	±4
Caulinita/Bentonita	CB2	25	±2
Caulinita/Bentonita	CB3	26	±5
Caulinita/Bentonita	CB4	28	±2
Caulinita/Bentonita	CB5	33	±4
Caulinita/Carvão ativado	CCA1	50	±2
Caulinita/Carvão ativado	CCA2	77	±1
Caulinita/Carvão ativado	CCA3	98	±2
Caulinita/Carvão ativado	CCA4	145	±1
Caulinita/Carvão ativado	CCA5	177	±3
Caulinita/Carvão ativado (600 ⁰ C)	CCA1T1	60	±2
Caulinita/Carvão ativado (600 ⁰ C)	CCA2T1	44	±2
Caulinita/Carvão ativado (600 ⁰ C)	CCA3T1	49	±4
Caulinita/Carvão ativado (600 ⁰ C)	CCA4T1	63	±2
Caulinita/Carvão ativado (600 ⁰ C)	CCA5T1	76	±2
Caulinita calcinada (600 ⁰ C)	CCT1	66	±4
Caulinita/Carvão ativado (1000 ⁰ C)	CCA1T2	2,8	±0,4
Caulinita/Carvão ativado (1000 ⁰ C)	CCA2T2	4,8	±0,4
Caulinita/Carvão ativado (1000 ⁰ C)	CCA3T2	5,4	±0,4
Caulinita/Carvão ativado (1000 ⁰ C)	CCA4T2	5,7	±0,4
Caulinita/Carvão ativado (1000 ⁰ C)	CCA5T2	6,2	±0,2
Caulinita calcinada (1000 ⁰ C)	CCT2	4	±1

Fonte: autor da dissertação

É importante ressaltar que a natureza físico-química de um determinado material adsorvente contribui para a sua máxima capacidade de adsorção como: área superficial específica (S), porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na

superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (GUERRA et al., 2010; JIANG et al., 2009; KYZAS et al., 2017).

Um material com grande área superficial não implica que toda esta área está disponível para adsorção, por exemplo, fatores como impedimento estérico e sítio não específico para o adsorvato podem ser limitantes para o uso do material, assim como modificações na superfície do material podem obstruir os poros, reduzindo a área superficial (KAUFHOLD et al., 2010).

A superfície específica (S) da caulinita limita-se apenas as superfícies externas, o que lhe confere valores baixos, enquanto que a bentonita, apresenta elevada superfície interna além da externa (MAČEK et al., 2013). A porosidade das partículas que constituem os argilominerais é outro fator que também influencia no tamanho da área superficial específica dos adsorventes (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2006).

O resultado encontrado neste trabalho para S da caulinita foi de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (Tabela 4.3). A bentonita possui elevada S como relatado anteriormente. A superfície específica determinada para a bentonita neste estudo foi de $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes comumente utilizados em processos de adsorção por apresentar alta S (YANG et al., 2010). Neste trabalho, foi encontrado o valor de $346 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Quando misturado o CA à caulinita foi obtida S variando de 50 a $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, isto é, a fração do CA contribuiu fortemente para elevação da S mesmo em pequena quantidade. Em comparação com as misturas de caulinita - carvão ativado (CCA), as misturas de caulinita-bentonita (CB), (Tabela 4.3) apresentaram baixas S, variando de 14 a $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Verificou-se que a quantidade de bentonita presente na mistura teve pouca influencia na S.

A caulinita calcinada (CCT1) a 600°C , apresentada na Tabela 4.3, apresentou maior S, quando comparada à caulinita *in natura* devido à formação da metacaulinita, resultante de uma modificação em sua estrutura cristalográfica (KAUFHOLD et al. 2010). Verificou-se que com o processo de calcinação a 1000°C (CCT2) a S sofreu um decréscimo significativo indicando que o aumento de

temperatura após a formação da metacaulinita resulta em produtos de baixa capacidade adsortiva.

As misturas de caulinita-carvão ativado (CCA) calcinadas a 600 °C apresentaram S variando de 44 a 76%, ligeiramente mais baixas, comparada aos resultados das amostras não calcinadas. Um fator importante foi a perda da MO que influencia largamente na S, como já mencionado anteriormente. Quando estas amostras foram calcinadas a 1000 °C verificou-se uma diminuição ainda mais acentuada da S, cujos valores variaram de 2,8 a 6,2 m² g⁻¹. Estes resultados indicam que os produtos da redução da caulinita com carvão ativado (Equação 1.2) também apresentam baixa capacidade de adsorção.

De acordo com o critério adotado para a definição do adsorvente a ser estudado, para adsorção de íon cobalto, baseado na determinação da área superficial específica e visando à otimização da capacidade de adsorção da caulinita, optou-se por utilizar a mistura de caulinita-carvão ativado 10% (CCA1). Esta mistura deve apresentar um baixo custo, visto que emprega apenas uma pequena quantidade de carvão ativado e, apresenta uma S próxima a da metacaulinita, sem que, contudo, tenha que se gastar energia no processo de calcinação.

4.2 - Estudos dos parâmetros de adsorção

4.2.1 Efeito do tempo de contato

O efeito do TC na adsorção de íons Co²⁺ foi conduzido em solução com concentração inicial igual a 0,1 mg L⁻¹ e pH ajustado a 6, para o adsorvente de CCA1.

De acordo com a Figura 4.1a, foi possível constatar que a capacidade de adsorção (q_t), ou seja, a quantidade de íons Co²⁺ adsorvida, apresentou pouca variação, tendo permanecido praticamente constante, cerca de 0,004 mg g⁻¹, com uma ligeira diminuição entre os tempo 10 e 20 minutos. A eficiência de adsorção, mostrada na Figura 4.1b, ficou acima de 80% para todos os tempos, indicando que para a concentração testada o adsorvente CCA1 foi capaz de remover a maior parte do cobalto em solução.

Figura 4.1 – Efeito do tempo de contato na adsorção de íons Co^{2+} pelo adsorvente CCA1 na concentração inicial $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (a) capacidade de adsorção (q_t), (b) eficiência de adsorção ($E\%$).

Fonte: autor da dissertação

Em geral, a adsorção é mais rápida nos tempos iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio (PARKA et al., 2017 e LIU et al., 2016). Este comportamento ocorre, pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas dos íons cobalto já adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (JIAO et al., 2017; KARAA et al., 2003; JOVIĆ et al., 2017).

De acordo com os resultados obtidos, o estudo da influência do pH na capacidade de adsorção do CCA1 foi investigado para os tempos de 30 e 60 minutos.

4.2.2 Efeito do pH

Tanto quanto é do nosso conhecimento, o pH da solução aquosa é considerado um parâmetro importante, pois afeta fortemente a propriedade de adsorção de íons metálicos através da reação com os grupos funcionais ativos do adsorvente (YUZER et al., 2008).

Quando os poluentes que se deseja remover de soluções, por adsorção, são metais é de fundamental importância saber que tipos de espécies destes metais estão presentes no meio. É importante lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH e que a variação do pH favorece a formação de uma espécie em relação a outras. Materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies positivas. O mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva (FRANCO et al., 2017).

A capacidade de adsorção (q_t) foi investigada em função do pH no intervalo de 2 a 10 para a solução de íons Co^{2+} com concentração $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para os tempos de 30 e 60 min. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.2.

Observou-se que a capacidade de adsorção (q_t) aumentou com o aumento do pH e a máxima de adsorção íons Co^{2+} , para os tempos de contatos estudados, foi para o pH 4, percebe-se que há uma crescente retenção do pH 2 a 4 nos dois casos investigados. O maior valor de q_t para o tempo de 30 min foi de $0,0042 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 8, conforme mostrado na Figura 4.2a, com eficiência de remoção de 96,33% (Figura 4.2c). Para o tempo de 60 min, este permaneceu praticamente constante, a maior q_t foi de $0,004 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 6 (Figura 4.2b) com eficiência de adsorção de 91,82% (Figura 4.2d).

A baixos valores de pH correspondem a maior concentração de íons H^+ livres em solução. Conforme o pH aumenta, esta concentração diminui, favorecendo a retenção do íon de interesse. Quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os íons da solução para serem adsorvidos, o que dificulta a adsorção destes (FU e WANG, 2011).

Figura 4.2 – Adsorção de cobalto em função pH. (a) Capacidade de adsorção (q_t) e (c) eficiência de adsorção ($E\%$) para tempo de contato de 30 min; (b) capacidade de adsorção (q_t) e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) para contato de 60 min.

Fonte: autor da dissertação

Em função dos resultados obtidos, o pH 6 foi selecionado para os demais estudos mantendo-se o tempo de contato de 30 min.

4.2.3 Efeito da concentração inicial do soluto

Neste parâmetro foi investigada a adsorção em função da concentração inicial do soluto, no adsorvente CCA1. A adsorção do íon Co^{2+} , para a avaliação deste parâmetro, foi realizada em diferentes concentrações iniciais variando entre 0,025 e 4,0 mg L^{-1} , em pH 6 e contato de 30 min.

Os resultados obtidos na avaliação do efeito da concentração inicial estão apresentados na Figura 4.3a, e pode-se verificar que a capacidade de adsorção (q_t) aumenta com o aumento da concentração inicial até aproximadamente 0,3 mg L^{-1} . A partir deste valor, os resultados ficam relativamente constantes mostrando uma tendência ao equilíbrio de adsorção.

Na Figura 4.3b são apresentados os resultados obtidos da concentração inicial *versus* concentração final, e pode-se observar que com o aumento gradual da concentração inicial há uma diminuição na capacidade de remoção dos íons metálicos da solução, ou seja, maior é a concentração final da solução (TOFAN et al., 2013; UDDIN, 2017). De acordo com ZHANG et al. (2016) em baixas concentrações do íon metálico na solução, estão disponíveis mais locais de ligações para adsorção e, conforme aumenta a concentração vão restando mais íon na solução que não são removidos em função da diminuição de sítios para adsorção.

A eficiência de remoção ($E\%$) do Co em função da concentração inicial está apresentada na Figura 4.3c e verifica-se aproximadamente 80% dos íons em solução são removidos até a concentração de 0,3 mg L^{-1} diminuindo para valores de aproximadamente 50% na concentração de 0,4 mg L^{-1} .

Figura 4.3 – Adsorção de cobalto em função da concentração inicial do soluto. (a) Capacidade de adsorção (q_t) em função da concentração inicial de soluto, (b) concentração inicial do soluto *versus* concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$).

Fonte: autor da dissertação

Em baixas concentrações iniciais de íons metálicos, a proporção do número de íons para o número de sítios de adsorção disponíveis é pequena e consequentemente a adsorção é independente da concentração inicial, mas à medida que a concentração aumenta a situação muda e a competição por sítios de adsorção torna-se maior.

4.2.4 Adsorção competitiva

Neste estudo, foram investigadas as interferências competitivas na adsorção de íons Co^{2+} em solução aquosa ajustada a pH 6 para a concentração $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e contato de 30 min, na presença de três outros íons coexistentes (Cr, Fe e Zn) usando como adsorvente a mistura CCA1.

Os ensaios de adsorção em que os íons interferentes foram introduzidos no sistema em misturas binárias foram conduzidos para determinar a magnitude das variações na adsorção devido às interações competitivas entre esses íons. O cobalto pode ser muito influenciado pela competição com outros íons, principalmente por aqueles com raios iônicos similares ($\text{Cr} = 0,61$, $\text{Fe}^{2+} = 0,78$, $\text{Fe}^{3+} = 64$, $\text{Co} = 0,75$ e $\text{Zn} = 0,74$) (COVELO et al. 2007). Nos sistemas contendo apenas os íons cobalto, há somente a competição interna, ou seja, competição entre íons do mesmo metal, embora haja também a competição com o íon hidrônio (H_3O^+) para os locais de adsorção a baixos valores de pH (TOFAN et al., 2013; SRIVASTAVA et al., 2005).

De acordo com IKHSAN et al. (1999) a afinidade do adsorvente em reter íons em sua superfície está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de retenção de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo adsorvente.

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é inversamente proporcional ao raio iônico (TAHA et al. 2016; PARK et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

Foi investigada a adsorção competitiva de cobalto em misturas binárias na presença dos íons Cr, Fe e Zn como interferentes e os resultados estão apresentados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente. Após o equilíbrio, foram avaliadas as capacidades de adsorção (q_t) do adsorvente CCA1 em

adsorver o cobalto sob influência destes íons interferentes, a relação concentração inicial *versus* concentração final e as eficiências de remoção (%) dos íons estudados, respectivamente.

4.2.4.1 Adsorção competitiva cobalto-cromo

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção (q_t) do adsorvente CCA1 para remoção de Co^{2+} em solução, em função da concentração inicial do íon interferente, para sistema binário de Co-Cr são mostrados na Figura 4.4a. Verificou-se que os valores obtidos para a q_t apresentaram um pequeno decréscimo em função da concentração do íon cromo como interferente variando de $0,0041 \text{ mg g}^{-1}$ para a menor concentração do interferente a $0,0036 \text{ mg g}^{-1}$ para a maior concentração.

Pode-se observar na Figura 4.4b, na qual é mostrada a relação concentração inicial *versus* concentração final em sistema competitivo de cobalto-cromo, que os íons Cr^{2+} exerceu influência moderada na adsorção dos íons cobalto, pois o aumento gradual na concentração deste interferente resultou em maior concentração final de íons Co^{2+} em solução, que deixaram de ser adsorvidos. A eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto, apresentado na Figura 4.4d, apresentou valores acima de 79% para todas as concentrações de Cr, enquanto que para esse último à eficiência de adsorção ($E\%$) (Figura 4.4c), foi menor para as concentrações $0,05$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, variando de 47 a 86%.

Figura 4.4 – Adsorção de cobalto em função da presença de íons cromo como interferente. (a) Capacidade de adsorção (q_t), (b) concentração inicial do soluto *versus* concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$) do cromo e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto.

Fonte: autor da dissertação

4.2.4.2 Adsorção competitiva cobalto-ferro

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção (q_t) do adsorvente CCA1 na remoção de Co^{2+} em solução, em função da concentração inicial do íon interferente, para sistemas binários de Co-Fe (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Adsorção de cobalto em função da presença do íon ferro interferente. (a) Capacidade de adsorção (q_t), (b) concentração inicial do soluto *versus* concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$) do ferro e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto.

Fonte: autor da dissertação

Nota-se que a q_t (Figura 4.5a) apresentou uma pequena variação, porém mostrou uma tendência de aumento em função da concentração de ferro em solução. Os valores da capacidade de adsorção do íon cobalto variaram de $0,0036 \text{ mg g}^{-1}$ para a menor concentração do interferente a $0,0042 \text{ mg g}^{-1}$ para a maior concentração.

A relação concentração inicial do soluto *versus* concentração em equilíbrio em sistema competitivo de cobalto-ferro (Figura 4.5b), indica que o equilíbrio de adsorção do ferro foi atingido ainda em baixas concentrações, abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Para concentrações acima deste valor, praticamente não houve mais adsorção. Segundo BHATTACHARYYA e GUPTA (2008) esse resultado pode estar relacionado ao fato do ferro hidrolizar em pH acima de 4, formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ neutro, que permanece em solução.

A eficiência de adsorção ($E\%$) do Co^{2+} (Figura 4.5c) confirma que apenas uma quantidade muito pequena de ferro foi adsorvida, enquanto a $E\%$ do cobalto (Figura 4.5d), foi maior que 81% para todos os valores de concentração inicial de ferro.

4.2.4.3 Adsorção competitiva cobalto-zinco

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção (q_t) do adsorvente CCA1 na remoção de Co^{2+} em solução, em função da concentração inicial dos íons interferentes, para sistema binário de Co-Zn (Figura 4.6a). Nota-se que a q_t permaneceu praticamente constantes para as cinco concentrações estudadas, variando de $0,0043$ a $0,0041 \text{ mg g}^{-1}$.

A relação concentração inicial *versus* concentração final para o sistema binário Co-Zn (Figura 4.6b), indica que apenas uma pequena quantidade de zinco foi adsorvida indicando que o equilíbrio de adsorção, para este íon também foi atingido em baixas concentrações, próximo a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. A maior eficiência de remoção (%) do Zn (Figura 4.6c), foi de 58%, para a menor concentração testada. A eficiência de remoção (%) do cobalto (Figura 4.6d), no entanto, apresentou valores acima de 93% para todas as concentrações de zinco.

Figura 4.6 – Adsorção de cobalto em função da presença de íon Zn como interferente. (a) Capacidade de adsorção (q_t), (b) concentração inicial do soluto *versus* concentração em equilíbrio e a (c) eficiência de adsorção ($E\%$) do zinco e (d) eficiência de adsorção ($E\%$) do cobalto.

Fonte: autor da dissertação

Quando um determinado adsorvente é utilizado para o tratamento de águas residuais, a solução contaminada contém tipicamente grandes quantidades de vários metais que podem competir uns com os outros por locais de adsorção. A seletividade de diferentes metais por um adsorvente pode ocorrer, dependendo das características dos íons metálicos selecionados (FONTESA et al. 2003; BHATTACHARYYA e GUPTA, 2006; ZACHARA et al., 1988).

4.2.5 Efeito da força iônica

O efeito da força iônica, usando como eletrólito o NaCl, na adsorção foi conduzido para a solução de cobalto com concentração $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 6 para e tempo de contato de 30 min para o adsorvente CCA1. Os resultados são mostrados na Figura 4.7.

Nota-se que a capacidade de adsorção diminui em razão da maior interação repulsiva entre as cargas positivas da superfície do adsorvente e as cargas positivas do íon, pois os íons eletrolíticos formam um escudo sobre a superfície carregada do adsorvente (WANG et al., 2013), em alta concentração de NaCl (Figura 4.7a). Os resultados, mostrados na Fig. 4.7b, indicam que o aumento da força iônica diminui significativamente a porcentagem de remoção do cobalto.

Figura 4.7 – Adsorção de cobalto em função da força iônica. (a) Capacidade de adsorção e (b) eficiência de adsorção ($E\%$).

Fonte: autor da dissertação

4.2.6 Isotermas de adsorção

Os resultados experimentais obtidos nos testes de efeito da concentração inicial foram utilizados para o cálculo das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Estas propõem os parâmetros para interpretação dos dados.

A adequação das equações de Langmuir e de Freundlich aos resultados de adsorção foi satisfatória e com coeficientes de determinação (R^2) significativos. Os coeficientes de determinação obtidos por ambos os modelos, apresentados Tabela 4.4 e, os resultados complementares estão apresentados no Apêndice B, foram significativos ao nível de 5% de significância ($P < 0,05$), entretanto, o modelo de Langmuir apresentou o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,906$) descrevendo mais adequadamente o processo de adsorção de cobalto no adsorvente CCA1.

Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich

Langmuir				Freundlich			
$Q_0(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_f(\text{mg g}^{-1})$	n	$1/n$	R^2
0,0105	32,2	0,093 - 0,440	0,906	30,2	1,81	0,5531	0,598

Fonte: autor da dissertação

De acordo com os parâmetros relacionados na Tabela 4.4 para a isoterma de Langmuir, observa-se que o valor da capacidade máxima de adsorção foi de $0,0105 \text{ mg g}^{-1}$, com alta energia de ligação do íon metálico no adsorvente CCA1 ($K_L 32,2 \text{ L mg}^{-1}$). Esta constante está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de R_L (fator de separação), (Tabela 4.7), na qual o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável quando $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$ há o indicativo de que

o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear. Os valores de R_L obtidos neste trabalho indicam que os íons cobalto devem preferencialmente ligar-se ao adsorvente.

Quanto aos parâmetros encontrados para a isoterma de Freundlich (Tabela 4.7), o valor de K_f ($30,2 \text{ mg g}^{-1}$) sugere alta adsorção de cobalto e indica grande capacidade do adsorvente em reter o metal. O valor de n relaciona-se qualitativamente à distribuição de sítios energéticos do adsorvente. Ainda, valores de $1/n$ podem demonstrar se o processo de adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável. Quando o valor $1/n$ é igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção.

No caso do adsorvente em estudo, o valor de $1/n$ foi de 0,5531, podendo-se considerar que a adsorção do cobalto foi favorável indicando que o processo de adsorção é espontâneo nestas condições. Esse dado concorda com os valores de R_L , confirmando a adsorção favorável. Nas Figuras 4.8 e 4.9, verifica-se a representação gráfica dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, por análise de regressão não linear para o íon cobalto.

Figura 4.8 – Isoterma de adsorção de Langmuir para o elemento cobalto

Fonte: autor da dissertação

Figura 4.9 – Isoterma de adsorção de Freundlich para o elemento cobalto

Fonte: autor da dissertação

5 CONCLUSÕES

Nesse estudo foram testadas as áreas superficiais da caulinita, bentonita e carvão ativado, misturas de caulinita e bentonita, misturas de caulinita e carvão ativado e, também da caulinita e misturas de caulinita e carvão ativado calcinadas a 600 e a 1000 °C com objetivo de aumentar a capacidade de adsorção da caulinita para uso como adsorvente empregado na remoção de íons cobalto em solução.

A mistura caulinita com 10% carvão ativado (CCA1) proporcionou uma área superficial compatível com a da metacaulinita, reconhecidamente um adsorvente com maior área superficial que a caulinita *in natura*. Esta mistura, usada como adsorvente, tem a vantagem de proporcionar um melhor custo benefício, pois emprega uma pequena quantidade de carvão ativado (baixo custo) e não necessita de consumo de energia, empregada na calcinação da caulinita para obtenção da metacaulinita.

O estudo dos parâmetros de adsorção para remoção de íons cobalto de soluções aquosas indicou que o processo é otimizado em tempo de contato de 30 minutos e pH 6, condições nas quais aproximadamente 80% dos íons Co^{2+} em solução são removidos por adsorção em concentrações de até 0,3 mg L⁻¹. Acima deste valor, verifica-se uma diminuição da eficiência de remoção desses íons da solução.

O efeito da presença de íons interferentes, Cr, Fe e Zn, indicou que íons cromo apresentam comportamento semelhante ao do cobalto, quanto à adsorção, no adsorvente testado sem, no entanto, diminuir significativamente a sua eficiência de remoção, a partir da solução. O efeito da presença de íons ferro parece contribuir para a remoção de cobalto da solução, enquanto que a presença de íon zinco não mostrou influência significativa na adsorção do cobalto. Também foi demonstrado que o aumento da força iônica contribui para a diminuição da capacidade de adsorção desse íon diminuindo significativamente a sua eficiência de remoção a partir da solução.

O estudo das isotermas mostrou que o modelo de Langmuir apresentou melhor coeficiente de determinação indicando ser o mais favorável para representar a adsorção do cobalto na mistura caulinita-carvão ativado, ou seja adsorção em monocamada, com sítios de adsorção de mesma energia. Os parâmetros determinados, R_L (Langmuir) e $1/n$ (Freundlich) indicaram que o processo de adsorção é espontâneo, ou seja, energeticamente favorável nas condições avaliadas neste trabalho.

Pode-se concluir, portanto, que a mistura caulinita – carvão ativado pode ser considerado adsorvente eficiente para remoção de íons cobalto em solução.

Como sugestão para trabalhos futuros. Assim, propõe-se:

Estudar outros modelos de isotermas de equilíbrio que melhor ajustem os dados experimentais;

Realizar mais testes de adsorção em batelada para melhor modelar a isoterma de adsorção;

Testar a eficiência de remoção em efluentes industriais, condição na qual a adsorção do cobalto compete com a adsorção de outros íons.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Quim. Nova, Vol. 25, No. 6B (2002) 1145-1154.

AHMETOVIĆ, E.; IBRIĆ, N.; KRAVANJA, Z. **Optimal design for heat-integrated water-using and wastewater treatment networks**. Applied Energy 135 (2014) 791–808.

ALFASSI, Z. B. Ph.D. **Activation analysis**. Department of Nuclear Engineering Ben Gurion University of the Negev Beer Sheva Israel, Vol. 1, 1990.

ALI, M. A. **A Brief Overview of Neutron Activation Analyses Methodology and Applications**. 2^{ed} Conference on Nuclear and Particle Physics, 13 -17 Nov. 1999, Cairo, Egypt.

AL-JLIL, S. A.; ALSEWAILEM F. D. **Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater**. Applied Clay Science 42 (2009) 671–674.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPÄÄ, M. **Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent**. Biochemical Engineering Journal 48 (2010) 181–186.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review**. Advances in Colloid and Interface Science 140 (2008) 114–131.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium**. Applied Clay Science 41 (2008) 1–9.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution**. Separation and Purification Technology 50 (2006) 388–397.

BRASIL, República Federativa do Ministério do Meio Ambiente. Agenda 21 Brasileira: **Resultado da Consulta Nacional/Ministério do Meio Ambiente**. Brasília: MMA, 2002.

CARAMALĂU, C.; BULGARIU, L.; MACOVEANU, M. **Cobalt (II) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Modified Peat Moss**. Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara) 54(68) (2009) 1.

CARVALHO, F. M.; FERREIRA, I. M.; AZEVEDO, I. M. A. P.; MARTINS, N. S. F.; LAURIA, D. D. **Sorção de ^{60}Co e ^{137}Cs em sedimentos do saco de Piraquara de Fora – Angra dos Reis.** IRPA 2013, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

CENTI, G.; PERATHONER, S. **Recycle rinse water: problems and opportunities.** Catalysis Today, 53 (1999) 11-21.

CERQUEIRA, M. B. R., CALDAS, S. S., PRIMEL, E. G. **New sorbent in the dispersive solid phase extraction step of quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe for the extraction of organic contaminants in drinking water treatment sludge.** Journal of Chromatography A, 1336 (2014) 10-22.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 5 (2007) 1282-1294.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Publicada no DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.

CONCEIÇÃO, M.; MANZATTO, C. V.; ARAÚJO, W. S. A.; NETO, L. M.; SAAD, S. C.; CUNHA, T. J. F.; FREIXO, A. A. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de material orgânica em organossolos.** Comun. Téc. – Embrapa Solos 2 (1999) p.2

COVELO, E. F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M. L. **Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components.** Journal of Hazardous Materials 140 (2007) 308–315.

CUONG, L. P.; GIANG, P. H.; HANH, B. D.; BÁTOR, G. **A study of the adsorption characteristics of cobalt and Caesium from a solution by using vietnamese bentonite.** Hungarian journal of industry and chemistry 43(2) (2015) 79–83.

DAS, R.; HAMID, S. B. A.; ALI, M. E.; ISMAIL, A. F.; ANNUAR, M. S. M., RAMAKRISHNA, S. **Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future.** Desalination, 354 (2014) 160-179.

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, 3 (2014) 129-141.

EIA - U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook. Office of Energy Analysis, U.S.** Department of Energy, Washington, DC; (2013). <www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484%282013%29.pdf> [Accessed 29.08.13].

EL-SADAAWY, M.; ABDELWAHA, O. **Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat.** Alexandria Engineering Journal 53 (2014) 399–408.

FONTESA, M. P. F.; GOMES, P. C. **Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils.** Applied Geochemistry 18 (2003) 795–804.

FRANCO, D. S. P.; CUNHA, J. M.; , DORTZBACHER, G. F., DOTTO, G. L. **Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and super critical technologies.** Process Safety and Environmental Protection 109 (2017) 55–62.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** Journal of Environmental Management 92 (2011) 407 e 418.

GAD, H. M. H.; EL-ZAKLA, T.; YAKOUT, S. M.; LASHEEN, Y. F.; RIZK, M. A. **Removal of Radionuclides Cobalt-60 and Cesium-134 from Contaminated Solutions by Sorption Using Activated Carbon.** International Journal of Environmental Engineering Science, 2, 1 (2011) 63-82.

GAO, W.; ZHAO, S.; WU, H.; DELIGEER, W.; ASUHA, S. **Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue.** Applied Clay Science 126 (2016) 98–106.

GARCIA-SEGURA, S.; KELLER, J.; BRILLAS, E.; RADJENOVIC, J. **Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment.** Journal of Hazardous Materials, (2015) 551-557.

GHILOUFI, I. **Fast Removal of Co²⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solution Using Partial Carbonized Nanoporous Resin.** Current World Environment Vol. 10(3) (2015) 729-737.

GITARI, W.M.; PETRIK, L.F.; ETCHEBERS, O.; KEY, D. L.; OKUJENI, C. **Utilization of fly ash for treatment of coal mines wastewater: Solubility controls on major inorganic contaminants.** Fuel, 87: 2450-2462, 2008.

GLATSTEIN, D. A.; FRANCISCA, F. M. **Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite.** Applied Clay Science 118 (2015) 61–67.

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; BOSCO, T. C. D. **Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do Sul do Brasil.** Holos, Ano 29, Vol. 4, 2013.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. **Neutron activation analysis: A primary method of measurement.** Spectrochimica Acta Part B, 66: 193–241, 2011.

GUERRA, D. J. L.; SILVA, R. A. R. **Kinetic and thermodynamic studies of Brazilian illite–kaolinite in natural and intercalated forms as adsorbents to removal of Zn^{2+} from aqueous solutions.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45 (2014) 268-274.

GUERRA, D. L.; OLIVEIRA, H. C. P.; COSTA, P. C. C; VIANA, R. R.; AIROLDI, C. **Adsorption of chromium (VI) ions on Brazilian smectite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation.** Catena 82 (2010) 35–44.

GUTIERREZ, M; FUENTES, H. R. **Modeling adsorption in multicomponent systems using a Freundlich-type isotherm.** Journal of Contaminant Hydrology, 14 (1993) 247-260.

HE, M.; ZHU, Y.; YANG, Y.; HAN, B.; ZHANG, Y. **Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by palygorskite.** Applied Clay Science 54 (2011) 292–296.

HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. **Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results.** Journal of Paleolimnology 25 (2001) 101–110.

HEISTER, K. **The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods—Limitations and potentials.** Geoderma 216 (2014) 75–87.

IKHSAN, J.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D. **A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite.** Journal of Colloid and Interface Science 217, 403–410 (1999).

JIANG, M.-Q.; JIN, X.-Y.; LU, X.-Q.; CHEN, Z.-L. **Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay.** Desalination 252 (2010) 33–39.

JIANG, MING-QIN; WANG, QING-PING; JIN, XIAO-YING; CHEN, ZU-LIANG. **Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay.** Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 332–339.

JIAO, J.; ZHAO, J.; PEI, Y. **Adsorption of Co(II) from aqueous solutions by water treatment residuals.** Journal of environmental sciences 52 (2017) 232 – 239.

JIMENEZ, R. S., BOSCO, S. M. D., CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas nomoelementares.** Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 734-738, 2004.

JOVIĆ, M.; ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, M.; DIMOVIĆ, S.; MARKOVIĆ, J.; SMIČIKLAS, I. **Sorption and mobility of Co(II) in relation to soil properties.** Geoderma 297 (2017) 38–47.

KARAA, M.; YUZERA, H.; SABAHB, E.; CELIK, M. S. **Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite.** Water Research 37 (2003) 224–232.

KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; KLINKENBERG, M.; SIEGESMUND, S.; UFER, K. **N₂-BET specific surface area of bentonites.** Journal of Colloid and Interface Science 349 (2010) 275–282.

KONTA, J. **Clay and man: Clay raw materials in the service of man.** Applied Clay Science 10 (1995) 275-335.

KYZAS, G. Z; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. **Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 490 (2016) 74–83

LAURIA, D. C., PERES, S. S., MARTINS, N. S. F. **Impact Assesement for the Aquatic Biota Arising from Discharges of Radioactive Liquid Effluents into the Marine Environment-Angra dos Reis Nuclear Power Plants.** International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2011, Belo Horizonte, pp. 1-9 (2011).

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.** Cerâmica 54 (2008) 303-308.

LIAO, B; SUN, W.-Y.; GUO, N.; DING, S.-L.; SU, S.-J. **Comparison of Co^{2+} adsorption by chitosan and its triethylene-tetramine derivative: Performance and mechanism.** College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China - (Carbohydrate Polymers) 151 (2016) 20–28.

LIU, X.; HICHER, P.; MURESAN, B.; SAIYOURI, N.; HICHER, P.-Y. **Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions.** Applied Clay Science 119 (2016) 365–374.

LUZ, A. B.; I. YILDIRIM, I.; Yoon, R. H. **Purification of brazilian kaolin clay by flotation.** Developments in Mineral Processing 13 (2000) Pages C8b-79-C8b-83.

MAČEK, M.; MAUKO, A.; MLADENOVIČ, A. **A comparison of methods used to characterize the soil specific surface area of clays.** Applied Clay Science 83–84 (2013) 144–152.

MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL, P. V.B.; SALES, P. F. DE; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R.M.; ARROYOC, P. A. **A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite.** Applied Clay Science 91–92 (2014) 55–62.

MEIER, M.; NAMJESNIK-DEJANOVIC, K.; MAURICE, P. A.; CHIN, Y.-P.; AIKEN, G. R. **Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite.** Chemical Geology 157 (1999) 275–284.

MEIRA, J. M. L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações.** Visa Consultores JANEIRO DE 2001.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A. de; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R. da; GUERRA, D. L. **Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades.** Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v.9, n.1 (2011) 141-152.

MMA – Ministério do Meio Ambiente (2000), <http://www.mma.gov.br>, Brasil.

MOHAN, D., SARSWAT, A., OK, Y. S, PITTMAN Jr. C. U. **Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review.** Bioresource Technology, 160 (2014) 191-202.

MUSTAFA, Y. A.; ZAITER, M. **Treatment of radioactive liquid waste (Co-60) by sorption on Zeolite Na-A prepared from Iraqi Kaolin.** Journal of Hazardous Materials 196 (2011) 228-233.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NETO, F.; TROPP, H. **Water supply and sanitation services for all: global progress during the 1990s.** National Resources Forum, 24 (2000) 225-235.

ORSINI, J. A. M. **Água e mudanças climáticas.** Estudos avançados 22 (63), 2008.

PANDA, P.K.; MARIAPPAN, L.; KANNAN, T. S. **The effect of various reaction parameters on carbothermal reduction of kaolinite.** Ceramics International 25 (1999) 467 – 473

PARK, C. M.; HAN, J.; CHU, K. H.; AL-HAMADANI, Y. A. J.; HERB, N.; HEOB, J.; YOONA, Y. **Influence of solution pH, ionic strength, and humic acid on cadmium adsorption onto activated biochar: Experiment and modeling.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry 48 (2017) 186–193.

PARK, J.-H.; OK, Y. S.; KIM, S.-H.; CHOC, J.-S.; HEO, J.-S.; DELAUNE, R. D.; SEO, D.-C. **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions.** Chemosphere 142 (2016) 77–83

PISARENKO, A. N.; STANFORD, B. D.; YAN, D.; GERRITY, D.; SNYDER, S. A. **Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications.** Water Research, 46 (2012) 316-326.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.

RULYOV, N.N.; MAES, A.; KOROLYOV, V. J. **Optimization of hydrodynamic treatment regime in the processes of sorption–flocculation water purification from organic contaminants.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 175 (2000) 371-381.

SCOTT, T. B.; POPESCU, I. C.; CRANE, R. A.; NOUBACTEP, C. **Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants.** Journal of Hazardous Materials, 186 (2011) 280-287.

SEARS, G. W. Jr. **Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide.** Grasselli Chemicals Department, Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. VOLUME 28, Nº 12, DECEMBER 1956.

SILVA, M. e SANTANA, G. P. **Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo de adsorção.** Scientia Amazonia, v. 2, n.3 (2013) 54-70.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. **Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite.** Journal of Colloid and Interface Science 290 (2005) 28–38.

SURAJ, G.; IYER, C. S. P.; LALITHAMBIKA, M. **Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites.** Applied Clay Science 13 (1998) 293–306.

TAHA, A. A.; SHREADAH, M. A.; AHMED, A. M.; HEIBA, H. F. **Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination.** Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 1166–1180

TARASEVICH, YU. I.; KLIMOVA, G. M. **Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions.** Applied Clay Science 19 (2001) 95–101.

TAYLOR-LANGE, S. C.; LAMON, E. L.; RIDING, K. A.; JUENGER, M. C. G. **Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials.** Applied Clay Science 108 (2015) 84–93

TEIXEIRA-NETO, E. e TEIXEIRA-NETO, A. A. **Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Quim. Nova, Vol. 32 No. 3 (2009) 809-817.

THOMPSON, H. A.; PARKS, G. A.; BROWN, Jr. G. E. **Formation and Release of Cobalt(II) Sorption and Precipitation Products in Aging Kaolinite–Water Slurries**. *Journal of Colloid and Interface Science* 222 (2000) 241–253.

TOFAN, L.; TEODOSIU, C.; PADURARU, C. WENKERT, R. **Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies**. *Applied Surface Science* 285P (2013) 33–39

UDDIN, M. K. **A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade**. *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 438–462

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTOS - UFES **Argilominerais, propriedades e aplicações**, 2011. Acessado em abril de 2017.
<https://ecivilufes.files.wordpress.com/2011/08/argilominerais-propriedades-e-aplicac3a7c3b5es.pdf>.

VERGOTTI, M.; BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G.; BASTOS, W. R. **Influência da matéria orgânica na adsorção de Hg e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do rio madeira (RO)**. *Geochimica Brasiliensis*, 23(1) (2009) 091-100.

WAINIPEE, W.; CUADROS, J.; SEPHTON, M. A.; UNSWORTH, C.; GILL, M. G.; STREKOPYTOV, S.; WEISS, D. J. **The effects of oil on As(V) adsorption on illite, kaolinite, montmorillonite and chlorite**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121 (2013) 487–502

WANG, T.; LIU, W.; XIONG, L., XU, N., NI, J. **Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes**. *Chemical Engineering Journal* 215–216 (2013) 366–374

YAN, K.; GUO, Y.; FANG, L.; CUI, L.; CHENG, F.; LI, T. **Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate**. *Applied Clay Science* 147 (2017) 90–96.

YANG, K; PENG, J; SRINIVASAKANNAN, C. **Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating**. *Bioresource Technology* 101 (2010) 6163–6169.

YUZER, H.; KARA, M.; SABAH, E.; ÇELİK, M. S. **Contribution of cobalt ion precipitation to adsorption in ion exchange dominant systems**. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 33–37.

ZACHARA, J. M.; COWAN, C. E.; SCHMIDT, R. L.; AINSWORTH, C. C.
Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 317-326.

ZHANG, L.; WEI, J.; ZHAO, X.; LI, F.; JIANG, F.; ZHANG, M.; CHENG, X.
Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonite. *Chemical Engineering Journal* 285 (2016) 679–689.

ZHAO, J., HE, M., 2014. **Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite surface.** *Applied Surface Science*, 317 (2014) 718-723.

ZHONG, L.-X.; PENG, X.-W.; YANG, D.; SUN, R.-C. **Adsorption of Heavy Metals by a Porous Bioadsorbent from Lignocellulosic Biomass Reconstructed in an Ionic Liquid.** *Agric. Food Chem.* 60 (2012) 5621–5628.

ZHOU, C. H.; ZHAO, L. Z.; WANG, A. Q.; CHEN, T. H.; HE, H. P. **Current fundamental and applied research into clay minerals in China.** *Applied Clay Science* 119 (2016) 3–7.

APÊNDICE A

Determinação multielementar, das concentrações, nos materiais estudados caulinita (C), bentonita (B), carvão ativado (CA) e caulinita calcinada (CC) (Tabela 1), e as misturas de caulinita-bentonita (CB1, CB2, CB3, CB4 e CB5) (Tabela 2) e caulinita-carvão ativado (CCA1, CCA2, CCA3, CCA4 e CCA5) (Tabela 3).

Tabela 1 - Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ e em %, para as amostras dos adsorventes in naturas e a caulinita calcinada

	As		Ba		Br		Ca(%)		Ce		Cs		Eu	
B	8,16	0,38	300,89	21,54			0,57	0,06	91,41	0,9	0,79	0,13	0,74	0,02
C	0,91	0,19			1,46	0,28	0,22	0,04	180,21	1,68			1,08	0,03
CC	1,75	0,46			3,38	0,71	0,14	0,03	226,72	6,7			1,12	0,04
CA	3,13	0,16	45,02	6,87	1,95	0,14	0,03	0,01	12,22	0,19	0,03	0,03	0,34	0,78
	Hf		La		Lu		Na(%)		Nd		Rb		Sb	
B	8,38	0,17	55,35	1,44	0,59	0,02	1,41	0,05	44,18	6,72	16,47	1,63	0,93	0,12
C	4,65	0,09	144,21	3,72	0,16	0,01	0,14	0,01	57,06	8,11			0,24	0,09
CC	3,86	0,05	144,14	4,04	0,18	0,01	0,18	0,01	51,12	4,59				
CA	0,51	0,03	7,7	0,21	0,11	0,01	0,05	0	4,42	1,3	0,14	0,34	0,52	0,06
	Sc		Se		Sm		Ta		Tb		Th		U	
B	5,93	0,04	1,78	0,35	11,34	0,42	3,09	0,11	1,61	0,09	38,83	2,34	9,6	1,74
C	5,18	0,04	0,58	0,40	6,15	0,23	0,84	0,06	0,31	0,06	2,4	0,15	0,78	0,2
CC	6,09	0,05	0,52	0,09	6,17	0,47	0,88	0,07	0,28	0,08	36,45	1,98	0,59	0,21
CA	1,79	0,01	1,35	0,19	1,51	0,06	0,09	0,02	0,17	0,04	1,41	0,09	0,38	0,09
	Yb		Zr											
B	3,47	0,28	323,39	24,13										
C	0,84	0,09	158,4	16,57										
CC	0,92	0,1	175,01	18,02										
CA	0,66	0,06	65,74	14,77										

Fonte: autor da dissertação

Tabela 2 - Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ e em %, para as amostras in naturas dos adsorventes caulinita/bentonita.

	As		Ba		Br		Ca(%)		Ce		Eu		Hf	
CB1	2,0	0,3	429,98	25,13			0,23	0,04	179,94	1,67	1,12	0,03	4,66	0,1
CB2	2,76	0,31	102,02	15,11	0,62	0,37	0,22	0,02	188,01	6,45	1,16	0,04	5,05	0,08
CB3	3,19	0,3	130,31	14,76	1,62	0,39	0,25	0,02	138,01	4,74	0,9	0,03	5,18	0,08
CB4	5,34	0,37	177,28	17,87	0,5	0,22	0,28	0,02	170,72	5,86	0,92	0,03	5,9	0,09
CB5	5,48	0,4	188,94	18,61	1,51	0,37	0,35	0,03	153,77	5,28	0,85	0,03	6,19	0,09
	La		Lu		Na(%)		Nd		Sb		Sc		Se	
CB1	140,56	3,63	0,21	0,01	0,30	0,01	43,32	6,21	0,31	0,09	5,63	0,04		
CB2	120,63	2,23	0,3	0,01	0,44	0,01	52,48	10,4	0,52	0,13	5,57	0,04	1,1	0,41
CB3	105,35	1,95	0,3	0,01	0,59	0,01	50,4	10,16	0,05	0,05	5,4	0,04	1,28	0,41
CB4	104,25	1,93	0,37	0,02	0,73	0,02	58,66	11,6	0,75	0,15	5,81	0,04	2,58	0,52
CB5	95,12	2,45	0,42	0,02	0,87	0,02	44,8	6,82	1,06	0,15	5,75	0,04	2,59	0,49
	Sm		Ta		Tb		Th		U		Yb		Zr	
CB1	6,31	0,23	1,04	0,06	0,56	0,06	36,75	2,21	1,28	0,15	1,47	0,13	165,6	16,7
CB2	75,36	0,48	1,29	0,08	0,63	0,07	38,94	2,26	3,71	0,24	1,66	0,14	188,63	23,86
CB3	73,3	0,46	1,91	0,09	0,9	0,08	36,96	2,15	4,88	0,28	1,93	0,16	258,9	43,52
CB4	21,46	0,3	2,14	0,09	1,16	0,1	40,72	2,37	5,24	0,29	2,13	0,17	224,61	25,03
CB5	76,7	0,5	2,46	0,1	1,16	0,1	40,6	2,36	6,86	0,36	2,5	0,19	253,54	25,69

Fonte: autor da dissertação

Tabela 3 - Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ e em %, para as amostras in naturas dos adsorventes caulinita/carvão ativado.

	As		Ba		Br		Ca(%)		Ce		Cs		Eu	
CCA1	1,26	0,27	56,55	9,04	2,05	0,5	0,24	0,04	166,3	1,54			1,02	0,03
CCA2	0,87	0,22	31,65	9,6	0,47	0,28	0,15	0,03	164,63	5,28	0,46	0,08	0,91	0,03
CCA3	1,59	0,22	60,62	10,09	0,88	0,27	0,15	0,04	147,39	4,73	0,22	0,06	0,77	0,02
CCA4	1,77	0,21	42,39	8,63	0,69	0,22	0,18	0,04	128,24	4,11	0,08	0,05	0,72	0,02
CCA5	2,91	0,23	69,76	10,2	1,59	0,3	0,17	0,03	106,21	3,41	0,4	0,07	0,71	0,02
	Hf		La		Lu		Na(%)		Nd		Rb		Sb	
CCA1	3,66	0,09	129,19	3,34	0,18	0,01	0,14	0,01	47,19	6,65	1,06	0,75	0,41	0,09
CCA2	3,56	0,06	106,46	1,97	0,14	0,01	0,12	0,01	72,54	6,75			0,49	0,1
CCA3	2,67	0,06	96,65	1,79	0,14	0,01	0,11	0,01	34,65	2,74			0,41	0,1
CCA4	2,27	0,05	83,7	1,55	0,18	0,01	0,1	0,01	43,62	4,47	1,63	0,66	0,47	0,09
CCA5	1,97	0,05	68,67	1,28	0,13	0,01	0,09	0,01	34,8	2,43	6,43	0,98	0,23	0,08
	Sc		Se		Sm		Ta		Tb		Th		U	
CCA1	5,03	0,03			5,88	0,22	0,84	0,06	0,3	0,06	31,81	1,91	0,76	0,22
CCA2	4,77	0,03			5,89	0,22	0,8	0,05	0,36	0,05	27,83	1,56	1,36	0,21
CCA3	4,34	0,03			5,52	0,21	0,49	0,04	0,39	0,04	24,47	1,37	0,63	0,19
CCA4	4,06	0,03	1,2	0,4	4,94	0,18	0,59	0,05	0,45	0,05	21,11	1,18	0,61	0,16
CCA5	3,59	0,03	0,92	0,33	4,37	0,16	0,47	0,04	0,25	0,04	17,56	0,98		
	Yb		Zr											
CCA1	0,9	0,09	107,89	14,98										
CCA2	0,81	0,09	35,81	16,08										
CCA3	0,72	0,08	74,71	20,09										
CCA4	0,81	0,08	165,12	29,63										
CCA5	0,73	0,08	52,07	15,54										

Fonte: autor da dissertação

APÊNDICE B

Tabela 1 – Determinação dos parâmetros de Langmuir

Isoterma de Langmuir				
C_0	C_e	q_e mg/g	C_e/q_e	R_L
0,039	0,008591	0,001216	7,062745	0,443231
0,051866	0,007763	0,001764	4,400465	0,374455
0,072087	0,014356	0,002309	6,216524	0,301035
0,11	0,0151	0,003796	3,977861	0,220118
0,154672	0,017479	0,005488	3,185183	0,167172
0,205177	0,016975	0,007528	2,254904	0,13143
0,301788	0,060951	0,009633	6,326972	0,093281
0,420808	0,201647	0,008766	23,00208	0,06871

Fonte: autor da dissertação

Tabela 2 – Determinação dos parâmetros de Freundlich

Isoterma de Freundlich					
C_0	C_e	q_e mg/g	C_e/q_e	$\log q_e$	$\log C_e$
0,039	0,008591	0,001216	7,062745	-2,91494	-2,06596
0,051866	0,007763	0,001764	4,400465	-2,75348	-2,10998
0,072087	0,014356	0,002309	6,216524	-2,63653	-1,84298
0,11	0,0151	0,003796	3,977861	-2,42067	-1,82102
0,154672	0,017479	0,005488	3,185183	-2,26061	-1,75747
0,205177	0,016975	0,007528	2,254904	-2,12332	-1,77019
0,301788	0,060951	0,009633	6,326972	-2,01622	-1,21502
0,420808	0,201647	0,008766	23,00208	-2,05718	-0,69541

Fonte: autor da dissertação

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**