



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ADSORÇÃO DE NITRATO EM REJEITO DE CAULIM  
ORGANOFUNCIONALIZADO COM URÉIA**

**Dissertação apresentada por:**

**LAÍS CONCEIÇÃO TAVARES**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> VANDA PORPINO LEMOS (UFPA)**

---

**BELÉM  
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

---

T231a Tavares, Laís Conceição

Adsorção de nitrato em rejeito de caulim organofuncionalizado com uréia / Laís Conceição Tavares; Orientadora: Vanda Porpino Lemos – 2012  
xiv, 54 f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Caulinita. 2. Ureia. 3. Nitrato. 4. Equilíbrio. 5. Termodinâmica. I. Lemos, Vanda Porpino, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22º ed.: 549.67

---



**Universidade Federal do Pará**

**Instituto de Geociências**

**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**ADSORÇÃO DE NITRATO EM REJEITO DE CAULIM  
ORGANOFUNCIONALIZADO COM URÉIA**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**LAÍS CONCEIÇÃO TAVARES**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de  
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

**Data de Aprovação: 30 / 05 / 2012**

**Banca Examinadora:**

**Prof.<sup>a</sup> VANDA PORPINO LEMOS**  
(Orientadora- UFPA)

**Prof.<sup>o</sup> ROBERTO DE FREITAS NEVES**  
(Membro do UPPA)

**Prof.<sup>o</sup> HERÓNIDES ADONIAS DANTAS FILHO**  
(Membro do UFPA)

Aos meus pais, que construíram a base para que eu pudesse chegar até aqui. Minha eterna gratidão de poder ter o amor de vocês.

## AGRADECIMENTOS

Só quem busca o conhecimento sabe os caminhos percorridos. A caminhada até aqui foi adsorvida em superações, de forma que sem a colaboração de algumas pessoas, seja no sentido afetivo ou profissional, seria ainda mais complexa. Com imensa satisfação agradeço:

A Universidade Federal do Pará (UFPA), como referência o Instituto de Geociências (IG) e o Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), pela infraestrutura e apoio fornecido aos discentes;

A minha orientadora Dra. Vanda Porpino Lemos por sua orientação e paciência dedicada no processo de construção do presente trabalho;

Aos docentes do PPGG (IG-UFPA), em especial ao professor José Augusto pela sua imensa disposição em me ajudar e aos técnicos de laboratório;

Ao CNPQ, pela concessão de bolsa de mestrado, fornecendo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta dissertação;

A CAPES pela bolsa de estudo. Ao CNPQ pelos recursos financeiros do projeto “Dos Minerais aos Novos Materiais (CNPq/FAPESPA (PRONEX)/ 06/2008). A VALE pelo apoio financeiro com aprovação do projeto “Rejeitos Minerais e Vegetais: da Avaliação Ambiental ao uso de métodos químicos avançados de Reaproveitamento” (Edital 001/2010/FAPEPMIG/FAPESP/FAPESPA/VALE S.A.

A todos os meus maravilhosos amigos que me acompanharam ao longo do desenvolvimento desta dissertação, meu imenso agradecimento pelo apoio, força e pelos momentos de descontração e alegria proporcionados. Vocês são minha verdadeira riqueza;

Ao amor da minha vida, William Andrade, por completar minha felicidade;

A minha família pelo carinho e apoio em todos os momentos de minha vida. Agradeço a meus pais, Samuel e Fátima e a minhas irmãs, Lílian e Lígia. Sem vocês eu não sou nada;

Finalmente agradeço ao ser que todos os dias me concede fé, força e perseverança na longa e sinuosa estrada da vida: DEUS.

MUITO OBRIGADA A TODOS!!!

“O que não provoca minha morte  
faz com que eu fique mais forte”.  
(Friedrich Nietzsche)

## RESUMO

Rejeitos de caulim, gerados em abundância por empresas paraenses, vem provocando problemas ao meio ambiente. Com intuito de dar contribuições sobre o reaproveitamento deste rejeito foi avaliada a retenção do íon nitrato em rejeito de caulim natural e modificado com uréia e estudado o equilíbrio dos processos de adsorção nas interfaces sólidas-soluções. Os materiais foram caracterizados por difração e fluorescência de raios X (DRX e FRX), a espectroscopia de infravermelho (espectro FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por dados estimados de carga superficial. Experimentos de adsorção do íon nitrato no rejeito de caulim natural (CRJN) e modificado com ureia (CRJU) foram realizados sem ajuste de pH. As concentrações de  $H^+$  foram medidas por potenciometria direta antes e após os processos de adsorção e as concentrações de equilíbrio de nitrato foram medidas por cromatografia iônica. Os resultados obtidos indicaram: alta pureza do rejeito de caulim; formação do complexo caulinita-uréia confirmada pela reflexão de DRX em  $2\theta = 8,28^\circ$  e  $d = 1,068$  nm e pelo espectro FTIR com aparecimento de uma banda larga de baixa intensidade, contendo dois discretos ombros em torno de  $3500$  a  $3380$   $cm^{-1}$ , correspondentes às vibrações assimétrica e simétrica do grupamento  $-NH_2$  da caulinita-uréia, superpostos à vibração da molécula d'água; dados de cargas superficiais, sugerindo que os materiais apresentam maior capacidade de adsorção de cátions do que ânions, mas dependendo da concentração de  $H^+$  e  $OH^-$  nos adsorventes, as hidroxilas superficiais podem ser protonadas originando cargas positivas que propiciam a adsorção de ânions; obtenção de quantidades adsorvidas expressivas de nitrato, tanto em CRJN como CRJU ( $0,27-0,73$  e  $0,18-0,70$   $mg.g^{-1}$ , respectivamente); coeficiente de separação ( $R_L$ ) entre  $0,28$  a  $0,828$ , variação de energia livre  $\Delta G^\circ = -2,094$  a  $+ 0,445$   $KJ mol^{-1}$  para CRJN e  $\Delta G^\circ = -1,036$  a  $+ 1,32$   $KJ mol^{-1}$  para CRJU. Foi concluído com base nos dados de  $R_L$  que os processos de adsorção são pouco favoráveis na maioria dos pontos dos processos de adsorção e os resultados da variação de energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) indicaram que os processos de adsorção são espontâneos a não espontâneos e de natureza física.

**Palavras-chave:** Caulinita. Uréia. Nitrato. Equilíbrio. Termodinâmica.

## ABSTRACT

Kaolin waste, generated in abundance by companies from Pará state, has caused to the environmental problems. In order to give input on the reuse of this waste was evaluated retention of nitrate ions on kaolin waste natural and modified with urea and studied the equilibrium of adsorption processes at solid-solution interfaces. The materials were characterized by X-ray diffraction and X-ray fluorescence (XRF and XRD, respectively), IR spectroscopy (FTIR spectrum), scanning electron microscopy and estimated data of surface charge. Adsorption experiments of nitrate ions in the waste natural kaolin (CRJN) and modified with urea (CRJU) were performed without pH adjustment.  $H^+$  concentrations were measured by direct potentiometry before and after the process of adsorption and equilibrium concentrations of nitrate were measured by ion chromatography. The results indicated: high-purity kaolin waste; formation of kaolinite-urea complex confirmed by XRD reflection at  $2\theta = 8,28^\circ$  e  $d = 1.068$  nm and the FTIR spectrum with the appearance of a broad band of low intensity, containing two discrete shoulder around  $3500-3380\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to asymmetric and symmetric vibrations of the group- $NH_2$  of urea-kaolinite, superimposed to the vibration of water. surface charges data, suggesting that the materials have a higher capacity to adsorb cations than anions, but depending on the concentration of  $H^+$  and  $OH^-$  on adsorbent, the hydroxyl surface can be protonated yielding positive charges that are reflected in the adsorption of anions, obtaining significant adsorbed nitrate, both in CRJN as CRJU ( $0,27-0,73$  and from  $0,18-0,70$   $3.5\text{ mg g}^{-1}$ , respectively), the separation coefficient ( $R_L$ ) of from  $0,28$  to  $0,828$  change in free energy  $\Delta G^\circ = -2,094$  to  $+ 0,445\text{ kJ mol}^{-1}$  for CRJN and  $\Delta G^\circ = -1,036$  to  $+ 1,32\text{ kJ mol}^{-1}$  for CRJU molecule. The data from  $R_L$  indicated that the adsorption processes are less favorable in most points of the adsorption processes and based on the results of the free energy change ( $\Delta G^\circ$ ) was showed low spontaneity to no spontaneity and adsorption processes are physical.

**Key words:** Kaolinite. Urea. Nitrate. Equilibrium. Thermodynamic.