



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral

RAFAEL CHAGAS SILVA

**ESTUDO COMPARATIVO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR
CAULINS MODIFICADOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA**

Campina Grande – Paraíba
Dezembro de 2018

RAFAEL CHAGAS SILVA

ESTUDO COMPARATIVO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR
CAULINS MODIFICADOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA

Trabalho de dissertação submetido ao Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof. Dra. Claudia Maria de Oliveira Raposo.

Campina Grande – Paraíba

Dezembro de 2018

S586e Silva, Rafael Chagas.

Estudo comparativo da capacidade de adsorção de metais pesados por caulins modificados da Província Pegmatítica da Borborema / Rafael Chagas Silva. – Campina Grande, 2018.

73 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2018.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Claudia Maria de Oliveira Raposo".
Referências.

1. Caulim. 2. Adsorção. 3. Modificação estrutural. I. Raposo, Claudia Maria de Oliveira. II. Título.

CDU 679.861(043)

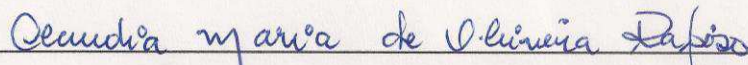
RAFAEL CHAGAS SILVA

ESTUDO COMPARATIVO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR
CAULINS MODIFICADOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA

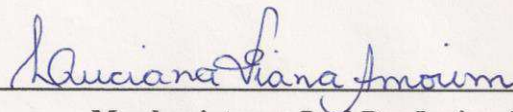
Trabalho de dissertação submetido ao Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

Aprovado em 20 de dezembro de 2018.

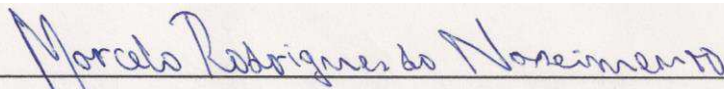
BANCA EXAMINADORA



Orientadora: Prof. Dra. Claudia Maria de Oliveira Raposo



Membro interno: Prof. Dra. Luciana Viana Amorim



Membro externo: Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento

Campina Grande – Paraíba

Dezembro de 2018

Aos meus pais, Severino Batista da Silva e Ana Albuquerque Chagas, e a minha avó Maria Neliza de Albuquerque Chagas (*in memoriam*).

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo amparo nos momentos difíceis, pela saúde e principalmente pela capacitação. *“Tudo o que tenho, tudo o que sou, agradeço a ti Senhor. Toda honra e toda glória seja dada a ti.”*

Aos meus pais pelo amor, paciência, conselhos, incentivo, compreensão e carinho. O cuidado e o amor de vocês foram indispensáveis para que eu chegasse até aqui!

Em especial, agradeço a professora Cláudia, orientadora do presente trabalho. Por quem tenho uma grande dívida de gratidão e muita admiração. Foi graças aos seus ensinamentos e conselhos que consegui crescer pessoal e profissionalmente. Além disso, sou muito grato pela paciência e compreensão demonstradas durante este tempo. Obrigado!

A Alyne Araújo, minha companheira, que torna meus dias mais leves e felizes com seu amor e sua amizade.

A secretária do programa, Liana Bastos, pela proatividade, disponibilidade e apoio nos momentos que precisei.

Aos professores Marcelo Rodrigues e Luciana Amorim pela disposição em avaliar este trabalho.

A Emanuel Pereira e a Juliana Melo do Laboratório de Caracterização de Materiais/CCT/UFCG pela realização dos ensaios.

*“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que
você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”*

Martin Luther King

RESUMO

Na atualidade os maiores problemas ambientais estão diretamente relacionados à contaminação do solo e dos recursos hídricos por metais pesados tóxicos. Técnicas de mitigação utilizam argilas esmectíticas, modificadas, como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações em processos sortivos. Neste sentido, a caulinita modificada tem sido usada como alternativa nos processos de adsorção de metais pesados. Diante disso, este trabalho tem como objetivos caracterizar e avaliar de maneira comparativa a eficiência sortiva de metais pesados por caulins provenientes da Província Pegmatítica da Borborema. Para tanto, os caulins, rejeitos e concentrados, foram coletados nos municípios de Equador/RN e Junco do Seridó/PB. Os rejeitos de caulim foram submetidos aos ensaios de beneficiamento. As amostras de caulins concentrados e beneficiados foram submetidas à modificação estrutural por meio da adição de uma solução acética a 30%, percentual mássico. A capacidade de troca catiônica dos caulins concentrados foi avaliada pelo método do azul de metileno. As amostras modificadas foram submetidas a ensaios de adsorção de metais pesados, Cr(III) e Pb(II). As amostras foram então caracterizadas por difratometria, fluorescência de raios X, análises termogravimétrica e térmica diferencial, e por microscopia eletrônica de varredura. O tratamento de beneficiamento dos rejeitos mostrou-se eficiente cujos resultados foram comprovados pelo fenômeno da difração de raios X, assim como, a modificação estrutural dos caulins comprovada pela ampliação de, aproximadamente, 90% do espaço basal do plano (001) característico da caulinita. Todos as amostras de caulins, modificados e beneficiados apresentaram eficiência na adsorção dos metais pesados, Cr(III) e Pb(II), com destaque para a amostra de rejeito beneficiado do Rio Grande do Norte que registrou o melhor resultado.

Palavras-chave: caulim, adsorção, modificação estrutural e caracterização.

ABSTRACT

Nowadays the major environmental problems are directly related to soil contamination and water resources by toxic heavy metals. Mitigation techniques using smectite clays, modified, as raw material for the development of new materials with applications in sorptive processes. In this context, the modified kaolinite has been used as an alternative in the adsorption processes of heavy metals. Considering that, this work aims to characterize and to evaluate in a comparative way the sorptive efficiency of heavy metals by kaolins coming from the Pegmatitic Province of Borborema. Therefore, the kaolin, tailing and concentrate were collected in the Equador/RN and Junco do Seridó/PB municipalities. The kaolin tailings were submitted to the beneficiation tests. Concentrated samples and benefited kaolin were submitted to structural modification by the acetic solution 30% addition, mass percentage. The cation exchange capacity of the concentrated kaolin was evaluated by the methylene blue method. The modified samples were submitted to adsorption tests of heavy metals, Cr (III) and Pb (II). The samples were then characterized by diffractometry, X-ray fluorescence, thermogravimetric and differential thermal analysis, and by scanning electron microscopy. The treatment of tailings proved to be efficient, with results corroborated by X-ray diffraction, as well as the structural kaolins modification proved by the increase of approximately 90% of the kaolinite basal space plane (001). All the samples of kaolin, modified and benefited, showed efficiency in the heavy metals adsorption, Cr (III) and Pb (II), especially the sample of tailing benefiting from Rio Grande do Norte, which recorded the best result.

Keywords: kaolin, adsorption, structural variation and characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de isotermas de adsorção de gás-sólido.....	20
Figura 2: Representação geométrica da estrutura da Caulinita.....	24
Figura 3: Representação geométrica da estrutura da caulinita intercalada com o acetado de potássio.....	25
Figura 4: Localização dos polos produtores de caulim na Província Pegmatítica da Borborema.....	26
Figura 5: Depósito de caulim na PPB.	27
Figura 6: Fluxograma de beneficiamento do caulim.	29
Figura 7: Torta de caulim.....	30
Figura 8: Modelo de Bioacumulação e Bioconcentração em Peixes	34
Figura 9: Circuito de prensas a vácuo utilizadas no processamento do caulim na empresa Caulise Caulim do Seridó Equador/RN.	37
Figura 10: Pátio de rejeito da empresa Caulino Minérios – Junco do Seridó/PB.....	37
Figura 11: Pátio de estocagem do caulim beneficiado na empresa Caulino Minérios – Junco do Seridó/PB.	38
Figura 12: Perfil das amostras coletadas: no equador, (a) Caulim RN, (b) Sarrabalho RN e (c) Siri RN e; no Junco do Seridó (d) Caulim PB, (e) Sarrabalho PB e (f) Siri PB.	39
Figura 13: Fluxograma de denominação das amostras em estudo.....	41
Figura 14 Ensaio de beneficiamento para a amostra de rejeito Siri RN a seco: (a) retido na peneira #09; (b) retido na peneira #14; (c) retido na peneira #35; a úmido: (d) retido na peneira #325; e (e) passante na peneira #325.....	44
Figura 15: Ensaio de beneficiamento para a amostra de rejeito Sarrabalho PB a seco: (a) retido na peneira #09, (b) retido na peneira #14 e (c) retido na peneira #35; a úmido: (d) retido na peneira #325; e (e) passante na peneira #325.	45
Figura 16: Ensaio de beneficiamento para a amostra de rejeito Siri PB a seco: (a) retido na peneira #09, (b) retido na peneira #14 e (c) retido na peneira #35; a úmido: (d) retido na peneira #325 e (e) passante na peneira #325.....	46

Figura 17: Difratoformas das amostras de (a) caulim RN e (b) caulim PB, concentrados.....	47
Figura 18: Difratoformas das amostras de rejeitos de caulins do Rio Grande do Norte e da Paraíba denominados de Siri (a), (b) e (c) Sarrabulho.	49
Figura 19: Difratoformas das amostras modificadas: (a) concentrados de caulim do RN e da PB; (b) Caulim recuperado siri do RN e da PB; e (c) Caulim recuperado sarrabulho da PB. .	51
Figura 20: Difratoformas das amostras de caulim: concentrado (a) Rio Grande do Norte e (b) Paraíba; rejeitos beneficiados: (c) Siri Rio Grande do Norte, (d) Siri da Paraíba e (e) Sarrabulho da Paraíba.	53
Figura 21: Resultados de análises térmicas, termogravimetria e análise térmica diferencial, das amostras de caulins, concentrados (a) RN e (b) PB, e de rejeitos, (c e d) siri e (e) sarrabulho, modificados com o acetato de potássio, respectivamente.	56
Figura 22: Micrografias das amostras de caulins, concentrados (a) RN e (b) PB e de rejeitos, (c, d) siri, RN e PB e (e) sarrabulho, PB, modificados com o acetato de potássio.	59
Figura 23: Resultados da análise química obtidos por fluorescência de raios X das amostras submetidas à adsorção: (a) cromo (III) e (b) chumbo (II).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais.....	18
Tabela 2: Principais efeitos ocasionados à saúde humana pela ingestão de metais pesados. ...	35
Tabela 3: Concentrações máximas permitidas de metais pesados nas águas para consumo humano, Resolução CONAMA 20/86.	36
Tabela 4: Dados da capacidade de troca catiônica das amostras de concentrados de caulins do Rio Grande do Norte e da Paraíba.....	43
Tabela 5: Relação dos minerais identificados por difração de raios X nos concentrados de Caulim RN e Caulim PB.	48
Tabela 6: Dados obtidos a partir dos resultados de difratometria adotados às amostras de rejeitos: (a) caulim RN _{Siri} , (b) caulim PB _{Siri} e (c) caulim PB _{Sarrabulho}	50
Tabela 7: Percentuais relativos obtidos a partir dos resultados de difratometria adotados às amostras de caulins, concentrados e rejeitos após tratamento.	55
Tabela 8: Perda de peso obtidos a partir dos resultados de termogravimetria das amostras de caulins, concentrados e de rejeitos após tratamento e ativação com o acetato de potássio.	56
Tabela 9 Resultados de fluorescência de raios X das amostras de caulins concentrados e beneficiados, <i>in natura</i> e intercalados pelo KAc.	61
Tabela 10: Resultados de fluorescência de raios X para as amostras submetidas ao ensaio de adsorção de Cr(III) e Pb(II).....	63

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CTC** – Capacidade de troca catiônica
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- d_{PDF}** – Distância interplanar padrão
- DNPM** – Departamento Nacional de Produção Mineral
- d_{EXP}** – Distância interplanar experimental
- DRX** – Difração de raios X
- DTA** – Análise Térmica Diferencial
- EDS** - Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EDX** - Fluorescência de raios X por energia dispersiva
- Endo** – Endotérmico
- Exo** - Exotérmico
- g/cm³** – grama por centímetro cúbico
- hkl** – Notação dos índices de Miller, utilizada para identificar direções e planos cristalinos
- IFPB** – Instituto Federal da Paraíba
- KAc** – Codificação para Acetato de Potássio
- meq** – miliequivalente
- mg** – miligrama
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- P.A.** – Pro Analyse
- pH** – potencial hidrogeniônico
- PB** - Paraíba
- PPB** – Província Pegmatítica da Borborema
- RN** – Rio Grande do Norte
- ROM** – Run of Mine
- TG** – Termogravimetria
- u.a.** – unidade arbitrária
- UTM** – Universal Transversa Mercator
- (001)** – Distância basal característica do argilomineral caulinita
- 2teta** – Ângulo de incidência
- µm** – Micrômetro
- Å** – Angstrom = 10⁻¹⁰ metros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Argilominerais no Meio Ambiente	16
3.2 Propriedades dos Argilominerais	17
3.2.1 <i>Interações de Superfície</i>	17
3.2.2 <i>Capacidade de Troca Catiônica (CTC)</i>	18
3.2.3 <i>Adsorção</i>	19
3.3 Isotermas de Adsorção	20
3.3 Argilominerais Usados na Adsorção de Metais Pesados no Meio Aquático	21
3.4 Caulim: Definição e Características Tecnológicas	22
3.4.1 <i>Mineralogia: Caulinita</i>	23
3.4.2 <i>Intercalações da Caulinita</i>	24
3.5 Província Pegmatítica da Borborema-Seridó (PPB)	25
3.5.1 <i>Exploração de Caulim na Província Pegmatítica da Borborema (PPB)</i>	26
3.5.2 <i>Processamento do Caulim</i>	27
3.6 Metais Pesados	30
3.6.1 <i>Contaminação de Metais Pesados no Ambiente Aquático</i>	31
3.6.2 <i>Interações dos Metais Pesados Com o Meio Aquático</i>	31
3.6.3 <i>Fontes Poluidoras de Metais Pesados no Meio Aquático</i>	31
3.6.4 <i>Relação dos Metais Pesados com os Peixes</i>	33
3.6.5 <i>Metais Pesados e a Saúde Humana</i>	34
4. MATERIAIS	36
5. MÉTODOS	39

5.1 Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	39
5.2 Ensaio de Beneficiamento	40
5.3 Modificação das Amostras	40
5.4 Ensaio de Adsorção com Metais Pesados	40
5.5 Caracterização das Amostras	42
5.5.1 <i>Difração de Raios X</i>	42
5.5.2 <i>Análises Térmicas</i>	42
5.5.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	42
5.5.4 <i>Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva</i>	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1 Resultados dos Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica	43
6.2 Resultados dos Ensaio de Beneficiamento	43
6.3 Resultados da Difractometria de Raios X	46
6.3.1 <i>Amostras in natura</i>	46
6.3.2 <i>Amostras Modificadas</i>	50
6.4 Resultados de Análises Térmicas das Amostras Modificadas	55
6.5 Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras <i>in natura</i> e Modificadas	59
6.6 Resultados de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	61
6.6.1 <i>Amostras in natura e Modificadas</i>	61
6.6.2 <i>Amostras Submetidas aos Ensaio de Adsorção com Metais Pesados</i>	61
7. CONCLUSÕES	65
8. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento industrial, aliado a elevada quantidade de resíduos gerados pelas atividades humanas, que regularmente são lançados na natureza, vem desencadeando uma série de problemas ambientais (BRASIL, 2005). A contaminação do solo e dos recursos hídricos por metais pesados tóxicos, tem se tornado um problema de saúde pública pelo fato de não serem biodegradáveis. As pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de novos materiais que possam responder com eficácia significativa a processos adsorptivos de metais pesados em efluentes aquosos (ANDERSON, *et al.*, 2009; MELLO, *et al.*, 2011; LEITÃO, RAPOSO, 2013; PONTES; RAPOSO, 2013; SILVA; RAPOSO, 2015). Os minerais de argila desempenham papel importante nestes processos, por apresentarem propriedades adequadas à adsorção de espécies químicas nos sítios de cargas negativas permanentes e nos sítios de cargas variáveis de acordo com o pH (NOBREGA, 2007; SILVA, RAPOSO, 2016).

Diante disso, como material alternativo, o argilomineral caulinita tem sido pesquisado devido ao conjunto de propriedades intrínsecas que favorecem modificações interfaciais que se refletem em possibilidades de aplicações específicas como adsorventes em efluentes aquosos (NOBREGA, 2007; SILVA, RAPOSO, 2016). Dependendo da aplicação, a caulinita é frequentemente modificada de seu estado natural por tratamentos físico-químicos para realçar suas propriedades sortivas. Uma destas modificações refere-se à intercalação de moléculas orgânicas ou inorgânicas entre as camadas do aluminossilicato. Tais modificações são responsáveis pela produção de nanopartículas, eficazes em processos sortivos, principalmente, de cátions metálicos no meio aquoso (CHENG, *et al.*, 2010; MARTINELLO, 2014; CHENG, *et al.*, 2015).

A intercalação da caulinita ou sua modificação estrutural resulta, na maioria das vezes, na perda de cristalinidade e em um aumento da área superficial, estando normalmente, relacionada com o melhoramento de algumas de suas propriedades para uma aplicação específica (CHENG, *et al.*, 2010; CHENG, *et al.*, 2012; CHENG, *et al.*, 2015). A obtenção da caulinita intercalada com acetato de potássio tem como principal característica alterações na estrutura de sua superfície, resultado de interações do hidrogênio de hidroxilas superficiais com o íon acetato (CHENG, *et al.*, 2010; SILVA; RAPOSO, 2016).

Até o presente momento, não há registros na literatura científica de modificação e utilização dos caulins desta região. Diante disso, a proposta do presente trabalho foi

modificar caulins concentrados e rejeitos recuperados de empresas situadas nos municípios de Equador/RN e do Junco do Seridó/PB, como material adsorvente de metais pesados.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos preparar, caracterizar e avaliar a capacidade de adsorção de contaminantes metálicos por caulins modificados pertencentes à Província Pegmatítica da Borborema.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Argilominerais no Meio Ambiente

GRIM (1962) descreveu as argilas como um agregado natural de minerais e substâncias coloidais. Em geral, as argilas são formadas, predominantemente, por argilominerais pertencentes ao grupo dos aluminossilicatos hidratados que compõe a fração fina ou coloidal ($< 2\mu\text{m}$) de sedimentos, solos, rochas e da água. Diante disso, os minerais de argila dispõem-se como um dos principais constituintes dos solos e, devido à capacidade de troca iônica, são responsáveis pela adsorção de vários contaminantes percolados em água à medida que fluem na superfície do solo ou penetram no subsolo. A eficiência adsorptiva destes materiais relaciona-se às teorias ácido-base de Brønsted-Lowry e de Lewis, o que propicia uma melhoria na capacidade de adsorção de íons e de grupos básicos (CHAVEZ, *et al.*, 2011; UDDIN, 2017). A capacidade de adsorção na superfície das argilas depende de fatores como: composição química, natureza dos átomos de superfície, tipo e extensão dos sítios ativos, carga de camada e os tipos de cátions trocáveis (CHAVEZ, *et al.*, 2011; GUPTA, 2012).

A grande área de superfície, capacidade de troca catiônica, estabilidade química e mecânica são propriedades que determinam a utilidade das argilas como agente de limpeza natural no meio ambiente. Neste sentido, o papel ambiental das argilas é influenciado por fatores como pH, força iônica, pressão e temperatura do meio circundante (OLIVEIRA, 2012; UDDIN, 2017).

3.2 Propriedades dos Argilominerais

3.2.1 Interações de Superfície

Acredita-se que a maioria das interações superficiais nos argilominerais, envolve reações de transferência de carga. A superfície pode adquirir carga por interações: ácido-base, por transferência ou por reações de troca iônica. Cada mineral de argila tem propriedades específicas que determinam como, quando e quanto de carga será necessário para cada interação. Estas interações podem ser modeladas de várias maneiras para diferentes íons e tipos de superfície e envolvem diferentes arranjos de ânions e cátions na solução ao redor da superfície carregada dos argilominerais que estabilizam as cargas superficiais (LI, *et al.*, 2009; GUPTA, 2012). A prevalência da carga permanente exposta nos planos basais das partículas é uma característica comum da maioria dos argilominerais, assim como os números absolutos ou relativos dos sítios de carga permanente e variável, os quais variam entre os minerais. No caso do argilomineral caulinita, a carga variável domina nas arestas e nos sítios basais de alumínio e silício do mineral, sendo que a carga negativa permanente da substituição isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} é significativa, e seu valor depende fortemente do tamanho de partícula (LI, *et al.*, 2009, OLIVEIRA, 2012).

Durante as interações, camadas de íons são mantidas próximas à superfície dos argilominerais formando uma nuvem iônica pelo mecanismo da dupla camada elétrica. O tamanho destas nuvens, afeta a composição da solução aquosa e pode expandir ou colapsar, dependendo do tipo de íon ou do pH do meio, a estrutura destes. Entende-se que o potencial hidrogeniônico é o principal parâmetro responsável pela capacidade de adsorção das argilas (MIRANDA, *et al.*, 2003; GUPTA, *et al.*, 2012).

Vale destacar que a complexidade da estrutura em camadas dos argilominerais é responsável por suas propriedades químicas, físicas ou físico-químicas. No entanto, a estrutura complexa desses materiais e os mecanismos críticos de adsorção ou troca de íons e moléculas na superfície são extremamente difíceis de entender, particularmente porque muitos dos materiais em camadas são restritos a morfologias nanométricas e são menos adequados para análises experimentais convencionais (GUPTA, 2012; OLIVEIRA, *et al.*, 2013).

3.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica indica a quantidade de íons positivos, cátions, que os minerais de argila podem adsorver ou trocar. A CTC resulta do desequilíbrio de cargas elétricas em solução, de acordo com o pH, decorrentes das substituições isomórficas e podem influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas (SOMASUNDARAN; MALTESH, 1996; MIRANDA, *et al.*, 2003).

O perfil lamelar dos minerais de argila promove a formação de uma estrutura eletricamente desequilibrada, normalmente, com deficiência de cargas positivas. Essa condição de desequilíbrio é ajustada por cátions hidratados alojados entre os espaços das lamelas. Em razão disto os íons e moléculas polarizadas são atraídos ligando-se de forma reversível. Os cátions interlamelares ficam unidos à estrutura por interações fracas de van der Waals, efeitos hidrofóbicos, e até mesmo pontes de hidrogênio podem ser trocadas por outros cátions ou moléculas polares, de acordo com as interações com o meio (MIRANDA, *et al.*, 2003; GUPTA, 2012; OLIVEIRA, 2012; BRIGATTI, *et al.*, 2013).

A capacidade de troca catiônica em argilominerais relaciona-se à eficiência para captação de poluentes. Quando moléculas orgânicas polares ou íons interagem com determinados argilominerais, podem ser adsorvidos na estrutura em quantidade proporcional a CTC do mineral. As extremidades e as faces dos minerais de argila são geralmente eficazes em adsorver diferentes tipos de espécies, cátions, ânions e contaminantes orgânicos polares da água (GUPTA, 2012; OLIVEIRA, 2012; BRIGATTI, *et al.*, 2013). A Tabela 1 mostra a CTC dos principais argilominerais encontrados na natureza.

Tabela 1: Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais.

Argilomineral	CTC (meq/100g de amostra)
Caulinita	3-15
Haloisita	5-10
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Montmorilonita	80 - 120
Vermiculita	100-150

Fonte: AGUIAR, *et al.*, (2002).

3.2.3 Adsorção

Como fenômeno de superfície, a adsorção é um processo físico-químico decorrente de interações entre átomos individuais, íons ou moléculas de um adsorbato e aquelas presentes na superfície adsorvente (LETAIEF, *et al.*, 2008). Em um sistema sólido/líquido, a adsorção explora a capacidade que certos sólidos têm de concentrar em superfície, substâncias específicas presentes na solução. A adsorção é um processo complexo que envolve interações de diferentes forças que distinguem a adsorção física (fisissorção) da química (quimissorção). A adsorção física caracteriza-se por ser um processo reversível, pouco específico, rápido e, geralmente, limitado pelo fenômeno da difusão. Neste caso, as moléculas do adsorbato são retidas mediante interações fracas de Van der Waals ou por polarização de baixa energia ($10 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Por outro lado, a adsorção química registra interações mais fortes e de maior energia ($50 \text{ a } 2000 \text{ kJ.mol}^{-1}$), envolvendo o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição de cargas eletrônicas cujas forças de ligação são da mesma ordem das ligações químicas, tornando o processo irreversível e lento (SOMASUNDARAN, 1996; OLIVEIRA, 2012; SORDO, 2015).

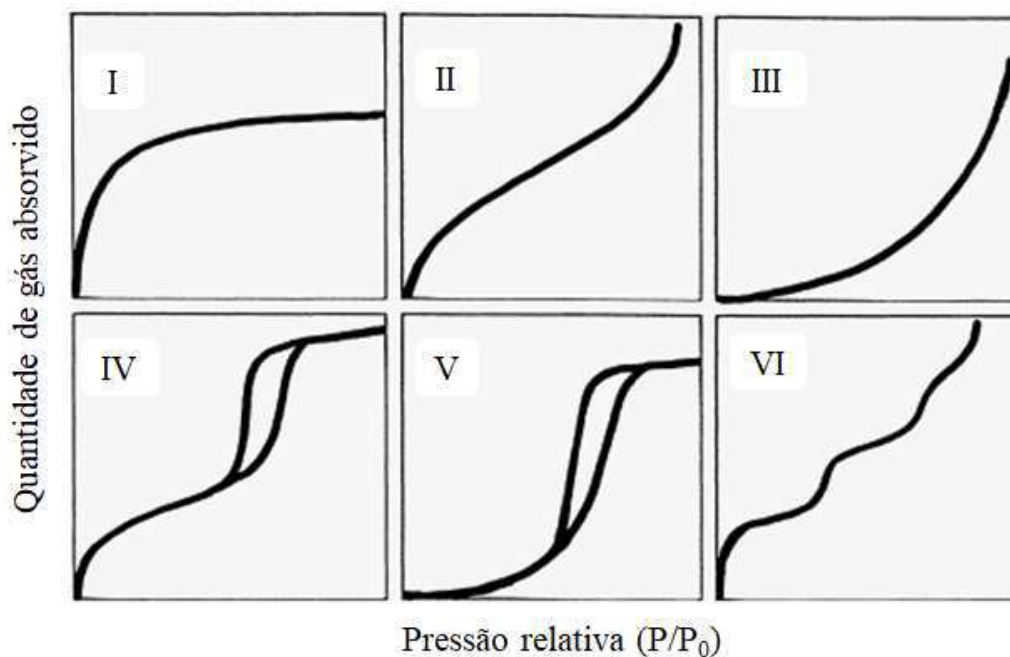
A adsorção de contaminantes por argilominerias é aplicável em efluentes aquosos, e pode ser acompanhada por processos contínuos, com facilidade de operação, pouca geração de resíduos, possibilidade de regeneração e reutilização das argilas e baixo investimento de capital (SORDO 2015). A técnica tornou-se um dos métodos mais usuais para a remoção de contaminantes tóxicos na água para uma fase sólida e foi prescrito na literatura como eficaz, econômico, versátil e simples (GUPTA, 2012; UDDIN 2017).

A adsorção de matéria orgânica na superfície das argilas tem se mostrado uma alternativa para melhorar a capacidade de adsorção destes materiais. A matéria orgânica atua como uma segunda camada sortiva muito eficaz para sequestrar metais. Sugere-se que a adsorção de metais em superfícies organicamente modificadas possa ser controlada por ligações superficiais em camadas orgânicas, em vez de reações ou interações diretas com a superfície do argilomineral. Nesses casos, a matéria orgânica ligada à superfície pode conter cátions metálicos através de formação complexa e, desde que a situação seja apropriada, a complexação dos cátions com os grupos de matéria orgânica adsorvida podem ser mais fortes que os grupos funcionais na superfície descoberta (GUPTA, 2012; OLIVEIRA, *et al.*, 2013).

3.3 Isotermas de Adsorção

A descrição do fenômeno de adsorção é realizada por meio do estudo de isotermas. As isotermas expressam a relação entre a quantidade de adsorbato removido para a fase líquida por unidade de massa do adsorvente em temperatura constante. As isotermas são classificadas em seis tipos característicos que estão representados na Figura 1. A isoterma do tipo I, ou isoterma de Langmuir é usualmente utilizada para descrever a quimissorção em adsorventes microporosos; As isotermas dos tipos II e III são caracterizadas pela adsorção física em múltiplas camadas sobrepostas de sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V são características de superfícies que têm meso e macroporosidade, sendo possível a adsorção em multicamadas do sólido. Por fim, a isoterma do tipo VI representa um caso muito peculiar de adsorção física que ocorre de camada a camada para superfícies homogêneas não porosas (OLIVEIRA, 2012; SILVA, 2013).

Figura 1: Classificação de isotermas de adsorção de gás-sólido. Adaptada (SILVA, 2013).



3.3 Argilominerais Usados na Adsorção de Metais Pesados no Meio Aquático

A adsorção de íons metálicos em argilas configura um mecanismo complexo e estreitamente dependente das propriedades intrínsecas dos minerais de argila e da espécie metálica envolvida no processo. Trabalhos prévios mostraram que as argilas *in natura* ou modificadas registraram considerável eficiência na adsorção de metais pesados no meio aquático (ALEMAYEHU, *et al.*, 2012; GUPTA, 2012; ARAGÃO, *et al.*, 2013; UDDIN, 2017).

A utilização de argilas *in natura* para adsorção de metais é uma discussão recente e sua aplicabilidade relaciona-se a tratamentos simplificados que realçam suas propriedades. ALEMAYEHU, *et al.* (2012) mostrou que argilas *in natura* quando submetidas a tratamento térmico, 200-400 °C, registraram maior capacidade de adsorção de Cr(VI) em solução. Da mesma forma, podem-se ser utilizar sem qualquer tipo de tratamento prévio, mas vale destacar que estes materiais, normalmente, apresentam impurezas que podem interferir no mecanismo de adsorção e comprometer a eficiência do processo. Além disso, UDDIN (2017) destacou que outras variáveis precisam ser rigorosamente controladas para que a adsorção ocorra com eficiência no meio aquático, dentre as quais o pH da solução, o tempo de contato, e a temperatura do sistema.

ARAGÃO *et al.* (2013) realizou um estudo comparativo para avaliar a capacidade de adsorção de cátions metálicos tóxicos, com destaque para Pb(II), em argilominerais *in natura* do tipo caulinita e montmorilonita. Para realizar tais ensaios, parâmetros e condições experimentais foram previamente estabelecidos: quantidade de argila, concentração inicial de íons metálicos, tempo de contato, velocidade de agitação e pH do meio. Neste sentido, verificou-se que os sistemas que utilizaram a montmorilonita, registraram resultados mais promissores que a caulinita. A montmorilonita foi capaz de adsorver, aproximadamente 99% do contaminante metálico em solução, enquanto que, a caulinita registrou uma eficiência mais discreta de 86%. Com isso, fica evidente, que determinados argilominerais são mais eficientes que outros no que concerne a capacidade sortiva, tal condição relaciona-se as propriedades intrínsecas destes materiais.

A modificação de argilas pode melhorar ou reduzir a eficiência sortiva de metais pesados. Os íons ou moléculas usadas na modificação interagem de forma complexa na estrutura dos minerais de argila, o que pode favorecer o mecanismo de adsorção ou causar desordem estrutural e, conseqüentemente, redução de sítios ativos em processos sortivos. QIN *et al.* (2009) conduziu um ensaio comparativo de adsorção em água para o Pb(II)

usando-se caulinita *in natura* e caulinita intercalada por uma solução de 25% (p/p) de sulfato de alumínio. Foi verificado que a amostra modificada adsorveu 4,5 vezes mais Pb(II) que a amostra *in natura*.

3.4 Caulim: Definição e Características Tecnológicas

O caulim pode ser descrito como uma argila plástica de cor branca, com predominância dos argilominerais caulinita e haloisita. Também, podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. Além disso, associam-se ao caulim outras substâncias na forma de impurezas, de modo geral, quartzo, feldspato, micas e óxidos de ferro e de titânio. De acordo com a ocorrência, os caulins são classificados em residuais ou primários e sedimentares ou secundários. Os caulins residuais são formados por meio da ação do intemperismo em rochas cristalinas, com abundância de feldspato, o que resulta em uma argila de baixa resistência mecânica, pouca plasticidade e morfologia lamelar. Os caulins sedimentares resultam do transporte, deposição e purificação de caulins residuais ou argilas cauliniticas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica. Esta diferença na origem geológica confere aos caulins propriedades distintas. O caulim residual é, geralmente, constituído por quartzo, moscovita e caulinita bem cristalizada (SANTOS, 1989; BARBATO, 2008; MELLO, 2011; MARTINELLO, 2014).

Entre as principais propriedades do caulim, a literatura destaca: a tixotropia, a desfloculação, a viscosidade, a granulometria, menor do que 2 μ m, a cristalinidade, o ponto de fusão, de 1650 °C, a baixa resistência mecânica, a pouca plasticidade, a alvura e a abrasão. Tais propriedades conotam a esta argila muitas aplicações industriais, além de novos usos que, constantemente, estão sendo pesquisados e desenvolvidos. Atualmente, as principais aplicações desta argila são como agente de enchimento (*filler*) no preparo de papel, como agente de cobertura (*coating*) para papel “*couché*” e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (MILOVSKY, 1985; MELLO, 2011; MARTINELLO, 2014; MAKÓ, *et al*, 2014).

Neste contexto, o caulim é considerado um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH (3 a 9); tem cor

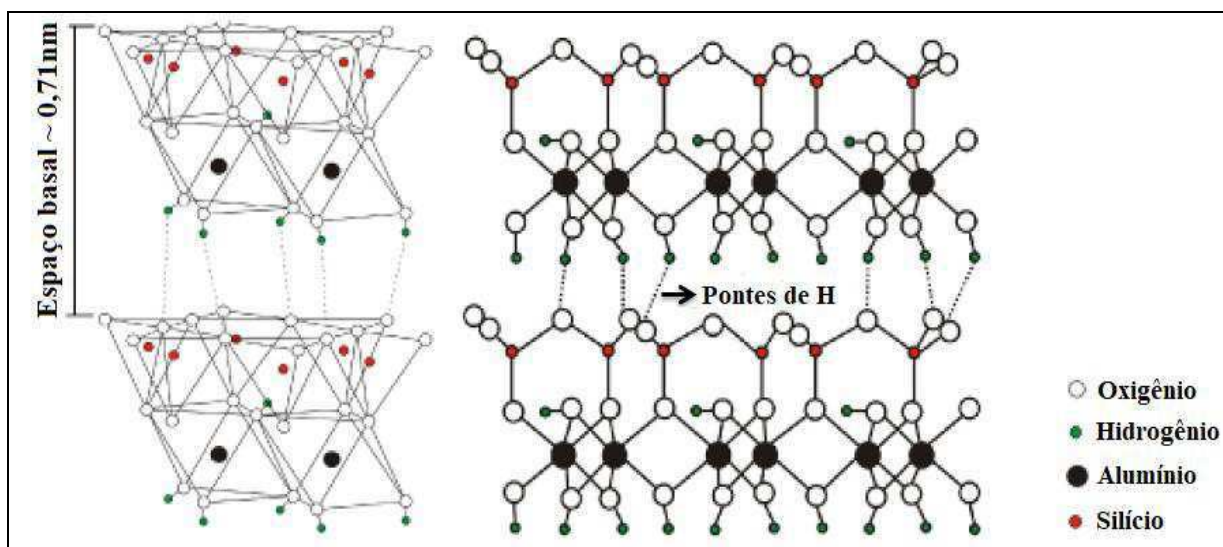
branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga; é macio e pouco abrasivo; possui baixas condutividades de calor e de eletricidade; e seu custo é mais baixo do que a maioria dos materiais concorrentes (CHENG, *et al*, 2010; CHENG, *et al*, 2012).

3.4.1 Mineralogia: Caulinita

HURLBURT (1969) e SANTOS (1989) definem os minerais mediante a composição química pontual e a estrutura cristalina definida, podendo ser constituídos por um elemento químico ou por um composto químico. São provenientes de processos geológicos ou, de acordo com HURLBURT (1969), se formam por intermédio de processos inorgânicos e são encontrados naturalmente na natureza. A estrutura cristalina relaciona-se com a disposição ordenada dos átomos. A distribuição interna dos átomos forma o retículo cristalino, formado, assim, por unidades atômicas ou iônicas que ao longo de uma cadeia se repetem nas três dimensões seguindo um modelo geométrico regular predefinido entre os 14 retículos de Bravais conhecidos como as celas unitárias.

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado, cuja fórmula mínima é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, distribuída em uma rede cristalográfica triclínica, que pertence ao grupo das esmectitas, do tipo 1:1, isto é, possuem arranjo cristalográfico distribuído em camadas de folhas fundidas, sendo uma folha tetraédrica de óxido de Si^{4+} e uma folha octaédrica de Al^{3+} em coordenação com os oxigênios apicais. Trata-se de um filossilicato, ou seja, é um material lamelar onde há empilhamento de camadas bidimensionais ligadas por interações de pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals, apresenta entre suas lamelas um espaço propício para a inserção de compostos de interesse, moléculas neutras, íons anidros ou solvatados, Figura 2. Os materiais lamelares do tipo 1:1, formam uma classe especial de compostos os quais apresentam propriedades específicas ditadas pela própria estrutura caracterizadas pela capacidade de troca iônica interlamelar, pela área superficial e pela elevada estabilidade adquirida após a troca iônica sem colapso estrutural (CHENG, *et al*, 2010; CHENG, *et al*, 2012; RAPOSO, SILVA, 2016; OYEBANJO, *et al.*, 2018).

Figura 2: Representação geométrica da estrutura da Caulinita. Adaptada (CHENG, 2015).



3.4.2 Intercalações da Caulinita

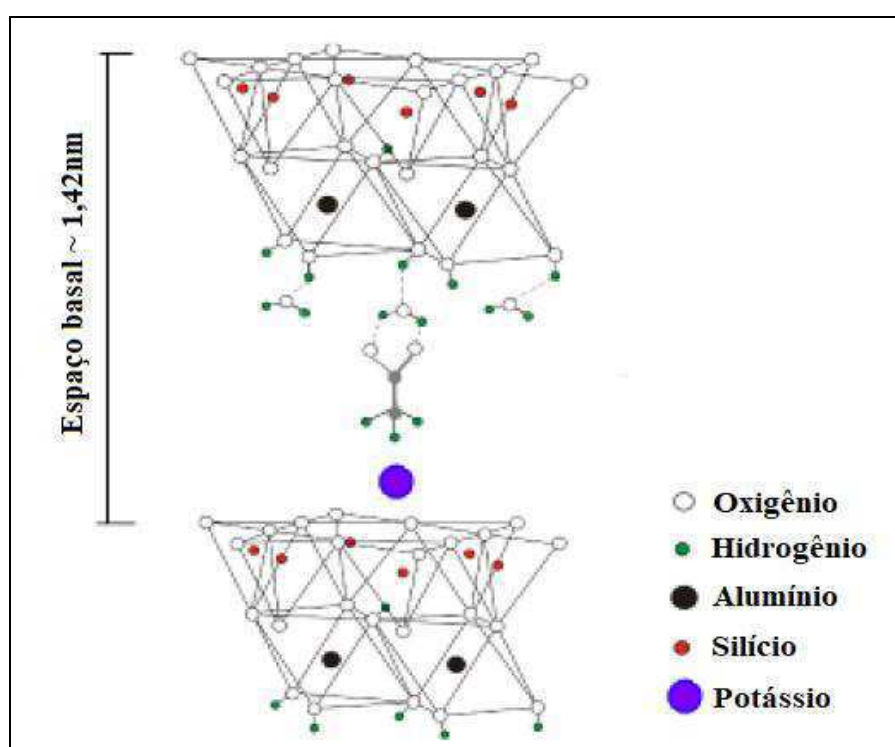
A intercalação da caulinita e sua aplicação em compósitos funcionais à base de polímeros têm despertado grande interesse, tanto na indústria quanto no meio acadêmico, uma vez que frequentemente exibem notáveis melhoras nas propriedades dos materiais em comparação com o polímero virgem ou micro e macro-compósitos convencionais. A intercalação pode aumentar a usabilidade da caulinita, devido à melhora no tamanho das partículas e na área superficial específica, na alvura, no brilho e na estabilidade química e física do argilomineral (ZHANG, *et al.*, 2018). Portanto, seus complexos de intercalação são amplamente utilizados na fabricação de papel, tintas, borracha e plástico, fibra de vidro, catalisadores de craqueamento, cosméticos, medicamentos, etc (CHENG, *et al.*, 2010; CHENG, *et al.*, 2012; MARTINELLO, 2014; CHENG, *et al.*, 2015, ZHANG, *et al.*, 2018).

Várias espécies orgânicas ou inorgânicas podem ser usadas para a intercalação no espaço interplanar da caulinita, tais como: cloreto de potássio, acrilamida, acetato de potássio, acetato de amônio, ácido húmico polifosfato de sódio, sulfato de alumínio, etc. Todavia, dentre estes compostos, o acetato de potássio, KAc, registra uma melhor relação de intercalação com a estrutura da caulinita, por meio de pontes de hidrogênio entre o íon acetato e as hidroxilas na superfície interna da caulinita, promovendo um ganho considerável, do espaço basal do filossilicato de aproximadamente 100% em relação a condição *in natura*, Figura 3. Observa-se, Figura 3, as interações de hidrogênio das hidroxilas na parte interna das camadas da caulinita com o íon acetato e interações ácido-base com o íon K^+ . Esta condição

implica que o íon acetato se adsorve na estrutura cristalina da caulinita (CHENG, *et al*, 2015, SILVA, RAPOSO, 2016).

O acetato de potássio é um reagente muito comum e, além de propiciar o ganho de espaço basal da caulinita, também favorece a ação do íon potássio, K^+ , na estrutura, responsável por ampliar os sítios de cargas variáveis na superfície do filossilicato, tornando-o mais ativo e eficaz em processos sortivos (MARTINELLO, 2014; CHENG, *et al*, 2015; SILVA, RAPOSO, 2016).

Figura 3: Representação geométrica da estrutura da caulinita intercalada com o acetato de potássio. Adaptada (CHENG, 2015).



3.5 Província Pegmatítica da Borborema-Seridó (PPB)

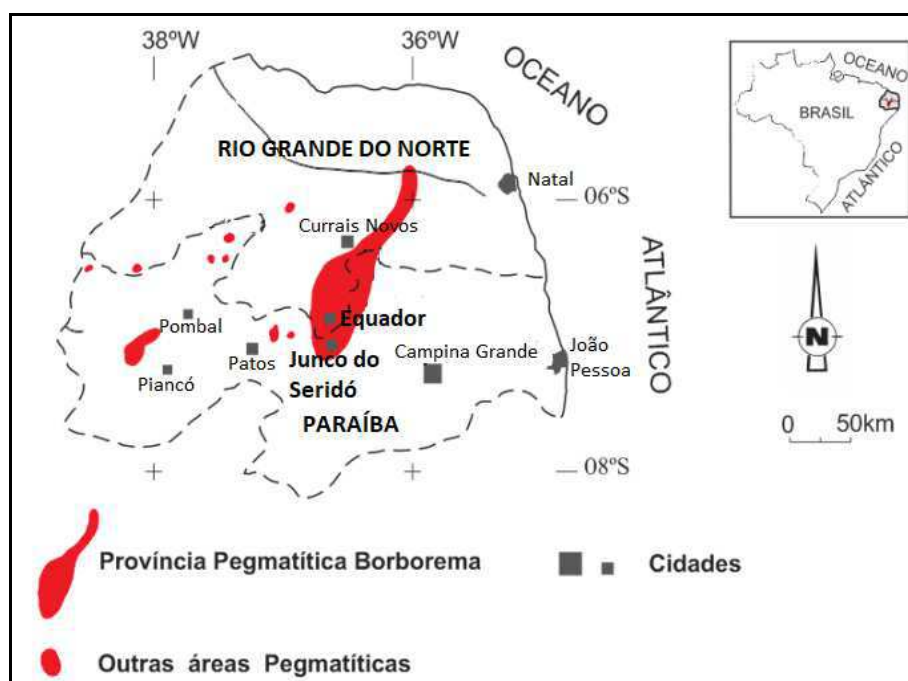
No Seridó nordestino, destaca-se a ocorrência de uma série de corpos pegmatíticos que constituem uma importante reserva de metais, minerais industriais e gemas. Esta região é denominada de Província Pegmatítica da Borborema, Figura 4 (SCORZA, 1944; ROLFF, 1945; CABRAL, *et al.*, 2009; SANTANA, 2017).

Nesta região, são descritos cerca de 1500 corpos pegmatíticos situados numa faixa geoeconômica muito importante entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba, Figura 4 (SCORZA, 1944; SILVA *et al*, 2008). O potencial econômico desta província é explorado desde a década de 30. O auge da exploração se deu no período da 2ª Guerra

Mundial com foco nos minerais portadores de Ta, Nb, W, Be e Sn. Com o fim do conflito, houve uma redução significativa na produção, mas firmou-se na região uma cultura mineira que persiste até os dias atuais. Hoje, a exploração destes corpos ígneos, está voltada, principalmente, para extração de minerais industriais, com destaque para o caulim nos municípios de Equador/RN e Junco do Seridó/PB (SCORZA, 1944, SANTANA, 2017). Ocorrem diversos depósitos de caulins associados à alteração de pegmatitos.

Estes pegmatitos que contém caulim estão inseridos no Grupo Seridó de idade pré-cambriana e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura.

Figura 4: Localização dos polos produtores de caulim na Província Pegmatítica da Borborema. Adaptada (SANTANA, 2017).



3.5.1 Exploração de Caulim na Província Pegmatítica da Borborema (PPB)

Segundo o sumário mineral de 2014, no Brasil foram produzidos mais de dois milhões de toneladas de caulim, ocupando a 5ª posição no ranking mundial de países produtores. Deste total, aproximadamente 70% da produção interna foi liderada pelo Estado do Pará, o qual possui as maiores reservas de caulim do país, seguido do caulim produzido na PPB com 7% do total produzido (DNPM, 2014).

Os depósitos de caulim da Província Pegmatítica da Borborema estão relacionados ao tipo de formação primária, ou seja, são resultantes do intemperismo de rochas cristalinas abundantes em feldspato. Por isso, o caulim produzido nesta região, Figura 5, possui elevado grau de alvura e de brancura, com baixo teor de óxido de ferro e de matéria orgânica, o que garante aplicações industriais mais nobres, como: produção de porcelana, borracha, tintas e papel *couché* (SANTOS, 1989; MELLO, 2011; MARTINELLO, 2014). Os caulins desta região são lavrados há bastante tempo sem as devidas observações e estudos, ou seja, de forma muito rudimentar, acarretando perda do minério. Um estudo geológico sobre a região poderia ser benéfico aos produtores, tanto em relação à ação de extração em lavra da matéria-prima até o seu beneficiamento.

Figura 5: Depósito de caulim na PPB.



3.5.2 Processamento do Caulim

Geralmente, as argilas caulínicas ocorrem associadas a diversas impurezas, por isso, no estado natural, não atendem às especificações de mercado, sendo necessário submetê-las a processos eficientes de beneficiamento com o intuito de adequá-las ao uso industrial. Para tanto, o processamento empregado, normalmente, é realizado por via úmida (MONTE, *et al*, 2001; SANTANA, 2017).

A Figura 6 mostra o fluxograma de beneficiamento do caulim na PPB. Inicialmente, forma-se uma polpa do ROM (*Run of Mine*) e, com auxílio de um batedor de lâminas, faz-se a dispersão da argila. As etapas posteriores são executadas por meio de peneiramento, a malha #16 para remoção de partes grosseiras do minério; seguida pelo peneiramento a #40 para desareamento; e por fim, faz-se o fracionamento em circuito fechado nas malhas #200 e #325, conforme as especificações granulométricas exigidas pelo mercado. A polpa resultante

segue para os tanques de decantação por 24 horas, passam por filtragem em prensas a vácuo, o que resulta na formação das tortas de caulim, Figura 7. Para remoção do excesso de umidade as tortas são submetidas à secagem em fornos a lenha, em seguidas são trituradas e ensacadas para transporte (MONTE, *et al*, 2001).

Vale destacar, que a maioria das empresas que beneficiam caulim nesta região, utilizam métodos rudimentares ou equipamentos mal dimensionados e, por isso recuperam somente entre 30-50% do caulim contido no minério, o que resulta na geração de uma grande quantidade de rejeito com elevada quantidade de caulim (SANTANA, 2017).

Figura 6: Fluxograma de beneficiamento do caulim.

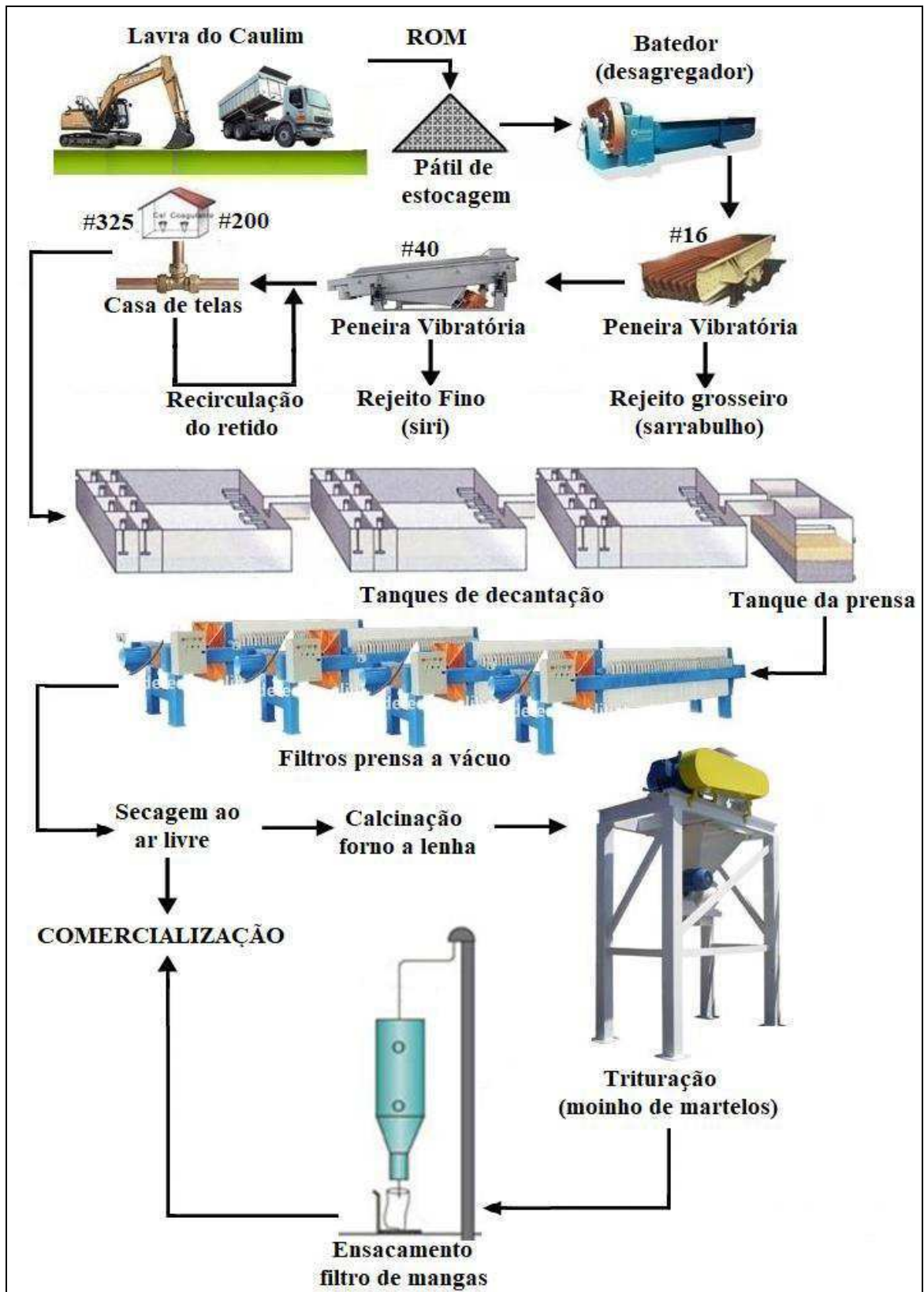


Figura 7: Torta de caulim.



3.6 Metais Pesados

MALAVOLTA (1994) associa os metais pesados aos elementos químicos que apresentam densidade maior que 5 g/cm^3 , ou que possuem número atômico superior ao ferro (26). Além disso, estes elementos possuem características próprias como aparência brilhante, boa condutividade elétrica e térmica e, geralmente, participam de reações químicas com íons positivos de enzimas no metabolismo, sendo conhecidos também como elementos traço ou metais traço (LEE et al., 1985). Os metais pesados são, normalmente, tóxicos e muito estáveis no meio ambiente, por isso, fontes geradoras de contaminação por estes elementos precisam ser monitoradas, mitigadas e preferencialmente evitadas (MALAVOLTA, 1994; LIMA, 2013). A resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, lista metais tóxicos com padrões de emissão e de qualidade definidos, dentre os quais destacam-se: arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), manganês (Mn), mercúrio (Hg) e zinco (Zn) (BRASIL, 2005).

3.6.1 Contaminação de Metais Pesados no Ambiente Aquático

Segundo o CONAMA a maior preocupação ambiental visualizada no momento presente está diretamente relacionada aos problemas ambientais ligados à contaminação de recursos hídricos (BRASIL, 2005). A contaminação por metais pesados é ainda mais alarmante, em virtude dos danos, geralmente, irreversíveis a saúde dos seres vivos. Os metais pesados podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos de duas maneiras: de forma natural ou artificial. Naturalmente, os metais podem disseminar-se no ambiente aquático pela erosão e transporte dos constituintes da rocha matriz ou de compartimentos do solo onde estão concentrados naturalmente (PAULA, 2006; LIMA, 2013). De maneira artificial, os metais são introduzidos ao ambiente por fontes antropogênicas de diversas formas: esgoto *in natura* de áreas urbanas, efluentes e resíduos industriais, atividades agrícolas e rejeitos de áreas de mineração e garimpos (BASTOS, *et al.*, 2006).

3.6.2 Interações dos Metais Pesados Com o Meio Aquático

Os metais pesados possuem características atômicas peculiares, dando-lhes elevada resistência à degradação química, física e biológica no sistema aquático. Tais características os levam a manter-se no ambiente por vários anos, mesmo após o encerramento das atividades poluidoras. Ao persistir no sistema aquático, a concentração destes metais tende a aumentar, o que favorece uma maior absorção por organismos vivos. Fatores como o pH, temperatura e oxigênio dissolvido influenciam a mobilidade e, conseqüentemente, a potencialidade tóxica dos metais pesados no meio aquático. Outros aspectos como a precipitação, troca catiônica com argilominerais e complexação com moléculas orgânicas, são importantes mecanismos que regulam a disponibilidade destes elementos em ambientes aquáticos (RODRIGUES; FORMOSO, 2006).

3.6.3 Fontes Poluidoras de Metais Pesados no Meio Aquático

Em muitos rios e lagos, o lançamento antropogênico de metais tóxicos já excede a quantidade que, normalmente, entra no ambiente aquático pela ação natural do ciclo destes elementos nos solos e nas rochas (RODRIGUES; FORMOSO, 2006). As atividades agrícolas, por exemplo, constituem uma das fontes com maior potencial de contaminação por metais em corpos d'água. A utilização de vários tipos de fertilizantes pelos meios de cultura,

são as principais causas de contaminação do solo por Cd, Cr, Pb e Zn, além disso os pesticidas utilizados para controlar a proliferação de pragas também corroboram para a liberação de Cu, Pb e Mn, no meio natural. Os dejetos gerados na produção intensiva de bovinos, suínos e aves são concentrados em Cu, As e Zn que também são disseminados no solo. Os metais disseminados no solo, a partir destas atividades são carregados para o lençol freático ou em maior escala para os rios e lagos por meio de escoamento superficial, persistindo no meio aquático por apresentarem forma livre, ou iônica, que facilita sua acumulação nos tecidos, principalmente dos peixes (MALAVOLTA, 1994; LIMA, 2013).

A mineração de minerais metálicos, com destaque para os minerais de Pb, Cu, Cr e Fe, também é responsável pela contaminação da água (LIMA, 2013). As atividades mineiras promovem a geração de grande quantidade de resíduos sólidos, com destaque para o material estéril ou rocha estéril que envolve o corpo mineralizado e os rejeitos resultantes das etapas de beneficiamento de minério. Tais resíduos, enriquecidos com metais pesados são encorpados ao meio ambiente em forma de pilhas (estéril) ou por meio de polpas (sólido e água) que formam as barragens de rejeito, promovendo a contaminação direta do solo e, posteriormente com o auxílio das chuvas, os poluentes são carregados para o meio aquático. O exemplo clássico de contaminação da água na mineração ocorre com a geração da Drenagem Ácida de Minas, DAM, resultante da oxidação de minerais sulfetados presentes nas pilhas de estéril ou nas barragens de rejeito. A alteração dos minerais sulfetados promove a liberação de íons metálicos e grupos ácidos que são facilmente transportados para o ambiente aquático (SOUZA, 2015).

A atividade garimpeira, em destaque a de ouro, é realizada com o auxílio do mercúrio. O Hg utilizado no beneficiamento do ouro é imprescindível para captura e retenção deste elemento, formando a amálgama. Entretanto, a recuperação do ouro contido na amálgama é realizada por meio de queima. Neste processo, o vapor de mercúrio é liberado para atmosfera, sofre oxidação e torna-se ionizado, Hg^{2+} , ficando susceptível a condensação nas nuvens, o que favorece sua precipitação para o solo ou para água, onde é transformado em mercúrio orgânico, CH_3Hg^+ , uma constituição tóxica. Na forma orgânica, o Hg é absorvido pelo organismo dos seres vivos e convertido em metilmercúrio, fase mais tóxica. Verifica-se que para cada 1 kg de ouro produzido nos garimpos, são utilizados cerca de 1,5 kg de Hg, do qual 70 % são recuperados e 30% são perdidos para o ambiente. Deste percentual de perda, 20% do Hg ficam na atmosfera, durante a queima da amálgama, e retornam para os rios pela chuva; os 10% restantes são despejados diretamente nos corpos d'água (BASTOS, *et al.*, 2006; LIMA, 2013)

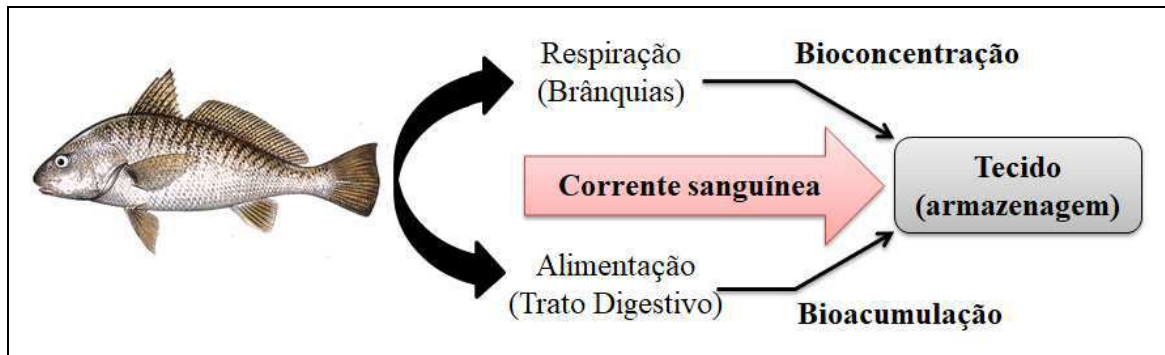
3.6.4 Relação dos Metais Pesados com os Peixes

Alguns metais pesados são essenciais para funções metabólicas de organismos marinhos. Dentre estes, destacam-se o Cu, o Fe e o Zn que apresentam funções biológicas conhecidas e são constituintes obrigatórios do metabolismo dos indivíduos, participando de processos que envolvem compostos enzimáticos, mas dependendo da quantidade assimilada podem se tornar tóxicos (CORRÊA, 2006). Por outro lado, os elementos não essenciais, como As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni e Pb, geralmente não possuem funções biológicas conhecidas para o metabolismo (CORRÊA, 2006; LIMA, 2013). No caso dos peixes, a intoxicação pelo excesso de metais essenciais e não essenciais provoca uma série de distúrbios, tais como: baixa fertilidade, diminuição das defesas imunológicas, redução da taxa de crescimento e patologias que podem levar à morte do indivíduo (CORRÊA, 2006).

A contaminação por metais pesados no ambiente aquático, sobretudo nos peixes, ocorre por meio da difusão. Este processo favorece a absorção de metais dissolvidos, adquiridos seletivamente de solução aquosa (água contaminada) e concentrados nos tecidos de seres vivos. Por isso, é considerado como um processo especial que se divide em dois tipos (CORRÊA, 2006):

- Bioconcentração quando ocorre absorção direta de substâncias dissolvidas para o peixe, onde o contaminante presente na água transpassa as brânquias do sistema respiratório, e mistura-se ao sangue que realiza o transporte da substância para diferentes tipos de tecidos do indivíduo, conforme ilustrado na Figura 8;
- Bioacumulação quando os peixes realizam a ingestão de alimento contaminado. Neste processo, ocorre a absorção e retenção de substâncias químicas pelo trato digestivo a partir da alimentação, Figura 8. Tal condição desencadeia inúmeras implicações nas várias etapas da cadeia alimentar e dos diferentes tipos de alimentos consumidos, como plânctons, crustáceos e outros peixes de pequeno porte. Assim, à medida que o nível trófico aumenta, maior a quantidade de metais acumulados nos tecidos dos peixes.

Figura 8: Modelo de Bioacumulação e Bioconcentração em Peixes. Adaptada (LIMA, 2013).



Neste contexto, os peixes podem ser indicadores da qualidade da água frente a contaminação por metais pesados, além disso são utilizados na avaliação de potencial para o acesso destes metais para o homem. Sobretudo, os peixes participam ativamente no ciclo dos metais retidos nos compartimentos abióticos de sistemas aquáticos, remobilizando e exportando destes sistemas para o meio terrestre via cadeia alimentar (LIMA, 2013).

3.6.5 Metais Pesados e a Saúde Humana

O ser humano necessita de pequenas doses de alguns metais, são os chamados micronutrientes, tais como: Cu, Fe, Mg e Zn. A ingestão direta de metais pesados dissolvidos na água ou indiretamente acumulados nos músculos de peixes, acima do limite, é uma das principais fontes de contaminação por metais pesados para o ser humano, o que provoca distúrbios no metabolismo e intoxicações agudas ou crônicas graves. Os danos à saúde humana ocasionados por tais metais são os mais diversos e variam conforme a taxa de ingestão, acumulação e concentração do elemento no corpo (MORAES; JORDÃO, 2002).

Diversos metais têm demonstrado possuir atividade carcinogênica mediante sua ingestão em quantidades excedentes ao permitido, neste caso o cromo, chumbo e mercúrio são os principais. Os outros efeitos adversos à saúde humana por metais pesados são variados e dependem do tipo de contaminante, da concentração, do tempo de exposição e da susceptibilidade do indivíduo (MORAES; JORDÃO, 2002). De acordo os efeitos mais comuns provocados à saúde humana por ingestão de metais pesados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Principais efeitos ocasionados à saúde humana pela ingestão de metais pesados.

Metal Pesado	Símbolo	Efeitos Nocivos
Arsênio	As	Intoxicação crônica provocando feridas, câncer de pele e danos a órgãos vitais.
Cádmio	Cd	Disfunção renal, distúrbios imunológicos, enfisema pulmonar e osteoporose.
Chumbo	Pb	Alterações neurológicas, distúrbios em enzimas, febre, náuseas e câncer.
Cobre	Cu	Vômitos, hipotensão, icterícia, coma e morte.
Cromo	Cr	Câncer e tumores hemorrágicos.
Manganês	Mn	Lesões cerebrais, danos aos testículos e impotência.
Mercurio	Hg	Lesões no sistema neurológico, imunológico, deformações no corpo, má formação do feto e câncer.
Zinco	Zn	Fisionomia empalidecida, diarreia, anemia.

Fonte: LIMA (2013)

O CONAMA mediante a resolução 20/86 estabelece os níveis de qualidade das águas doces, salobras e salinas. Por meio desta resolução classificam-se os tipos de usos adequados as condições de qualidade para cada tipo de água. Neste sentido, considera-se a qualidade das águas com base na saúde humana e no equilíbrio ecológico aquático. As águas são subdivididas em classes que vão de 1 a 8, dentre estas, as águas destinadas para consumo humano ficam restritas as classes 1, 2 e 3, desde que sejam submetidas à desinfecção, classe 1, ou tratamentos convencionais, classes 2 e 3. Dentre todas as substâncias e organismos potencialmente prejudiciais contidos na água, destaca-se o teor máximo permitido de metais pesados, Tabela 3 (BRASIL, 1986).

Tabela 3: Concentrações máximas permitidas de metais pesados nas águas para consumo humano, Resolução CONAMA 20/86.

Metal	CLASSE DA ÁGUA	
	1 e 2 (Concentração em mg/l)	3 (Concentração em mg/l)
Arsênio	0,05	0,05
Cádmio	0,001	0,01
Chumbo	0,03	0,05
Cobre	0,02	0,5
Cromo Trivalente	0,5	0,5
Cromo Hexavalente	0,05	0,05
Manganês	0,1	0,5
Mercúrio	0,0002	0,002
Zinco	0,18	5,0

Fonte: Resolução CONAMA N° 20, de 18 de junho de 1986 (BRASIL, 1986).

4. MATERIAIS

As amostras de caulins, concentrados e rejeitos utilizadas neste trabalho, foram coletadas *in loco* em empresas situadas nos municípios de Equador/RN e Junco do Seridó/PB.

O primeiro ponto de coleta foi realizado na empresa Caulise Caulim do Seridó Ltda – Equador/RN, situada às margens da rodovia estadual RN-086, cerca de 2 km a noroeste da cidade nas coordenadas UTM 9232336/0750693. As amostras de rejeito, sarrabulho e siri, foram coletadas em pilhas distribuídas no pátio da usina de beneficiamento da empresa. A amostra do concentrado de caulim em #200 foi coletada diretamente de tortas provenientes da prensa a vácuo, Figura 9, totalizando três tortas, selecionadas em diferentes intervalos do comprimento longitudinal da referida prensa. A Figura 12(a) mostra o fluxograma das amostras coletadas no Equador/RN.

Figura 9: Circuito de prensas a vácuo utilizadas no processamento do caulim na empresa Caulise Caulim do Seridó Equador/RN.



O segundo ponto de coleta foi realizado na empresa Caulino Minérios – Junco do Seridó/PB, localizada cerca de 2 km a sudoeste da cidade, nas coordenadas UTM 9226051/0751679. As amostras coletadas foram, também, dos rejeitos de caulim, siri e sarrabulho, e de caulim concentrado de tortas em #325. As coletas foram feitas diretamente nos pátios de rejeito e de estocagem do caulim concentrado, Figuras 10 e 11, respectivamente.

Figura 10: Pátio de rejeito da empresa Caulino Minérios – Junco do Seridó/PB.

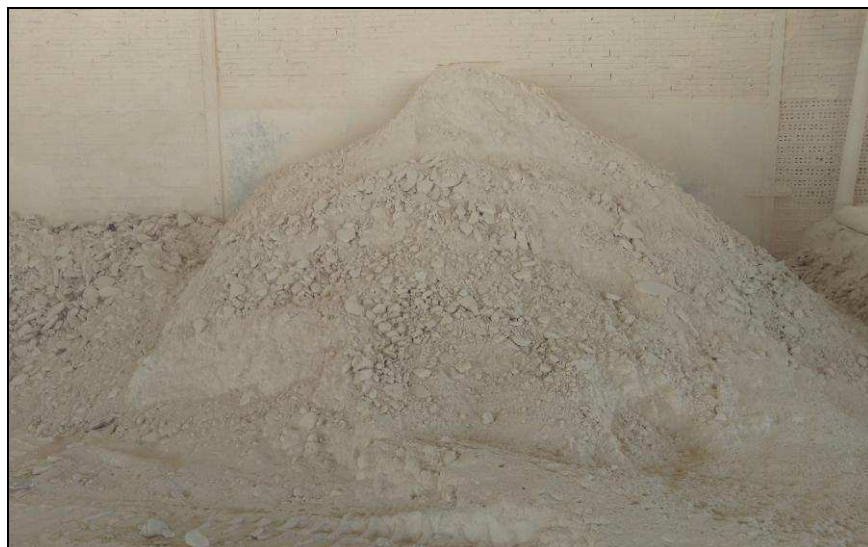
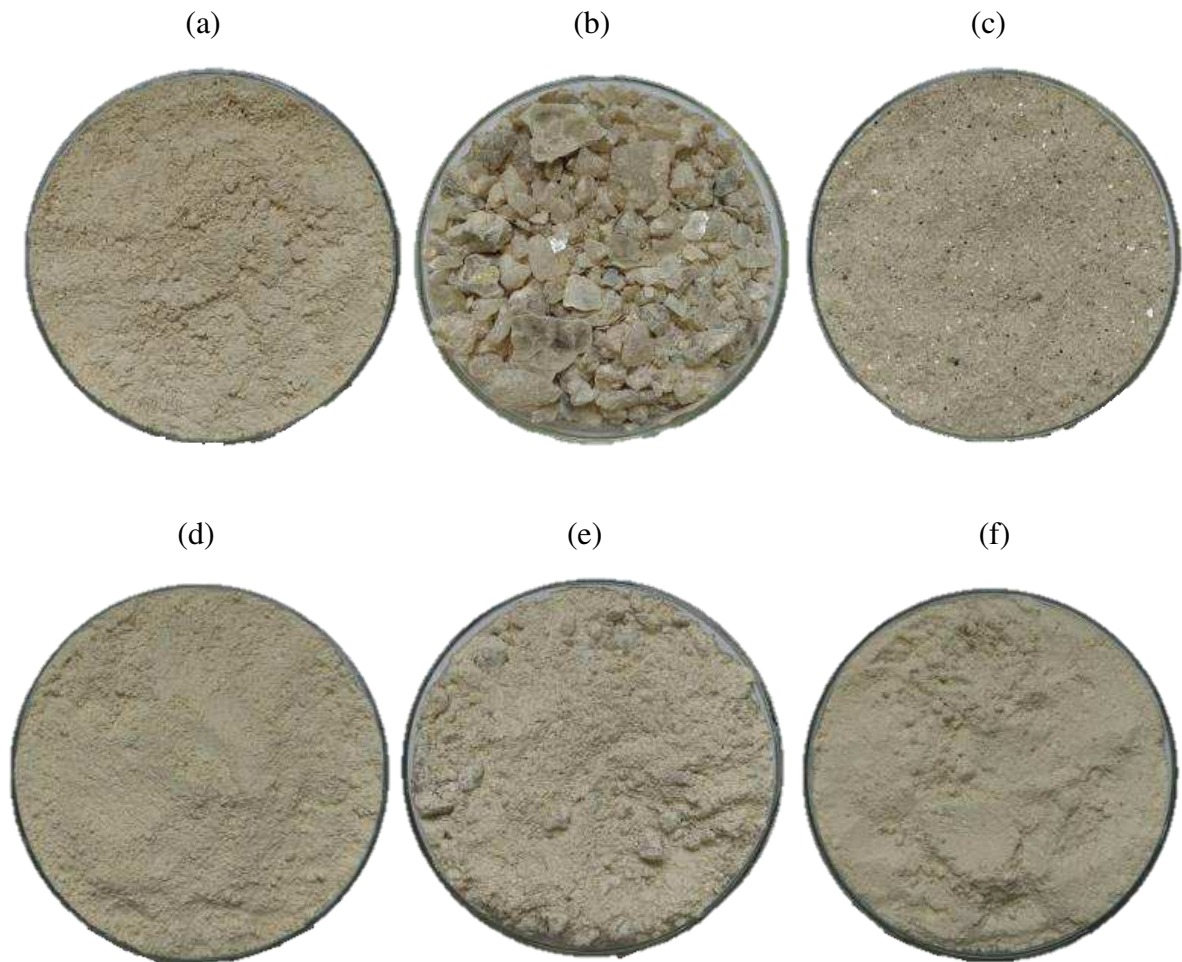


Figura 11: Pátio de estocagem do caulim beneficiado na empresa Caulino Minérios – Junco do Seridó/PB.



As amostras foram preparadas e estocadas no laboratório de mineração do IFPB/Picuí, e então catalogadas como Caulim RN, Sarrabulho RN e Siri RN para as amostras do Equador/RN e Caulim PB, Sarrabulho PB e Siri PB para as amostras do Junco do Seridó/PB. As Figuras 13(a, b, c, d, e, f) mostram os perfis das amostras coletadas. Observa-se que a amostra da Figura 13(b), Sarrabulho RN, apresentou-se com elevada quantidade de minerais cristalinos, do tipo quartzo e muscovita, em granulometria grosseira e pouco caulim, por isso, optou-se por não utilizar esta amostra nas etapas posteriores do trabalho.

Figura 12: Perfil das amostras coletadas: no equador, (a) Caulim RN, (b) Sarrabalho RN e (c) Siri RN e; no Junco do Seridó (d) Caulim PB, (e) Sarrabulho PB e (f) Siri PB.



5. MÉTODOS

5.1 Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os ensaios de capacidade de troca catiônica foram realizados nas amostras Caulim RN e Caulim PB. Para tanto, usou-se uma solução de azul de metileno, NUCLEAR P.A., conforme metodologia descrita por CASANOVA (1986). Vale destacar que o potencial hidrogeniônico das amostras em solução verificado antes do referido ensaio foi de aproximadamente 5, em vista disso, foi ajustado para a condição neutra.

5.2 Ensaio de Beneficiamento

As amostras de rejeito, Siri RN, Sarrabulho PB e Siri PB, foram submetidas a um ensaio de beneficiamento simples. Inicialmente, os materiais foram peneirados a seco, usando-se as malhas #09, #14 e #35 para remoção de fases grosseiras do rejeito. O material fino, retido no prato cego, seguiu para o peneiramento a úmido. Para tanto, preparou-se uma polpa usando-se a relação de 50g de amostra por litro de água de abastecimento local. Em seguida, a polpa foi mantida com agitação por atrição com o auxílio de um bastão por 10 minutos. O material em suspensão foi peneirado em peneira de #325. A polpa passante na malha permaneceu em repouso por 24 horas, o sobrenadante foi removido, a amostra foi seca em estufa durante 48 horas e peneirada em padrão ABNT #200. As amostras foram então codificadas como Caulim RN_{Siri}, Caulim PB_{Sarrabulho} e Caulim PB_{Siri}.

5.3 Modificação das Amostras

As amostras *in natura*, Caulim RN, Caulim RN_{Siri}, Caulim PB, Caulim PB_{Sarrabulho} e Caulim PB_{Siri} foram modificadas por adição de solução acética a 30%, percentual mássico, a partir do acetato de potássio (CH₃COOK), CINÉTICA P.A., de acordo com a literatura (MAKÓ, *et al.*, 2014; GHENG, *et al.*, 2015). Após a adição do agente de ativação, as amostras permaneceram sob agitação constante por 24 horas, foram secas em estufa a 60°C durante 48 horas e então denominadas de Caulim RN_KAc, Caulim RN_{Siri}_KAc, Caulim PB_KAc, Caulim PB_{Sarrabulho}_KAc e Caulim PB_{Siri}_KAc.

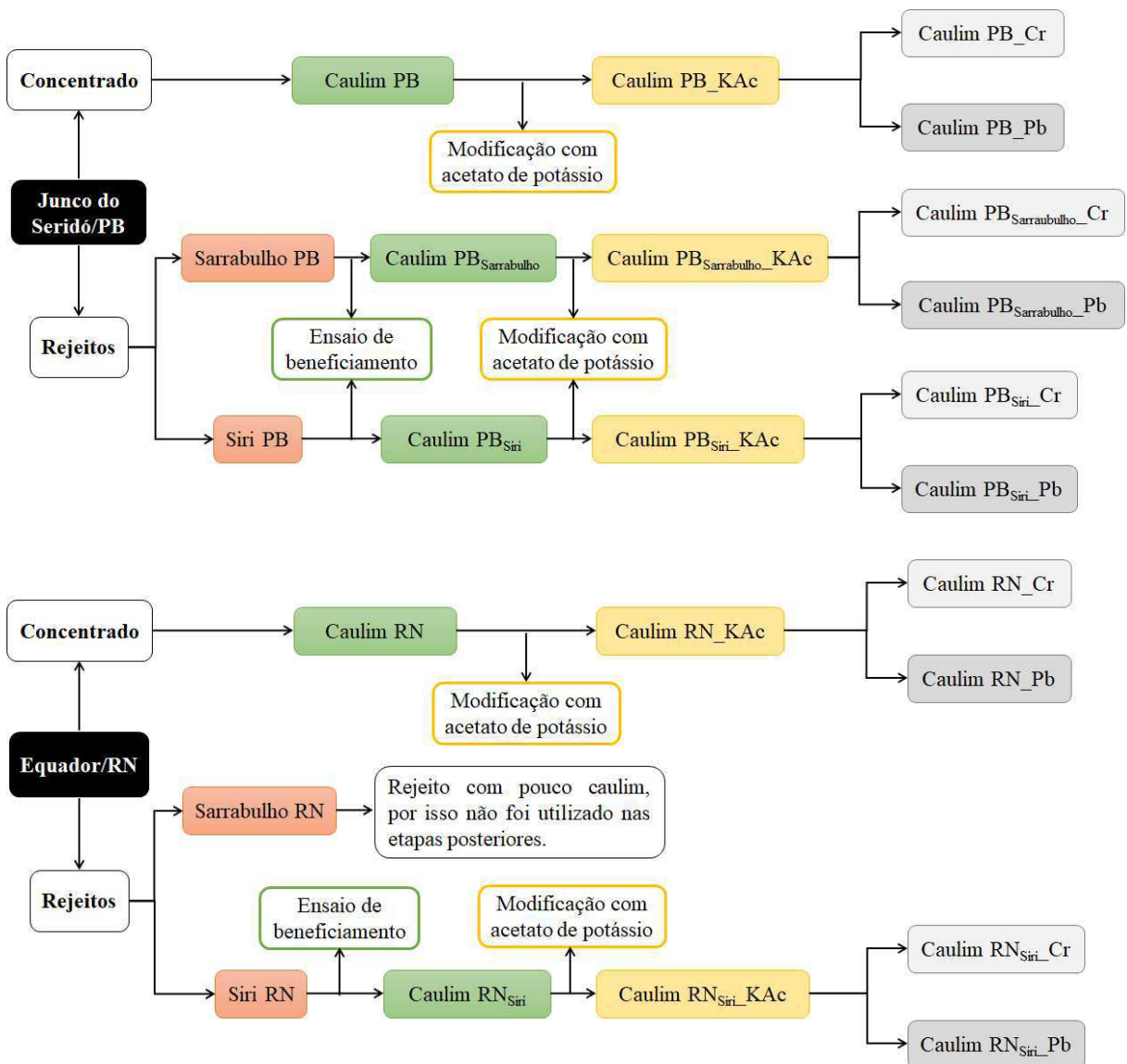
5.4 Ensaio de Adsorção com Metais Pesados

O ensaio de adsorção por contato foi realizado para as amostras modificadas Caulim RN_KAc, Caulim RN_{Siri}_KAc, Caulim PB_KAc, Caulim PB_{Sarrabulho}_KAc e Caulim PB_{Siri}_KAc, usando-se soluções de cromo (III), cloreto de cromo hexahidratado, e sais de chumbo (II), nitrato de chumbo, ambos VETEC P.A., em concentrações de 5×10^{-3} molar e 10^{-3} molar, respectivamente. Vale salientar que tais concentrações foram calculadas com base no padrão estabelecido para água da classe 1, destinada para consumo humano conforme a resolução CONAMA 20/86, Tabela 3. Dessa forma, os ensaios foram realizados para o Pb(II) e para o Cr(III), na proporção de 25 ml de solução para 1g de amostra modificada. Os

sistemas permaneceram em agitação por 24 horas, foram lavados com água destilada, centrifugados e secos em estufa a 50°C por 24 horas. As amostras foram codificadas como Caulim RN_Cr e Caulim RN_Pb; Caulim RN_{Siri}_Cr e Caulim RN_{Siri}_Pb; Caulim PB_Cr e Caulim PB_Pb; Caulim PB_{Sarrabulho}_Cr e Caulim PB_{Sarrabulho}_Pb; Caulim PB_{Siri}_Cr e Caulim PB_{Siri}_Pb.

A Figura 13 mostra o fluxograma de codificações para todas as amostras de caulins do Rio Grande do Norte e da Paraíba, concentrados e rejeitos, utilizadas neste trabalho.

Figura 13: Fluxograma de denominação das amostras em estudo.



5.5 Caracterização das Amostras

5.5.1 Difração de Raios X

As amostras de caulins concentrados e rejeitos beneficiados, *in natura* e modificados, do Rio Grande do Norte e da Paraíba, foram caracterizadas por difração de raios X, DRX. Para tanto, usou-se o método do pó e um equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000 cuja fonte de radiação, CuK_α , operando com corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV. Os dados foram armazenados no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, passo de $0,02^\circ/\text{seg}$, step de $2^\circ/\text{min}$ usando-se filtro de níquel.

5.5.2 Análises Térmicas

As análises térmicas, termogravimetria, TG, e análise térmica diferencial, DTA, foram realizadas para as amostras modificadas com o acetato de potássio. Para isto, usou-se uma termobalança da marca SHIMADZU, modelo TGA-50, utilizando-se o método dinâmico de análise. O sistema operou em atmosfera de ar com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ numa faixa de temperatura entre 25-1000 °C e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Usou-se a alumina como material de referência.

5.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura, MEV, foram realizados para as amostras de caulins concentrados e rejeitos beneficiados, *in natura* e modificados, do Rio Grande do Norte e da Paraíba, usando-se um microscópio da SHIMADZU modelo SSX 550.

5.5.4 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Um espectrômetro SHIMADZU modelo EDX-720 foi utilizado para as análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX, caracterizando quantitativamente, em teores elementares, todas as amostras em estudo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados dos Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica

A Tabela 4 mostra os resultados do ensaio de capacidade de troca catiônica para as amostras de caulins, concentrados do RN e da PB. Verifica-se similaridade nos resultados de capacidade de troca catiônica das referidas amostras. Valores indicativos de CTC para esse argilomineral, obtidos pelo método de azul de metileno proposto por CASANOVA (1986), estão de acordo com os resultados para os concentrados em estudo.

Tabela 4: Dados da capacidade de troca catiônica das amostras de concentrados de caulins do Rio Grande do Norte e da Paraíba.

Amostra	CTC (meq/100g de amostra)
Caulim RN	18
Caulim PB	19
Caulinita¹	3-15

¹CTC segundo AGUIAR, *et al.*, (2002).

6.2 Resultados dos Ensaio de Beneficiamento

Os resultados do ensaio de beneficiamento para as amostras de rejeito Siri RN, Sarrabulho PB e Siri PB estão apresentados nas Figuras 14(a-e), 15(a-e) e 16(a-e), respectivamente. Inicialmente, observa-se no peneiramento a seco que as frações de rejeito retidas na peneira #09, Figuras 14a, 15a e 16a, mostram granulometria grosseria, evidenciando a presença de quartzo e muscovita. Da mesma forma, as frações retidas nas malhas #14 e #35, Figuras 14b, 15b e 16b; e Figuras 14c, 15c e 16c, respectivamente, registram distribuição de grãos menores e as mesmas fases mineralógicas da peneira anterior. Os resultados do peneiramento a úmido na malha #325, são mostrados nas Figuras 14(d e e) 15(d e e) e 16(d e e). Nota-se que as frações retidas, Figuras 14d, 15d e 16d, apresentam granulometria fina, caracterizando a presença de minerais tipicamente silicáticos, conforme as fases retidas nas malhas sobrejacentes. As Figuras 14e, 15e e 16e, exibem o material

recuperado na malha #325, o que comprova a efetividade do ensaio realizado, possibilitando a recuperação de, aproximadamente, 5%, 30% e 54% de caulim das amostras de rejeitos Siri RN, Sarrabulho PB e Siri PB, respectivamente.

Figura 14 Ensaio de beneficiamento para a amostra de rejeito Siri RN a seco: (a) retido na peneira #09; (b) retido na peneira #14; (c) retido na peneira #35; a úmido: (d) retido na peneira #325; e (e) passante na peneira #325.

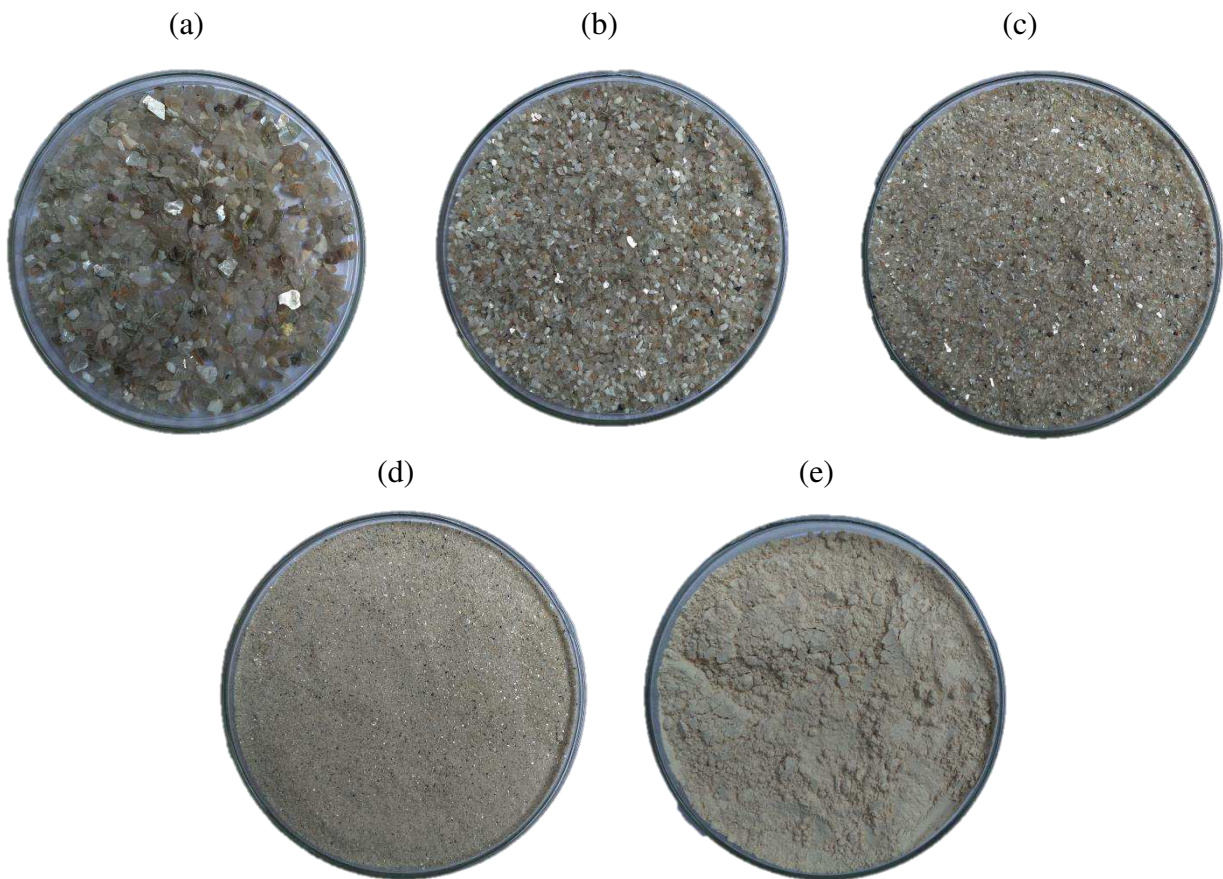
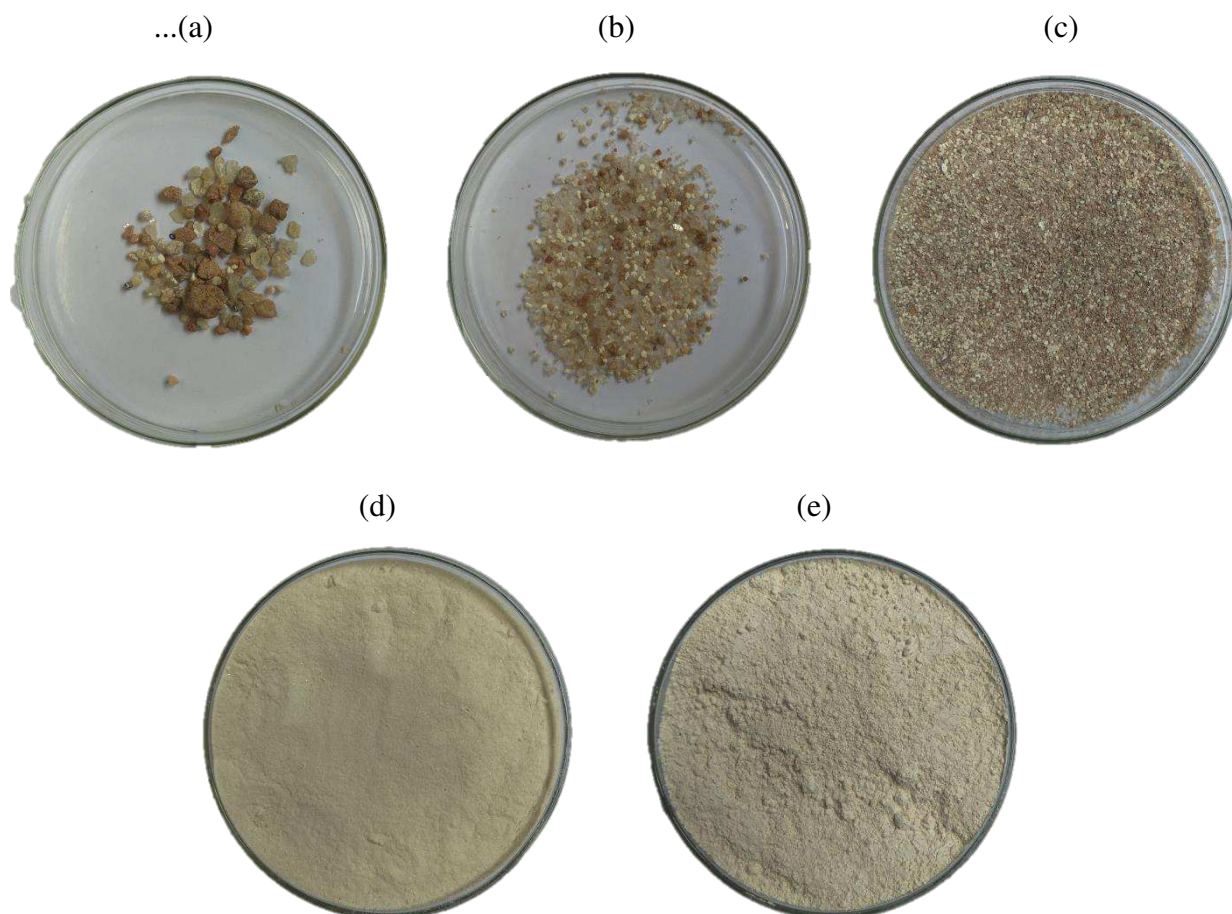


Figura 15: Ensaio de beneficiamento para a amostra de rejeito Sarrabulho PB a seco:
(a) retido na peneira #09, (b) retido na peneira #14 e (c) retido na peneira #35; a úmido:
(d) retido na peneira #325; e (e) passante na peneira #325.



Figura 16: Ensaio de beneficiamento para a amostra de rejeito Siri PB a seco: (a) retido na peneira #09, (b) retido na peneira #14 e (c) retido na peneira #35; a úmido: (d) retido na peneira #325 e (e) passante na peneira #325.



6.3 Resultados da Difractometria de Raios X

6.3.1 Amostras in natura

Os resultados de ensaios de difratometria dos concentrados de Caulim RN e de Caulim PB estão apresentados nas Figuras 17a e 17b, respectivamente. Observam-se perfis similares quanto à composição mineralógica com registros das fases caulinita (1), quartzo (2) e muscovita (3), por sobreposição dos difratogramas apresentados nas Figuras 17a e 17b. A presença do argilomineral caulinita, como predominante, em relação aos demais minerais, se caracteriza pelas identificações das principais reflexões com valores de 2teta aproximados, para ambas as amostras, Caulim RN e Caulim PB, de 12,45°, 21,30°, 24,89° e 37,74° cujas distâncias interplanares correspondem a 7,10 Å, 4,17 Å, 3,57 Å e 2,38 Å (PDF 29-1488), respectivamente. Para os minerais quartzo e muscovita registram-se

distâncias entre planos cristalográficos de 4,44 Å, 3,33 Å e 2,56 Å e 3,38 Å e 2,34 Å, respectivamente. As distorções observadas, especificamente para estes minerais em relação às fichas cristalográficas padrões, (PDF 33-1161; PDF 6-263), devem-se, provavelmente, a associações de fases presentes. Os minerais então identificados estão de acordo com a natureza geológica da província da Borborema para os caulins em estudo (SANTOS, 1989; BARBATO, 2008; MELLO, 2011; MARTINELLO, 2014). A Tabela 5 apresenta mais detalhadamente as correlações entre as informações padrões e os resultados experimentais.

Figura 17: Difratogramas das amostras de (a) caulim RN e (b) caulim PB, concentrados.

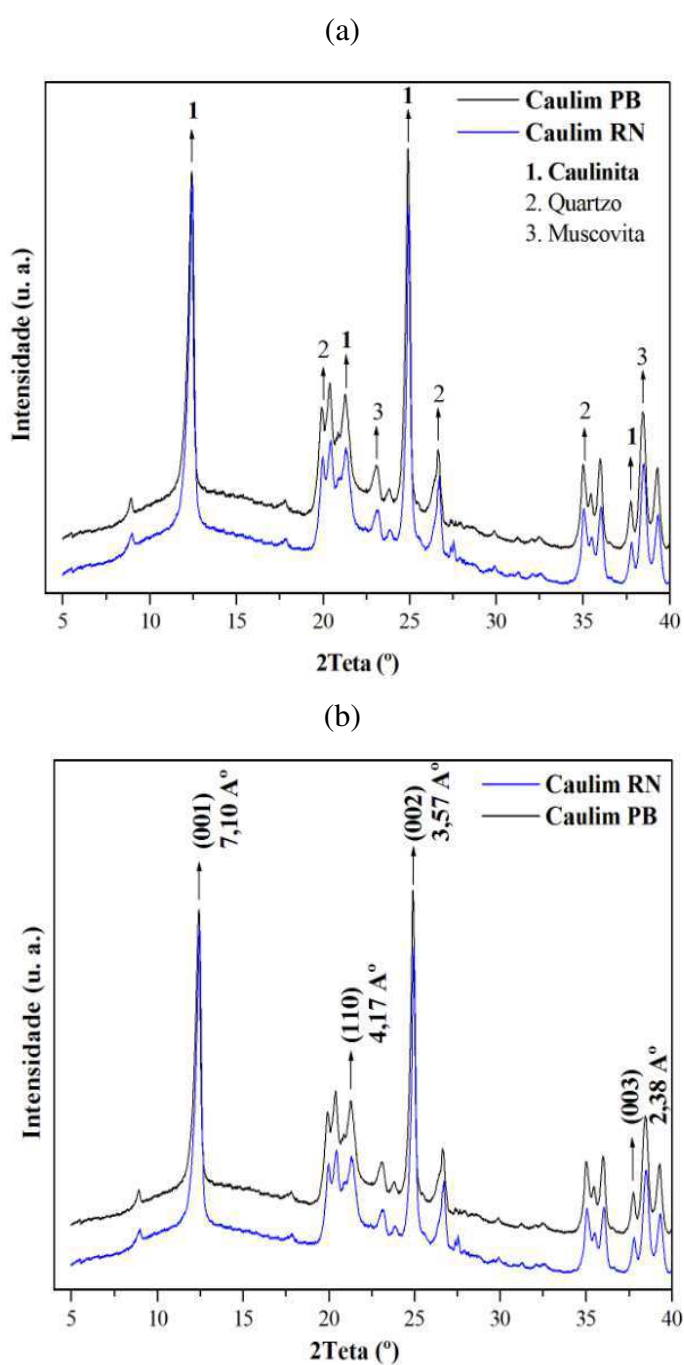


Tabela 5: Relação dos minerais identificados por difração de raios X nos concentrados de Caulim RN e Caulim PB.

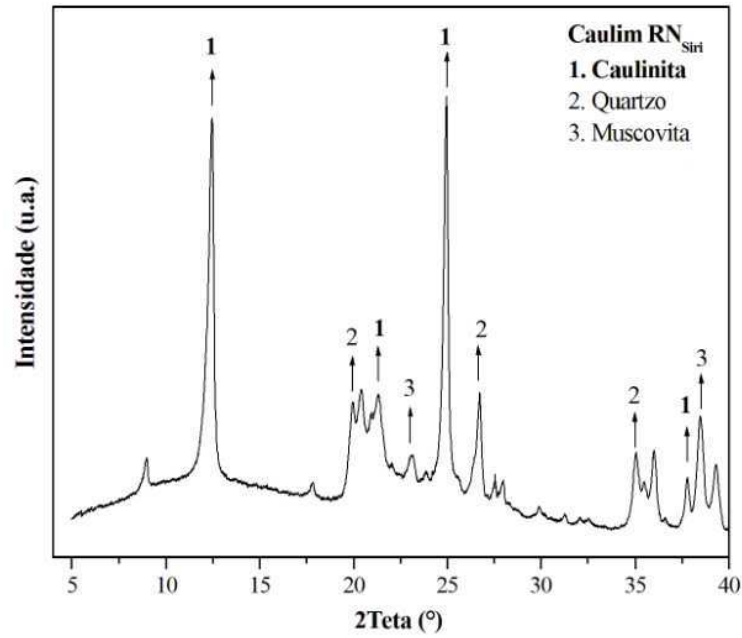
Mineral	d_{PDF}^a (Å)	$d_{Exp.}^b$ (Å) Caulim RN Caulim PB	Int.PDF ^c	Int.Exp. ^d Caulim RN Caulim PB	hkl ^e
Caulinita	7,10	7,10	100	95	(001)
	4,41	4,17	60	39	(110)
	3,56	3,57	100	100	(002)
	2,38	2,38	20	13	(003)
Quartzo	4,26	4,44	22	-----	(311)
	3,34	3,33	100	-----	(101)
	2,46	2,56	8	-----	(110)
Muscovita	3,34	3,38	25	-----	(024)
	2,38	2,34	25	-----	(133)

^adistância interplanar padrão; ^bdistância interplanar experimental; ^cIntensidade relativa padrão; ^dIntensidade relativa experimental; ^eplano cristalográfico
PDF: 6-263 - muscovita ; 29-1488 - caulinita; 33-1161 - quartzo

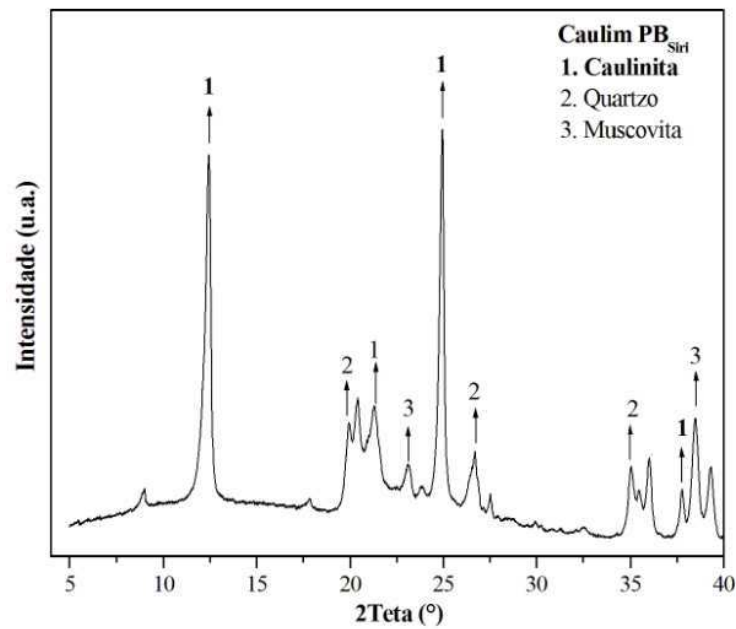
As análises de DRX das amostras de rejeitos, resíduos fino e grosso, devidamente tratadas, Caulim RN_{Siri}, Caulim PB_{Siri} e Caulim PB_{Sarrabulho}, Figuras 18a, 18b e 18c, respectivamente, apresentam a mesma composição mineral com registros das fases caulinita, quartzo e muscovita. Em análise qualitativa destes com aqueles das amostras de concentrados da região de Equador/RN e do Junco do Seridó/PB apresentados nas Figuras 17a e 17b, observa-se que o argilomineral caulinita apresenta-se, também, como predominante em relação às demais associações minerais presentes. As posições das reflexões destacadas nos três casos, praticamente, não divergem e são registradas em 2teta variando entre 12,47° e 37,85°. Esse fato evidencia a efetividade do tratamento adotado às amostras dos respectivos rejeitos, caulim siri/RN, caulim siri/PB e caulim sarrabulho/PB. Na Tabela 6 são apresentados dados cristalográficos complementares.

Figura 18: Difratogramas das amostras de rejeitos de caulins do Rio Grande do Norte e da Paraíba denominados de Siri (a), (b) e (c) Sarrabulho.

(a)



(b)



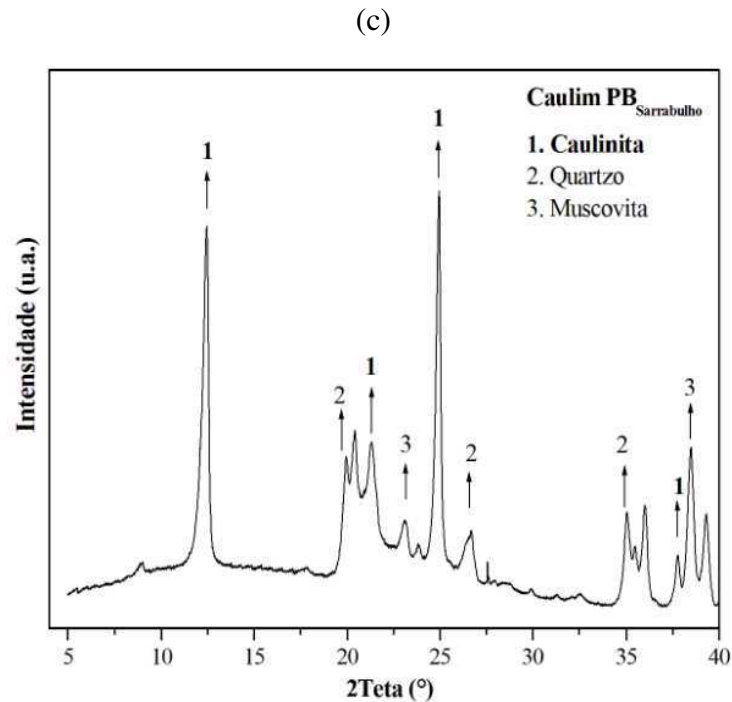


Tabela 6: Dados obtidos a partir dos resultados de difratometria adotados às amostras de rejeitos: (a) caulim RN_{Siri}, (b) caulim PB_{Siri} e (c) caulim PB_{Sarrabulho}.

Mineral	d_{PDF}^a (Å)	$d_{Exp. RN_{Siri}}^b$ (Å)	$d_{Exp. PB_{Siri}}^b$ (Å)	$d_{Exp. PB_{Sarrabulho}}^b$ (Å)	hkl ^c
Caulinita	7,10	7,09	7,09	7,09	(001)
	4,41	4,15	4,16	4,15	(110)
	3,56	3,56	3,57	3,56	(002)
	2,38	2,38	2,38	2,38	(003)

^adistância interplanar padrão; ^bdistância interplanar experimental; ^cplano cristalográfico PDF: 29-1488 – caulinita.

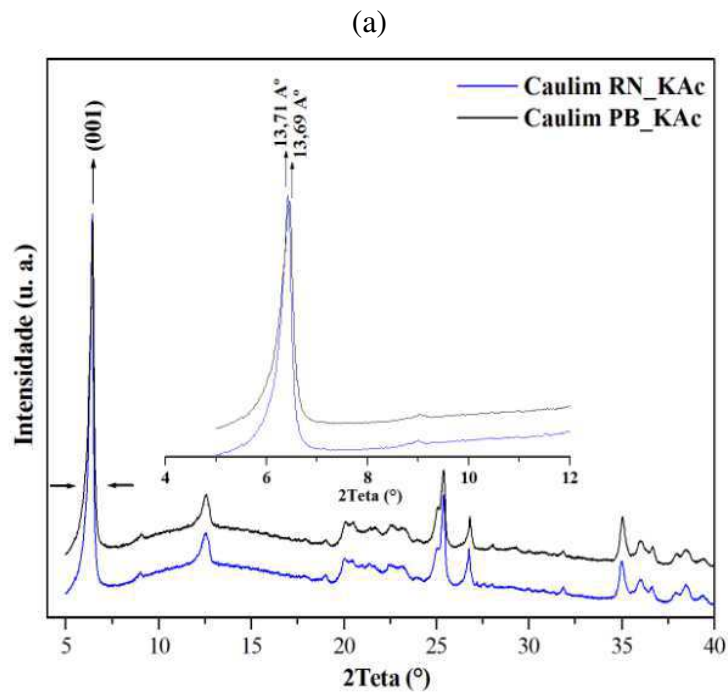
6.3.2 Amostras Modificadas

As amostras estruturalmente modificadas, denominadas de caulins RN e PB, concentrados e os rejeitos, caulins siri, RN_{Siri} e PB_{Siri} e caulim sarrabulho, PB_{Sarrabulho} têm resultados por difração de raios X apresentados nas Figuras 19(a - c). Para todas as amostras, concentrados e rejeitos, registram-se deslocamentos para a esquerda da reflexão no plano (001) cujos perfis, similares, estão destacados no intervalo entre 5° e 12° correspondendo a distâncias basais que variam de um mínimo de 13,50 Å a um máximo de 13,89 Å. Uma ampliação significativa do espaço basal, Figuras 19b e 19c, em torno de 95%, mostra que o procedimento adotado foi efetivo na recuperação da caulinita presente nas amostras de rejeitos tratadas, Caulim RN_{Siri_KAc}, Caulim PB_{Siri_KAc} e Caulim PB_{Sarrabulho_KAc} quando

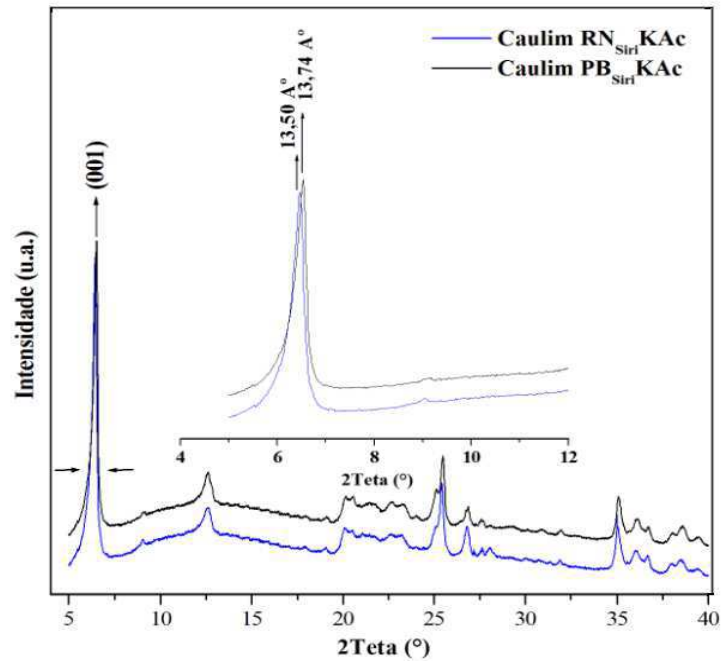
comparados aos difratogramas das Figuras 17b, 18a, 18b e 18c, concentrados e rejeitos não tratados. As Figuras 20(a-e) apresentam, em detalhe, as principais reflexões da fase caulinita analisadas de modo comparativo confirmando assim a reprodutibilidade do processo realizado. Na Tabela 7 estão apresentados os percentuais relativos obtidos para cada uma das amostras, concentrados e rejeitos.

O plano basal registrado por difração de raios X, destas amostras, apresenta-se relativamente simétrico sugerindo uma estrutura ordenada, porém, com aumento da razão de aspecto, característica fundamental para uma resposta mais significativa em vários processos, dentre estes, a adsorção. A modificação estrutural favorece assim melhorar, dentre as propriedades intrínsecas deste argilomineral, sua capacidade de adsorção (ZHANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.* 2018).

Figura 19: Difratogramas das amostras modificadas: (a) concentrados de caulim do RN e da PB; (b) Caulim recuperado siri do RN e da PB; e (c) Caulim recuperado sarrabulho da PB.



(b)



(c)

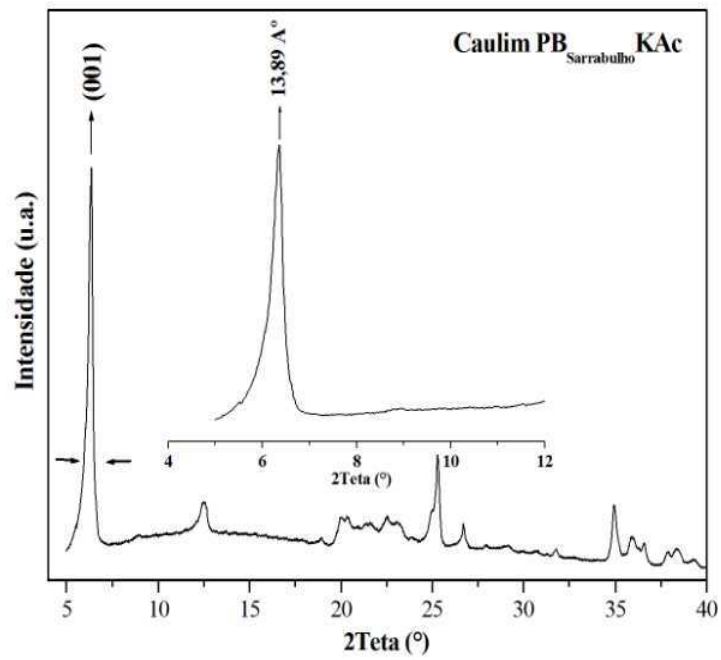
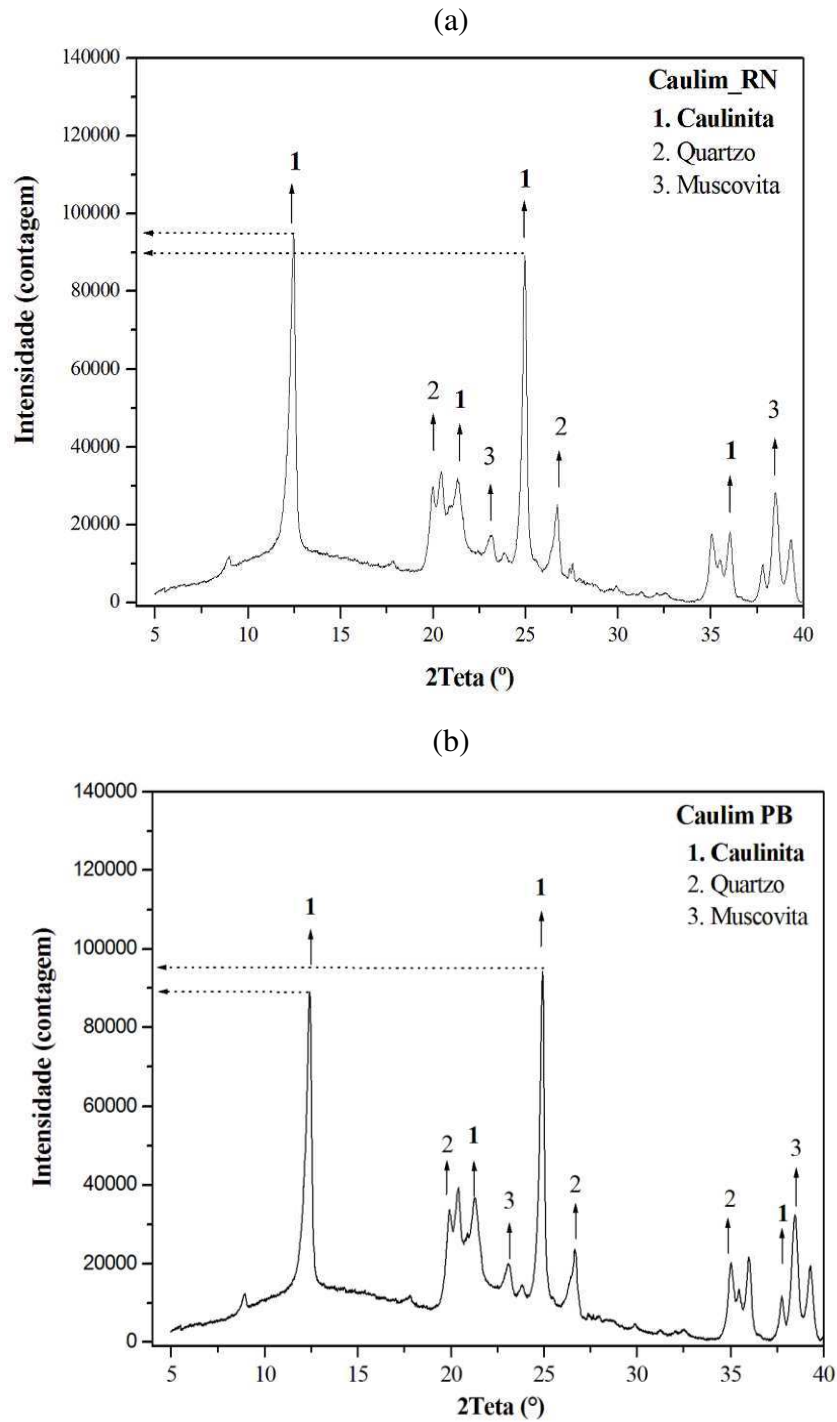
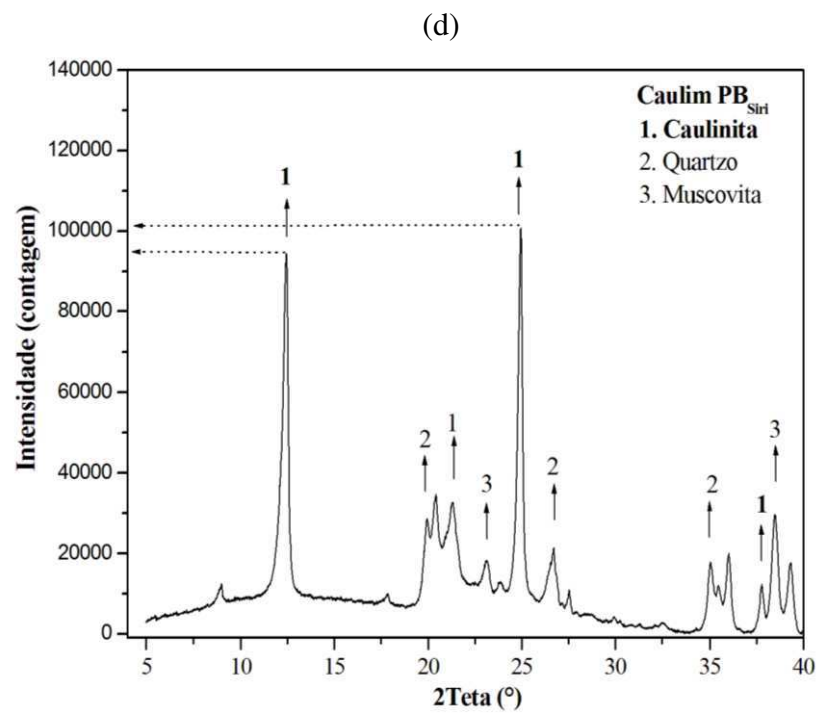
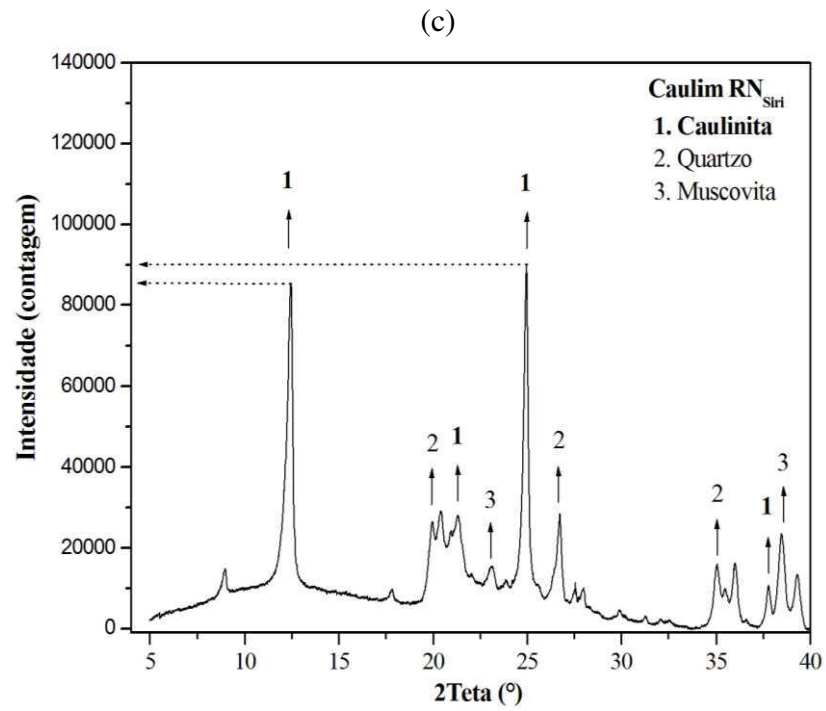


Figura 20: Difratogramas das amostras de caulim: concentrado (a) Rio Grande do Norte e (b) Paraíba; rejeitos beneficiados: (c) Siri Rio Grande do Norte, (d) Siri da Paraíba e (e) Sarrabulho da Paraíba.





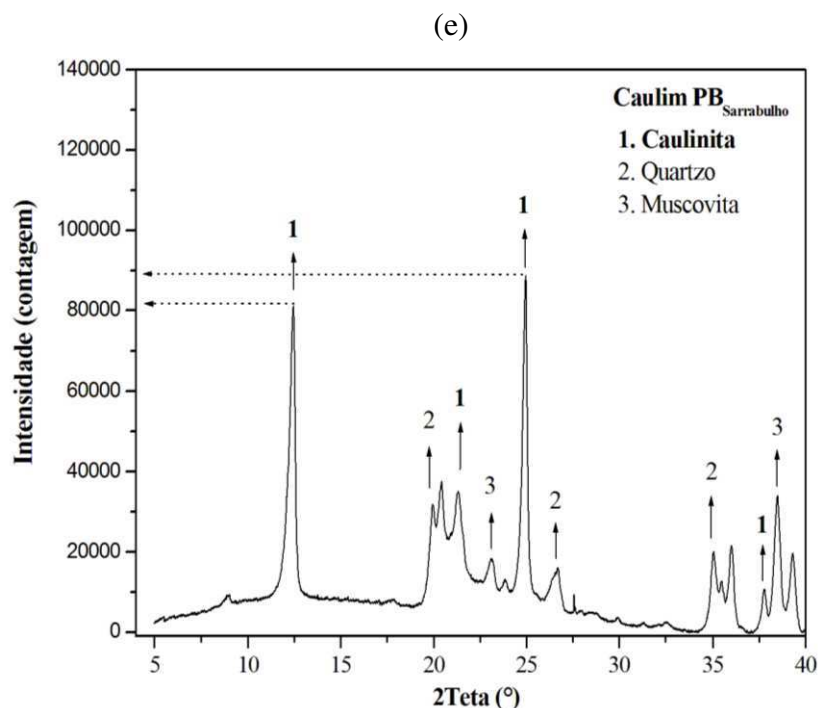


Tabela 7: Percentuais relativos obtidos a partir dos resultados de difratometria adotados às amostras de caulins, concentrados e rejeitos após tratamento.

Caulinita (Principais reflexões)	Percentual relativo (%)			Hkl
	RN _{Siri}	PB _{Siri}	PB _{Sarrabulho} (Å)	
Pico (1)	95	94	92	(001)
Pico (2)	100	100	100	(002)

PDF: 29-1488 – caulinita.

6.4 Resultados de Análises Térmicas das Amostras Modificadas

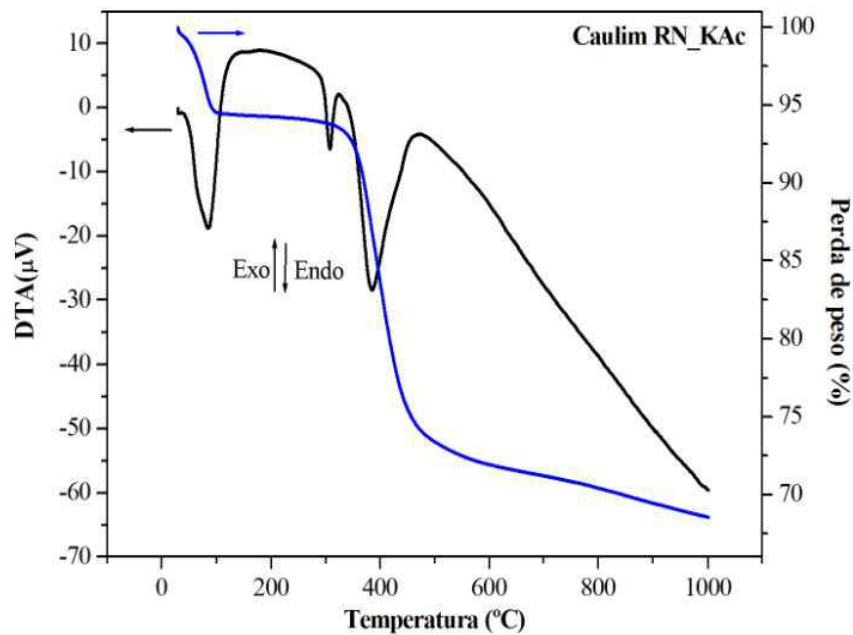
Os termogramas das amostras de caulins, concentrados (a) RN e (b) PB, e de rejeitos tratados, (c e d) siri e, (e) sarrabulho, modificados com o acetato de potássio estão apresentados nas Figuras 21(a - e), respectivamente. Registra-se, para todas as amostras, uma variação de peso discreta para temperaturas entre 83 e 94 °C caracterizando a perda de água superficial, água adsorvida. Seguem-se eventos endotérmicos, um primeiro em torno de 300°C e um segundo em, aproximadamente, 380 °C, associados à remoção do KAc , previamente intercalado e a desidroxilação da caulinita. O processo é finalizado com a reorganização estrutural cujo percentual total de perda de peso varia, para todas as amostras, entre 28,64 e 31,43%. Na Tabela 8 estão os registros dos percentuais de perda de peso para cada um dos eventos os quais estão coerentes com a literatura (CHENG *et al.* 2015).

Tabela 8: Perda de peso obtidos a partir dos resultados de termogravimetria das amostras de caulins, concentrados e de rejeitos após tratamento e ativação com o acetato de potássio.

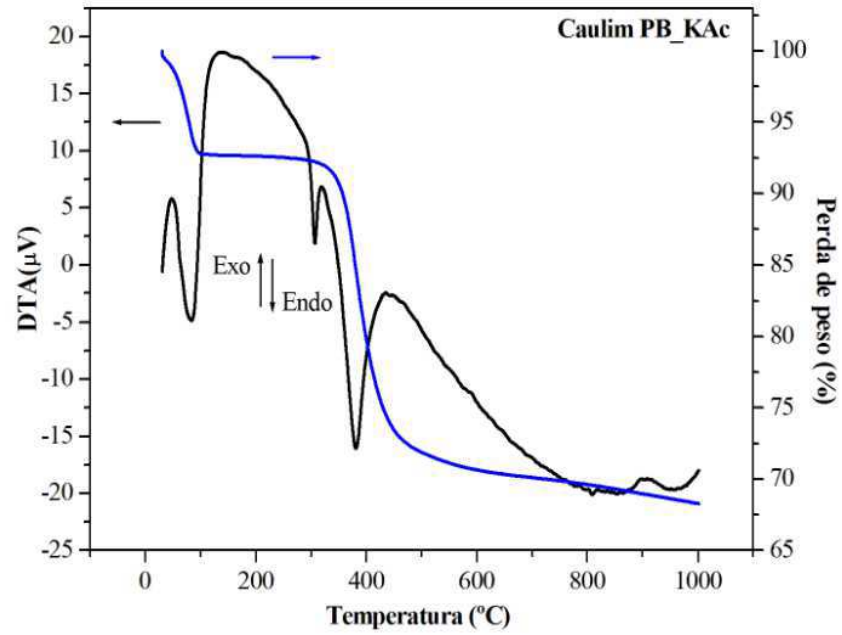
Amostra	Massa inicial (mg)	Perda de peso (%)	
		1º evento	2º evento
Caulim RN_KAc	24,981	5,63	23,01
Caulim PB_KAc	17,732	7,40	22,57
Caulim RN _{siri} _KAc	25,014	6,87	22,70
Caulim PB _{siri} _KAc	16,904	8,46	22,97
Caulim PB _{sarrabulho} _KAc	24,856	7,85	21,72

Figura 21: Resultados de análises térmicas, termogravimetria e análise térmica diferencial, das amostras de caulins, concentrados (a) RN e (b) PB, e de rejeitos, (c e d) siri e (e) sarrabulho, modificados com o acetato de potássio, respectivamente.

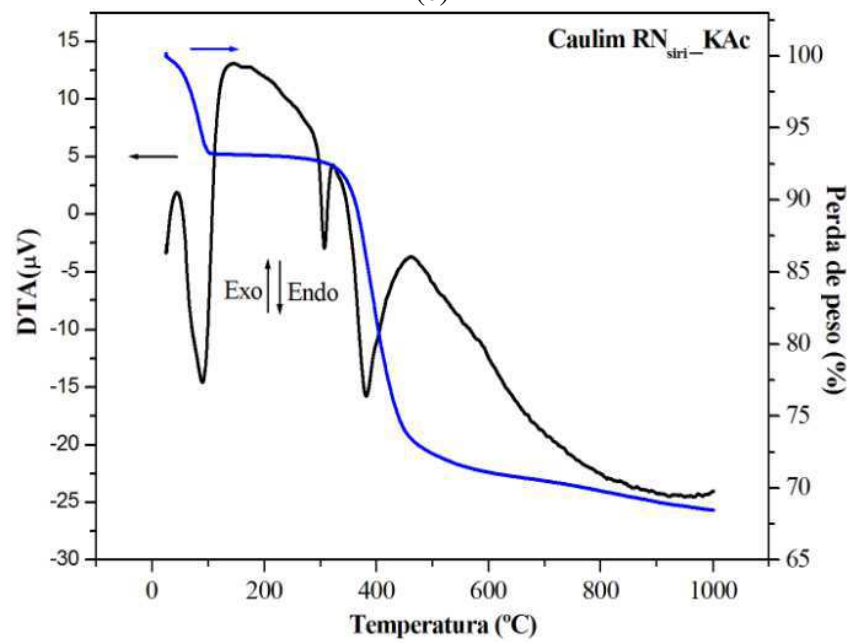
(a)

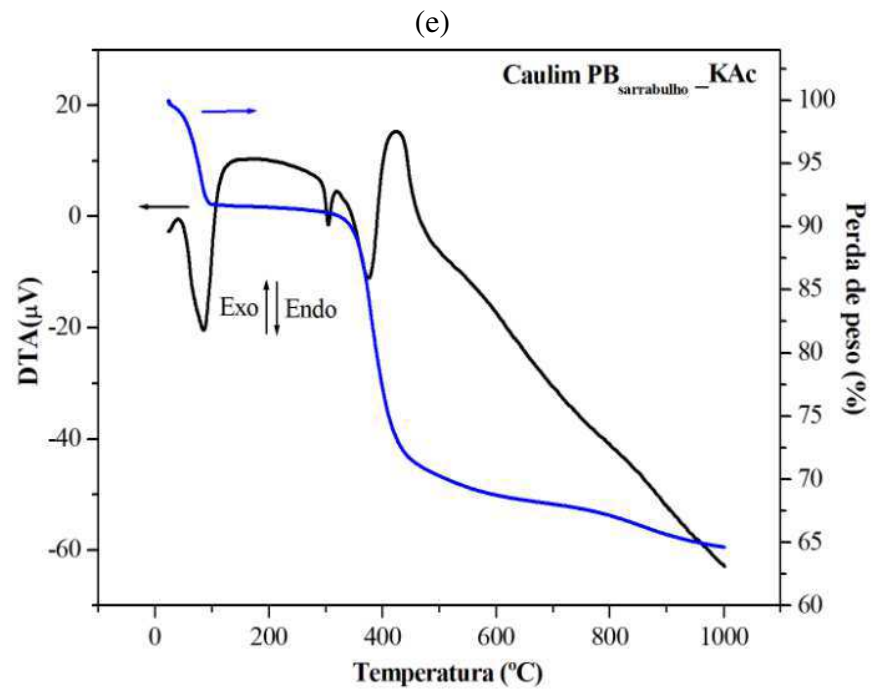
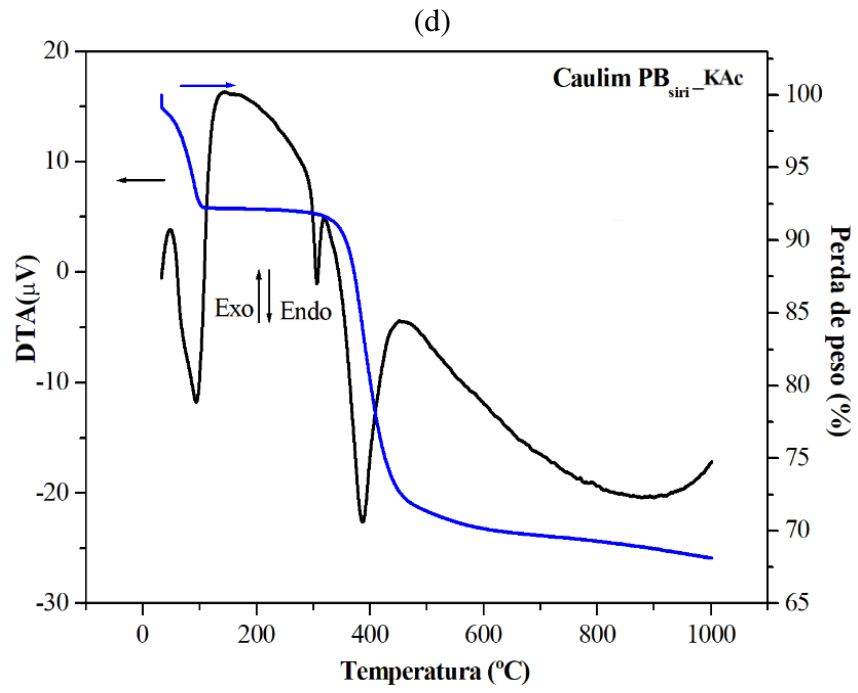


(b)



(c)

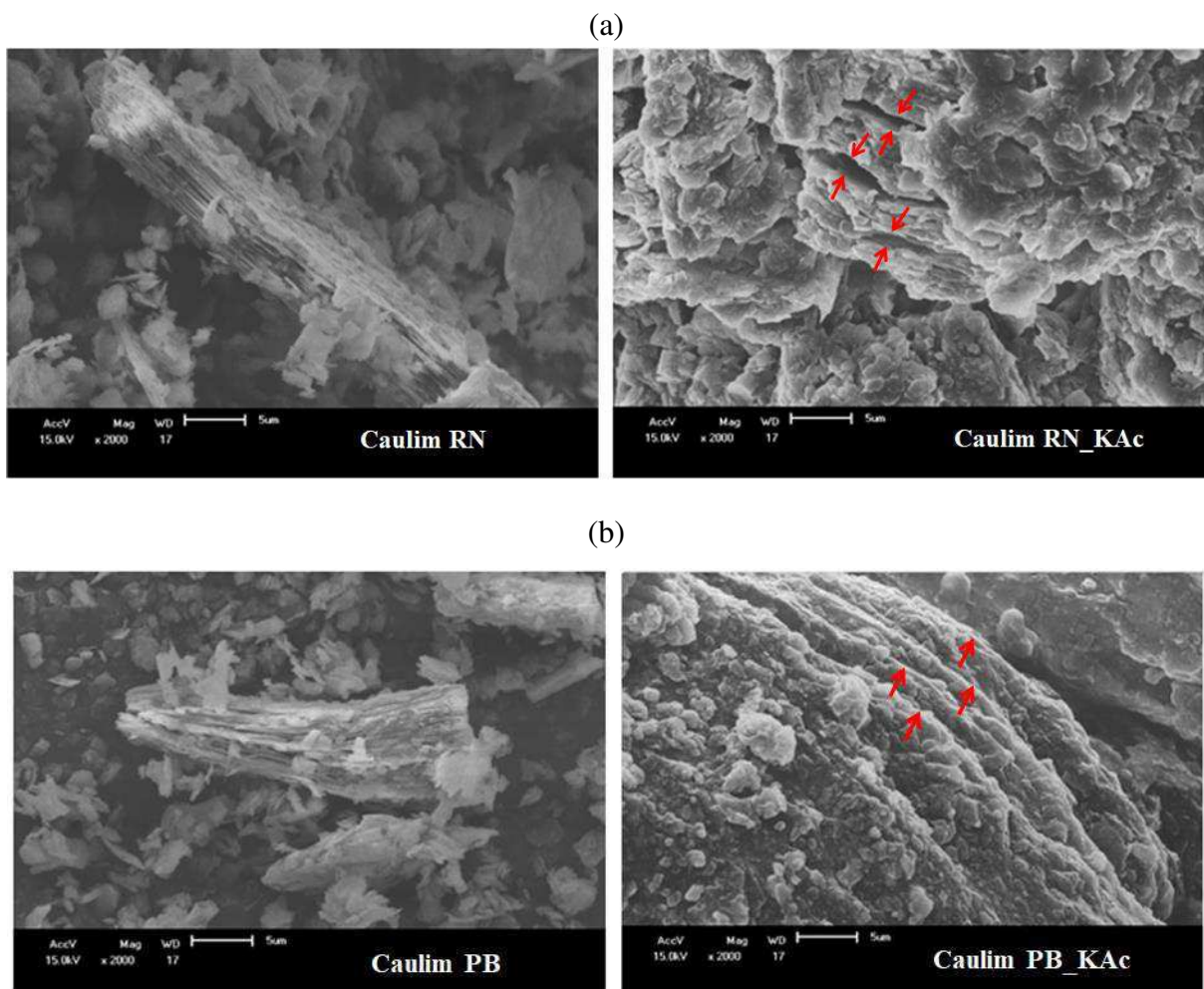




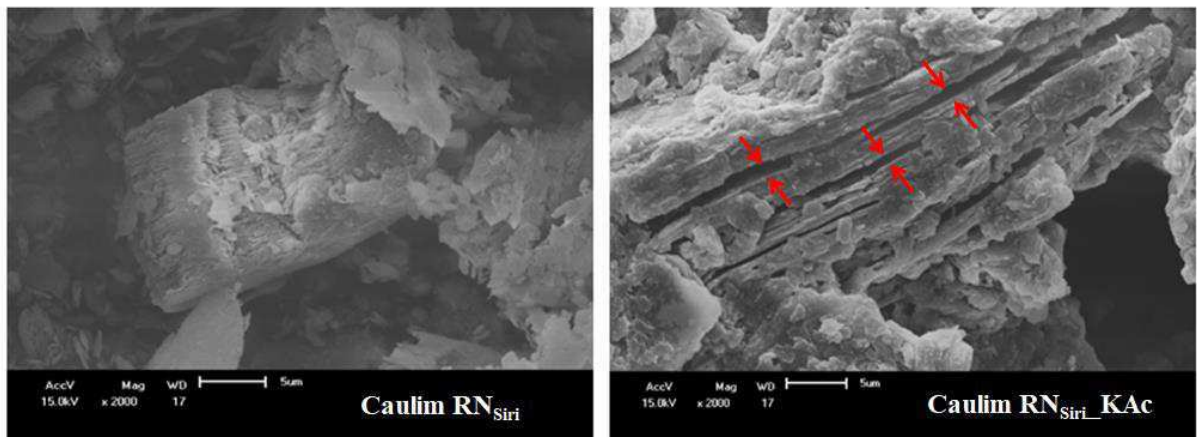
6.5 Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras *in natura* e Modificadas

As micrografias geradas com aumento de 2000x para as amostras de caulins: concentrados PB e RN; rejeitos siri, RN e PB; e rejeito sarrabulho PB, estão apresentadas nas Figuras 22(a-e), respectivamente. Observa-se nas amostras *in natura*, à esquerda, caulins concentrados e rejeitos tratados, perfis marcadamente lamelares em forma de pilastras, sugerindo predominância do argilomineral caulinita. Os materiais modificados, à direita, mostram bordas pouco definidas, com aspecto arredondado e agregado e, destaque para lamelas mais espaçadas em consequência da modificação favorecida pelo acetato de potássio, o que está em conformidade com a literatura (GARDOLINSKI, 2001). Diante disso, as análises das micrografias condizem com os resultados obtidos por difração de raios X para as amostras *in natura*, Figuras 17(a), 18(a), 18(b) e 18(c), e modificadas, Figuras 19(a), 19(b) e 19(c).

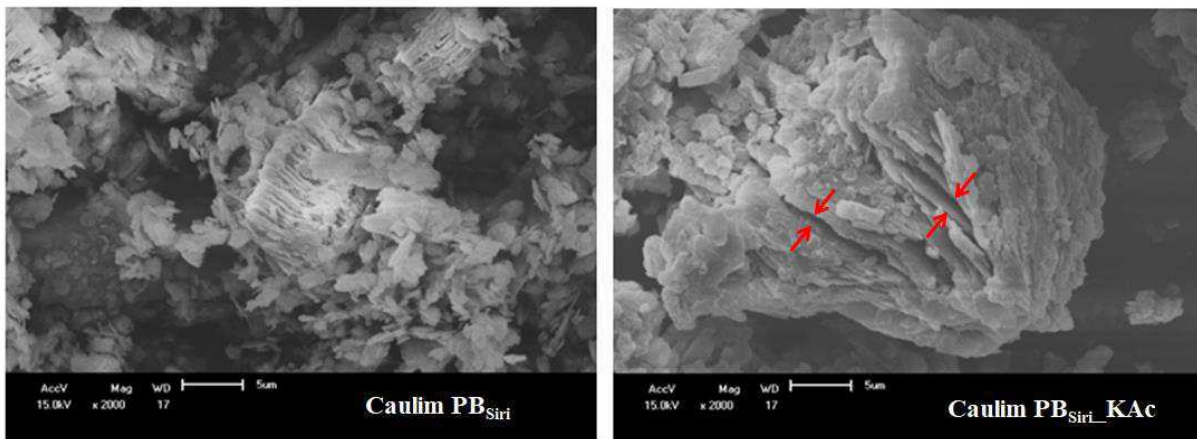
Figura 22: Micrografias das amostras de caulins, concentrados (a) RN e (b) PB e de rejeitos, (c, d) siri, RN e PB e (e) sarrabulho, PB, modificados com o acetato de potássio.



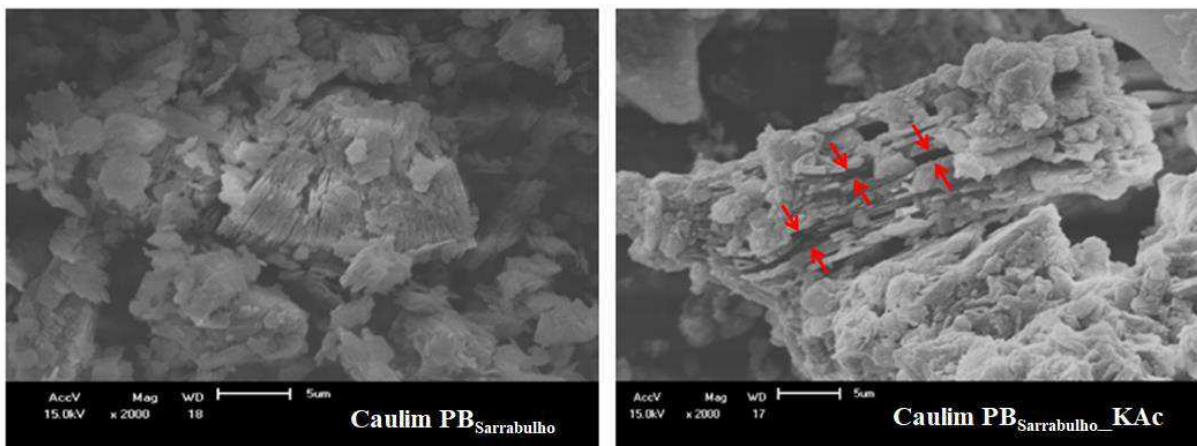
(c)



(d)



(e)



6.6 Resultados de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

6.6.1 Amostras *in natura* e Modificadas

Os resultados de análise química por EDX das amostras de caulim concentrado e rejeitos beneficiados, *in natura* e intercaladas com KAc, são apresentados na Tabela 9. Verifica-se que o procedimento de ativação utilizado com o acetato de potássio mostrou-se muito efetivo, registrando ganhos significativos de potássio na forma de óxido, superiores a 16%, o que está em conformidade com os resultados obtidos por OLIVEIRA (2012) e por difração de raios X, Figuras 19(a-c).

Tabela 9 Resultados de fluorescência de raios X das amostras de caulins concentrados e beneficiados, *in natura* e intercalados pelo KAc.

Composição Química (Óxido)	AMOSTRAS									
	Caulim RN (Teor (%))		Caulim PB (Teor (%))		Caulim RN _{Siri} (Teor (%))		Caulim PB _{Sarrabulho} (Teor (%))		Caulim PB _{Siri} (Teor (%))	
	<i>in natura</i>	KAc	<i>in natura</i>	KAc	<i>in natura</i>	KAc	<i>in natura</i>	KAc	<i>in natura</i>	KAc
Al ₂ O ₃	50,586	42,409	51,421	41,367	49,449	40,928	51,892	41,914	51,387	42,558
SiO ₂	47,810	39,302	47,427	36,513	46,724	38,672	47,187	37,883	47,481	38,721
K₂O	0,766	17,587	0,682	21,786	0,855	19,357	0,565	19,954	0,778	18,412
Fe ₂ O ₃	0,670	0,607	0,328	0,318	1,949	0,913	0,260	0,237	0,262	0,241
Outros	0,168	0,095	0,142	0,016	1,023	0,130	0,096	0,012	0,092	0,068

6.6.2 Amostras Submetidas aos Ensaios de Adsorção com Metais Pesados

Os dados obtidos por fluorescência de raios X das amostras Caulim RN_Cr(III) e Caulim RN_Pb(II); Caulim PB_Cr(III) e Caulim PB_Pb(II); Caulim RN_{Siri}_Cr(III) e Caulim RN_{Siri}_Pb(II); Caulim PB_{Sarrabulho}_Cr(III) e Caulim PB_{Sarrabulho}_Pb(II); e Caulim PB_{Siri}_Cr(III) e Caulim PB_{Siri}_Pb(II) estão apresentados na Tabela 10. Observam-se teores de óxido de silício, discretamente reduzidos, em relação a maiores teores de óxido de alumínio, em todas as amostras. Estas variações estão associadas, provavelmente, à redução de sílica livre conforme os perfis de difração de raios X, registrados nas Figuras 17(a), 18(a), 18(b) e 18(c).

Nota-se, também, teores discretos de óxido de potássio, variando de 0,933% a 1,689%, sugerindo eficiência na substituição de cátions intercalados de K^+ por cátions de cromo(III) e de chumbo(II).

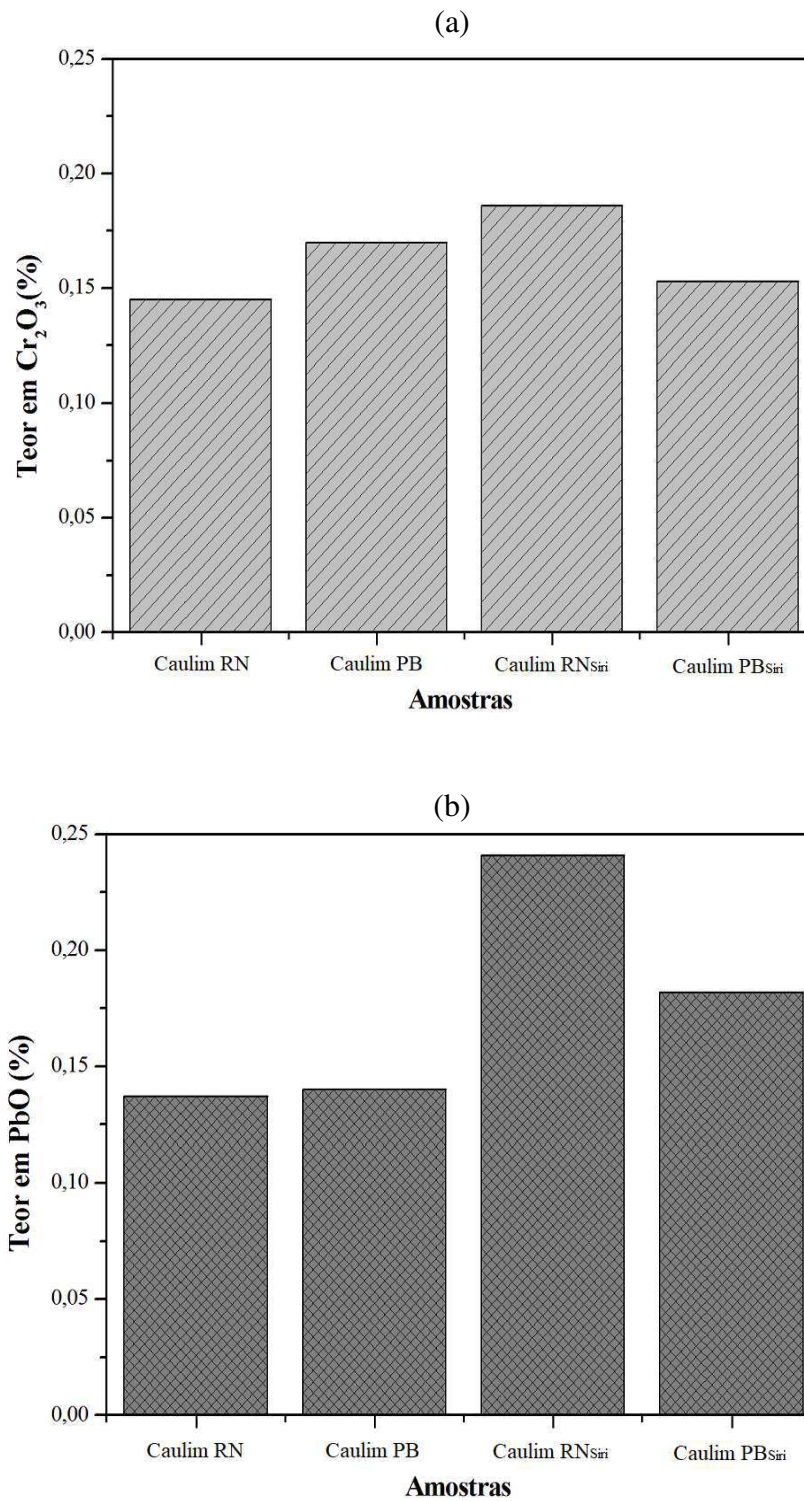
De maneira comparativa, a análise dos constituintes químicos da Tabela 10 mostra os resultados do ensaio de adsorção com os metais Cr(III) e Pb(II). Os resultados confirmam que o processo de adsorção adotado mostra-se efetivo para as referidas amostras. Destacam-se os percentuais, em teor de cromo, como Cr_2O_3 , e em teor de chumbo, como PbO, para o rejeito caulim RN_{Siri} quando comparados àqueles das demais amostras, Figuras 23a e 23b, respectivamente.

O processo de adsorção de espécies em uma matriz adsorvente tipo caulinita é bastante complexo considerando os muitos parâmetros associados, como: pH, força iônica, temperatura, tempo de contato, baixa capacidade de troca, tamanho de partícula, formas de tratamento, etc. desta espécie mineral (TURAN, DOĞAN, ALKAN, 2007; UDDIN, 2017). Especificamente neste estudo, o tamanho de partícula, provavelmente, é fator influenciador considerando que os concentrados foram tratados em 200 e 325 *mesh*, caulins RN e PB, respectivamente, sugerindo que o rejeito caulim RN_{Siri} concentra mais argilomineral adsorvente. A adsorção de chumbo(II) mais significativa, quando comparada ao Cr(III) sugere que parâmetros intrínsecos desta espécie em solução, como o número de coordenações, o qual varia entre 3-10 dependendo do ligante, pode ser também, fator a ser observado, considerando a competitividade dos sítios ativos no processo de troca (WANG; XIA; YU, 2015; UDDIN, 2017).

Tabela 10: Resultados de fluorescência de raios X para as amostras submetidas ao ensaio de adsorção de Cr(III) e Pb(II).

Composição Química (Óxido)	AMOSTRAS									
	Caulim RN (Teor (%))		Caulim PB (Teor (%))		Caulim RN _{Siri} (Teor (%))		Caulim PB _{Sarrabulho} (Teor (%))		Caulim PB _{Siri} (Teor (%))	
	Cr(III)	Pb(II)	Cr(III)	Pb(II)	Cr(III)	Pb(II)	Cr(III)	Pb(II)	Cr(III)	Pb(II)
Al ₂ O ₃	49,824	49,863	50,098	50,463	48,149	48,776	51,282	50,306	49,591	50,329
SiO ₂	47,861	47,911	47,872	47,637	47,712	48,222	47,344	45,678	46,622	47,685
K₂O	1,296	1,331	1,383	1,328	1,402	1,689	0,933	1,200	1,333	1,489
Fe ₂ O ₃	0,648	0,658	0,330	0,331	0,907	0,948	0,232	0,267	0,227	0,260
Cr ₂ O ₃	0,145	-	0,170	-	0,186	-	0,140	-	0,153	-
PbO	-	0,137	-	0,140	-	0,241	-	0,116	-	0,182
Outros	0,226	0,100	0,147	0,101	1,644	0,124	0,069	2,433	2,074	0,055

Figura 23: Resultados da análise química obtidos por fluorescência de raios X das amostras submetidas à adsorção: (a) cromo (III) e (b) chumbo (II).



7. CONCLUSÕES

O estudo comparativo que avaliou a capacidade de adsorção de cromo(III) e chumbo(II) por caulins, concentrados e rejeitos beneficiados do Rio Grande do Norte e da Paraíba permitiram concluir que:

- O ensaio de beneficiamento simplificado das amostras de rejeito mostrou-se efetivo, possibilitando a recuperação de 5%, 30% e 54% de caulim nos rejeitos Siri RN, Sarrabulho PB e Siri PB, respectivamente;
- Os resultados obtidos por difratometria, para as amostras, concentrados e rejeitos, mostraram similaridade entre os perfis de fases mineralógicas com elevado grau de cristalinidade, evidenciando a presença dos minerais quartzo, muscovita e o argilomineral caulinita como predominante;
- Os resultados por difração de raios-X das amostras modificadas com o acetato de potássio mostraram ampliações em torno de 95% no plano (001) do espaço basal da caulinita; as análises térmicas registraram perdas de massa superiores a 28%, associadas à perda de água adsorvida, ao íon acetato intercalado e a desidroxilação da caulinita; as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiram visualizar lamelas mais espaçadas típicas de matriz intercalada, e neste caso com o íon acetato; e as análises químicas por fluorescência de raios X comprovaram a eficiência de intercalação do KAc por meio de ganhos significativos de óxido de potássio, superiores a 16%
- A análise composicional dos caulins modificados submetidos aos ensaios de adsorção de Cr(III) e de Pb(II), revelou que todas as amostras registraram efetividade como adsorventes, com destaque para a amostra beneficiada, Caulim RN_{Siri}, que apresentou maior eficácia sortiva para os metais em estudo.

Portanto, todas as amostras de caulins, concentrados e rejeitos beneficiados da Província Pegmatítica da Borborema, região Rio Grande do Norte e da Paraíba, modificadas pela intercalação do acetato de potássio são eficazes como adsorventes na remoção dos metais pesados cromo(III) e chumbo(II) em meios aquosos.

8. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo comparativo da capacidade de adsorção dos caulins utilizados neste trabalho e outras argilas encontradas na região da PPB;
- Utilizar outros agentes modificadores para obtenção da caulinita intercalada;
- Realizar outros métodos de modificação estrutural, como: ativação ácida, esfoliação ou mesmo a pilarização; e
- Aplicar estes caulins modificados na remoção de outros contaminantes, como por exemplo: corantes, óleos orgânicos e outros metais pesados.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

ALEMAYEHU, D. D.; SINGH, S. K.; TESSEMA, D. A. **Assessment of the adsorption capacities of fired clay soils from Jimma (Ethiopia) for the removal of Cr (VI) from aqueous solution**. Univ. J. Environ. Res. Technol.v.2, p. 411–420, 2012.

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, F.; COVENEY, P. V. Clay Swelling-A challenge in the Oilfield. **Earth-Science Reviews**, p.201-214, 2009.

ARAGÃO, D. M.; ARGUELHO, M. C. P. M.; ALVES, J. P. H.; PRADO, C. M. O. **Estudo Comparativo da Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em Argila Natural Caulinítica e Contendo Montmorilonita**. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry. v.5, nº3, 2013.

BARBATO, C. N.; OGASAWARA, T.; SAMPAIO, J. A. **Aproveitamento de Feldspato Pegmatítico da Região Borborema-Seridó Para Produção de Vitrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita**. CETEM/MCT. 2008.

BASTOS, W. R.; GOMES, J. P. P.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R.; NASCIMENTO, E. L. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 368, p. 344-351, 2006.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA 357**, “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. Publicação DOU nº 053, p.58-63, 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA 20**, “Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes, e dá outras providências”. Publicação DOU de 30 de junho de 1986.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals, *Developments in Clay Science*. Elsevier Press, v. 5A, p. 21– 68, 2013.

CABRAL, E. F.; LEITE, E. D.; ARAÚJO, R. B. **IMPACTOS AMBIENTAIS: Uma Abordagem das Atividades de Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba**. Centro Científico Conhecer - ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Goiânia, vol.5, n.8, 2009.

CASANOVA, F. J. O Ensaio do Azul de Metileno na Caracterização de Solos Lateríticos. In: **ANAIS DA 21ª REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO**. Salvador, BA. V2 p. 276-286, 1986.

CHAVEZ, M.L.; DE-PABLO, L.; ABATAL, M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. **Chem. Eng. Journal**. v.171, p. 1276–1286, 2011.

CHENG, H.; YANG, J; DU, H; FROST, R. L. Influencing factors on kaolinite-potassium acetate intercalation complexes. **Applied Clay Science**, v. 50; p. 476-480, 2010.

CHENG, H.; LIU, Q.; CUI, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z.; FROST, R. L. Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 376, p. 47-56, 2012.

CHENG, H.; ZHANG, S.; LIU, Q.; LI, X.; FROST, R. L. The molecular structure of kaolinite-potassium acetate intercalation complexes: A combined experimentl and molecular dynamic simulation study. **Applied Clay Science**, v. 116-117; p. 273-280, 2015.

CORRÊA, T. L. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: o efeito na cadeia trófica**. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) – Universidade de Ouro Preto, Ouro Preto- MG, 2006.

DNPM. **Sumário Anual de Produção Mineral**. Rio de Janeiro, 2014.

GRIM, R. E., *Applied Clay Mineralogy*, International **Series in the Earth Sciences**, McGraw Hill, New York, 1962.

GARDOLINSKI J. E. **Compostos de intercalação derivados da caulinita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. S. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.14, p. 6698–6723, 2012.

HURLBURT, D. **Manual de Mineralogia**. Vol 1. Editora Reverte, Rio de Janeiro, 1969.

LEE, Y. H.; HULTBERG, H.; ANDERSSON, I. Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 25, p. 391-400, 1985.

LEITÃO, N. R. M.; RAPOSO, C. M. O. **Preparação e Caracterização de Sistemas Solo/Cimento/Bentonita Visando a Contenção de Contaminantes**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2013.

LETAIEF S., TONLE I. K., DIACO T., DETELLIER C. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. **Applied Clay Science**. v. 42, p. 95-101, 2008.

LI, Y.; SUN, D.; PAN, X.; ZHANG, B. Kaolinite intercalation precursors. **Clays and Clay Minerals**. V. 57, P. 779-786, 2009.

LIMA, D. P. **AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS NA ÁGUA E NOS PEIXES DA BACIA DO RIO CASSIPORÉ, ESTADO DO AMAPÁ, AMAZÔNIA, BRASIL**. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical) – Universidade Federal do Amapá, Macapá- AP, 2013.

MAKÓ, É.; KOVÁCS, A.; HORVÁTH, E.; KRISTÓF, J. Kaolinite-potassium acetate and halloysite-potassium acetate complexes prepared by mechanochemical, solution and homogenization techniques: a comparative study. **Clay Minerals**, v.49, p.457-471, 2014.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**. São Paulo: Prodquímica. 95 p., 1994.

MARTINELLO, P. **OBTENÇÃO DE CAULINTA INTERCALADA COM ACETATO DE POTÁSSIO VIA PROCESSOS MECANOQUÍMICOS E IMERSÃO EM SOLUÇÃO**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

MELLO, S. I.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; 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, p.141-152, 2011.

MILOSVSKY, A. V.; KONONOV, O.V. **Mineralogy**, Mir Publishers Moscow, 1985.

MIRANDA, J. C.; COLES, C. A., Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, **Applied Clay Science**. v. 23, p. 133–139, 2003.

MONTE, M. B. M., CARVALHO, E. A., FERREIRA, O.CABO, S. S., “**Caulim CADAM**”. Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil, 1 ed., cap. 01, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral, 2001.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

NOBREGA, A. F. **Potencial de Aproveitamento de Resíduos de Caulim Paraibano Para o Desenvolvimento de Argamassas de Múltiplo Uso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO.** Dissertação (Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso-MT, 2012.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** *Cerâmica*, v. 59, p. 338-334, 2013.

OYEBANJO, O. M.; EKOSSE, G. E.; ODIYO, J. O. Mineral Constituents and Kaolinite Crystallinity of the <2 μm Fraction of Cretaceous-Paleogene/ Neogene Kaolins from Eastern Dahomey and Niger Delta Basins, Nigeria. **Open Geosci**; v 10, p. 157-166, 2018.

PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. **Tchê-Química**, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.

PONTES, E. M.; RAPOSO, C. M. O. Influência do tipo de Silicato Aplicado na Adsorção de Contaminantes. In: **X CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**, Campina Grande, PB, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** Revisada e ampliada. Editora Edgard Blucher. São Paulo, v.1., p.498-510, 1989.

QIN, J. M.; PING, W.Q.; YING, J. X.; LIANG, C. Z. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **J. Hazard. Mater.** v. 170, 332–339, 2009.

RODRIGUES, M. L. K.; FORMOSO, M. L. L. Heavy metals in recent sediments and bottom-fish under the influence of tanneries in south Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 176, p. 307–327, 2006.

ROLFF, P. A. M. A. **Geologia da província Tântalo-Glucínífera da Borborema.** Rio de Janeiro, RJ: DNPM\DFPM, 1945.

SANTANA, V. L. **Beneficiamento de Caulim na Região do Junco do Seridó/PB e Equador/RN e Classificação de Partículas em Hidrociclone**. Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande- PB, 2017.

SCORZA, E. P. **Província Pegmatítica da Borborema**. Rio de Janeiro, RN: DNPM/DGM, 1944.

SILVA, D. V. G.; ALEXANDRE, M. J. O.; NASCIMENTO, P. S. R. **Banco De Dados Geográficos no Spring Visando a Análise Geoambiental na Região do Seridó**. 2008.

SILVA, L. F. A.; RAPOSO, C. M. O. Caracterização e Avaliação da Eficiência da Caulinita da Região da Paraíba Como Agente de Adsorção de Metais Pesados. In: **XIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**, Campina Grande, PB, 2016.

SILVA, R. C.; RAPOSO, C. M. O. **Preparação de Cortinas Verticais Usando-se Bentonitas Hidrofóbicas: Estudo da Eficiência na Retenção de Contaminantes**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2015.

SILVA, W. L. M. **Otimização do processo de adsorção de azul de metileno em zeólita A sintetizada a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás – GO**. Dissertação (Mestrado em geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2013.

SOMASUNDARAN, P., MALTESH, C. Hydrocarbon and alcohol effects on sulfonate adsorption on alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 112, p. 55-62, 1996.

SORDO, G. F. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM CAULINITA PARA ÁGUA DE REUSO**. Dissertação (Mestrado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo- SP, 2015.

SOUZA, V. P. Drenagem Ácida Aspectos Ambientais: Uma revisão.: **CETEM: Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro –RJ. 48 P., 2015.

TURAN, P.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p.56-63, 2007.

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

WANG, J.; XIA, S-W.; YU; L-M. Structure and bonding nature of $[PbCl]^+$ adsorption on the kaolinite(001) surface in aqueous system. **Applied Surface Science**, v. 330; p. 411-417, 2015.

ZHANG, Q.; YAN, Z; OUYANG, J.; ZHANG, Y.; YANG, H.; CHEN, D. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. **Applied Clay Science**. v. 157, p. 283-290, 2018.