

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE PELOTAS DE Palygorskita da região
de Guadalupe-PI /BRASIL e casca de banana liofilizada e estudo
para viabilidade na aplicação na adsorção de íons de cádmio

GIULLIA BERTRAND MARÇANO

PROJETO FINAL DE CURSO

Orientadora: Fernanda Arruda Nogueira Gomes Silva

Co-Orientadora: Karla Mayara Arguelles Simões

Rio de Janeiro

2022

**CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE PELOTAS DE Palygorskita da
REGIÃO DE GUADALUPE-PI /BRASIL E CASCA DE BANANA LIOFILIZADA E
ESTUDO PARA VIABILIDADE NA APLICAÇÃO DE PELOTAS NA ADSORÇÃO
DE ÍONS DE CÁDMIO**

GIULLIA BERTRAND MARÇANO

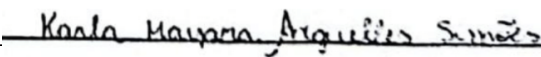
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos à conclusão da graduação em Química com Atribuições Tecnológicas.

Rio de Janeiro, 5 de setembro de 2022

Fernanda Arruda
Nogueira Gomes da Silva

Assinado de forma digital por Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva
DN: cn=Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva,
o=Universidade Federal do Rio de Janeiro, ou=Instituto de Química, email=fnogueira@iq.ufrj.br, c=BR
Dados: 2022.10.11 10:01:18 -03'00'

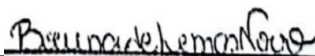
Prof. Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva (Orientadora)



Msc. Karla Mayara Arguelles Simões (EQ/UFRJ)



Prof. Francisco Manoel dos Santos Garrido (DQI-IQ/UFRJ)



Msc. Bruna de Lemos Novo (EQ/UFRJ)

Dedico este trabalho a minha família que com tanto carinho, esforço e dedicação permitiu que eu não só concluísse mais um sonho, mas que eu pudesse sonhar tantos outros.

FICHA CATALOGRÁFICA

Marçano, Giullia Bertrand

Caracterização do sistema de pelotas de palygorskita da região de Guadalupe-PI/Brasil e casca de banana liofilizada e estudo para viabilidade na aplicação de pelotas na adsorção de íons de cádmio. Giullia Bertrand Marçano. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2022.

68 f. : il.

Orientadora: Fernanda A. N. G. da Silva

Co-Orientadora: Karla M. A. Simões

Trabalho de Conclusão de Curso (Química com Atribuições Tecnológicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2022.

1. Adsorção 2. Palygorskita 3. Pelotização 4. Cádmio 5. Argila 6. Casca de banana

AGRADECIMENTOS

À minha avó, Magaly Borges, por ser meu grande alicerce e minha maior fonte inspiradora. Com certeza não teria chegado até aqui sem suas histórias, companhia e apoio. Aos meus pais, Edmar Marçano e Camille Bertrand Borges Sardinha Marçano, por terem me criado e me incentivado a ser quem sou. Especial ao meu pai, que fez de tudo para que eu pudesse chegar aqui e concluir mais uma etapa com sucesso.

Ao meu irmão, Bernardo Bertrand Marçano, que é a maior dose de alegria da minha vida, e por quem eu tento ser melhor a cada dia. Meu desejo é poder te inspirar a ser cada dia melhor. À minha tia Tathiana Borges Ferrão, que é minha maior companheira e meu maior espelho. Ao meu “paidrinho” que está sempre cuidando de mim e aguardou os períodos conturbados passarem com paciência e atenção. Agradeço também a meu namorado, Lucas Mendonça Villas, e sua família. Sem vocês, esse sonho não se realizaria. Sou muito grata a tudo que fizeram e fazem continuamente por mim.

Aos meus familiares: tios, primos, avós, por me acompanharem e torcerem sempre pelo meu sucesso. Sempre senti muita alegria com as minhas conquistas.

Às minhas amigas mais que especiais, Amanda, Natália e Tainara. Sem vocês eu não seria ninguém. Obrigada pelo apoio em horas inoportunas, pelos favores, pelas escutas, pelos abraços e pelas saídas para distrair.

Aos meus amigos da faculdade e da Atlética de Química, Letícia, Luíza, Lucas, Breno, Anna, Maicon, Leonardo, Gustavo, Júlia. Vocês tornaram esse período o melhor da minha vida. O alívio de poder encontrá-los no dia a dia foi o que não me fez nem pensar em desistir.

À minha orientadora, Fernanda Arruda. Obrigada por ter me ensinado tanto e sempre estar disposta a nos ouvir e dar uma palavra amiga. Sua orientação foi além do acadêmico e sempre terá espaço em minha vida.

À minha co-orientadora, Karla Arguelles, que estava diariamente comigo, me ensinando e descobrindo coisas novas. Nossos cafés da manhã com conversa deixaram uma saudade imensa.

Ao professor Luiz Carlos Bertolino, que me acompanhou durante longos anos de pesquisa e vêm ajudado a construir a profissional que estou me tornando. Ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, e à seus funcionários Tio, Jose, Nino, Cacau, Kátia, Fabinho, e tantos outros que estiveram sempre dispostos a ajudar.

Ao grupo de pesquisas do Laboratório de Argilas Aplicadas, a união realmente fez nossa força. Muito sucesso a nós.

Ao Instituto de Química pela formação acadêmica e por ter me abrigado durante tanto tempo durante esses anos.

À doutoranda Bruna de Lemos Novo e ao professor Francisco Manoel dos Santos Garrido pro terem aceitado participar da banca examinadora do meu projeto e por todas as contribuições.

RESUMO

Com o desenvolvimento industrial e crescimento populacional, as necessidades humanas mudaram e favorecem a contaminação de leitos aquosos por metais tóxicos, como os íons de cádmio. Há alguns métodos de remoção já conhecidos e eficientes, como a adsorção por carvão ativado, adsorvente o qual gera muitos resíduos e possui elevados custos operacionais. Por serem abundantes e de baixo custo, os argilominerais são uma alternativa para material adsorvente, como o exemplo da palygorskita que é um argilomineral que apresenta propriedades adsorptivas, mas por sua granulometria muito fina, é necessário ser pelletizada para viabilizar sua aplicação em escala industrial e evitar sua colmatção nos vasos filtrantes. Nesse trabalho foi avaliada a eficiência de uma pelota de palygorskita, casca de banana liofilizada e cera WAX[®] ao comparar com resultados obtidos para o argilomineral em pó. As amostras de palygorskita e casca de banana foram caracterizadas, bem como a mistura em pó. Foram obtidos os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) das amostras que indicaram bandas características dos materiais, além de serem submetidas também a análise termogravimétrica (TG-DTG) e a fluorescência de raios X (FRX). A curva de TG-DTG indicou os eventos térmicos esperados para as amostras individuais e para a mistura em pó e o FRX indicou forte presença de óxidos de silício, ferro, alumínio, magnésio e potássio na palygorskita e a presença de potássio na casca de banana e foi importante ressaltar a elevada perda por calcinação obtida para a casca. Foi medido o potencial Zeta das amostras, o que indicou uma carga superficial negativa na faixa de pH estudada para as amostras analisadas. Também foram obtidas imagens por microscópio eletrônico de varredura (MEV) que mostraram as estruturas particulares de cada amostra e a formação do aglomerado devido a interação da mistura. Para a caracterização mineralógica do argilomineral e da mistura em pó, foi realizada a difratometria de raios X (DRX) que mostrou os picos referentes a estrutura cristalina da palygorskita e do quartzo presentes. As propriedades texturais do argilomineral e da mistura foram avaliadas pelos métodos BET e B.J.H. indicando uma diminuição da área superficial de 120 para 12,46 m² g⁻¹ e diminuição do volume de poros de 0,096 para 0,027 cm³ g⁻¹, porém um aumento do tamanho médio dos poros de 4,64 para 9,11 nm quando comparando a palygorskita isolada com o sistema, respectivamente. As pelotas foram preparadas e apresentaram estabilidade ao meio aquoso, mas a resistência física não foi adequada. Comparando o potencial adsorptivo, houve um aumento de eficiência de aproximadamente 12% do que era esperado em relação a palygorskita isolada e em pó, o que é positivo considerando a menor concentração de

argilomineral, diminuição da superfície específica e conseqüente menor quantidade de sítios ativos disponíveis.

AUTORIZAÇÃO

Eu, Giullia Bertrand Marçano, DRE 117042496, autorizo o Instituto de Química da UFRJ a divulgar total ou parcialmente o presente Trabalho de Conclusão de Curso através de meios eletrônicos e em consonância com a orientação geral do SiBI.

Rio de Janeiro, 05 de setembro de 2022

Giullia Bertrand Marçano

Assinatura

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da amostra de palygorskita em porcentagem de teores de óxido obtida por FRX. *PPC - perda por calcinação	39
Tabela 2: Atribuições às bandas no infravermelho para o mineral palygorskita.....	40
Tabela 3: Resultados das propriedades texturais da palygorskita a partir do BET e BJH para a amostra e encontrados na literatura.	46
Tabela 4: Composição química obtida por teores de óxido (%) da casca de banana liofilizada, para elementos com valores >0,1%. *PPC - perda por calcinação.....	48
Tabela 5: Atribuições às bandas se infravermelho da casca de banana.	49
Tabela 6: Conjunto dos dados obtidos a partir do TG-DTG da palygorskita e mistura, além do TG-DSC da casca de banana. A sigla “P” demonstra a presença do evento térmico, já a sigla “A” demonstra sua ausência.....	54
Tabela 7: Composição química da mistura em pó em porcentagem de teores de óxido obtida por FRX. *PPC - perda por calcinação calculada por diferença.	55
Tabela 8: Resultados das análises de Bertolino et al. (2019).	58
Tabela 9: Resultados de análise da concentração de Cd ²⁺ por absorção atômica das soluções pós adsorção pelas pelotas.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de curvas de adsorção possíveis entre a relação q_e e C_e . Fonte: Adaptado de MCCABE et al., 1993	23
Figura 2: Unidades tetraédricas e octaédricas presentes na estrutura de argilominerais. Fonte: Barbosa et al, 2012.	24
Figura 3: Estrutura cristalina básica da palygorskita. Fonte: (WANG e WANG, 2019).	25
Figura 4: (A) Tambores de pelotamento; (B) Discos de pelotamento. Fonte: Campos e Fonseca (2018).	26
Figura 5: Difratoograma de raios X da palygorskita, onde P indica os picos da palygorskita e Q os picos referentes ao quartzo.....	38
Figura 6: Espectro no infravermelho da palygorskita.	40
Figura 7: Imagens da amostra de palygorskita obtidas pelo MEV.....	42
Figura 8: Curvas de TG e DTG da palygorskita.....	43
Figura 9: Gráfico do potencial Zeta da palygorskita em função do pH.	44
Figura 10: (a) Foto da análise de CTC da palygorskita; (b) foto aproximada do ponto de virada e formação do halo azul.....	45
Figura 11: Imagens obtidas por MEV da casca de banana liofilizada.....	47
Figura 12: Gráfico de análise térmica da casca de banana liofilizada.	47
Figura 13: Espectro na região do infravermelho da casca de banana liofilizada.	49
Figura 14: Gráfico da variação do potencial Zeta com pH para a casca de banana liofilizada.	50
Figura 15: Imagem do microscópio eletrônico de varredura obtida para a mistura em pó de palygorskita, casca de banana e cera WAX®.....	51
Figura 16: Difratoograma de raios X do sistema em pó de palygorskita, casca de banana e cera WAX®. A letra Q representa a presença de quartzo, a P a de palygorskita e a M de montmorillonita.	52
Figura 17: Medida de carga superficial (potencial Zeta) do sistema em pó.....	53
Figura 18: Gráfico de análise térmica do sistema da pelota.	54
Figura 19: Estrutura da pectina. Fonte: Sousa et al., 2017	29
Figura 20: Imagens obtidas da pelota de palygorskita, casca de banana e cera WAX® por microscópio binocular.	57

Figura 21: (a) Teste de estabilidade ao meio aquoso após 1h; (b) Teste de estabilidade ao meio aquoso após 24h.	58
Figura 22: Isoterma de adsorção para os íons cádmio.....	59
Figura 23: Isoterma de adsorção linearizada pelo modelo de Langmuir.....	60
Figura 24: Isoterma de adsorção linearizada pelo modelo de Freundlich.	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Cádmio	20
3.2	Adsorção	21
3.3	Argilominerais	23
3.4	Palygorskita	24
3.5	Pelotização	26
3.6	Casca de banana	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Preparação da amostra de palygorskita	30
4.2	Preparação da casca de banana	31
4.3	Caracterização das amostras	31
	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	31
	Análise termogravimétrica	31
	Fluorescência de raios X (FRX)	32
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
	Medidas de carga superficial (potencial Zeta)	32
	Difratometria de raios X (DRX)	33
	Capacidade de troca catiônica (CTC)	33
	Propriedades texturais (BET e B.J.H.)	33
4.4	Caracterização da mistura	34
4.5	Pelotização	34
		15

4.6	Ensaio de adsorção de cádmio	35
4.7	Cálculos da eficiência de adsorção	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Caracterização da palygorskita	38
5.2	Caracterização da casca de banana	46
5.3	Caracterização da mistura	51
5.4	Pelotização e testes das pelotas	55
5.5	Teste de adsorção de cádmio	58

1 INTRODUÇÃO

A concentração de atividades antrópicas nas regiões metropolitanas ao longo dos anos devido ao crescimento populacional e desenvolvimento industrial, em um contexto global de falta de preocupação ambiental, apontam para cenários de comprometimento hídrico, dificultando o acesso da água por parte da população mundial (MAIA, 2018). Nesse sentido, no ano de 2010, a Organização das Nações Unidas (ONU) declarou a água como um direito humano essencial, fundamental e universal (Resolução 64/A/RES/64/292, de 28.07.2010).

O descarte inadequado de efluentes industriais é uma das principais causas da contaminação de leitos aquosos por metais potencialmente tóxicos, dentre eles o cádmio, o chumbo, o arsênio e o mercúrio. Essa problemática surge uma vez que os métodos convencionais de tratamento de esgoto não são compatíveis com esse tipo de resíduo, sendo que o aumento dos níveis corporais de certos metais prejudica o organismo e são os causadores de diversas doenças agressivas. Estudos recentes relacionam esse fator com doenças como Alzheimer, câncer e transtorno do espectro autista (NEME, 2020; CRUZ, 2021).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 430 de 2011, dispôs de condições padrões de despejo de águas contaminadas por alguns metais, mostrando a importância do tratamento anterior ao descarte, visando garantir o direito humano de acesso a água de qualidade declarado pela ONU.

Há alguns métodos de tratamento conhecidos e bem disseminados como a precipitação por via química, utilização de microrganismos e biomassa e ultrafiltração (COLLA e HEMKEMEIER, 2012; MELLA, 2013; BUGS *et al.*, 2018; AFTAB *et al.*, 2017), porém não são considerados adequados devido aos elevados custos, tanto de equipamentos quanto os operacionais, e pela quantidade de resíduos gerados pelo processo.

Dessa forma, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novas metodologias são necessárias. A adsorção é um desses métodos que já foi colocado em prática, principalmente com carvão ativado e resinas de troca iônica, porém a utilização desses adsorventes, por mais que bastante eficientes, acarretam os mesmos problemas que os outros métodos de remoção já citados. Já os argilominerais e aluminossilicatos, devido a sua alta disponibilidade, associada aos baixos custos, facilidade de operação, possibilidade de reuso e lucratividade adquiriu o interesse dos pesquisadores como um adsorvente alternativo.

A palygorskita é um dos argilominerais que vêm sendo bastante estudado pelas suas propriedades sortivas (YOUCEF *et al.*, 2019; ROUHANINEZHAD *et al.*, 2020; RUSMIN *et*

al., 2022). Algumas características interessantes são a sua elevada capacidade de troca catiônica e área superficial (125 a 210 m² g⁻¹), a morfologia fibrosa, a presença de canais e microporos, bem como a ocorrência de substituições isomórficas que podem ocorrer em sua estrutura cristalina, promovendo uma carga superficial negativa, o que favorece a adsorção de cátions. Esses fatores são indicativos de eficiência na aplicação desse argilomineral como adsorvente de íons metálicos (HUGGINS *et al.*, 1962; BERTOLINO *et al.*, 2019). Embora a sua aplicação em processos de adsorção em leitos aquosos seja eficaz, possui limitações devido a granulometria fina (<37 µm), que pode promover a colmatação nos vasos filtrantes, impossibilitando a execução dessa etapa.

O processo de pelletização pode ser uma alternativa para a aplicação de argilominerais em escalas industriais, uma vez que possui como objetivo a agregação de finos minerais em esferas com a granulometria controlada. É um procedimento usual, principalmente, para minérios de ferro, mas já está sendo desenvolvido para alguns argilominerais (NOVO *et al.*, 2018).

Um dos desafios para o desenvolvimento da pelletização é o material que se comporta como aglomerante. A água adicionada na pelletização sem aquecimento gera uma tensão e consequente coesão dos grãos de minério. Porém, essa tensão não é suficiente para garantir a resistência da pelota, o que é agravado com seu aquecimento e liberação de vapor d'água (SAMPAIO, 2021). Então, a escolha do aglomerante é essencial para evitar a ruptura da pelota.

Alguns estudos já incluem a casca de banana como substitutivo de cimento em casos específicos devido a características aglomerantes e por adicionar propriedades como a resistência à compressão (SILVA *et al.*, 2017 ASSIS, 2022) que podem ser úteis quando se trata de uma pelota. Considerando esses fatores, é interessante a realização de testes para seu uso como aglomerante no processo de pelletização de argilominerais.

Além disso, a casca de banana possui sítios ativos como os grupos carbonila, carboxila, amina e hidroxila. Sua adição ao sistema como aglomerante pode contribuir para os resultados positivos de material adsorvido, pois é utilizada na biossorção de metais e possui resultados satisfatórios (SANTANA *et al.*, 2020; LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020). Dessa forma, encontrar um uso para esse material diminui os impactos ambientais, uma vez que é um material residual e devido a seu acúmulo é considerado um material poluente (SILVA, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este projeto de pesquisa consistiu na produção de pelotas compostas de palygorskita, proveniente de Guadalupe (PI/Brasil), casca de banana liofilizada e cera WAX[®], bem como na caracterização desses componentes, com o intuito de viabilizar a aplicação das pelotas na adsorção de íons.

2.2 Objetivos específicos

Portanto, este trabalho seguiu as fases descritas a seguir durante seu desenvolvimento:

(1^a) Caracterização da palygorskita e da casca de banana liofilizada individualmente, bem como a caracterização do sistema;

(2^a) Avaliação da resistência física e mecânica das pelotas;

(3^a) Comparação da eficiência adsortiva do material pelletizado com resultados do mesmo material em pó da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cádmio

O cádmio é um metal raro, elemento de símbolo Cd, número atômico 48, massa atômica 112 u e pertencente ao grupo 12 da Tabela Periódica. Esse metal de transição apresenta coloração cinza claro, além de ser relativamente mole a temperatura ambiente, e em sua maioria, possui número de oxidação +2. Por ser perigoso e não degradável em sua forma catiônica, é considerado um metal potencialmente tóxico (RAHIMZADEH *et al.*, 2017).

Foi descoberto por Friedrich-Strohmeyer em 1817, um químico alemão que estudava compostos de zinco, devido às semelhanças entre os dois metais. O cádmio não ocorre na natureza de forma pura. Sua concentração na crosta terrestre é de aproximadamente 0,2 mg kg⁻¹, e é encontrado em minerais como a grinoquita (CdS) (FERNANDES e MAINIER, 2014).

Esse metal é utilizado como pigmento (CdS e CdSe) de cor amarela em plásticos coloridos e em tintas, em fertilizantes fosfatados, como em revestimento para galvanoplastia, mas em sua maioria é utilizado para a produção de baterias Ni-Cd, que é uma das fontes poluidoras de cádmio, assim como a incineração de lixo e a combustão de carvão. Com a utilização desses fertilizantes, em conjunto com a poluição, o solo e a água de irrigação de algumas plantações são contaminados, e alimentos como batatas e cereais acabam se tornando fontes de exposição ao Cd ser humano (GARCIA e PASSOS, 2012; MARTOS, 2019).

As propriedades tóxicas do cádmio são confirmadas por causar efeitos sérios e indesejados a partir de sua interação com o organismo humano. Sua toxicidade, como para qualquer outra substância, depende de sua quantidade, tempo de exposição, da forma física ou química do elemento e de como foi exposto ou absorvido. O Cd, depois de absorvido e distribuído pelo organismo, se liga a proteínas do soro plasmático em células sanguíneas ou a metaloproteínas produzidas pelo fígado (FERNANDES e MAINIER, 2014).

A Organização Mundial da Saúde, pela Comissão Codes Alimentar (OMS, 2009), definiu valores de Ingestão Semanal Tolerável Provisória (ISTP) como doses seguras, provisoriamente, para o Cd, em um valor de 7,0 µg kg⁻¹ semana⁻¹. No Brasil, o CONAMA é o órgão responsável por determinar as condições de rios e afluentes pela Resolução 357/05. De acordo com esse órgão, a maior parte dos rios e efluentes brasileiros estão classificados na classe 2 e 3 de Águas Doces, as quais são viáveis para abastecimento e consumo humano após

tratamento. Para os corpos d'água doce de classe 3 o limite máximo da concentração de cádmio é de 10 µg L⁻¹.

O aumento da concentração desse elemento na água é preocupante e pode prejudicar a população ao redor de diversas formas. Foi observado esse aumento na água do Rio Doce após o desastre que envolveu a barragem do Fundão no município de Mariana em 2015, bem como na água do rio Paraopeba devido a outro desastre envolvendo barragens no município de Brumadinho (MARTOS, 2019; ODILLA, 2019). Com isso, a pesca local foi interrompida e a subsistência dos agricultores familiares foi limitada, uma vez que até a água dos poços subterrâneos foi contaminada.

Isso porque a exposição humana ao cádmio, em concentrações maiores que as estipuladas pelos órgãos responsáveis está diretamente relacionada a problemas de saúde. Dentre eles está a toxicidade nos rins e ossos, o câncer de pulmão e o enfisema. Para evitar essas ocorrências, o tratamento de efluentes e corpos hídricos para a remoção desses íons metálicos é necessário.

3.2 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa espontâneo que ocorre com a exposição de um sólido, o adsorvente, a um gás ou líquido, o adsorvato. Essa transferência acontece quando a fase fluida atinge a superfície do adsorvente e a força resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals age na fase sólida, fazendo com que a molécula permaneça em sua superfície. Essa força de ligação e sua energia envolvida é o que determina por quanto tempo essa molécula irá permanecer adsorvida, bem como as forças de campo das moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Segundo Letterman (1999), a reação química que representa o fenômeno de adsorção de moléculas está descrita na Equação 1. Onde A é o adsorvato, B o adsorvente e AB o composto adsorvido.



Os adsorventes além de sólidos, usualmente apresentam estrutura porosa e sua eficiência é proporcional a sua superfície específica, já que as moléculas de adsorvente irão interagir e aderir à superfície. Essa interação pode ser de natureza química ou física.

A adsorção química, conhecida como quimissorção, apresenta ligações químicas mais fortes por se tratar de ligações com trocas e partilhas de elétrons entre o adsorvente e a superfície

do adsorvato. É um processo altamente específico, já que apenas as moléculas que são capazes de se ligar ao sítio ativo podem ser adsorvidas. A adsorção física, ou fisissorção, ocorre predominantemente por interações de van der Waals, que são relativamente mais fracas. Uma vantagem é que pode ocorrer na superfície por completo, diferente da quimissorção que ocorre apenas nos sítios ativos. O calor envolvido na fisissorção geralmente é menor que 10 kcal mol^{-1} e da quimissorção é acima de 20 kcal mol^{-1} , o que justifica as forças de ligações mais fortes ou fracas (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A combinação entre os tipos de força química e física irão dar origem a adsorção de fato. Com isso, alguns fatores externos podem influenciar no resultado do processo. A temperatura é um parâmetro de influência, principalmente na velocidade de adsorção. Isso porque pode aumentar a taxa de transporte pela camada limite externa e no interior dos poros (FRANCA, 2019).

Outras condições influentes são a porosidade do adsorvente e sua estrutura interna dos poros, além do tamanho da partícula, já que impactam diretamente na superfície específica do material (BLANCO *et al.*, 2016). Além disso, o pH do meio está relacionado com a carga superficial do adsorvente e com a dissociação ou protonação do soluto. Ou seja, a interação eletrostática entre o adsorvente-adsorvato e soluto-soluto varia de acordo com o pH (HARO, 2017).

Para descrever o processo de adsorção são construídos gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida do fluido em equilíbrio pelo adsorvente em temperatura conhecida, conhecidos como isotermas de adsorção. É observado durante o equilíbrio já que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permanece constante nesse momento. Dessa maneira, ao observar o gráfico, a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser facilmente determinada (GUERRA *et al.*, 2007). Essas variáveis podem se relacionar de diversas formas e, como ilustrado na Figura 1, apresentar formatos diferentes de curvas.

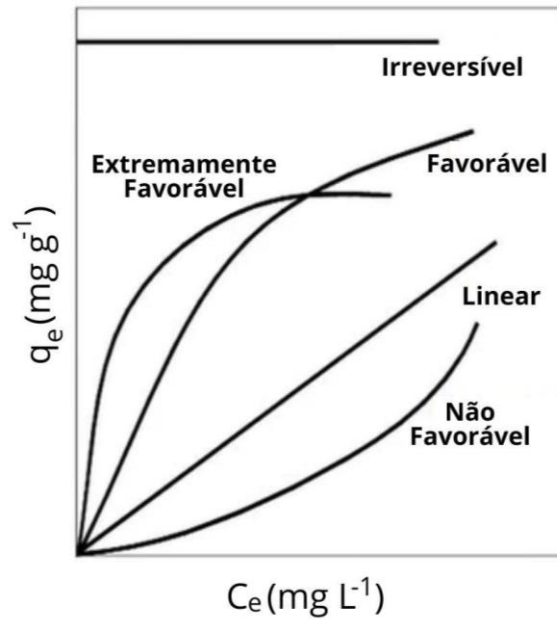


Figura 1: Tipos de curvas de adsorção possíveis entre a relação q_e e C_e . Fonte: Adaptado de MCCABE et al., 1993

3.3 Argilominerais

Os argilominerais são os constituintes principais das argilas. São silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e apresentam estrutura cristalina em camadas. Além disso, seus cristais possuem dimensões micrométricas (abaixo de $2 \mu\text{m}$). Sua estrutura é constituída por unidades tetraédricas com um cátion no centro de silício e três átomos de oxigênio ou hidroxilas ao seu redor, bem como unidades octaédricas com alumínio ou magnésio como cátion central entre dois planos de oxigênio ou hidroxilas. Os cristais são originados a partir da expansão horizontal dessas estruturas, que geram camadas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina (DARÉ et al., 2015). Sua estrutura está representada na Figura 2.

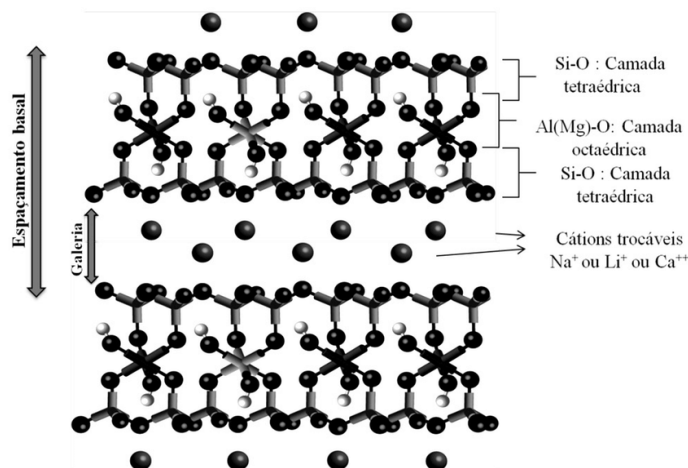


Figura 2: Unidades tetraédricas e octaédricas presentes na estrutura de argilominerais.
Fonte: Barbosa et al, 2012.

Os argilominerais podem ser classificados de acordo com a estrutura lamelar que apresentam. As estruturas cristalinas podem ser classificadas em estruturas 1:1, que são formados a partir da superposição contínua de uma lâmina tetraédrica seguida de uma octaédrica, e estruturas 2:1, que são caracterizadas por superposições contínuas de duas lâminas tetraédrica para cada octaédrica (PÉREZ *et al.*, 2004; FAIAD, 2008; COSTA *et al.*, 2019).

No caso dos argilominerais que possuem estrutura cristalina do tipo 2:1 ocorre a formação de lamela 2:1 devido ao envolvimento da folha de alumina octaédrica pelas folhas de sílica tetraédricas. Devido a essa característica, podem aparecer cargas negativas como resultado das substituições isomórficas de silício por alumínio nas folhas tetraédricas e de alumínio por magnésio ou ferro nas folhas octaédricas. Com isso, ocorre uma carência de cargas positivas que é equilibrada por cátions que estão entre as camadas. A quantidade de cátions necessária é avaliada pela capacidade de troca catiônica (CTC) do material (CAETANO, 2015). A possibilidade dessa superfície eletricamente carregada negativamente de atrair cátions e se ligar de forma reversível é o que acarreta a adsorção e é um dos fatores que gera interesse nesse material (COSTA *et al.*, 2019).

3.4 Palygorskita

A palygorskita foi descoberta na União Soviética em 1861. Porém, quando encontrada em Attapulugus, Georgia (EUA) e Mormoiron, França recebeu o nome de atapulgita por não ter suas semelhanças com a palygorskita identificadas de forma instantânea. Após a realização de

técnicas como difratometria de raios X (DRX) e de análise termodiferencial, percebeu-se que se tratava do mesmo argilomineral (LUZ *et al.*, 1988).

É um aluminossilicato hidratado complexo de magnésio de estrutura do tipo 2:1, que possui forma alongada, além de sítios ativos em sua superfície, sendo os silanos o mais importante (SiO-H). Possui fórmula química $\text{Si}_8(\text{Mg},\text{Al})_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3) e é constituída de fitas conectadas pela inversão de tetraedros de SiO_4 , formando canais semelhantes a zeólitas. Esses fatores a caracterizam como um argilomineral de elevada área superficial (125 a 210 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Além disso, também possui boa resistência mecânica, propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos e estabilidade térmica (HUGGINGS *et al.*, 1962; WANG e WANG, 2019).

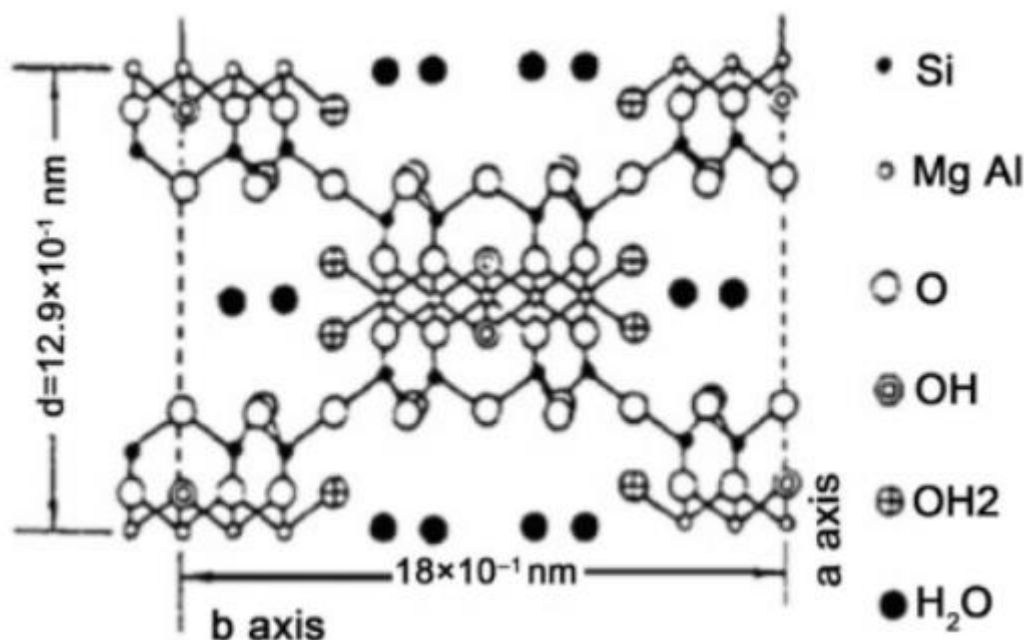


Figura 3: Estrutura cristalina básica da palygorskita. Fonte: (WANG e WANG, 2019).

Na estrutura original, é possível identificar trioctaédricos com sítios ocupados por Mg^{2+} , porém este cátion pode ser substituído por cátions trivalentes, como o Al^{3+} e Fe^{3+} devido ao isomorfismo. Isso leva a formação de uma estrutura dioctaédrica ou intermediária, causando defeitos cristalográficos nas folhas octaédricas. Por conseguinte, há uma quantidade considerável de cátions trocáveis para compensar as cargas negativas estruturais. Dessa forma, apresenta elevada capacidade de troca catiônica (20 a 40 meq 100 g^{-1}) (SIMÕES, 2017). Essas substituições isomórficas acarretam uma carga superficial negativa, e em conjunto com a elevada superfície específica, garantem suas propriedades sortivas.

Todas essas características conferem à palygorskita propriedades adequadas a amplas aplicações industriais. Seu uso inclui fluidos de perfuração, clarificação de óleos, utilização na indústria farmacêutica, suporte catalítico, fertilizantes e, em destaque, como adsorvente (GIMENEZ e BERTOLINO, 2012; NOVO *et al.*, 2017; SIMÕES, 2017; VANDERLEI, 2019; DAMASCENO-JÚNIOR, 2020).

Para a adsorção, um adsorvente necessita apresentar algumas características básicas, as quais são atendidas pela palygorskita, tais como o baixo custo e a elevada área de interface (ALFREDO, 2013). Outro ponto a favor de sua utilização é a possibilidade de dessorção do adsorvato e sua reutilização. Porém, por se tratar de um material de granulometria fina (abaixo de 37 μm), há o risco de sua colmatção nos vasos filtrantes durante o tratamento de águas residuais e baixa resistência mecânica. Para viabilizar a aplicação em processos de escalas industriais, a utilização de um processo de aglomeração deve ser avaliada e metodologias adequadas devem ser desenvolvidas.

3.5 Pelotização

A pelotização é um método de aglomeração que produz aglomerados em formato esférico e é realizada em tambores ou discos de pelotamento, como os apresentados na Figura 4. Sua ação é dada a partir da adição de aglomerantes específicos e pelo rolamento em disco ou tambor. A aglomeração é causada pela ação da tensão superficial (CAMPOS e FONSECA, 2018). Desde o século XX, a pelotização é usada para minérios de ferro visando o aproveitamento dos finos gerados em sua lavra e beneficiamento. Uma outra vantagem associada a esse processo, é a facilidade no transporte e no manuseio da matéria-prima (RODRIGUES *et al.*, 2017).

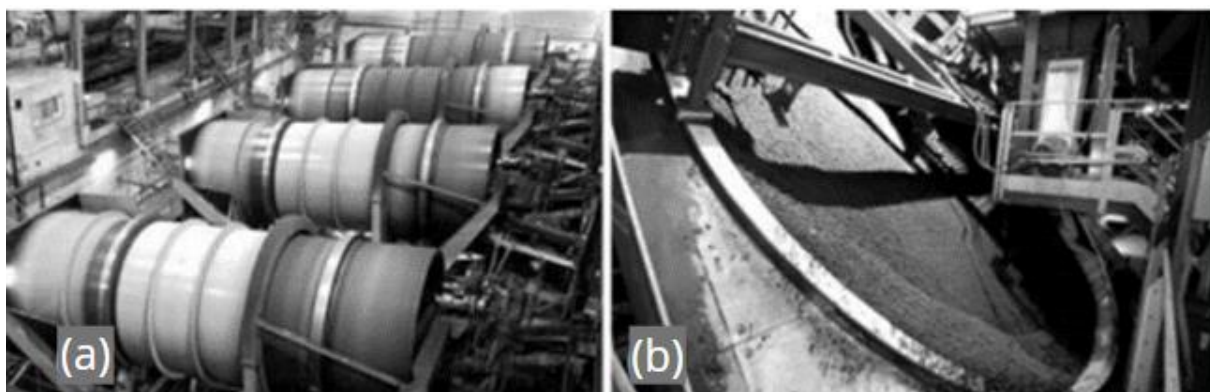


Figura 4: (a) Tambores de pelotamento; (b) Discos de pelotamento. Fonte: Campos e Fonseca (2018).

A pelotização é composta de algumas etapas. Inicialmente, é necessário beneficiar e preparar o minério com o objetivo de purificar e concentrar o material de interesse. Essa etapa é uma das responsáveis pela formação de finos. Em seguida, o aglomerante, e eventualmente fundentes e combustíveis sólidos, são adicionados aos finos. A mistura é pelotizada em tambores ou discos pelotizadores, sendo os discos os mais simples, e o tamanho das pelotas é controlada por parâmetros como a velocidade de rotação, inclinação, taxa de produção e afins. As pelotas são separadas por suas características, e as de granulometria e formato adequado seguem para a queima e consolidação final. As pelotas cruas de minério de ferro são submetidas a altas temperaturas, 1250 a 1350 °C, com o objetivo de garantir maior resistência e propriedades metalúrgicas adequadas (MOURÃO, 2017).

Por mais que seja bem difundido e usual o procedimento de pelotização para os minérios de ferro, quando se trata de argilominerais, os parâmetros necessários ainda são pouco conhecidos. Porém, já é possível encontrar alguns trabalhos na literatura que estão desenvolvendo essa metodologia (FURLANETTO, 2018; NOVO *et al.*, 2018, MARÇANO *et al.*, 2021). Esse desenvolvimento envolve uma série de adaptações dos processos já conhecidos.

Dentre essas adaptações é possível destacar a mudança do aglomerante, já que a estrutura química do material não é a mesma então suas interações e afinidades também sofrem alterações e o processo de queima em menores temperaturas, evitando a danificação do argilomineral utilizado que tem a tendência de ser menos resistente ao aquecimento que o minério de ferro. Quanto as semelhanças, há o beneficiamento do mineral a ser utilizado para sua concentração e a obtenção de uma fração mais fina, a utilização de discos de pelotização e a secagem das pelotas obtidas.

3.6 Casca de banana

O Brasil é o quarto maior produtor de banana do mundo. Segundo dados obtidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil produziu mais de 6.752.171 toneladas de cachos de banana apenas em 2018. A bananeira é produzida por pequenos e médios produtores, possuindo importância para a renda familiar (AMARO *et al.*, 2021).

Atualmente, o consumo da banana não se limita à fruta *in natura*. É comum de ser encontrado banana chips, em farinha, em doces e geleias, compondo balas, em panificadoras e

diversas outras maneiras. Contudo, o desperdício gerado é considerável e vem ocasionando problemas de acúmulos e constante poluição, já que nem tudo é destinado a compostagem. Anualmente, são desperdiçados no Brasil 26 milhões de toneladas de alimentos direto da cozinha que inclui principalmente, cascas, raízes e sementes. Isso se dá pela falta de conhecimento de como se aproveitar esses alimentos que são culturalmente descartados diretamente (MARTINS, 2021).

Alguns métodos para combater o desperdício já vem sendo aplicados e o principal é encontrar novas funções para as cascas. Há alguns que a reaproveitam para a própria alimentação, compondo doces ou em receitas salgadas, mas também, a casca de banana vem ganhando espaço nas pesquisas científicas.

A casca de banana já foi testada por Pereira *et al.* (2010), por obter cicatrizantes em sua composição e ser utilizada em queimaduras de pele, também por Souza *et al.* (2012), como fonte alternativa para obtenção de bioetanol. Entretanto, os melhores resultados se encontram quando é avaliado o seu potencial de adsorção, como Santana *et al.* (2020), que obtiveram resultados satisfatórios ao aplicar a casca de banana seca e moída para adsorver metais potencialmente tóxicos em águas residuárias.

Após uma revisão bibliográfica detalhada, a casca de banana se apresentou como uma alternativa viável a ser testada como aglomerante nos processos de pelletização de argilominerais, por ter a presença de pectina em sua estrutura. Essa substância é encontrada na parede celular de vegetais e sua função é promover a sustentação e união da célula (BECKMAM, 2019), características importantes para um aglomerante. Então, a sua adição auxilia na aglomeração e na resistência das pelotas formadas, bem como confere propriedades sortivas. Estas incluem sua carga superficial essencialmente negativa e a presença de carboxilas e hidroxilas na estrutura da pectina (Figura 5), ambas corroboradas pela caracterização da amostra utilizada, podendo então auxiliar efetivamente na remoção dos metais.

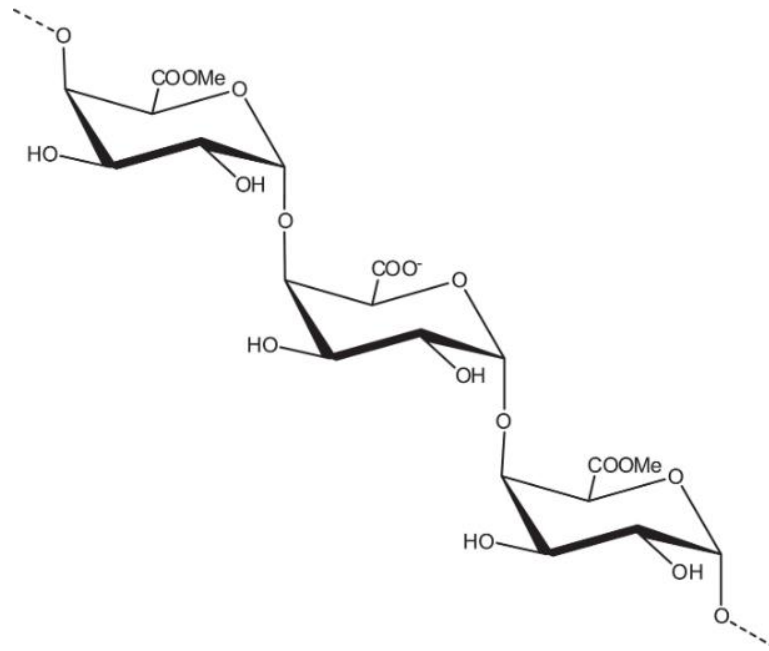


Figura 5: Estrutura da pectina. Fonte: Sousa et al., 2017

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, a palygorskita foi coletada no município de Guadalupe – PI. No Brasil já foram descobertas diversas ocorrências dessa argila, como em Alcantara - MA, Santos – SP, Marília – SP, Rubião Júnior – SP e Ponte Alta – MG. Porém neste município, em uma área de aproximadamente 700 km², há minas de exploração comercial com reservas em maior quantidade (CAVALCANTE, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2020).

4.1 Preparação da amostra de palygorskita

A amostra foi beneficiada e preparada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) visando a concentração e a purificação da palygorskita. O preparo e o beneficiamento seguiram o procedimento descrito por Simões (2017). Uma amostra bruta de 28 kg de palygorskita foi disposta em temperatura ambiente e em seguida foi submetida a cominuição em um britador de mandíbulas de alta frequência com, aproximadamente, 0,4 mm de abertura. Foi feita uma pilha prismática visando a sua homogeneização.

Posteriormente, as alíquotas foram destinadas a moagem a úmido em um moinho de barras de aço inoxidável, o qual contém 10 barras de 20 mm de diâmetro, a 88 r.p.m. por 30 minutos. A polpa foi formada por palygorskita e água na proporção 1:1. Então, foi realizada a classificação granulométrica a úmido em um peneirador vibratório a aproximadamente 684,5 r.p.m.. O conjunto de peneiras utilizado foi o de 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 45 µm e as frações retidas nas peneiras foram secas em estufa a 50°C, separadamente.

A fração abaixo de 45 µm foi submetida a separação magnética a úmido em um separador magnético BOXMAG RAPID. Foi utilizado um campo de alta intensidade (da ordem de 15 kGauss) e matriz ferromagnética. A fração não magnética foi submetida a uma nova classificação granulométrica a úmido, desta vez separando a fração abaixo de 20 µm. As frações magnéticas e não magnéticas abaixo de 20 µm foi filtrada em filtro prensa, a pressão de 5 bar, e secas em estufa em temperatura de 50°C. Depois de secas, foram desagregadas em moinho de disco e homogeneizadas em uma nova pilha prismática para retirada de alíquotas de 1 kg. As amostras foram quarteadas em quarteador rotativo de finos da marca CDC e modelo QRF-2 e posteriormente, em um quarteador QUANTACHROME *Rotary Micro Riffler* visando a retirada de alíquotas para a caracterização do argilomineral.

4.2 Preparação da casca de banana

Foram obtidos 8 kg de casca de banana do tipo prata que foram secas em estufa entre 50 e 60°C, durante 24 h, e moídas em um moinho de disco. Posteriormente, foram congeladas a -15°C por 24 h e conduzidas a um liofilizador Liotop, L101 com capacidade para 1 L de amostra em 4 compartimentos. A temperatura foi estabilizada em 37°C e 216 VCA. Depois de posicionadas, as amostras foram mantidas no equipamento por 4 dias.

Após o processo de liofilização, a amostra foi moída em um moinho analítico IKA, modelo A11. Para a homogeneização da amostra, uma pilha prismática foi feita e foram retiradas alíquotas de aproximadamente 100 g que foram mantidas em resfriamento a 4°C até sua utilização.

4.3 Caracterização das amostras

As amostras de palygorskita e de casca de banana foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica, fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de carga superficial (potencial Zeta). Além disso, a palygorskita foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX), sua medida de capacidade de troca catiônica (CTC) foi calculada e foram avaliadas as suas propriedades texturais (BET e B.J.H.).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento Nicolet 6700-FTIR equipado com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa localizado no Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Instituto de Química da UFRJ (IQ-UFRJ). A análise foi feita com registros de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} . As pastilhas de KBr foram confeccionadas em gral de ágata com almofariz.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TG Q50 localizado no Instituto de Macromoléculas (IMA) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A faixa de temperatura estudada foi de 25 a 700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com porta amostra de platina.

Fluorescência de raios X (FRX)

Para as análises químicas de fluorescência de raios X, foi utilizado o espectrômetro do modelo AXIOS MAX- Panalytical Primeiro. Sendo realizada a perda por calcinação utilizando uma massa de 0,2000 g em um cadinho de porcelana, que foi pesado, novamente, após 16 h de calcinação em mufla a 1000 °C. O restante da amostra foi seca em estufa a 100 °C por 24 h, em seguida foi adicionado a 3,0000 g de amostra 0,3000 g do aglomerante ácido bórico. Depois da amostra ser desagregada, a pastilha foi formada com base de ácido bórico em prensa VANEON, modelo 20 mm, por 3 séries de pressão de 10, 15 e 20 toneladas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A observação das características microestruturais das amostras foi feita a partir de um microscópio eletrônico de varredura *Tabletop Microscope*, da marca HITACHI TM303 Plus no Centro de Tecnologia Mineral. A amostra foi fixada com fita de carbono dupla face, em suporte de aço inoxidável e metalizada com prata em equipamento BAC-TEC-SCD005 Sputter Coater. A análise foi realizada nos módulos elétrons retroespalhados.

Medidas de carga superficial (potencial Zeta)

A carga superficial foi avaliada em equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern localizado no Laboratório da Coordenação de Processos Mineraiis (COPM) do CETEM. Foram preparadas suspensões de 0,5 g de amostra em 10 mL de KCl 0,001 mol L⁻¹ (eletrólito). A faixa de pH estudada foi de 1,5 a 11,0. O pH foi ajustado com soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e KOH 0,01 mol L⁻¹ e 0,005 mol L⁻¹ utilizando um titulador potenciométrico acoplado ao sistema.

Difratometria de raios X (DRX)

A análise por Difratometria de Raios X (DRX), pelo método do pó para a amostra de palygorskita, foi executada em equipamento Bruker- D8, radiação Cu K α (40 kV/25 mA), com passo de 0,01° 2 θ , tempo de contagem de 92 segundos por passo com detector linear sensível à posição, coletados de 5 a 80° 2 θ . Para a amostra da mistura, foi executado em equipamento Bruker-D4 Endeavor. As condições de operação foram: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade de goniômetro de 0,02° 2 θ com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 70° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014) em software Bruker Diffrac.EVA.

Capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC foi medida pela norma da American Society for Testing and Materials ASTM C837-09, 2009 a partir de uma titulação com azul de metileno, C₁₆H₁₈SN₃Cl.3H₂O, um corante catiônico. Dessa forma, a argila foi seca em estufa a 60°C por 24 h. Em um bécher de 600 mL, com aproximadamente 2 g dessa amostra, foi adicionado 300 mL de água deionizada e a mistura foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético. O pH foi ajustado com ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ até a faixa entre 2,5 e 3,8. A titulação com o azul de metileno 0,01 mol L⁻¹ foi iniciada após 10 minutos do ajuste de pH.

Primeiro, foi adicionado 5 mL da solução de azul de metileno e após 1 a 2 minutos, com uma pipeta Pasteur, foi retirada uma alíquota da mistura e gotejada em um papel de filtro qualitativo. O ponto de virada é indicado pela formação de um halo azul claro ao redor da gota. Então, após a primeira adição de azul de metileno e visualização da primeira alíquota, foi continuada a adição do titulante em incrementos de 1 mL com intervalo de 1 a 2 minutos entre as novas retiradas de alíquota, até a aparição do ponto de virada.

Os cálculos para o índice de azul de metileno (IAM) em meq 100 g⁻¹ foram realizados de acordo com a Equação 2, onde V é o volume gasto na titulação em mL.

$$IAM = \frac{0,01 \times V}{2} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Propriedades texturais (BET e B.J.H.)

As propriedades texturais foram determinadas por meio da fisissorção de nitrogênio (N₂) a -196°C (77 K). O equipamento utilizado para as análises foi o ASAP modelo 2000 (Micrometrics®) com 400 mg de amostra. Para o pré-tratamento inicialmente a amostra foi seca a 100°C a vácuo de 10⁻⁶ mmHg por 24 h com o objetivo de eliminar a água fisissorvida. Em seguida, foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção por variação da pressão parcial de N₂. Foi utilizado o método BET para o cálculo da área superficial e B.J.H. para número e tamanho de poros.

4.4 Caracterização da mistura

Foi realizada a caracterização da mistura de palygorskita, casca de banana e cera WAX em pó para observar a interação desses componentes antes do processo de pelletização. Com as amostras preparadas de acordo com a descrição prévia, foi utilizado um sistema de palygorskita, casca de banana e cera WAX® nas proporções de 4,7:1:1, o que corresponde a 70% do argilomineral, respectivamente, baseadas em estudos anteriores descritos por Marçano *et al.*, (2021). Esse sistema foi homogeneizado em quarteador rotativo de finos da marca CDC e modelo QRF-2 e caracterizado pelas técnicas de capacidade de troca catiônica (CTC), análise termogravimétrica, fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de carga superficial (potencial Zeta), avaliação das propriedades texturais (BET e B.J.H.) e difratometria de raios X (DRX). As técnicas foram realizadas como descritas anteriormente.

4.5 Pelotização

Uma mistura de 100 g de palygorskita, casca de banana e cera WAX® nas proporções 4,7:1:1 foi homogeneizada e pelletizada em disco rígido de diâmetro de 35 cm. Os parâmetros operacionais utilizados consistiram no ângulo de inclinação de 38°, a rotação a 50 r.p.m., e o tempo de 30 minutos a 1 hora. Em seguida, as pelotas foram secas em temperatura ambiente por 24 h. Uma nova secagem foi feita em estufa por 24 h em temperatura igual a 60°C. Esses parâmetros foram seguidos a partir de estudos descritos por Furlanetto, 2018; Novo *et al.*, 2018 e Marçano *et al.*, 2021 e adaptados para as características do aglomerante utilizado.

O formato esférico, bem como a homogeneização interna e externa das pelotas foram analisadas no microscópio estereoscópio binocular Zeiss Discovery V8. Em seguida, as pelotas

foram dispostas em cadinhos de cerâmica e encaminhadas a mufla Thermolyne modelo 48000 funance para aquecimento em temperatura de 300 °C por um período de 90 minutos.

Após o resfriamento em um dessecador, as pelotas foram testadas quanto a sua estabilidade ao meio aquoso. Estas foram inseridas em um frasco coletor de amostra com água e seu estado físico foi observado no instante do contato com o meio aquoso, após 1 h e após 24 h.

A resistência física foi testada de acordo com a medição do número de quedas. A partir do procedimento destacado por Magnani *et al.* (2020), cinco pelotas foram tombadas, individualmente, de uma altura de 45 cm uma quantidade de vezes até a apresentação visual e física de fissuras. Foi feita uma média do número de quedas suportado entre as pelotas testadas.

4.6 Ensaio de adsorção de cádmio

Uma solução de 1 L de concentração de 321,65 mg L⁻¹ de Cd(NO₃)₂.4H₂O foi preparada e 20 mL dessa solução foi vertida a um erlenmeyer de 125 mL. O pHmetro da marca Astra e modelo PHS-3E foi calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0 e o pH da amostra foi medido e ajustado até pH 5,0 com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, foi pesado e adicionado 1g de pelotas em cada erlenmeyer, os quais foram submetidos a agitação em mesa agitadora da marca NovaTécnica, modelo NT145, com rotação de 100 r.p.m. a temperatura ambiente por 1 h, mantendo a integridade física das pelotas testadas. Esse teste foi realizado em triplicata.

Após o tempo de agitação, a amostra foi filtrada em papel de filtro qualitativo de gramatura 80 g m⁻² e o sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de Cd²⁺ por análise de absorção atômica por chama (AA) em equipamento Varian modelo 55B no laboratório de Absorção Atômica da Coordenação de Análises Minerais (COAM) do CETEM.

4.7 Cálculos da eficiência de adsorção

A partir da concentração inicial do efluente e a concentração dessa solução após a adsorção, os cálculos da eficiência do processo foram realizados. Inicialmente foi calculado o desvio-padrão (DP) para avaliar as porcentagens de adsorção, segundo a Equação 3. Em seguida, os valores de remoção percentual (% Rem) e de quantidade útil de remoção (q_e) foram

calculados de acordo com Simões (2017). Para isso, foram utilizadas a Equação 4 (% Rem) e a Equação 5 (q_e).

$$DP = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \right) \quad (\text{Equação 4})$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo C_o a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_e a concentração após a adsorção (mg L^{-1}), V o volume de solução (L) e m a massa (g) de adsorvente adicionada.

Para fins de comparação, foram utilizados os dados obtidos pelos ensaios de adsorção de Bertolino *et al.* (2019). No referido trabalho, foi utilizada palygorskita em pó, também oriunda de Guadalupe-PI. Para o ensaio, foi utilizado 2g de argilomineral e 40 mL de efluente de Cd^{2+} , variando sua concentração de 6,8 a 1448,4 mg L^{-1} . O tempo de contato foi de 1h e o pH do meio igual a 5,0.

A partir desses dados, foi plotada a isoterma de adsorção para os íons cádmio, a qual foi linearizada pelos modelos de Langmuir e de Freundlich a fim de determinar o mais adequado a partir de seus valores de R^2 . Para calcular um valor esperado para a adsorção em pó, a concentração da solução utilizada foi substituída na equação da reta da curva do modelo mais adequado, sendo possível comparar o valor calculado (esperado) com os obtidos para as pelotas produzidas e testadas. A diferença entre o valor obtido de adsorção das pelotas e o esperado de acordo com a isoterma plotada para a palygorskita em pó foi calculado de acordo com a Equação 6.

$$\text{Diferença de adsorção} = \frac{\text{Valor esperado pela equação} - \text{Valor obtido no experimento}}{\text{Valor esperado pela equação}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da palygorskita

A caracterização mineralógica da amostra foi feita por difratometria de raios X (DRX), um método usual na caracterização mineralógica e amplamente utilizado. Por meio dessa técnica é possível determinar fases cristalinas, já que os átomos se organizam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X. Dessa forma, quando o raio X é incidido sobre esse tipo de material, ele interage com os átomos que o compõem e ocorre a difração (ALBERS *et al.*, 2002).

A difração ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 7), e por intermédio dela é possível obter a relação entre o ângulo de difração (θ) e a distância entre os planos cristalinos (d).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 7})$$

A posição dos picos no difratograma é característico de cada mineral, por isso é uma ferramenta amplamente utilizada na identificação das fases cristalinas (LUZ *et al.*, 2010).

O difratograma obtido e demonstrado na Figura 6 indica a presença do argilomineral palygorskita, com o pico característico em $9,93^\circ$ (2θ), e a presença de quartzo, em $31,03^\circ$ (2θ), o qual seria uma impureza.

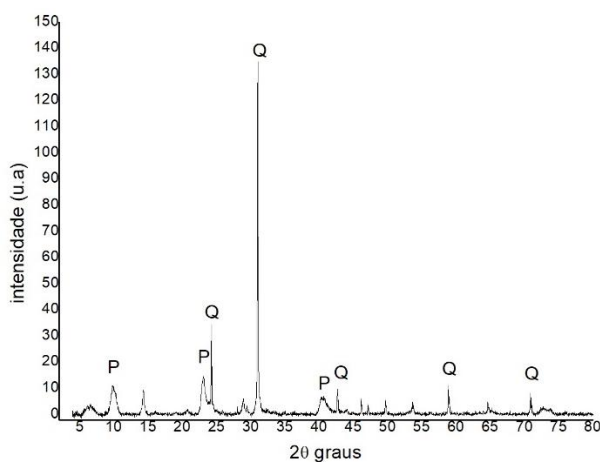


Figura 6: Difratograma de raios X da palygorskita, onde P indica os picos da palygorskita e Q os picos referentes ao quartzo.

A caracterização química da amostra foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X. Esta técnica é muito eficaz visto que permite a detecção de metais em baixas concentrações, apresenta precisão e sensibilidade elevadas, além da exatidão, principalmente, comparado a outras técnicas. Além disso, a sua versatilidade e poucas etapas de preparos prévios das amostras são vantagens da técnica.

O procedimento consiste na incidência de raios X no material e em consequente produção de radiações fluorescentes devido à transição eletrônica dos elétrons nas camadas internas dos átomos. Essas radiações, por serem características de cada elemento químico, permitem a sua identificação, caracterização e quantificação (SCAPIN, 2003).

Dessa forma, a composição química da amostra de palygorskita foi determinada por meio dos teores de óxidos presentes pelo método FRX. Os teores dos óxidos expressos em % em peso estão descritos na Tabela 1, que foram determinados por análise semiquantitativa.

*Tabela 1: Composição química da amostra de palygorskita em porcentagem de teores de óxido obtida por FRX. *PPC - perda por calcinação*

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Óxidos (%)					ZnO	PPC* (%)
			MgO	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MnO		
66,6	13,0	6,7	3,0	2,3	0,68	0,42	0,39	0,2	6,4

É possível observar que os teores mais elevados de óxidos obtidos por FRX são os de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e MgO. Ao correlacionar com a caracterização mineralógica realizada por DRX, a presença de silício é dada por estar presente na estrutura da própria palygorskita na camada tetraédrica e na estrutura do quartzo, por isso é o elemento em maior quantidade. Já o magnésio está presente na estrutura da palygorskita em sua camada octaédrica, o que justifica a presença do alumínio e ferro, uma vez que o Mg²⁺ pode ser substituído por Al³⁺ e Fe³⁺, como descrito na seção 3.4. O potássio, outro cátion presente de forma expressiva, está presente devido a ser um cátion de compensação da rede de palygorskita.

Visando entender melhor sua composição química, foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier da amostra. Esse método analisa as frequências vibracionais dos átomos presentes no material estudado. Então, a partir do espectro obtido (Figura 7) e do número de onda de cada banda, é possível relacionar as regiões de frequência e identificar os grupos funcionais (OLIVEIRA *et al.*, 2019).

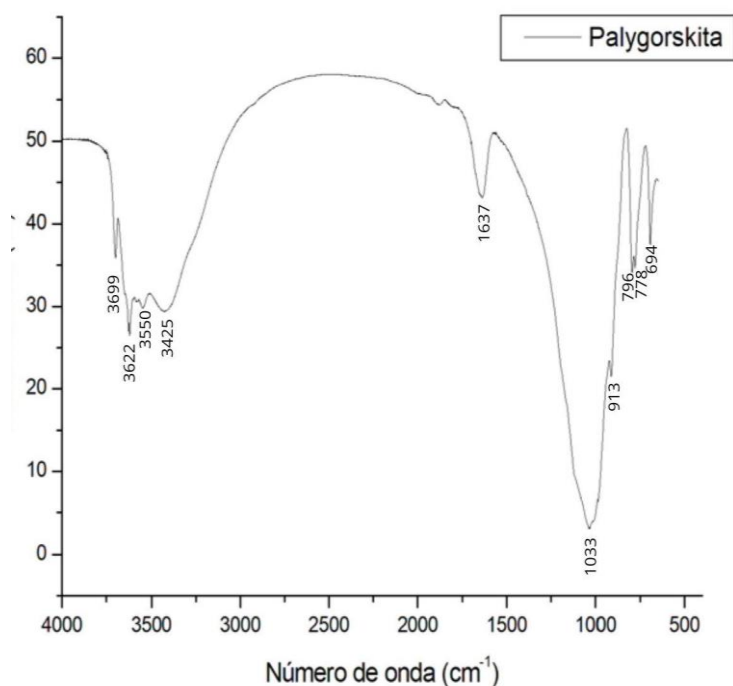


Figura 7: Espectro no infravermelho da palygorskita.

Os números de onda associados às bandas do espectro, bem como as ligações e grupos funcionais atribuídos a palygorskita, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Atribuições às bandas no infravermelho para o mineral palygorskita.

Banda (cm ⁻¹)	Ligação atribuída	Referências
3699	Estiramento OH em Mg-OH	Jucá, 2020; Damasceno-Junior <i>et al.</i> , 2020
3622	Al-Fe ³⁺ -OH e Al-Mg-OH	Yang <i>et al.</i> , 2018; Damasceno-Junior <i>et al.</i> , 2020
3550	Vibração de estiramento da água de coordenação ou zeolítica	Yan <i>et al.</i> , 2012; Rodrigues <i>et al.</i> , 2019
3425	Água de coordenação ou zeolítica	Yan <i>et al.</i> , 2012; Rodrigues <i>et al.</i> , 2019

		Yan <i>et al.</i> , 2012;
1637	Vibração de flexão O-H da água zeolítica nos canais	Yang <i>et al.</i> , 2018; Damasceno-Junior <i>et al.</i> , 2020; Rodrigues <i>et al.</i> , 2019
1033	Si-O-Si	Rodrigues <i>et al.</i> , 2019; Jucá, 2020
913	Al-OH-Al	Rodrigues <i>et al.</i> , 2019; Damasceno-Junior <i>et al.</i> , 2020
694	(Mg,Al,Fe)OH	Damasceno-Junior <i>et al.</i> , 2020

Dentre as bandas identificadas, é importante ressaltar a que está na região de 3622 cm^{-1} , já que é característica da palygorskita (Rodrigues *et al.*, 2019). As bandas identificadas no espectro em 796 e 778 cm^{-1} não estão na Tabela 2 já que são características do quartzo, que seria uma impureza na amostra e já identificada no difratograma de raios X (CARMONA *et al.*, 2015; DA SILVA *et al.*, 2021; ANNAMALAI *et al.*, 2020).

Dessa forma, a partir das bandas identificadas pelo espectro vibracional, foi possível inferir a presença de elementos já identificados no FRX. Tais quais o magnésio, o alumínio, o ferro e o silício.

A caracterização morfológica da amostra de palygorskita foi realizada por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para isso, é utilizado um feixe estreito de elétrons para varrer a amostra com a finalidade de fazê-la emitir elétrons. Dessa forma, a imagem é construída à medida que o material é varrido (GALLETI, 2003).

É possível observar na Figura 7 o formato de aglomerados de palygorskita, como o esperado pela literatura (SIMÕES, 2017). Dessa forma, constata-se que o beneficiamento do argilomineral não prejudicou sua estrutura.

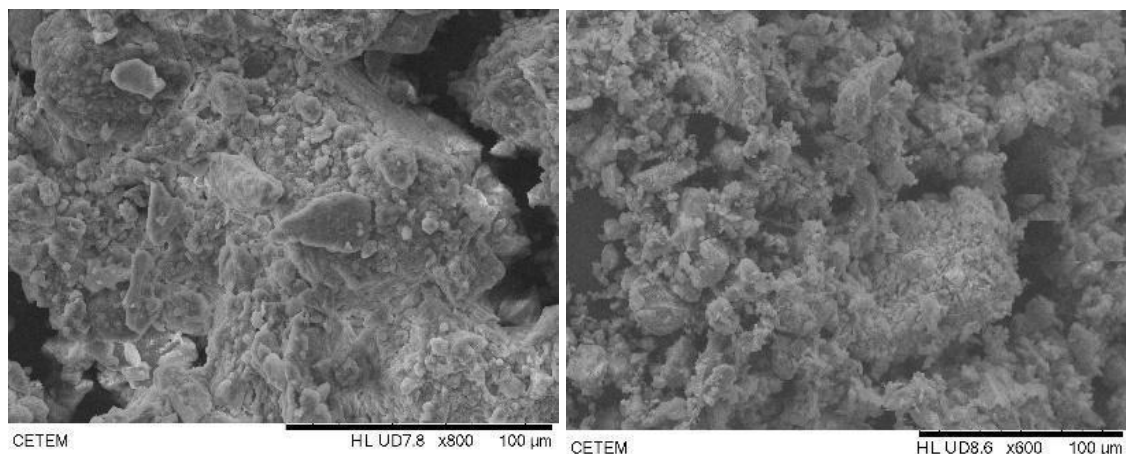


Figura 5: Imagens da amostra de palygorskita obtidas pelo MEV.

A estabilidade térmica do material foi verificada pela análise termogravimétrica (TG), a qual acompanha a variação de massa da amostra de acordo com mudanças programadas de temperatura. Sua importância está no fato de todo calor que é retirado ou oferecido de/a uma amostra é capaz de modificá-la, tanto química quanto fisicamente. Dessa forma, o conhecimento das propriedades térmicas pode levar as melhorias nos processos e aplicações dos compostos e materiais (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

Já o DTG envolve a primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo de análise (dm/dt). O gráfico de DTG apresenta picos os quais indicam as áreas da amostra que são afetadas pela mudança de temperatura e ganho de calor, e então facilita a visualização e interpretação dos dados.

Como observado nas curvas de TG-DTG na Figura 8, de acordo com o indicado na literatura e corroborado pelo IV, a palygorskita possui três tipos de água em sua estrutura. Há a água de coordenação que está coordenada com os cátions da folha octaédrica, a água presente nos canais que está acumulada em seus poros e a água de umidade, que está localizada superficialmente (CHENG *et al.*, 2011; DAMASCENO-JUNIOR, 2020).

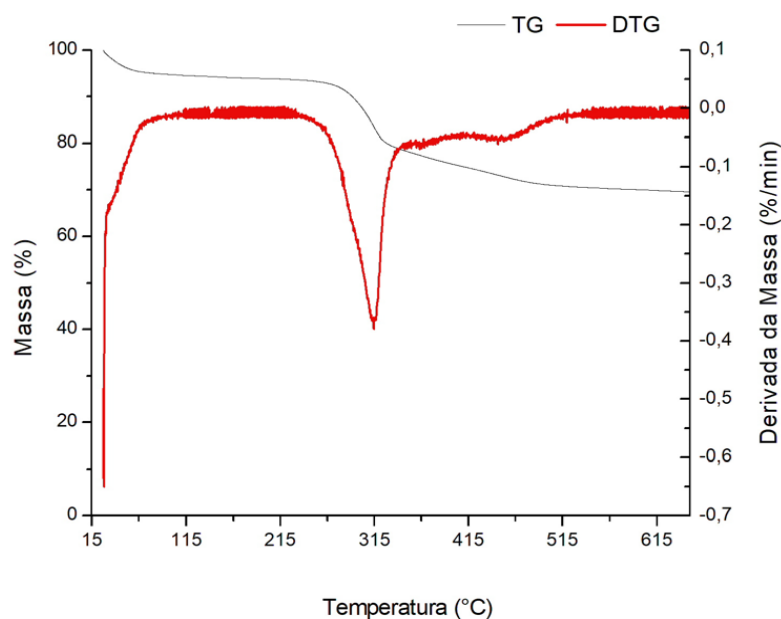


Figura 6: Curvas de TG e DTG da palygorskita.

A partir das curvas obtidas é notável três eventos térmicos. O primeiro ocorre entre 25 e 90°C e está relacionado com a perda de água de umidade e parcialmente a água dos canais. O segundo indica a perda mássica da água presente nos canais, o que ocorre na faixa de temperatura de 240 até 340°C. Já o terceiro evento térmico, que ocorre entre 420 e 490°C, está associado à perda da água estrutural. Dessa forma, nessa faixa de temperatura pode-se dizer que a palygorskita começa a perder as suas propriedades devido a mudança de sua estrutura regular. A curva também indica que estão acontecendo reações endotérmicas nos eventos citados, devido a posição do lado côncavo das curvas, o que confirma a ocorrência das desidratações (MACIEL *et al*, 2019; NASCIMENTO, 2019).

O potencial Zeta da amostra foi medido visando a avaliação de sua carga superficial. Conforme observado na Figura 9, o gráfico do potencial Zeta indica que a palygorskita apresenta carga superficial negativa em toda a faixa de pH estudada, conforme o indicado na literatura (RODRIGUES *et al.*, 2019; DAMASCENO-JUNIOR *et al.*, 2020). A carga negativa pode ser justificada pelas substituições isomórficas, nas quais os íons metálicos são substituídos por cátions de menor valência, como por exemplo o Al^{3+} da folha octaédrica geralmente substituído por Mg^{2+} e Fe^{2+} (DAMASCENO-JUNIOR *et al.*, 2020). Além disso, conforme o pH fica mais básico, é possível observar que a superfície tende a ficar ainda mais negativa devido a dissociação dos grupos ácidos.

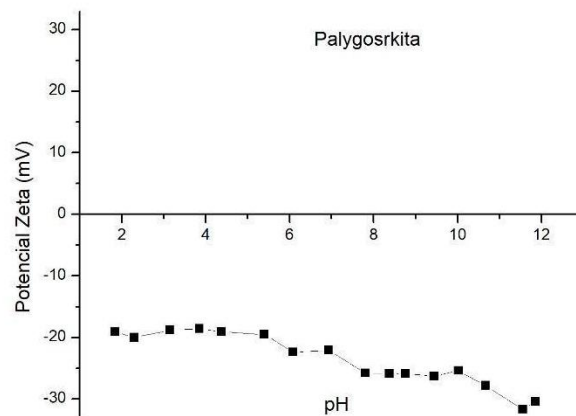


Figura 7: Gráfico do potencial Zeta da palygorskita em função do pH.

A capacidade de sorção da palygorskita é dada pela adsorção de cátions trocáveis na região interlamelar visando compensar a sua eletroneutralidade devido às substituições catiônicas (GUERRA *et al.*, 2007). A capacidade de troca catiônica foi medida utilizando azul de metileno, pois esse corante é capaz de substituir alguns cátions adsorvidos, então quanto maior o valor da CTC da argila, maior a quantidade de cátions que essa mesma argila pode adsorver.

Como mostrado na Figura 10, a formação do halo azul ocorreu após a adição de 56 mL da solução de corante. De acordo com os cálculos, a CTC é de 28 meq 100⁻¹g. Este valor está dentro da faixa de 20 a 40 meq 100⁻¹ g de amostra como esperada para a palygorskita (SIMÕES, 2017).

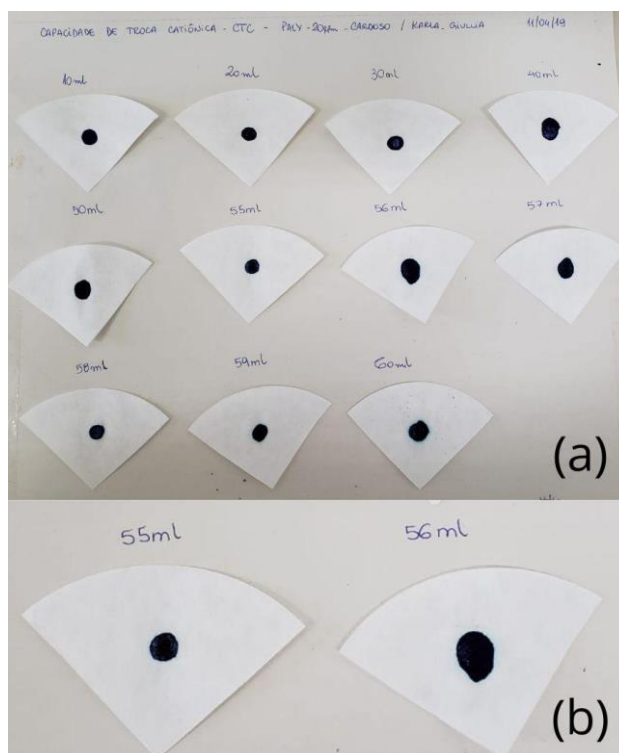


Figura 8: (a) Foto da análise de CTC da palygorskita; (b) foto aproximada do ponto de virada e formação do halo azul.

Também foram avaliadas as propriedades texturais da amostra. A área superficial de aluminossilicatos normalmente pode ser determinada por isotermas de adsorção de nitrogênio (N_2), de acordo com a quantidade de N_2 adsorvida em equilíbrio, em função da pressão ou da concentração na fase gasosa. Um dos modelos possíveis é o de Brunauer-Emmet-Teller (BET) que considera a adsorção realizada em multicamadas. Além disso, é possível quantificar o volume de gás adsorvido em meso e microporos que estão no material pelo método Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.). Especificamente para as argilas, são esperados valores de superfície específica entre 5 e 200 $m^2 g^{-1}$ (ACEVEDO *et al.*, 2021).

O valor da área superficial dessa amostra de palygorskita foi de 120 $m^2 g^{-1}$ e está dentro da faixa citada para esses argilominerais, isto é, de 125 a 210 $m^2 g^{-1}$ (BERTOLINO *et al.*, 2019). Comparando com os resultados obtidos na literatura, conforme a Tabela 3, se mostrou um valor moderado. Esse resultado é importante uma vez que o tamanho da área superficial influencia diretamente na capacidade adsortiva, como discutido no item 3.2. deste trabalho.

Tabela 3: Resultados das propriedades texturais da palygorskita a partir do BET e B.J.H. para a amostra e encontrados na literatura.

Referência	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume médio de poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)
Este trabalho	120,0	0,096	4,64
SIMÕES, 2017	71,29	0,23	13,54
DUAN <i>et al</i> , 2020	181,45	0,38	13,91
WANG <i>et al</i> , 2021	136,98	0,456	13,32

Quanto aos poros, medido pelo método B.J.H. por curva de adsorção, foi obtido um volume de poros de 0,096 cm³ g⁻¹ e com tamanho médio de 4,64 nm. Em comparação com a literatura, esses resultados são baixos.

5.2 Caracterização da casca de banana

A casca de banana foi submetida a um processo de secagem em estufa e posteriormente ao de liofilização, visando a remoção da maior parte de umidade possível. Isso porque a quantidade de água presente no sistema durante a pelotização deve ser controlada, já que quando em excesso, prejudica a estabilidade, o formato e a resistência.

A liofilização consiste na técnica de remoção de 60 a 80% da água da amostra por sublimação (OLIVEIRA, 2021). Essa técnica é muito utilizada por não prejudicar a estrutura do material ao secá-lo. Nesse caso, essa conveniência é necessária devido à exigência de preservar a sua estrutura fibrosa.

Após essa etapa, a casca de banana já seca, foi moída para que pudesse ser adicionada ao sistema com a palygorskita e WAX[®] de forma homogênea, o que não seria possível alcançar com o material inteiro. Como aglomerante, é crucial que esteja bem distribuída e em contato com o material por completo.

Para que a eficiência desse processo pudesse ser avaliada, foram obtidas imagens por MEV, apresentadas na Figura 11. Notou-se que a morfologia da casca de banana continua fibrosa e irregular, mesmo após a moagem e a liofilização, ou seja, a sua estrutura não foi

danificada. Além disso, há partes menores que estão aderidas a outras maiores, o que pode indicar eficiência como aglomerante. Dessa forma, a estrutura do material é favorecida.

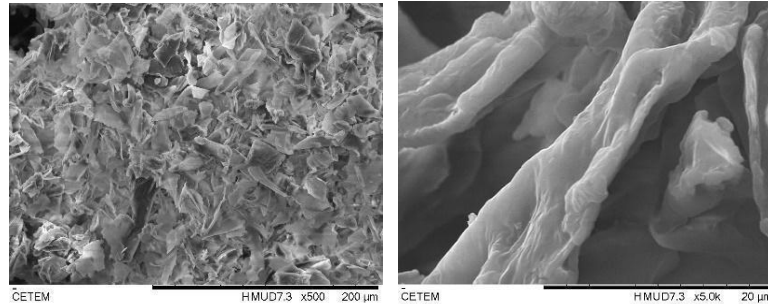


Figura 9: Imagens obtidas por MEV da casca de banana liofilizada.

Outra forma de garantir a desidratação da amostra é a partir da análise termogravimétrica, além de avaliar a sua estabilidade térmica, considerando que o aquecimento da pelota está entre uma das etapas determinantes do processo. É preciso garantir a integridade das amostras quando submetidas às temperaturas das etapas posteriores. As curvas obtidas na análise estão ilustradas na Figura 12.

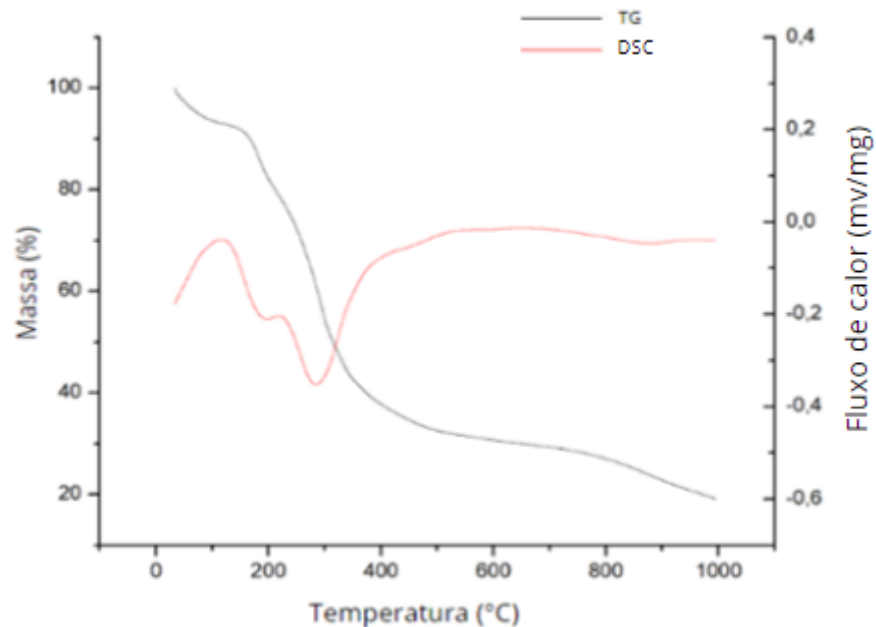


Figura 10: Gráfico de análise térmica da casca de banana liofilizada.

É possível observar um evento térmico associado a uma reação exotérmica com pico em 110°C. Este evento é atribuído ao início da decomposição térmica do material. Porém, esta é concluída a partir de 350°C, onde ocorre novamente uma reação exotérmica. Outro evento notável na curva de DSC é entre 200 e 380°C, o qual está relacionado com a degradação da celulose e da lignina presentes na composição da casca de banana (BONIOLO *et al.*, 2017; MARTINS *et al.*, 2015).

Para corroborar com esses resultados, a composição química do material foi investigada. A partir da técnica de FRX e cujos resultados estão demonstrados na Tabela 4, é possível observar que ocorreu uma perda de massa por calcinação elevada. Esse valor é expressivo, 92,3%, e demonstra em termos mássicos a decomposição que se inicia no primeiro evento térmico presente no TG-DSC.

*Tabela 4: Composição química obtida por teores de óxido (%) da casca de banana liofilizada, para elementos com valores >0,1%. *PPC - perda por calcinação*

K₂O	Cl	SiO₂	Óxidos (%)				PPC* (%)
			MgO	CaO	P₂O₅	SO₃	
4,9	0,91	0,78	0,33	0,31	0,28	0,17	92,3

Além disso, é observada a presença do potássio como o elemento com maior teor no material, o que já era esperado devido a sua conhecida abundância nesse alimento (SAMPAIO *et al.*, 2021). Há a presença de outros elementos também, como o cloro, o silício, o cálcio, o fósforo e o enxofre, porém em quantidades relativamente baixas.

A Figura 13 ilustra o espectro na região do infravermelho para a casca. Já na Tabela 5 estão demonstradas as bandas mais características e as suas atribuições.

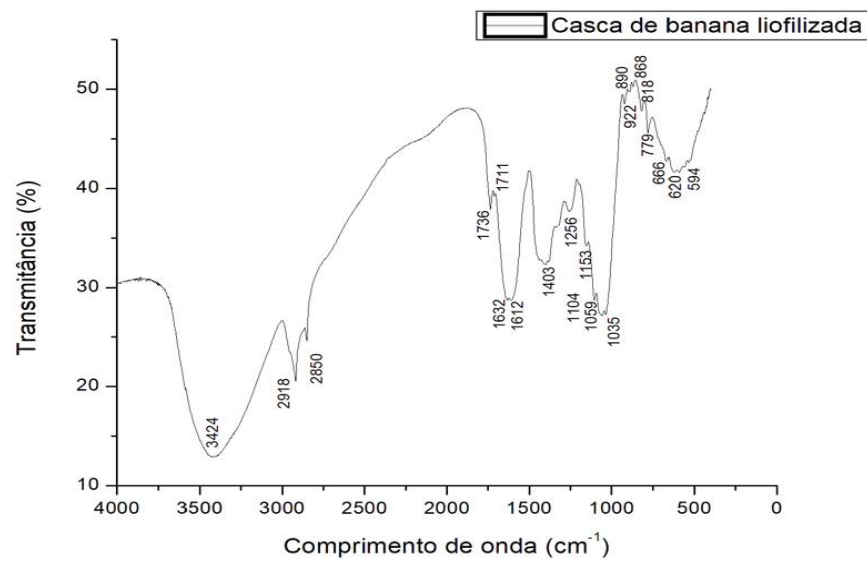


Figura 11: Espectro na região do infravermelho da casca de banana liofilizada.

Tabela 5: Atribuições às bandas se infravermelho da casca de banana.

Banda (cm ⁻¹)	Ligação atribuída	Referências
3424	Estiramento grupos O-H	EURIDESA <i>et al.</i> , 2018; SILVA, 2014; MARTINS <i>et al.</i> , 2015.
2918 e 2850	Estiramento -CH, CH ₂ e CH-OH característicos da celulose	EURIDESA <i>et al.</i> , 2018; LEANDRO-SILVA, 2020; SILVA, 2014.
1736 e 1711	C=O de ácidos carboxílicos e ésteres	LEANDRO-SILVA, 2020; TOREM, 2017; MARTINS <i>et al.</i> , 2015.
1632 e 1612	estiramento do ânion (COO ⁻) ou do grupo -CO- característicos dos ésteres ou éteres	LEANDRO-SILVA, 2020; MARTINS, 2015; SILVA, 2014
1256, 1153, 1059 e 1035	estiramento C-O-C	EURIDESA <i>et al.</i> , 2018; LEANDRO-SILVA, 2020
890	Deformação de aminas	MARTINS, 2015; SILVA, 2014.

Foi possível identificar todas as bandas descritas na literatura para a casca de banana liofilizada, o que também reforça que o processo de liofilização não alterou sua estrutura principal. Além disso, apresenta ligações orgânicas que estão relacionadas a degradação atribuída ao segundo evento térmico observável na curva de TG-DSC.

Quanto à caracterização visando o processo adsorptivo ao qual o material será envolvido, foi medido o seu potencial Zeta e seu gráfico associado ao pH é apresentado na Figura 14. Ele demonstra que a casca de banana liofilizada possui uma carga superficial essencialmente negativa na faixa de pH estudada. Este resultado está de acordo com o obtido por Towesend (2017). Além disso, quanto maior o pH (até aproximadamente 8) mais negativa é a carga superficial, o que favorece a adsorção de cargas positivas, por atração eletrostática. Assim sendo, por mais que seu objetivo seja o de atuar como um aglomerante no sistema, também poderá auxiliar na remoção dos cátions devido a propriedade adsorptiva apresentada.

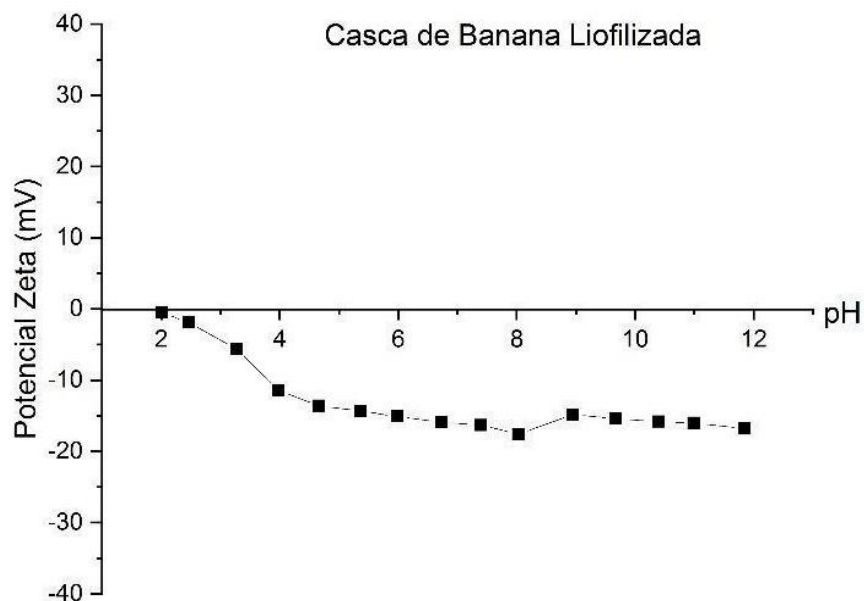


Figura 12: Gráfico da variação do potencial Zeta com pH para a casca de banana liofilizada.

O teste de capacidade de troca catiônica para a casca de banana seria interessante, uma vez que o processo adsorptivo é considerado. Porém, o método previamente utilizado para a palygorskita é específico para argilominerais, bem como há o problema da casca de banana não entrar em suspensão com a água. A CTC pelo método de azul de metileno chegou a ser realizada, porém não foi efetiva e nem confiável devido às informações citadas.

5.3 Caracterização da mistura

Uma vez que o comportamento dos constituintes do sistema é conhecido, é importante fazer a avaliação de como agem quando unidos e qual a interação entre eles. Esse fato é ainda mais importante ao ser considerado que serão submetidos a um processo de aglomeração, onde a interação é essencial para a eficiência do produto. Bem como é importante a comparação da mistura com a palygorskita sozinha, uma vez que é preciso investigar se há perda de eficiência quando comparada a sua aplicação sozinha e de quanto é essa perda.

Foi usada uma amostra homogeneizada com quantidades proporcionais a 4,7:1:1 de palygorskita, casca de banana e cera WAX[®] e foi observada a morfologia dessa mistura ainda em pó. Ou seja, antes da pelotização e da adição de água. As imagens obtidas por MEV estão na Figura 15.

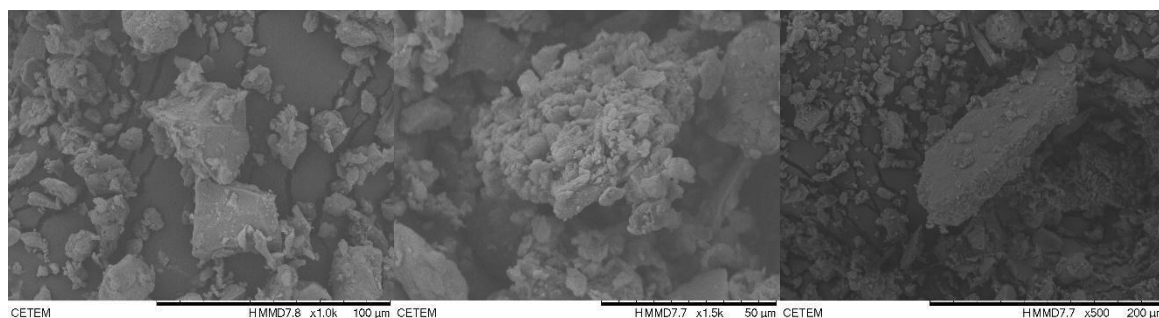


Figura 13: Imagens do microscópio eletrônico de varredura obtida para a mistura em pó de palygorskita, casca de banana e cera WAX[®].

É possível observar a formação de aglomerados dos materiais, indicando uma boa interação entre eles. Sendo então esperado que quando pelotizados, formem um aglomerado ainda mais unido e resistente.

Quanto às propriedades texturais da mistura em pó em comparação com a palygorskita, medidas pelo método BET, foi observada uma redução de área superficial muito elevada de 120 m² g⁻¹ para 12,46 m² g⁻¹, o que é prejudicial. Porém deve ser considerado que a palygorskita representa 70% da composição do sistema. Então, infere-se que a casca de banana e a cera WAX[®], que compõem os outros 30%, possuam uma superfície específica menor e auxiliaram essa redução. É importante ressaltar também que esse é o valor obtido para a mistura em pó. Para a pelota já pronta, é esperada uma redução maior já que diminui a área de contato e,

consequentemente, a quantidade de sítios ativos disponíveis para a fisissorção de N₂, que é a responsável por essa medição.

Quanto ao volume e tamanho médio de poros, medidos pelo método B.J.H., foi observada também uma diferença. Para a palygorskita beneficiada, foram encontrados valores de 0,096 cm³ g⁻¹ e 4,64 nm, respectivamente. Para a mistura os valores obtidos foram 0,027 cm³ g⁻¹ e 9,11 nm. A explicação quanto a redução do volume de poros é que os poros devem ter sido preenchidos ou obstruídos pelos outros componentes, o que reduziria também a superfície específica.

Porém esses poros possuem um tamanho médio maior, o que pode ser atribuído a tendência de os poros menores terem sido ocupados pelos outros componentes, ou estarem cobertos pelos aglomerados mostrados nas imagens do MEV. Dessa forma, como é um resultado médio, é considerado um espaço amostral em que os valores são os maiores, gerando uma média maior.

As fases cristalinas da mistura foram avaliadas a partir da difratometria de raios X. O difratograma obtido está demonstrado na Figura 16. A intensidade dos picos dos minerais dessa amostra foi padronizada com base no pico 20,86° (2θ) do quartzo.

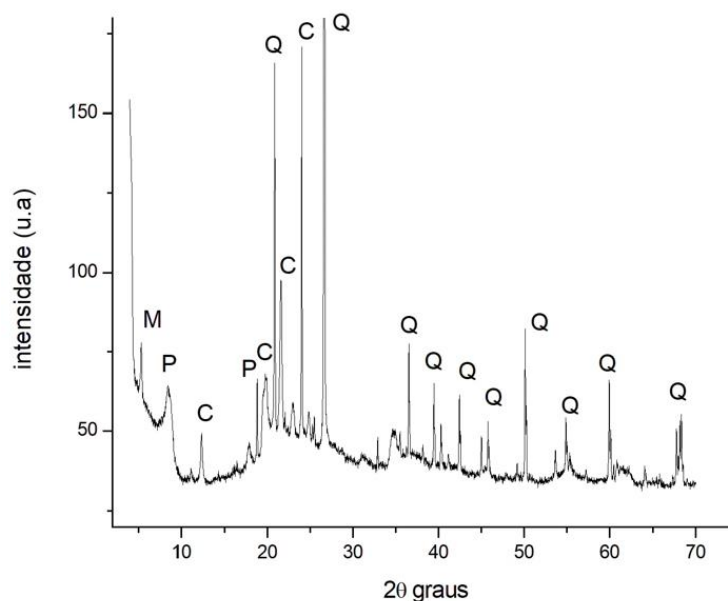


Figura 14: Difratograma de raios X do sistema em pó de palygorskita, casca de banana e cera WAX®. A letra Q representa a presença de quartzo, a P a de palygorskita e a M de montmorillonita.

Como observado em comparação a palygorskita beneficiada, a presença das estruturas cristalinas foi mantida. A deslocalização dos picos da própria palygorskita e do quartzo se deram devido a não ser o mesmo equipamento de análise. Outra alteração entre os difratogramas é a presença de montmorillonita e da caulinita. Essa aparição é justificada pela padronização com relação ao pico do quartzo, o que torna os picos presentes mais aparentes, além disso, pode ter ocorrido um erro do analista na hora da análise e haver uma inomogeneidade na amostra.

Ainda considerando o processo adsortivo, também foi determinado o potencial Zeta da mistura em pó. Para ambos os materiais isolados (palygorskita e casca de banana) as cargas superficiais foram essencialmente negativas. A Figura 17 ilustra que a mistura desses componentes também resultou em valores negativos, como era o esperado.

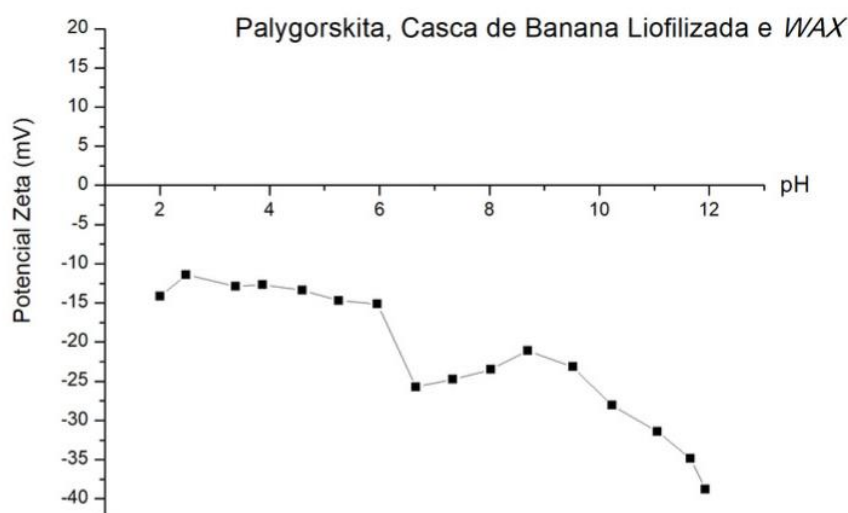


Figura 15: Medida de carga superficial (potencial Zeta) do sistema em pó.

A casca de banana apresentou um valor mínimo de carga próximo de -20 mV, o que, comparativamente com a palygorskita, foi menos negativa. A carga superficial do argilomineral ficou essencialmente entre -20 e -30 mV. Para a mistura era esperado um valor próximo aos resultados dos componentes isolados, porém apresentou carga ainda mais negativa, o que também pode indicar interação entre os materiais e corroborar as caracterizações realizadas até aqui.

Esse ponto é positivo, considerando que quanto mais negativa a carga, mais a adsorção de cátions é favorecida (MACÊDO, 2022). Então, essa mistura tende a ser um bom absorvedor para íons metálicos. Ademais, quanto maior o pH, mais negativa é a carga, o que sugere que a adsorção pode ser mais efetiva em pH mais elevados.

Todavia, os testes subsequentes foram realizados em pH 5,0 por serem feitos com o íon Cd^{2+} . Houve o cuidado de não ultrapassar o pH 7,0 por ocorrer a precipitação desse íon em forma de hidróxido, o que acarretaria resultados superestimados, uma vez que seria possível ver a sua remoção, porém não seria pelo método adsorativo (SIMÕES, 2017).

A partir da análise térmica obtida para o sistema em pó da pelota (Figura 18), foi possível fazer uma comparação com os obtidos anteriormente para a palygorskita (Figura 8) e para a casca de banana (Figura 12). As faixas de temperaturas destacadas estão descritas na Tabela 6, bem como a presença ou não de um evento térmico, a fim de elucidar a interpretação dos dados.

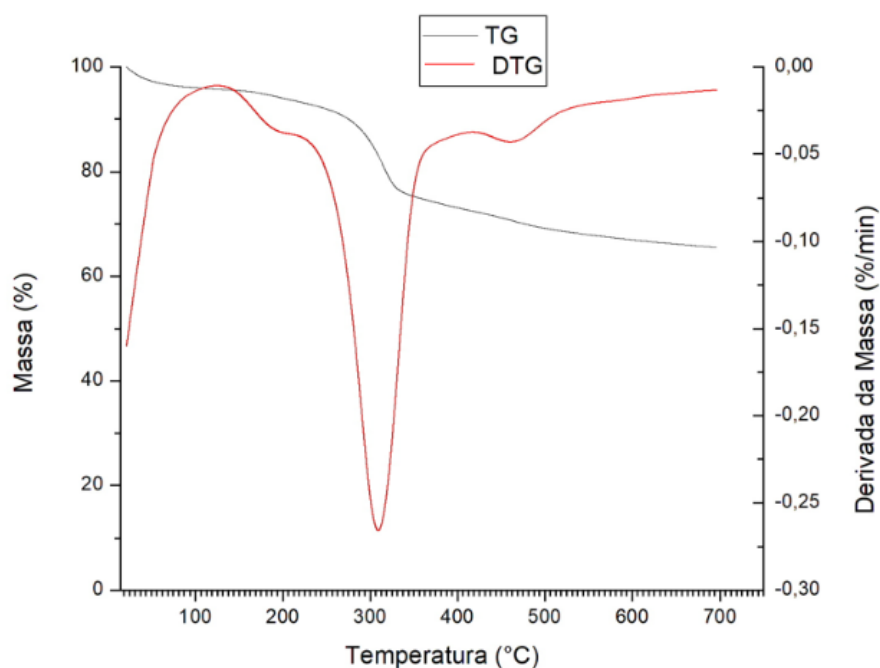


Figura 16: Gráfico de análise térmica do sistema da pelota.

Tabela 6: Conjunto dos dados obtidos a partir do TG-DTG da palygorskita e mistura, além do TG-DSC da casca de banana. A sigla “P” demonstra a presença do evento térmico, já a sigla “A” demonstra sua ausência.

Amostra	15 - 115°C	50-180°C	230-330°C	200-380°C	380-510°C
Palygorskita	P	A	P	A	P
Casca de banana	A	P	A	P	P
Mistura	P	P	P	P	P

A curva de análise térmica da mistura possui todos os eventos que são identificados nas análises dos componentes separados. Então, não há interferência na estabilidade térmica dos componentes.

A curva da mistura apresentou semelhanças com a da palygorskita sozinha. Possivelmente porque o sistema é composto em 70% por esse argilomineral, e há a presença de apenas 15% da casca de banana. Essa proximidade com as características da palygorskita também foi observada na caracterização química por FRX.

É possível notar na Tabela 7 que a composição continua com elevados teores de silício, alumínio, ferro e magnésio devido ao argilomineral, bem como a presença do potássio devido a casca de banana presente.

*Tabela 7: Composição química da mistura em pó em porcentagem de teores de óxido obtida por FRX. *PPC - perda por calcinação calculada por diferença.*

Óxidos (%)														PPC*
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	CaO	P ₂ O ₅	BaO	Cr ₂ O ₃	NiO	V ₂ O ₅	ZrO ₂	(%)
49,0	9,9	4,8	2,7	1,9	0,68	0,23	0,21	0,11	0,07	0,04	0,04	0,02	0,02	30,3

Em termos comparativos, os elementos presentes apenas na palygorskita, apresentaram valores menores, uma vez que os resultados são expressos em porcentagem e devem incluir também os constituintes do sistema. Então já era esperada essa diluição dos teores. Porém, o contrário ocorre com o potássio. Como esse elemento está presente não só na palygorskita, como também na casca de banana, o seu teor aumentou em relação a palygorskita, e diminuiu em relação a casca de banana, já que está em menor quantidade (15% do sistema).

5.4 Pelotização e testes das pelotas

A pelotização de argilominerais ainda não possui uma metodologia consolidada, por isso foram seguidos protocolos baseados na pelotização de ferro (Mourão, 2017). A caracterização dos componentes isolados foi realizada para que a adaptação pudesse ser feita de maneira consciente e sabendo a quais condições eles podem ser submetidos sem prejudicar a estrutura e a estabilidade. Já a caracterização da mistura foi feita para avaliar como esses componentes se comportam quando unidos.

Há alguns estágios que são comuns a todas as pelletizações, e eles foram seguidos nessa metodologia. Como citado por Mourão (2017) o primeiro estágio é o beneficiamento do mineral, uma vez que precisam ser eliminadas as impurezas e o material precisa atingir uma granulometria fina e uma elevada superfície específica. Esses valores dependem das características do minério, mas geralmente são abaixo de 74 μm e de 0,17 a 0,22 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

No presente trabalho, foi obtida uma granulometria menor que 20 μm para a palygorskita e uma área específica de 120 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Ao observar a caracterização desse argilomineral, seu beneficiamento não prejudicou a estrutura, demonstrando a eficiência do processo.

O segundo estágio é a mistura e dosagem do aglomerante. Esse é também um desafio, uma vez que para o minério de ferro é utilizada a bentonita, a qual é um argilomineral e já vem procurando ser substituída devido a seu custo e pela necessidade de pelotas com maior teor metálico (MARTINS, 2007). Uma alternativa estudada tem sido a matéria orgânica. Isso porque não inserem contaminantes, podem ser utilizadas em menores quantidades e são eliminadas durante a queima das pelotas, concentrando o material principal (MORAES *et al*, 2015).

Após a mistura nas proporções escolhidas, a pelletização ocorre em discos ou tambores. Nesse projeto foi utilizado o disco de pelletização, já que são mais simples e de menor custo (MOURÃO, 2017), então a umidade é ajustada adicionando água.

Enfim, o terceiro estágio, ainda citado por Mourão (2017), é o de queima e consolidação final. As pelotas de minério de ferro são submetidas a temperaturas de 1250 a 1350°C visando a retirada da umidade e maior resistência física. Porém, para a palygorskita, foi observado na análise térmica que ela perde água estrutural a partir de 420°C. Como não é interessante alterar a sua estrutura, neste projeto inicialmente foi feita a secagem a 50°C para perder apenas a água de umidade.

As pelotas cruas obtidas após essa secagem apresentaram formato esférico satisfatório e homogeneidade interna e externa, como observado nas imagens obtidas por microscópio binocular (Figura 20). Porém, não apresentaram boa resistência física, uma vez que desagregaram apenas ao toque manual.

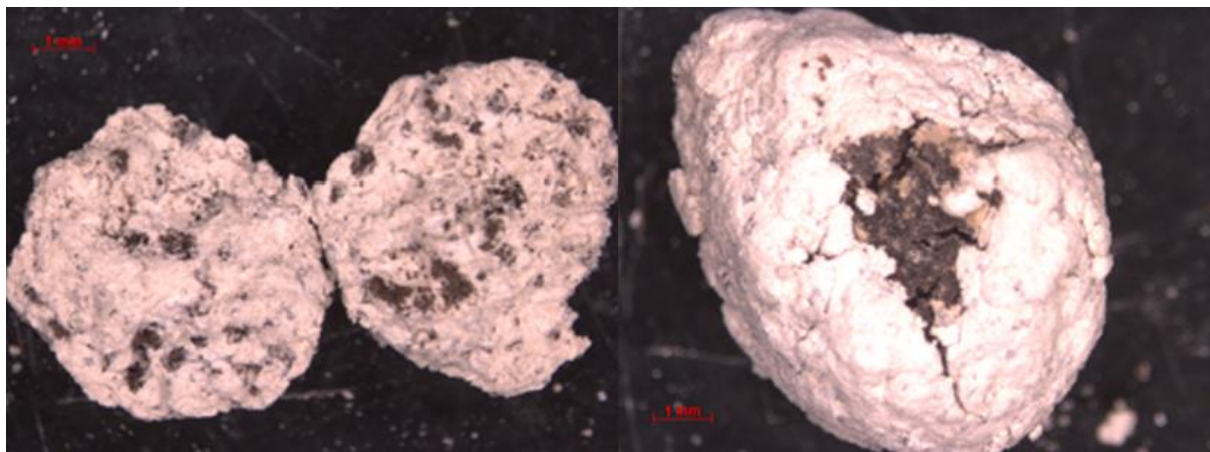


Figura 17: Imagens obtidas da pelota de palygorskita, casca de banana e cera WAX® por microscópio binocular.

Como foi discutido no item 3.5 e ainda dentro da etapa de queima e consolidação final, foi realizado o tratamento térmico visando melhorar a resistência das pelotas produzidas.

Contudo, como supracitado, a palygorskita perde água estrutural a partir de 420°C e que na secagem a 50°C elas não apresentaram boa resistência física. Assim, as pelotas produzidas foram submetidas, também, ao aquecimento na temperatura de 300°C por um tempo de 90 minutos. O limite de temperatura é importante para garantir que a estrutura desse material permaneça sem danificações.

Quanto à casca de banana, a partir de 50°C inicia a sua decomposição térmica. Logo, nessa temperatura ela perde algumas propriedades. Isso seria um problema se as suas características adsorptivas precisassem estar intactas ao fim do processo. Como o adsorvente estudado é a palygorskita, esses dados não influenciaram na decisão da temperatura de queima nesse momento.

Esse dado pode até ser positivo, uma vez que sua decomposição acarreta na maior concentração de palygorskita no sistema, ou seja, do principal adsorvente investigado.

As pelotas obtidas após o tratamento térmico foram inseridas em meio aquoso e apresentaram resultados satisfatórios quanto à resistência. Não apresentaram nenhum tipo de desagregação instantaneamente. Como ilustrados na Figura 21, também apresentaram boa resistência após 1 h e 24 h submersas em água.

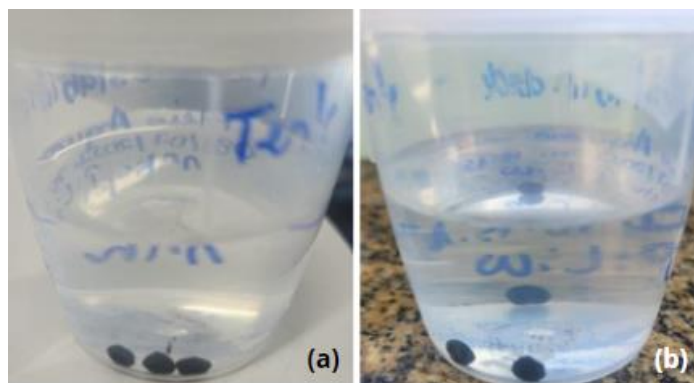


Figura 18: (a) Teste de estabilidade ao meio aquoso após 1h; (b) Teste de estabilidade ao meio aquoso após 24h.

Porém, não foram obtidos resultados satisfatórios para o teste do número de quedas das pelotas. Foram utilizadas 10 pelotas e todas elas sofreram fissuras físicas na primeira queda. Dessa forma, pôde-se constatar que o tratamento térmico nas condições realizadas não foi o suficiente para garantir a sua resistência física.

Para a obtenção de pelotas mais resistentes alguns outros testes devem ser realizados considerando a variação de alguns parâmetros. É possível que a composição esteja em proporções inadequadas ou que o processo de pelletização deva ser ajustado. Um aquecimento em temperaturas superiores, como ocorre para pelotas de minério de ferro, não é viável como visto pela análise térmica, já que há a perda da estrutura do argilomineral.

5.5 Teste de adsorção de cádmio

A Tabela 8 indica os valores de C_e e de q_e encontrados por Bertolino *et al.* (2019), bem como os valores necessários para os cálculos de adsorção.

Tabela 8: Resultados das análises de Bertolino *et al.* (2019).

C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e / q_e (g L ⁻¹)	log C_e	log q_e
0,63	0,12	5,25	-0,20	-0,92
2,4	0,38	6,32	0,38	-0,42
3,2	0,43	7,44	0,51	-0,37
3,4	0,48	7,08	0,53	-0,32
3,9	0,55	7,09	0,59	-0,26
4,2	0,63	6,67	0,62	-0,20

7,8	0,9	8,67	0,89	-0,05
11	1,19	9,24	1,04	0,08
15,2	1,41	10,78	1,18	0,15
18,2	1,76	10,34	1,26	0,25
25,3	1,99	12,71	1,40	0,30
25,2	2,3	10,96	1,40	0,36
35,7	2,29	15,59	1,55	0,36
42,2	2,58	16,36	1,63	0,41
492,4	8,87	55,51	2,69	0,95
625,2	9,74	64,19	2,80	0,99
785,4	10,07	77,99	2,90	1,00
962,8	9,71	99,16	2,98	0,99

A partir desses dados, foi possível obter o gráfico da Figura 22, o qual apresenta a isoterma de adsorção. Esse gráfico relaciona os valores de q_e , a quantidade íon adsorvido por massa de adsorvente, com os de C_e , a concentração de cádmio no efluente após a adsorção.

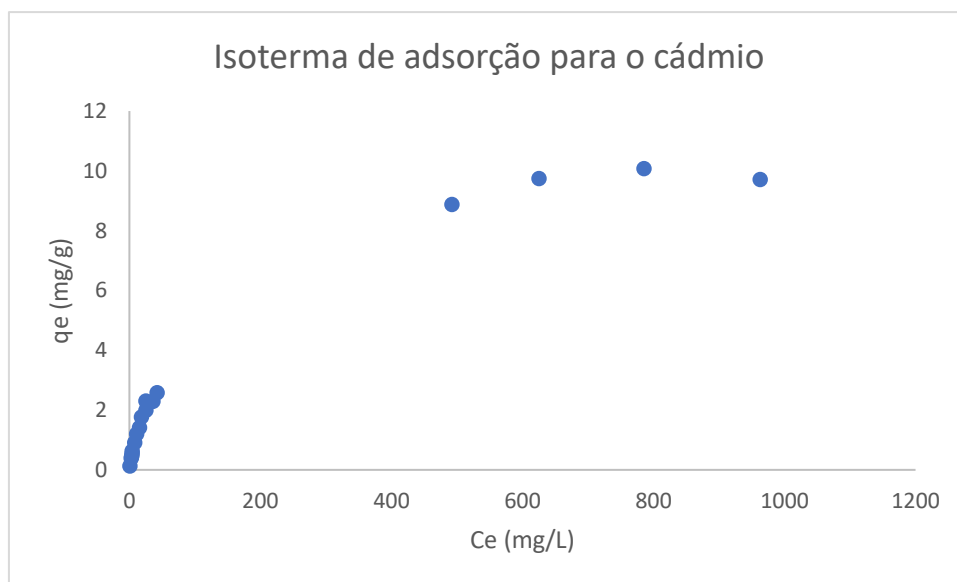


Figura 19: Isoterma de adsorção para os íons cádmio.

A partir dessa isoterma, como discutido no item 3.2, pode-se dizer que é um processo de adsorção favorável.

Os gráficos apresentados nas Figuras 23 e 24 apresentam a isoterma linearizada pelos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Também apresentam seus valores de R^2 e as equações da reta.

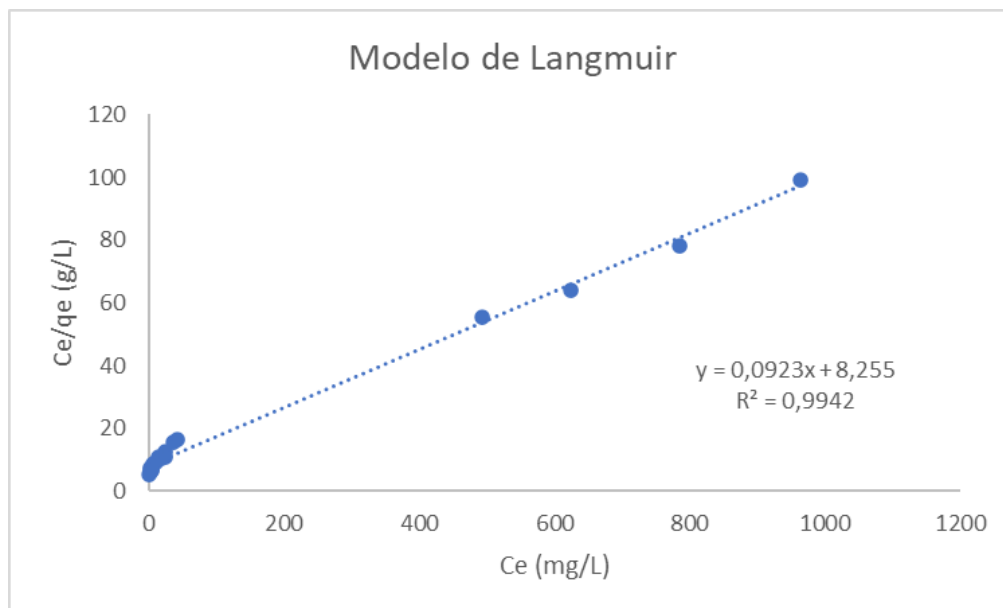


Figura 20: Isoterma de adsorção linearizada pelo modelo de Langmuir.

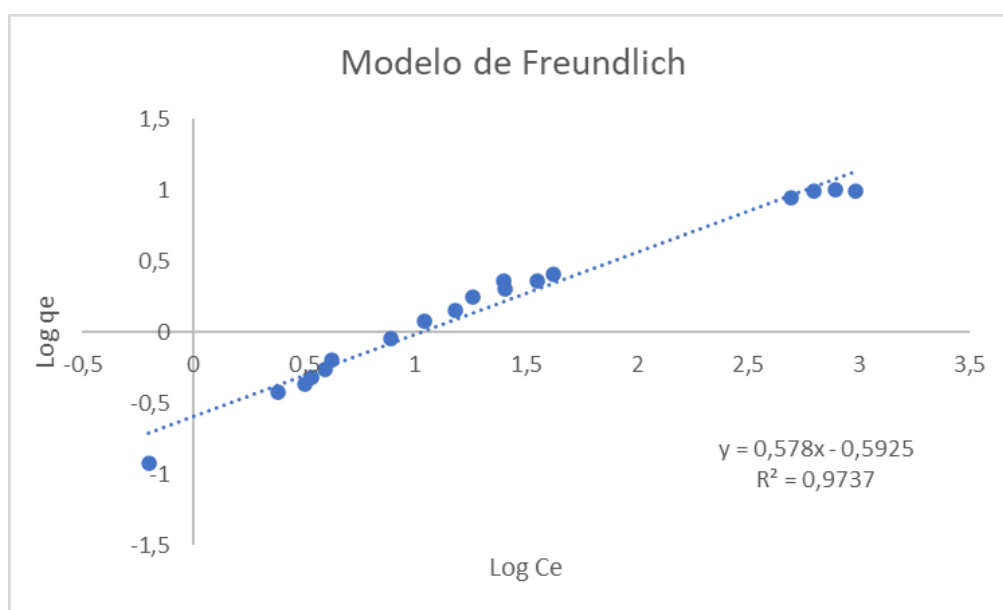


Figura 21: Isoterma de adsorção linearizada pelo modelo de Freundlich.

Como observado nas imagens, o modelo de Langmuir é o que mais se adequa a esse experimento, já que possui o valor de R^2 mais próximo de 1,0. Então, o valor de C_e/q_e (y) esperado pode ser calculado ao substituir em sua equação da reta o valor de x por $321,65 \text{ mg L}^{-1}$, já que essa é a concentração inicial (C_e).

O resultado obtido desse cálculo foi comparado com os obtidos em triplicata para a pelota, descrito na Tabela 9. Também está contido nessa tabela os resultados obtidos pelos cálculos explicitados na seção 4.7.

Tabela 9: Resultados de análise da concentração de Cd^{2+} por absorção atômica das soluções pós adsorção pelas pelotas.

ENSAIO	CONCENTRAÇÃO PÓS ADSORÇÃO (C_e) ($mg L^{-1}$)	MASSA DE ADSORVENTE (g)	% Rem	q_e ($mg g^{-1}$)	C_e/q_e ($g L^{-1}$)
1	124,52	0,99	61,29	3,98	31,27
2	131,70	1,00	59,05	3,80	34,67
3	127,97	1,01	60,30	3,84	33,37

É importante ressaltar que essa comparação só é possível pois a relação de volume e massa utilizada nos experimentos, bem como os parâmetros de meio reacional, foram os mesmos. Essa comparação também é facilitada uma vez que a origem das amostras de palygorskita é igual.

Considerando a média das porcentagens de adsorção, a pelota de palygorskita, casca de banana e WAX[®] adsorveu 60,21% de íons Cd^{2+} do efluente sintético produzido com um desvio padrão de 1,12. De acordo com a equação da reta da Figura 23 o valor esperado para C_e/q_e a partir da concentração inicial de 321,65 $mg L^{-1}$, foi de 37,91 $g L^{-1}$. O resultado médio obtido no experimento foi de 33,10 $g L^{-1}$. Dessa forma, o erro relativo foi de 12,67%, o que indica que essa foi a perda de eficiência de adsorção de uma massa de pelota para a mesma massa de palygorskita em pó. Essa perda de eficiência se dá tanto pela diminuição da superfície específica da palygorskita, como por haver a menor massa de material adsorvente no sistema, uma vez que o argilomineral compõe 100% do sistema em pó e 70% da pelota.

6 CONCLUSÃO

A caracterização do argilomineral por DRX indicou que a amostra consiste essencialmente em palygorskita e quartzo. A caracterização química por FRX indicou a presença em maior quantidade dos elementos silício, alumínio, ferro, magnésio e potássio no argilomineral. O espectro na região do infravermelho corroborou os quatro primeiros elementos detectados pelo FRX, indicando vibrações de ligações atribuídas a eles.

As imagens do MEV mostram que o beneficiamento não alterou a estrutura fibrosa da palygorskita. A partir da análise térmica, pôde-se concluir que quando aquecida em temperatura maior que 420°C há a perda de água estrutural, o que altera a composição do argilomineral. A amostra possui características adsorptivas, apresentando carga superficial negativa na faixa de pH em que o potencial Zeta foi estudado e valor de CTC igual a 28 meq 100 g⁻¹. A área superficial da amostra obtida pelo método BET foi de 120 m² g⁻¹, e o número de poros e tamanho médio, obtidos pelo método B.J.H., indicaram valores de 0,096 cm³ g⁻¹ e 4,64 nm, respectivamente.

Quanto a casca de banana, as imagens do MEV mostraram seu poder aglomerante e a sua estrutura sem danificações devido ao seu preparo. Não foi observada na análise térmica o evento térmico relacionado com a remoção de água de umidade, indicando uma liofilização efetiva. O FRX mostrou que a sua perda por calcinação foi expressiva e vai ao encontro do primeiro evento térmico atribuído a degradação da amostra. Pelo espectro no infravermelho foi possível observar vibrações de ligações orgânicas, aparentes também no TG-DSC. Mostrando propriedades adsorptivas, a casca de banana apresentou uma carga superficial essencialmente negativa, indicando uma tendência de adsorver os cátions presentes no efluente aquoso.

A caracterização da mistura em pó se assemelhou com a amostra pura de palygorskita, por ser majoritário. Principalmente na análise térmica, tendo os mesmos eventos térmicos que para as amostras separadas, porém com maior intensidade para os da palygorskita. Também ocorreu nos resultados do FRX que indicou maior presença dos elementos originários da palygorskita (silício, alumínio, ferro e magnésio). Porém, um valor maior de potássio do que o encontrado no argilomineral, devido a casca, e uma maior PPC, devido a maior presença de material orgânico. As imagens do MEV mostram a interação do sistema, o que é corroborado pelo deslocamento de alguns picos de sua estrutura cristalina quando comparada com o DRX da palygorskita. A área superficial da mistura em pó, bem como o volume de poros caíram para

12,46 m² g⁻¹ e 0,027 cm³ g⁻¹. Porém o tamanho médio dos poros sofreu um aumento para 9,11 nm.

A pelotização foi realizada com palygorskita, casca de banana liofilizada e cera WAX[®] em proporções de 4,7:1:1. O tratamento térmico posterior não foi eficaz ao garantir resistência física e mecânica para as pelotas, e no teste de queda realizado a pelota sofreu fissuras desde a primeira análise. Porém essa pelota possui estabilidade ao meio aquoso.

Ao comparar a eficiência adsortiva da pelota com a amostra de palygorskita em pó, houve uma perda de eficiência, com um erro relativo do esperado de aproximadamente 12%. Esse erro é baixo, uma vez que deve ser considerada a diminuição da concentração da palygorskita no sistema quando comparada com ela sozinha, bem como a perda de superfície específica com os sítios ativos disponíveis para o processo. Esse resultado tão positivo pode ser atribuído também ao poder adsortivo da casca de banana. Indicando que provavelmente ela não teve um papel apenas de aglomerante na pelota.

Conclui-se que a casca de banana tem potencial para ser um bom aglomerante para a pelotização para viabilizar a utilização do argilomineral palygorskita em processos adsortivos em efluentes aquosos em escala industrial. Porém, como não garante resistência mecânica, seu transporte e utilização são dificultados, uma vez que intercorrências externas podem causar desagregação e voltar ao problema inicial de colmatação nos vasos filtrantes. É considerável a testagem de outros parâmetros de pelotização para obter melhor resistência ainda utilizando esse aglomerante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEVEDO, N.I.A.; ROCHA, M.C.G.; BERTOLINO, L.C. **Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté-São Paulo**. Brazilian Applied Science Review, v. 5, n. 1, p. 39-57, 2021.
- AFTAB, B.; KHAN, S. J.; MAQBOLL, T.; HANKINS, N. P. **Heavy metals removal by osmotic membrane bioreactor (OMBR) and their effect on sludge properties**. Desalination, 403, p.117-127, 2017.
- ALBERS, A.P.F., MELCHIADES, F.G. MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. Cerâmica, v. 48, p. 34-37, 2002.
- ALFREDO, A.P.C. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2013.
- AMARO, G.C.; FIDELIS, E.G.; SILVA, R.S.; MEDEIROS, C.M. **Concentração Espacial da Produção de Bananas (Musa spp.) no Brasil**. Embrapa Roraima, Boa Vista – RR. 2021.
- ANNAMALAI, G.R.; RAVISANKAR, R.; CHANDRASEKARAN, A. **Analytical investigation of archaeological pottery fragments excavated from Porunthal, Tamil Nadu, India**. Cerâmica, v. 66, p. 347-353, 2020.
- ARAÚJO, C.M.; EIRAS, C.E.; SANTANA, M.V.; CAVALCANTE, A.N. **Mapeamento Tecnológico sobre o uso de Nanocompósitos Palygorskita/Nanopartículas de Prata como Agente Bactericida em Aplicações Biotecnológicas**. GEINTEC– ISSN: 2237-0722. Aracaju/SE. v.10, n.2, p.5456-5470, abr/mai/jun – 2020 D.O.I.: 10.7198/geintec.v10i2.1126
- ASSEMBLÉIA GERAL DA ONU. Resolução 64/A/RES/64/292, de 28 de julho de 2010.
- ASSIS, L.F. **Caracterização de cinzas de biomassa e potencial de aplicação como material pozolânico ou ativador alcalino**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Civil – FEIS. Ilha Solteira, 2022.
- ASTM C 837: Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 2009.
- BARBOSA, R.; MORAIS, D.D.S.; ARAUJO, E.M.; MÉLO T.J.A. **Characterization of bentonite clay and synthesis of organoclay for polymer nanocomposites applications - Part II**. Cerâmica.58. 363-367. 2012. DOI: 10.1590/S0366-69132012000300013.
- BECKMAM, K.R.L. **Caracterização físico-química e extração de Pectina da farinha da casca de banana verde tipo Cavendish (Musa AAA)**. Monografia do curso de Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Tocantins, Campus Palmas, 2019.

- BERTOLINO, L.C., SIMÕES, K.M.A., FURLANETTO, R.P.P., NOVO, B.L., TEIXEIRA, V. G., SILVA, F.A.N.G. **Potencial da palygorskita nos processos de adsorção para a remoção de cádmio e de cobre.** XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte – MG, 4 a 8 de novembro de 2019.
- BLANCO, S.P.D.M., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A. N., BORBA, C.E., MARIN, P., PASSAIA, N., FIGUEIREDO, L.S. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2.** *Engevista*, 18(1), 96-108. 2016.
- BONIOLO, M.R. YABUKI, L.N.M.; MORTARI, D.A.; MENEGÁRIO, A.A.; GARCIA, M.L. **Biomassas brasileiras aplicadas à remoção de urânio de drenagem ácida de minas por processos de biossorção.** *Holos Environment*, v. 17, n. 1, p. 149-167, 2017.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente.** Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução 430. Brasília, 2011.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente.** Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: www.mma.conama.gov.br/conama. Acesso em: 28 de julho de 2022.
- BUGS, L.; CUPERITINI, P.; WOLF, T.; TREICHEL, H. **Uso da biomassa de algas como biossorvente para remoção de metais pesados: Uma revisão.** *Revista CIATEC-UPF*, 10(1), 53-67. 2018. <https://doi.org/10.5335/ciatec.v10i1.7183>
- CAETANO, E.H. **Caracterização mineralógica de argilas bentoníticas.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual da Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2015.
- CAMPOS, A.R.; FONSECA, V.O. **Aglomerado: pelotização.** In: LUZ, Adão Benvindo da; FRANÇA, Sílvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. *Tratamento de minérios*. 6. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2018. cap. 15.2, p. 675 - 724.
- CARMONA, I.N.; FIGUEIRA, B.A.M.; COSTA, J.; COSTA, M.L.; SILVEIRA, M.I.; KERN, D.C. **Caracterização Química e Mineral de Feições de Solos tipo TPA da Região do Salobo (Província Mineral de Carajás, Pará).** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 2015.
- CAVALCANTE, Manoella da Silva. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: argilominerais, óxidos e polímeros.** Orientador: Rômulo Simões Angélica. Tese de Doutorado em Geologia e Geoquímica - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
- CHENG, H.; YANG, J.; FROST, R.L.; WU, Z. **Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskite.** *Spectrochimic.Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.83, p.518-524, 2011.
- COLLA, L.M.; HEMKEMEIER, M.; GIL, A. **Biossorção de cádmio e produção de biossurfactantes por fungos filamentosos em fermentação submersa.** *Revista CIATEC-UPF*, 4(1), 1-10. 2012. <https://doi.org/10.5335/ciatec.v4i1.1934>

COSTA, J.J.F.; SILCA, E.B.; COELHO, F.F.; TIECHER, T.; BISSANI, C.A.; FILIPPI, D. **Atributos químicos relacionados à acidez e capacidade de troca de cátions de solos do Rio Grande do Sul com diferentes graus de intemperização.** Acta Iguazu, Cascavel, v. 8, n. 2, p. 81-100. 2019.

CRUZ, J.V.B.; SANTOS, E.P.; SILVA, N.J.; LIMA, F.L.O.; MARTINELLI, P.P.; NETO, J.R.T.V.N. **Influência dos metais pesados no acometimento do câncer: Uma revisão da literatura.** Research, Society and Development, v. 10, n. 6, p. e45810615992-e45810615992, 2021.

DA SILVA, A.L.; CHAVES, A.C.; NEVES, G.A., COSTA, A.C.F.M.; BRITO, D.F. **Obtenção de mulita partindo de resíduo de caulim através de tratamento térmico em forno convencional.** Research, Society and Development, v. 10, n. 12, p. e283101220653-e283101220653, 2021.

DAMASCENO-JÚNIOR, E. **Aplicação da Palygorskita na liberação pH-responsiva de fármacos tuberculostáticos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2020.

DAMASCENO-JÚNIOR, E.; ALMEIDA, J.M.F.; SILVA, I.N.; ASSIS, M.L.M.; SANTOS, L.M.; DIAS, E.F.; ARAGÃO, V.E.B.; VERÍSSIMO, L.M.; FERNANDES, N.S.; SILVA, D.R. **pH-responsive release system of isoniazid using palygorskite as a nanocarrier.** Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 55, 2020.

DARÉ, R.G.; ESTANQUEIRO, M. AMARAL, M.H.A.R.; TRUITI, M.C.T. **Significância dos argilominerais em produtos cosméticos.** Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 36, n. 1, 2015.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica.** São Carlos: IQSC, p. 40, 2012.

DUAN, Z., ZHAO, Q., WANG, S., YUAN, Z., ZHANG, Y., LI, X., TAI, H. **Novel application of attapulgite on high performance and low-cost humidity sensors.** Sensors and Actuators B: Chemical, 305, 127534. 2020. doi: 10.1016/j.snb.2019.127534

EURIDESA, A.L.G.; MAYRINK, A.C.S.; ALVES, A.I.; SOUZA, I.L.; BARROUIN, M.B.; ANDRADE, P.F. **Extrato de casca de banana (Musa AAB subgrupo Prata) como inibidor verde de corrosão do aço carbono 1020 em ácido clorídrico 1M.** INTERCORR, São Paulo. 2018.

FAIAD, C.R. **Modificação de Argilas Sintéticas com Poli-Hidroxicações e Surfactante.** Monografia. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto. 2008. DOI: 10.13140/RG.2.1.1117.8405

FERNANDES, L.H.; MAINIER, F.B. **Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio.** Sistemas & Gestão, v. 9, n. 2, p. 194-199, 2014.

FRANCA, R.S.S.S.R. **Obtenção de carvão a partir de casca de soja e aplicação na adsorção de herbicidas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2019.

- FURLANETTO R.P.P. **Estudo de adsorção de mercúrio em palygorskita pelotizada da região de Guadalupe-PI/Brasil**. Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), 2018.
- GALLETI, S.R. **Introdução à microscopia eletrônica**. *Biológico*, São Paulo, v. 65, n. 1/2, p. 33-35, 2003.
- GARCIA, C.A.B.; PASSOS, E.A. *Química ambiental*. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 2012.
- GIMENEZ, V.P.; BERTOLINO, L.C. **Ativação ácida da atapulgita de Guadalupe (PI) para clarificação de óleos**. XX – Jornada de Iniciação Científica- CETEM, Rio de Janeiro. 2012.
- GUERRA D. L.; AIROLD C., LEMOS V. P., ANGÉLICA R.S., VIANA R.R. **Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ utilizando modelos físico-químicos de adsorção**. *Eclét. Quím.*, vol.32, nº3, p.51-60, 2007
- HARO, N.K. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 131 p. tese (Tese de doutorado). Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- HOMEM, E. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.
- HUGGINS, C.W.; DENNY, M.V.; SHELL, H.R. **Properties of palygorskite, an Asbestiform mineral**. Washington, Bureau of Mines (Report of Investigations, no 6071), 1962.
- JUCÁ, A.C.S. **Estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α -Ag₂WO₄**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual do Piauí. Teresina – PI. 2020.
- LEANDRO-SILVA, E.; PIPI, A.R.F.; MAGDALENA, A.G; PIACENTI-SILVA, M. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso**. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 25, 2020.
- LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1 v
- LUZ, A. B. Sampaio, J.A. e França, S. C. **Introdução a Tratamento de Minérios**. 5ª Edição – Capítulo 1 – pág. 3–20. 2010.
- LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M.; RAMOS, L. T. S. **Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI**. Série Tecnologia Mineral no 42, CETEM, 43 p, Brasília, 1988.
- MACÊDO, E.M. **Influência da ativação térmica e ácida da caulinita na adsorção do corante azul de metileno**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

MACIEL, A.C.B., BRANDÃO, V.S., FURLANETTO, R.P.P., & BERTOLINO, L.C. (2019). Tratamento térmico da palygorskita pelletizada visando sua aplicação na remoção de metais pesados.

MAGNANI, M.J.H.; SOUZA, T.R.; FILHO, J.J.F.; CUADROS, M.A.D.S.L. **Aplicação do deep learning para análise de fissuras em testes de quedas de pelotas.** In: Congresso Brasileiro de Automática-CBA. 2020. DOI: 10.48011/asba.v2i1.1537

MAIA, I.L.B. **O acesso à água potável como direito humano fundamental no direito brasileiro.** *Revista Do CEPEJ*, (20), 2018. Recuperado de <https://periodicos.ufba.br/index.php/CEPEJ/article/view/27165>

MARÇANO, G.B.; BERTOLINO, L.C.; SIMÕES, K.M.A. **Avaliação da casca de banana como aglomerante na pelletização de argilomineral.** XXIX Jornada de Iniciação Científica e V Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - CETEM. Rio de Janeiro, 2021.

MARTINS, A.F.; COTA, M.R.C.; MELICIANO, N.V. **Aproveitamento das cascas de banana, melancia e jenipapo para a produção de alimentos de baixo custo: uma ferramenta para o ensino de química dos alimentos.** Anais do VIII ENALIC. Campina Grande: Realize Editora, 2021.

MARTINS, J. **Procedimentos para avaliação de aglomerantes na pelletização.** ENTMME/VII MSHMT. Novembro de 2007.

MARTINS, W.A.; OLIVEIRA, A.M.B.M.O.; MORAIS, C.E.P.; COELHO, L.F.O.; MEDEIROS, J.F. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes.** *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 10, n. 1, p. 15, 2015.

MARTOS, L.M. **Contaminantes metálicos em fertilizantes fosfatados e águas superficiais: determinação simultânea e sequencial de urânio, prata, tálio, chumbo e cádmio por voltametria de redissolução.** Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2019.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 5ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 814, 1993.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

MORAES, S.L.; LIMA, J.R.B.; NETO, J.B.F.; FREDERICCI, C.; SACCOCCIO, E.M. **Avaliação da interação partícula-aglomerante no processo de pelletização de minério de ferro.** 45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 16º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 3º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, parte integrante da ABM Week, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MOURÃO, J.M. **Aspectos conceituais relativos à pelletização de minérios de ferro.** ABM Proceedings, v. 1407, p. 243, 2017.

- NASCIMENTO, L.C.S. **Fundamentos da Sorção de Neodímio em Palygorskita: Aspectos termodinâmicos e cinéticos**. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio. 2019.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B. MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 29 de julho de 2022.
- NEME, G.; RODRIGUES, C.S.; ROCHA, C.F.; RULLO, V.E.V. **Transtorno do espectro autista e metais pesados: Uma revisão sistemática**. UNILUS Ensino e Pesquisa, v. 17, n. 46, p. 120-133, 2020.
- NOVO, B.L.; BERTOLINO, L.C.; SIMÕES, K.M.A. **Estudo termodinâmico de adsorção e dessorção de chumbo e cádmio em efluentes sintéticos utilizando a palygorskita como adsorvente**. XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CETEM, Rio de Janeiro. 2017.
- NOVO, B.L.; BERTOLINO, L.C.; SIMÕES, K.M.A. **Metodologia de pelotização do argilomineral palygorskita visando sua aplicação ambiental**. XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CETEM. Rio de Janeiro. 2018.
- ODILLA, Fernanda. **Tragédia em Brumadinho: o perigo à saúde que vem da lama**. In: BBC Brasil. 2019. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-47054189>>. Acesso em: 29 jul. 2022.
- OLIVEIRA, A.E.F.; PEREIRA, A.C.; BETTIO, G.B.; TARLEY, C.R.T. **Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho**. Rev. Virtual Quim, v. 11, n. 3, p. 866-877, 2019.
- OLIVEIRA, N.J.C. **Liofilização como método de conservação aplicada à produtos de origem vegetal: uma revisão bibliográfica**. 2021. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. (2009) **Comité Codex Alimentarius. Norma general del Codex para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos**. Codex Stan 193-1995, Rev. 4-2009.
- PEREIRA, A. **Avaliação das atividades cicatrizante e antitumoral de extratos provenientes da casca de banana cultivar Prata Anã (Musa spp)**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Biotecnologia. Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2010.
- PÉREZ, C.A.S.; GOBBI, D.; MARCOS, J.L.N.; PADUANI, C. ARDISSON, J.D. **Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe**. Cerâmica, v. 50, p. 115-121, 2004.

RAHIMZADEH, R.R.; RAHIMZADEH, M.R.; KAZEMI, S.; MOGHADAMNIA, A.A. **Cadmium toxicity and treatment: An update.** Caspian J Intern Med. v. 8, n. 3, pág. 135, 2017. Doi: 10.22088/cjim.8.3.135. PMID: 28932363; PMCID: PMC5596182.

RODRIGUES, C.C.N.; ROCHAR, R.C.; NUNES, L.G.S.; DAVID, A.F.; DAVID, F.F.; MACHADO, M.L.P. **Uso de redes neurais artificiais para análise da resistência à compressão de pelotas queimadas de minério de ferro.** Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração. ISSN 2594-357X. vol. 47, num. 3, 2017.

RODRIGUES, P.V.; ASSIS, T.C.; SILVA, F.A. N. G.; PONTES, F.V.M.; BARBATO, C.N.; BERTOLINO, L.C. **Otimização do processo de organofilização da palygorskita (PI/Brasil) visando a remoção de agrotóxico em efluente aquoso sintético.** XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, 2019.

ROUHANINEZHAD, A.A.; HOJATI, S.; MASIR, M.N. **Adsorção de Cr (VI) em micro e nanopartículas de palygorskita em soluções aquosas: Efeitos do pH e do ácido húmico.** Ecotoxicologia e Segurança Ambiental, v. 206, p. 111247, 2020.

RUSMIN, R.; SARKAR, B.; MUKHOPADHYAY, R.; TSUSUKI, T.; LIU, Y.; MAIDU, R. **Facile one pot preparation of magnetic chitosan-palygorskite nanocomposite for efficient removal of lead from water.** Journal of colloid and interface science, v. 608, p. 575-587, 2022.

SAMPAIO, A.F.M.S. **Estudo do estado da arte da influência dos tipos de aglomerantes nas propriedades mecânicas de aglomerados siderúrgicos.** Monografia. Graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SANTANA, J.S.; DOS SANTOS, B.R.; RESENDE, B.O. **Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica.** INOVAE-Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation (ISSN 2357-7797), v. 8, n. 1, p. 143-157, 2020.

SCAPIN, M.A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): ensaios de argilominerais.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2003.

SILVA, D.; AQUIAR, M.B.; JACOB, R.S. **A utilização da casca da banana como substituição de parte do cimento na produção de tijolos: a busca por alternativas ecológicas.** Percurso de curso, v. 7, n. 13, pág. 19-32, 2017.

SILVA, N.C. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (ii) em solução aquosa.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

SIMÕES, K.M.A. **Caracterização tecnológica e beneficiamento da palygorskita do piauí para aplicação como adsorvedor de chumbo e cádmio em efluentes.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2017.

- SOUSA, A.L.N.; RIBEIRO, A.C.B.; SANTOS, D.G.; RICARDO, N.M.P.S.; RIBEIRO, M.E.N.P.; CAVALCANTI, E.S.B.; CUNHA, A.P.; RICARDO, N.M.P.S. **Modificação química da pectina do melão caipira (Cucumis melo var. Acidulus)**. Química Nova, v. 40, p. 554-560, 2017.
- SOUZA, O. SCHULZ, M.A.; FISCHER, G.A.A.; WAGNER, T.M.; SELLIN, N. **Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 16, p. 915-921, 2012.
- TOREM, M.L. **Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos: estudo comparativo do processo de bioissorção/flotação com Rhodococcus erythropolis e bioissorção em casca de banana modificada**. Tese de Doutorado. PUC-Rio. 2017.
- TOWESEND, V.J. **Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos: estudo comparativo do processo de bioissorção/flotação com Rhodococcus erythropolis e bioissorção em casca de banana modificada**. Tese de Doutorado. PUC-Rio. 2017.
- VANDERLEI, R.M. **Desenvolvimento de nanocompósitos de amido/palygorskita modificada com íons de prata via casting contínuo**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2019.
- YAN, W.C.; LIU, D.; TAN, D.Y.; YUAN, P.; CHEN, M. **FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heatin**. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 97 (2012), pp. 1052-1057
- WANG, S., WANG, Y., ZHUANG, Y., LIAN, W., REN, H., LIU, Y., KONG, L. B. **Synthesis of palygorskite supported spherical ZnS nanocomposites with enhanced photocatalytic activity**. CrystEngComm, 23(23), 4229–4236. 2021. doi:10.1039/d1ce00486g
- WANG, W.; WANG, A. **Nanomateriais de Paligorsquita: estrutura, propriedades e aplicações funcionais**. In: Nanomateriais da Clay Minerals. Elsevier, p. 21-133. 2019.
- YANG, R.; LI, D.; LI, A.; YANG, H. **Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water**. Applied Clay Science, v. 151, p. 20-28, 2018
- YOUCEF, L.D.; BELAROU, L.S.; LÓPEZ-GALINDO, A. **Adsorção de um corante azul de metileno catiônico em uma paligorsquita argelina**. Applied Clay Science, v. 179, p. 105145, 2019.