



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**RENALY BARBOSA DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM DO JUNCO DO SERIDÓ –PB PARA  
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL ADSORVENTE NO SISTEMA  
CAULIM/URUCUM.**

**CAMPINA GRANDE  
2019**

RENALY BARBOSA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM DO JUNCO DO SERIDÓ –PB PARA  
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL ADSORVENTE NO SISTEMA  
CAULIM/URUCUM.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

**Área de concentração:** Adsorção

**Orientadora:** Profa. Dra. Maristela Alves da Silva  
**Coorientador:** Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

**CAMPINA GRANDE  
2019**

S586c Silva, Renaly Barbosa da.  
Caracterização do caulim do Junco do Seridó - PB para  
avaliação do seu potencial adsorvente no sistema  
caulim/urucum [manuscrito] / Renaly Barbosa da Silva. - 2019.  
34 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química  
Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de  
Ciências e Tecnologia, 2019.  
"Orientação : Profa. Dra. Maristela Alves da Silva ,  
Departamento de Química - CCT."  
1. Caulim. 2. Urucum. 3. Adsorção. I. Título  
21. ed. CDD 660.284 235

RENALY BARBOSA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM DO JUNCO DO SERIDÓ –PB PARA  
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL ADSORVENTE NO SISTEMA  
CAULIM/URUCUM.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Adsorção

Aprovada em: 27 / 11 / 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

Maristela A. S.

Profa. Dra. Maristela Alves da Silva (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Maria Roberta de Oliveira Pinto.

Profa. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Edilane Laranjeira Pimentel

Profa. Dra. Edilane Laranjeira Pimentel  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dedico este trabalho a minha mãe, pelo apoio e incentivo, sua presença me fortalece.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me fortalecido muitas das vezes que pensei em desistir, por aumentar minha fé, para que eu continuasse crendo na minha vitória, a Ele a honra e a glória.

Aos meus pais por todo o esforço em me ajudar financeiramente e emocionalmente, quando eu mais precisava vocês estavam presentes. Obrigada por vocês acreditarem em mim.

Ao meu esposo Geovane, por toda a compreensão, apoio e por ser incentivador da minha conquista e a minha filha por ser a minha inspiração.

À tia Zú e Joyce que se dispuseram a cuidar da minha filha para que eu pudesse estudar. Meu muito obrigada!

À todos da minha família, pelo incentivo a continuar buscando essa conquista, sempre me orientando a não desistir.

À minha irmã Renata por ser companheira e amiga nos meus momentos de fraqueza, sua presença foi fundamental.

À Aga e Tatiane, obrigada por terem sido não apenas colegas de curso, mas sim amigas e irmãs. Pessoas que quero levar comigo além da graduação. Desejo que vocês tenham muito sucesso!

À todos os meus novos colegas, amizades feitas na universidade, pelos momentos vividos, jamais será esquecido.

Aos meus companheiros de oração da Igreja, obrigada por serem um braço forte, foram momentos fundamentais para manterem meu equilíbrio emocional .

Agradecimento mais que especial a professora Roberta por ter cooperado com esta pesquisa, meu muito obrigada.

Ao professor Francisco pelas leituras sugeridas ao longo desse trabalho e pela dedicação.

À minha orientadora Maristela, por toda a paciência e orientação, sempre me incentivado a crescer, passando a mim todo o conhecimento necessário para que esta pesquisa fosse realizado com êxito. Que Deus continue iluminando seus caminhos!

Ao departamento de química, em especial a coordenação de química industrial pelo suporte.

À todos os professores que contribuíram para o meu aprendizado e conhecimento.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e  
há tempo para todo propósito debaixo do céu.”  
Eclesiastes 3:1

## RESUMO

Desde a antiguidade, os povos primitivos realizavam a arte da pintura, usando como tintura os corantes naturais que eram extraídos de plantas, frutos entre outros. Os povos Maia, por exemplo, usavam um corante natural (“azul maia”), extraído da planta *Indigofera Anil*, para fazer pinturas de cerâmicas e murais que continuam com cores vibrantes até os dias de hoje. A resistência ao tempo das cores dessas obras é algo que desperta grande interesse. Após a investigação da escala molecular de amostras dessas pinturas supõe que a inexplicável estabilidade química, foi devido à mistura resultante da interação química de um corante de origem vegetal e um mineral de argila. Para avaliação dessa interação (argila/pigmento) este trabalho usou um dos corantes naturais mais estudados que é o urucum, encontrado com facilidade na região nordeste e o resíduo da argila branca (Caulim) proveniente do Junco do Seridó – PB. O caulim foi caracterizado por Difractometria de raio X e por espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier. Foi realizada a extração do corante do urucum com água e hidróxido de sódio, e preparados os sistemas caulim/urucum. Os resultados de DRX evidenciaram que esta argila é predominantemente constituída por caulinita e em menor quantidade por quartzo e mica. Observa-se ainda que o caulim da Paraíba apresenta alta cristalinidade. Resultados preliminares de adsorção do pigmento no caulim mostraram que o sistema caulim/urucum é estável fotoquimicamente pois não houve modificação da cor dos sistemas caulim-corantes durante um período de 14 dias expostas a luz ambiente, após o processo de secagem. No entanto, ocorre perda significativa da cor durante o processo de secagem (7 dias), com recuperação da cor quando o sistema é umedecido.

**Palavras-Chave:** Caulim. Urucum. Adsorção.

## ABSTRACT

From ancient times, primitive peoples performed the art of painting, using as a dye the natural ones that were extracted from plants, fruits and others. The Mayan peoples, for instance, used a natural dye ("Mayan blue"), extracted from the *Indigofera Anil* plant, to make ceramic and mural paintings that remain vibrant today. The weather resistance of the colors of these works is of great interest. After investigating the molecular scale of samples of these paintings it is assumed that the inexplicable chemical stability was due to the mixture resulting from the chemical interaction of plant origin dye and a clay mineral. To evaluate this interaction (clay/pigment) this work used one of the most studied natural dyes that is the urucum, easily found in the northeast region and the residue of white clay (kaolin) from Junco do Seridó - PB. The kaolin was characterized by X-ray diffraction and Fourier Transform Infrared spectroscopy. The urucum dye was extracted with water and sodium hydroxid and the kaolin/urucum systems were prepared. The XRD results showed that this clay is predominantly composed by kaolinite and to a lesser extent quartz and mica. It is also observed that Paraiba kaolin has high crystallinity. Preliminary results of kaolin pigment adsorption showed that the kaolin/urucum system is photochemically stable as there was no color change of kaolin-dye systems during 14 days exposed to ambient light after the drying process. However, significant color loss occurs during the drying process (7 days), with color recovery when the system is wetted.

Keywords: Kaolin. Urucum. Adsorption

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Sementes de urucum .....	13
Figura 2 -	Estrutura da bixina e norbixina .....	14
Figura 3 -	Estrutura química da caulinita .....	17
Figura 4 -	Sementes de urucum crua (esquerda) e sendo trituradas (direita) .....	23
Figura 5 -	Retirada do corante com água e agitação (esquerda) filtração (direita) .....	24
Figura 6 -	Solução do corante extraído com NaOH .....	24
Figura 7 -	Soluções úmidas (acima) soluções secas (abaixo).....	25
Figura 8 (a) -	Difratograma do caulim do junco do Seridó - PB .....	27
Figura 8 (b) -	Difratograma do caulim da Amazônia .....	27
Figura 10 -	Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	28
Figura 11-	Sistema caulim-urucum .....	30

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Urucum</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Métodos de extração do pigmento do urucum</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Argilas</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Caulim</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Adsorção</b> .....	<b>18</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Fatores que influenciam no processo de adsorção</b> .....	<b>18</b>
<b>2.4</b>	<b>Métodos de caracterização de argilas</b> .....	<b>20</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Difratometria de raio X (DRX)</b> .....	<b>20</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>21</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Capacidade de troca de cátions - CTC</b> .....	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Tratamento físico no caulim</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Análise da umidade dos grãos</b> .....	<b>23</b>
<b>3.3</b>	<b>Tratamento físico da semente do urucum</b> .....	<b>23</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Extração do pigmento da semente de urucum</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4</b>	<b>Caraterização do caulim</b> .....	<b>25</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Difratometria de raio X (DRX)</b> .....	<b>25</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Difratometria de raios X (DRX)</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Cálculo da umidade dos grãos</b> .....	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Avaliação do sistema caulim-urucum</b> .....	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>32</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, os povos primitivos realizavam a arte da pintura, usando como tintura os corantes naturais que eram extraídos de plantas, frutos entre outros. Os povos Maia, por exemplo, usavam um corante natural (“azul maia”), extraído da planta *Indigofera Anil*, para fazer pinturas de cerâmicas e murais que continuam com cores vibrantes até os dias de hoje. A resistência ao tempo das cores dessas obras é algo que desperta grande interesse. Após a investigação da escala molecular de amostras dessas pinturas supõe que a inexplicável estabilidade química, foi devido à mistura resultante da interação química de um corante de origem vegetal e um mineral de argila.

Contudo, após a Revolução Industrial, o uso dos corantes naturais são substituídos pela utilização dos corantes artificiais, quando ocorre o surgimento da síntese química de corantes, devido ao avanço da indústria química e o desenvolvimento de novas tecnologias. Com o decorrer dos anos notou-se que estes produtos causavam impactos ambientais e na saúde. Com o despertamento do interesse em desenvolver produtos proveniente de processos limpos, com geração mínima de impacto ao meio ambiente, tem-se buscado a utilização dos corantes naturais, que teriam maior biodegradabilidade e menos impacto aos seres vivos. Contudo, há restrições ao uso dos corantes naturais devido sua instabilidade a luz, ao calor, ao oxigênio ou a ação das bactérias (SÃO JOSÉ et al., 2007).

Sabemos que os corantes naturais são fotoquimicamente instáveis, para melhorar a estabilização desses corantes vêm sendo empregadas diversas técnicas como microencapsulação por spray drying, complexação, adição de conservantes, método de adsorção, entre outras.

Dias (2010), utilizou como método de estabilização o processo de adsorção. O corante natural de urucum foi adsorvido em argila caulim para verificar a estabilização da cor quando aplicado em estampa. As amostras estampadas, uma com corante adsorvido e outra com corante em solução foram expostas a luz ultravioleta. Comparando as amostras, as estampadas com corante adsorvido apresentaram um aumento de 43,98% na proteção da cor, em relação às amostras estampadas utilizando o corante sem ser adsorvido.

Observando a grande quantidade de rejeito de caulim produzido nas extrativistas do Estado da Paraíba, utilizou-se o rejeito de Caulim gerado na Cidade do Junco do Seridó e verificou-se a potencialidade dessa argila como adsorvente do corante natural de urucum e a influência na estabilidade da cor desse pigmento, tendo em vista que o resíduo da argila ainda

mantém suas propriedades adsorptivas, além de ser um material de baixo custo e que o urucum é um corante tipicamente nordestino e pode ser obtido com facilidade nessa região.

Matos (2016) observou que o rejeito originado do beneficiamento do caulim apresenta capacidade para ser usado em processos de adsorção por ser abundante em silico-aluminato, notou-se qualitativamente sua capacidade de retenção de azul de metileno (AM).

Esse trabalho tem como objetivo geral: Avaliar a potencialidade da argila Caulim como material adsorvente do corante urucum. E como objetivos específicos: Beneficiar fisicamente o caulim oriundo do Junco do Seridó (peneiramento em peneira Mesh # 200); Caracterizar o Caulim, por meio das seguintes análises físicas: difratometria de raios X (DRX) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Fazer a extração do pigmento da semente de urucum com água e hidróxido de sódio 0,1 M; Realizar o processo adsorptivo do sistema caulim/ urucum; Caracterizar o Caulim após o processo adsorptivo por Infravermelho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Urucum

O urucum é um corante que já vem sendo utilizado a anos por povos antigos. Os indígenas, por exemplo, utilizavam o urucum para pintar seus corpos, dar cor aos alimentos, tingir peles de animais, entre outras utilidades. Hoje em dia, o uso do urucum além de ser feito de forma comum, alcançou as indústrias como: vernizes e tintas, alimentícia, farmacêutica e têxtil, mesmo que sendo feito em pequena escala, comparado ao uso dos corantes sintéticos. A figura 1 mostra a flor do urucuzeiro e suas sementes, de onde é extraído o pigmento de cor avermelhada.

**Figura 1** - Sementes de urucum

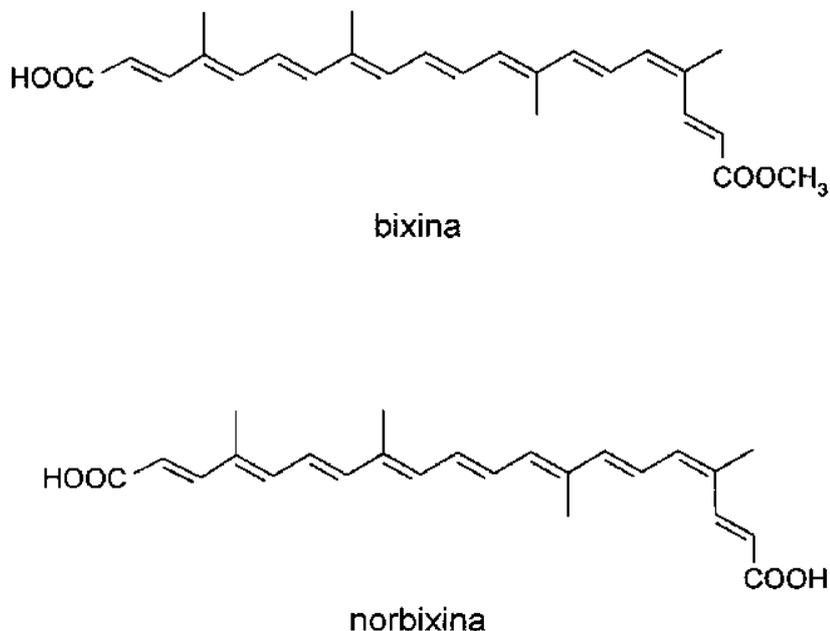


**Fonte:** <https://www.soflor.com.br>

Os pigmentos do urucum são extraídos do invólucro das sementes de uma espécie de árvore tropical urucuzeiro (*Bixa orellana* L.) onde a cis-bixina é o carotenoide que representa mais de 80% dos pigmentos orgânicos contidos, dentro dos corantes lipossolúveis obtidos, a bixina é o maior constituinte (SÃO JOSÉ ET AL., 2007). O sal de norbixina é um composto hidrossolúvel originado da saponificação da bixina que é lipossolúvel (LIMA et al., 2001), este sal resultante da desmetilação da bixina é a forma de pigmento mais aplicada em produtos aquosos por conta da sua hidrossolubilidade (PIMENTEL, 1999; COSTA, 2005). Além desses tipos de pigmentos ainda se obtém a norbixina que é um corante que fica

disperso em soluções aquosas. Podemos observar na figura 2 as estruturas das duas moléculas presentes no pigmento do urucum.

**Figura 2 – Estrutura da bixina e norbixina**



Fonte: TOCCHINI, 2001.

Nota-se que na estrutura da norbixina, o grupo funcional hidroxila presente no final da cadeia molecular é o responsável pela interação com a água e isso explica a sua hidrossolubilidade.

### 2.1.1 Métodos de extração do pigmento do urucum

Existem diversas formas de extração do pigmento do urucum, dentre as quais, pode-se destacar:

- *Atrito e secagem em leito de jorro*

Em um extrator de leito de jorro, as sementes de urucum são forçadas por uma corrente de ar através de um tubo, com o impacto da partícula a bixina que está na superfície das sementes se desprende e é obtido um bom rendimento da bixina em pó. Esse é um método de extração a seco muito utilizado.

- ***Raspagem e peneiramento***

É um método primitivo de extração do pigmento com baixo rendimento, é feita a raspagem da camada superficial das sementes, geralmente feita com escova de nylon, e em seguida é feito o peneiramento com agitação das sementes onde é obtido o pó corante.

- ***Lixiviação das sementes em água e agitação***

Esse é um método primitivo que envolve o desgaste por fricção das sementes na presença de água, que repele e solta a camada de pigmento. A suspensão corante obtida é acidificada para precipitar a bixina, para posterior filtragem, secagem e trituração.

- ***Extração com  $CO_2$  supercrítico***

É uma técnica de extração seletiva de compostos alimentícios complexos, onde é utilizado um solvente que se encontra em uma condição crítica de temperatura e pressão e sob tais condições ocorre um aumento extremo de solubilidade de certos compostos neste solvente. Compostos que seriam de difícil remoção se fossem usadas técnicas convencionais (CHAO et al., 1991; PESSOA et al., 2006)

- ***Extração com óleo***

Sementes do urucuzeiro (*Bixa Orellana L.*) são friccionadas em óleo vegetal aquecido para remover o pigmento do pericarpo das sementes. O óleo é peneirado para remover as sementes.

SOUZA (2000) relatou que o pigmento do urucum pode ser obtido mecanicamente pela abrasão do pericarpo das sementes submersa em óleo vegetal aquecido a 70°C, com o produto comercial contendo de 0,2% a 0,25% de bixina.

- ***Extração com solvente***

Bixina extraída com solvente é obtida pela remoção do pericarpo das sementes com um ou mais dos seguintes solventes de grau alimentício: acetona, metanol, hexano, etanol, álcool isopropílico, acetato de etila, álcool alcalino ou dióxido de carbono. O pigmento é obtido com a lavagem do preparo resultante com um solvente em que este seja insolúvel, seguida da remoção do solvente, secagem e moagem.

RODRIGUEZ-AMAYA (1988) verificou um processo que pode produzir bixina com pureza acima de 90%. Foi utilizado o solvente propilenoglicol com emulsificante, onde se obteve uma suspensão de pigmentos de urucum que contém cis-bixina como pigmento vermelho principal. Após a remoção do solvente, com a diluição do extrato em óleo vegetal é obtido um produto lipossolúvel. Para se obter um extrato com elevado grau de pureza foram feitas alternadas cristalizações sucessivas.

- *Extração com soluções alcalinas*

É utilizado um álcali para a saponificação da bixina que não é solúvel em água mas é solúvel numa solução alcalina, o uso desta solução é o processo mais simples e mais empregado para a utilização de corantes de urucum (SILVA, 2010).

A hidrólise alcalina da bixina produz a norbixina que pode estar nas formas cis e trans do mesmo jeito que a bixina pode se apresentar. Em excesso de álcali, ocorre a formação do sal de norbixina, geralmente de potássio ou de sódio, este sal é hidrossolúvel.

## 2.2 Argilas

Em síntese, a expressão argila é relacionada a um material proveniente da natureza de consistência terrosa e de baixa granulometria, é usado 2  $\mu\text{m}$  como o limite superior para a dimensão das partículas constituintes, e quando misturado com água a argila se converte numa pasta plástica.

De acordo com Santos (1989), as propriedades das argilas são controladas por alguns fatores e não se consegue classificar uma argila por um número pequeno de propriedades, esses fatores responsáveis pela complexibilidade e variabilidade das argilas são:

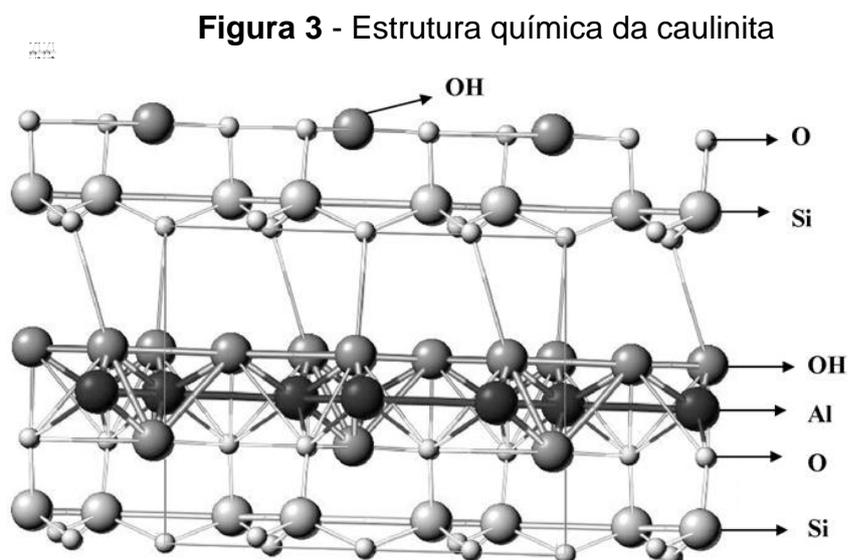
- 1) Variação qualitativa e quantitativa da composição mineralógica dos argilominerais e não-argilominerais;
- 2) Distribuição granulométrica das partículas e as suas características texturais;
- 3) Teor qualitativo e quantitativo de eletrólitos, que são os cátions trocáveis e os sais solúveis;
- 4) Natureza e teor de componentes orgânicos.

Em soluções aquosas as argilas possuem a capacidade de sorver determinados cátions e ânions, além de poder trocar esses íons. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, porque os íons permutáveis influem de forma significativa nas

propriedades macroscópicas das argilas. A capacidade de troca iônica está relacionada à dimensão dos grãos de argila, quanto menor for os grãos, maior essa capacidade, talvez devido à maior área superficial disponível por unidade de volume (SOUZA, 2006). As argilas têm capacidade de absorver cátions e ânions, além de poder trocar esses íons, essa capacidade é uma propriedade importante das argilas porque os íons permutáveis influem de forma significativa.

### 2.2.1 Caulim

A caulinita é o principal composto presente na argila Caulim, além de quartzo, feldspatos, micas e uma pequena quantidade de minerais de solos e sedimentos, em outras palavras, caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, de cor branca ou quase branca (DA LUZ, 2005). É um silicoaluminato, possui a capacidade de interagir com átomos, íons e moléculas, não apenas em sua superfície, como também em seu interior, sua estrutura é compreendida como sendo uma folha de sílica tetraédrica ligado a uma folha de alumina octaédrica através de átomos de oxigênio em comum, como pode ser observado na figura 3 (PINAR et al., 2007 apud DIAS, 2010).



As substituições isomórficas e as interações das arestas geram a formação de sítios ativos. A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de  $Si^{+4}$  são substituídos

por átomos de  $Al^{+3}$  na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de  $Al^{+3}$  são substituídos por  $Mg^{+2}$  (e/ou  $Fe^{+2}$  ou  $Fe^{+3}$ ), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral.

## 2.3 Adsorção

É importante considerar dois tipos de adsorção dependendo do caráter das forças envolvidas, classificando-a quanto a sua intensidade temos a adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física, o contato do adsorvato a superfície do adsorvente envolve interações intermoleculares fracas que podem ser atribuídas as forças de Van der Waals, que são similares as forças de coesão molecular. Diferentemente, na quimissorção ocorre uma reação química que envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando numa nova ligação química, por esta razão esse tipo de adsorção é bem mais forte que a fisissorção (NASCIMENTO, 2014).

Na adsorção, os componentes que interagem com a superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. Essa interação é um fenômeno físico-químico, onde o componente em fase fluida é transferido para a superfície de uma fase sólida devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. (MACIEL, 2013). As moléculas não são atraídas em todos os pontos da superfície, se dirigem apenas para os centros ativos que estão na camada superficial dos adsorventes

A adsorção é um processo de separação, que está baseada em três mecanismos: o mecanismo estérico, o de equilíbrio e o cinético. O mecanismo estérico os poros do material adsorvente tem dimensões e características que permitem determinadas moléculas, excluindo as demais. Porém, o mecanismo de equilíbrio acomoda diferentes espécies de adsorvatos. No entanto, o mecanismo cinético é baseado em diferentes difusividades de diferentes espécies no poros adsorventes (NASCIMENTO, 2014).

### 2.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o

processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio.

- Área Superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006). Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004 APUD CARPINÉ, 2011).

- Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005).

- Propriedades do Adsorvato

O tamanho da molécula é sempre importante quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, já que um soluto polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

- Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ et al., 2004). O aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

- pH

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero. Para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao ele, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (CARPINÉ, 2011).

## **2.4 Métodos de caracterização de argilas**

Devido as variações nas propriedades dos argilominerais, ocasionadas pelas substituições isomórficas e cátions trocáveis, ocorre uma diferença nas espécies mineralógicas e suas respectivas composições químicas, por isso é indicada a realização da caracterização desta para sua identificação.

### ***2.4.1 Difractometria de raio X***

A técnica da difratometria de raio X revela a forma como os elementos químicos presentes no material estão ligados, diferentemente de uma análise química, que expressaria apenas os elementos químicos da sua composição.

A utilização desse método é indicado para o estudo da caracterização de argilas, por ser um material sólido de estrutura cristalina, tendo em vista que essa técnica se baseia na incidência de um feixe de raios X sobre um conjunto de planos cristalinos, o vetor campo elétrico da radiação interage com os elétrons da matéria e são refletidos por dois planos subsequentes originando o fenômeno de difração (HOLLER, 2012).

Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado (DENARI, 2012).

Segundo HOLER (2012), a Lei de Bragg determina as condições necessárias para ocorrer a difração de raio X, são estes os requisitos:

- 1) O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser de aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação;

2) Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação A), a qual demonstra a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram que são particulares para cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (A)$$

Onde:

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

Essa definição acima estabelece as condições para a interferência construtiva do feixe no ângulo  $\theta$ . Essa equação é essencial porque nos mostra que os raios X são refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição da equação (B):

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (B)$$

Em todos os outros ângulos ocorre a interferência destrutiva.

#### ***2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier***

A técnica de espectrometria do infravermelho se torna útil para prover informações acerca dos grupos funcionais do argilomineral em estudo, “cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação IV”, além de ser uma técnica rápida e barata (CIENFUEGOS, 2000).

Nesta técnica é usada a radiação na região do infravermelho que compreende a radiação com números de onda na faixa de 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$  ou comprimentos de onda na ordem de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Os espectros infravermelhos de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser fundamentados supondo-se que todos se originam de diversas

variações de energia causadas por transição de moléculas de um estado vibracional para outro. Desta forma as radiações compreendidas nesta faixa energética não possuem energia suficiente para promover as transições eletrônicas, diferentemente das radiações no ultravioleta, visível e os raios X.

#### ***2.4.3 Capacidade de troca de cátions - CTC***

As argilas coloidais são eletricamente carregadas em sua superfície, em razão disso, ela tem a potencialidade de atrair, e se ligar de forma reversível, a substâncias húmicas, íons e moléculas polarizadas. Possuem maior número de cargas negativas que positivas, por isso a adsorção é essencialmente de cátions. Mas poderá ocorrer atração de ânions por moléculas de cargas positivas como óxidos de ferro e de alumínio. São os principais coloides responsáveis pela capacidade de troca de cátions (RONQUIM, 2010).

### 3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Tecnologia Química da Universidade Estadual da Paraíba – LETEQUI/UEPB, situado no Campus I. A primeira etapa foi o beneficiamento físico do caulim.

#### 3.1 Tratamento físico no caulim

A argila usada foi o caulim, natural da região do Junco do Seridó - Paraíba. A argila foi seca em estufa a 70 °C. Em seguida, foi peneirada em peneira ABNT 200 MESH.

#### 3.2 Análise da umidade dos grãos

Foi pesado 2g de sementes, aproximadamente, e colocadas na estufa, em cápsula de porcelana a 105°C. Após 24 horas, foi retirada e colocada no dessecador por 20 minutos, em seguida foi realizada a pesagem.

#### 3.3 Tratamento físico da semente do urucum

As sementes de urucum empregadas foram obtidas na feira regional da cidade de Ingá- Paraíba. As sementes foram secas em estufa a 60°C por 3 horas. Em seguida foram trituradas em almofariz com pistilo. O pó obtido foi acondicionado em tubos de Eppendorfs. Podemos observar na figura 4 as sementes de urucum sem nenhum procedimento físico (figura esquerda), e as sementes secas sendo trituradas em almofariz (figura direita).

**Figura 4** - Sementes de urucum crua (esquerda) e sendo trituradas (direita)



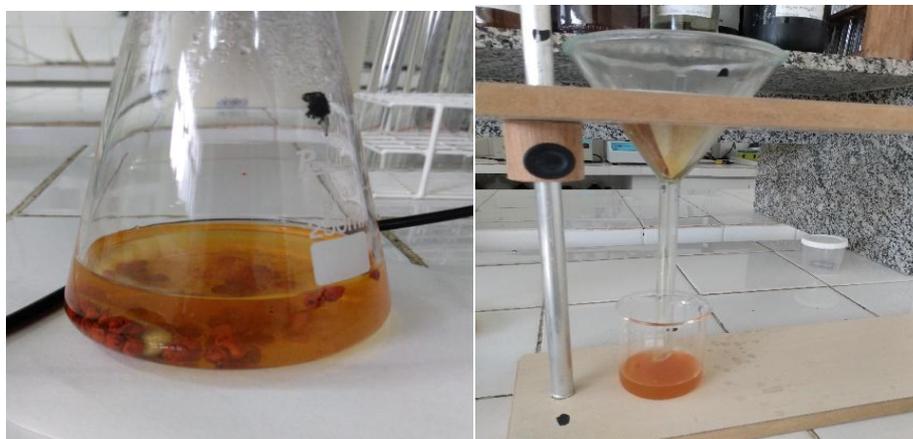
Fonte: PRÓPRIA, 2019.

### 3.3.1 Extração do pigmento da semente de urucum

Foram utilizados dois métodos para a extração do pigmento, a primeira extração foi feita com água e a segunda com hidróxido de sódio 0,1M.

Foram colocados, num erlenmeyer, 3 g de sementes de urucum em 100 mL de água destilada, em seguida esta solução foi aquecida em um agitador magnético com aquecimento à 50°C por 30 minutos. Logo após, a solução foi filtrada. Na figura 5 podemos ver a solução de extração com água após aquecimento e o processo de filtração.

**Figura 5** - Retirada do corante com água e agitação (esquerda) filtração (direita)



Fonte: PRÓPRIA, 2019

A segunda extração foi realizada colocando em um almofariz 2g do pó de urucum e adicionando 5 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 M (Figura 6). Em seguida a solução foi filtrada.

**Figura 6** - Solução do corante extraído com NaOH



Fonte: PRÓPRIA, 2019.

Após a obtenção das duas soluções corantes, foram retirados 20 mL do corante extraído com NaOH e 20 mL da solução contendo o corante extraído com água e, separadamente, misturadas com 1g de Caulim. As amostras foram secas em ambiente aberto, sem o abrigo da luz por 21 dias. A figura 7 mostra o antes e o depois do processo de secagem dos sistemas.

**Figura 7** –Sistemas úmidos (acima) e sistemas secos (abaixo)



Fonte: PRÓPRIA, 2019.

### 3.4 Caracterização do caulim

O caulim foi caracterizado fisicamente por: Difractometria de raios X (DRX) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.4.1 Difractometria de raio X

A análise de difratometria foi realizada no laboratório de avaliação de Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) localizado na Universidade Estadual da Paraíba-UFCG, campus Campina Grande. O equipamento utilizado foi o Shimadzu XRD

6000. Os detalhes operacionais da técnica foram definidos como segue: Radiação  $K\alpha$  de cobre a 40 kV / 30 mA, com uma velocidade de  $2^\circ\text{min}^{-1}$  e um passo de  $0,02^\circ$  na faixa de 20 varredura de  $2^\circ$  a  $50^\circ$ .

### ***3.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)***

As análises de espectrometria foram desenvolvidas no laboratório de avaliação de Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). O equipamento utilizado foi o spectrum 400 da marca Perkin Elmer, com comprimento de onda de  $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$ .

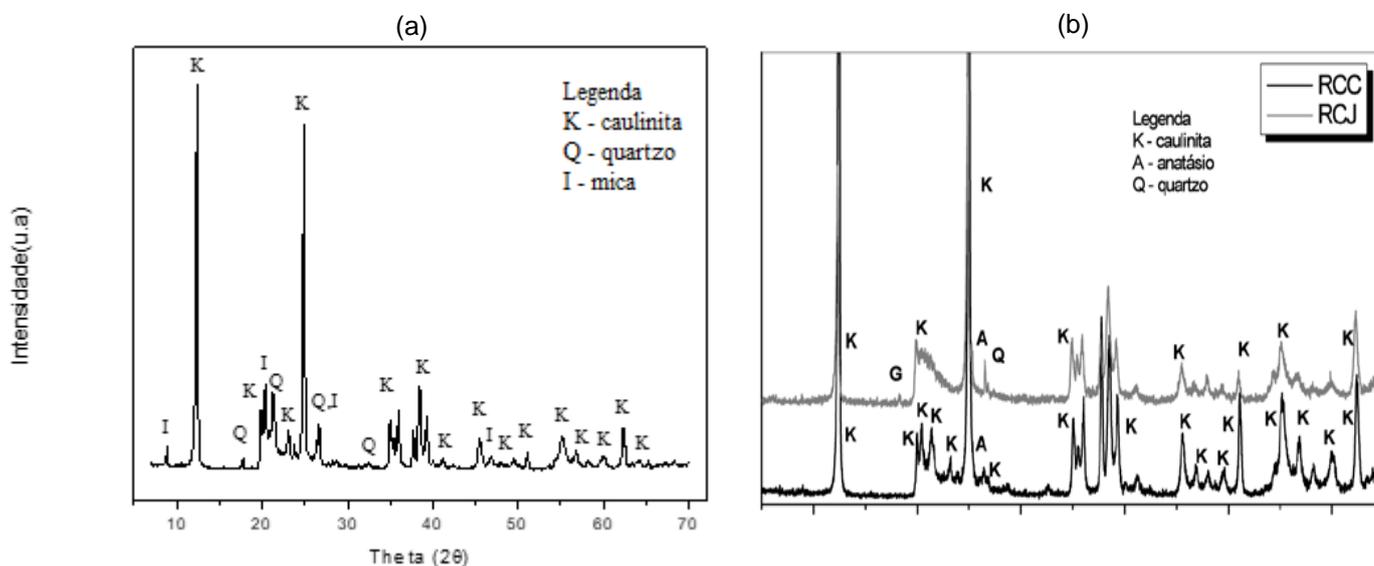
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Caulins são materiais geológicos comuns e apresentam elevada concentração de caulinita assim como a fração argila dos solos da região tropical e subtropical do Brasil. A caulinita é principal constituinte do caulim que normalmente ocorre associada a outros minerais sob a forma de impurezas (quartzo, mica, feldspatos e óxidos de Fe e Ti), porém em muitas regiões do Brasil os caulins se constituem de uma mistura de caulinita e haloisita (SANTOS, 2013).

A figura “a” mostra o difratograma de uma amostra de caulim (caulim secundário) onde pode-se observar os picos de difração correspondente a estrutura cristalina da argila. Como a intensidade do pico é diretamente proporcional à concentração das espécies, conclui-se que a argila branca é formada predominantemente por Caulinita e em menores quantidades por Quartzo e Mica, que são argilominerais.

**Figura 8** - Difratograma do caulim do junco do Seridó – PB (a) e difratograma do caulim da Amazônia (b).



Fonte: PRÓPRIA, 2019.

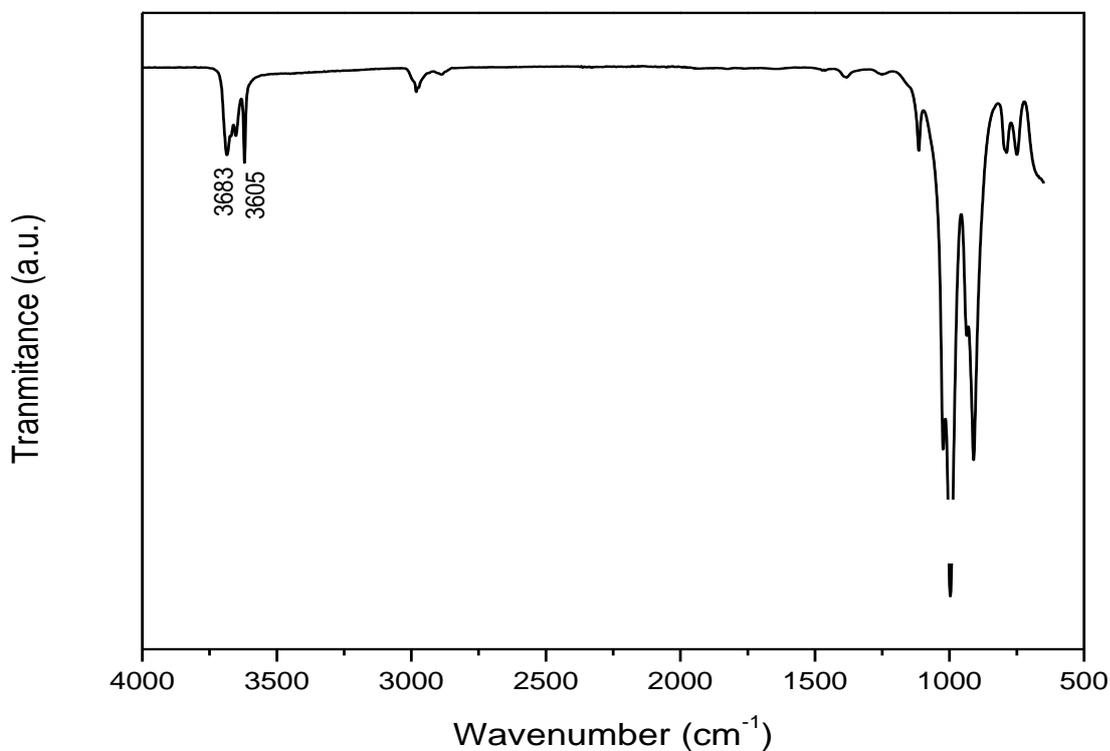
Quando comparamos o difratograma da figura “a” com este outro da figura “b” que foi retirado de um trabalho realizado por BARATA (2012) sobre a caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia, observa-se muita similaridade quanto a composição estrutural do caulim da Paraíba utilizado neste trabalho. Observa-se ainda que o caulim da Paraíba apresenta alta cristalinidade pois apresenta picos

agudos e de alta intensidade nos ângulos  $2\theta$  de  $12,54^\circ$  a  $24,82^\circ$  e tripletes com reflexões bem individualizadas localizados em  $2\theta$  entre  $35^\circ$  e  $40^\circ$ .

#### 4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 10 apresenta o espectro de infravermelho do caulim. Na região do espectro que compreende as absorções de água características da caulinita, as bandas em  $3683$  a  $3100$   $\text{cm}^{-1}$ , são referentes a estiramentos da ligação OH. Na amostra da região do Junco do Seridó, aparecem apenas bandas até a região de  $3605$   $\text{cm}^{-1}$ . As bandas entre  $1100$ - $1000$   $\text{cm}^{-1}$  são referentes a vibração da ligação Si-O; em  $910$   $\text{cm}^{-1}$  banda de deformação Al-OH. Em  $800$ ,  $752$  e  $530$   $\text{cm}^{-1}$  as bandas são atribuídas a vibração da ligação Si-O-Al e, a  $693$ ,  $465$  e  $425$   $\text{cm}^{-1}$  as bandas características da ligação Si-O. Ou seja, bandas referentes a estrutura da argila (DA PAZ et al., 2010).

**Figura 9** - Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)



Fonte: Própria, 2019

### 4.3 Cálculo da umidade dos grãos

Para obter a % de umidade nos grãos foi usada a equação (1):

$$h = \frac{m_i - m_f}{m_f - m_c} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde :

$h$  = teor de umidade do agregado em porcentagem

$m_i$  = massa inicial da cápsula úmida (g)

$m_f$  = massa da cápsula após secagem (g)

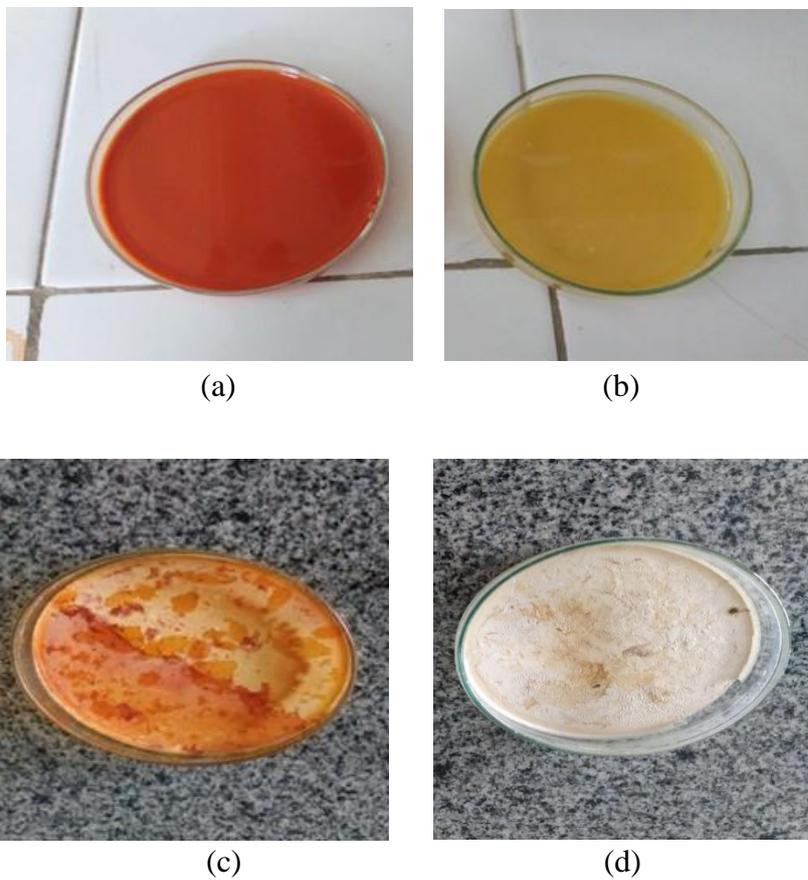
$m_c$  = massa da cápsula vazia (g)

$$h (\%) = \frac{42,0576 - 41,8298}{41,8298 - 40,0556} \times 100 = 12,84\%$$

### 4.4 Avaliação do sistema caulim-urucum

A Figura 10 apresenta o sistema caulim-corante antes e após processo de secagem. Observa-se que o sistema onde a extração foi feita com hidróxido de sódio 0,1M (cor avermelhada), após o processo de secagem a cor é mantida em alguns pontos. No entanto, o sistema onde a extração foi com água, a mudança de coloração é mais acentuada.

Figura 10: Sistema caulim/pigmento urucum: a) pigmento extraído com NaOH; b) pigmento extraído com água; c) após secagem do sistema “a” d) após secagem do sistema “b”.



**Fonte:** Própria, 2019.

## 5 CONCLUSÃO

O caulim usado, proveniente da região Borborema-Seridó, é de origem secundária. A análise por difratometria de raios X, comprova que o sólido é essencialmente caulinítico com picos característicos da caulinita e em menor quantidade quartzo. Secundariamente picos específicos do argilomineral mica, também pode ser observado.

As análises de infravermelho das amostras auxiliaram na identificação da argila, como o Si-O nas camadas tetraédricas e grupos OH nas camadas octaédricas. Foram comprovadas as bandas de estiramento O-H, as bandas de flexão Al-OH e os estiramentos Si-O, comuns para a maioria das argilas cauliníticas.

Com relação ao sistema caulim-corantes observou-se que houve perda significativa da cor durante o período de secagem (7 dias), contudo, após o processo de secagem a cor característica do urucum (vermelho alaranjado) se manteve estável fotoquimicamente, durante um período de 14 dias continuando expostos a luz ambiente, ou seja, não houve modificação da cor dos sistemas caulim-corantes após a secagem. Com recuperação parcial da cor quando o sistema é umedecido novamente.

## REFERÊNCIAS

ALVES, R. W. **Extração de Corantes de Urucum Por Processos Adsorptivos Utilizando Argilas Comerciais e Coloidal Gas Aphrons**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 89 f. Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BRASIL. Regras para Análise de Sementes. **Ministério da Agricultura e da Reforma Agrária**, 1992, 365 p.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2006.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. S. **Análise Instrumental**. 1. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22.; 2016, Natal/RN, **Anais** [...]. Belém: Universidade Federal do Pará, 2016. 10 p. Tema: Avaliação da capacidade e adsorptiva do rejeito de caulim visando seu uso na remoção de corantes em solução aquosa. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/119-035.pdf> Acesso em: 10 de mar. 2019.

CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA. SÃO JOSÉ, A. R.; REBOUÇAS, T. N. H.; PIRES, M. M.; BONFIM, M. P.; SOUZA, I. V. B. Corantes Naturais em Alimentos: Ênfase no Uso do Urucum. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA. **Anais** [...]. Porto Seguro, 2007. Disponível em: [http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev\\_1/PAL01.pdf](http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev_1/PAL01.pdf)>. Acesso em: 27 de fev. 2019.

COSTA, C. L. S.; CHAVES, M. H. **Extração de pigmentos das sementes de Bixa orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 149-152, 2005.

CARPINÉ, Danielle. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação - Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

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

DIAS, Munique. **Estabilidade à radiação UV em estamperia do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim**. Dissertação (Engenharia Química) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

GARCIA, Carlos Eduardo Rocha et al. **Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos**. *Ciência Rural*, v. 42, n. 8, p. 1510-1517, 2012.

GOMES, A. da C. **Encapsulamento de bixina por spray-drying: uma aplicação para a indústria de alimentos**. Trabalho de conclusão de curso (tecnologia de alimentos) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.A.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.

MACIEL, W. L. S. **Estudo do processo de adsorção do corante azul royal dianix cc presente em meio aquoso empregando carvão ativado obtido a partir de um resíduo agroindustrial - semente de siriguela (*Spondias Ppurea* L.)**. Dissertação (Pós-graduação em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013.

MÁRTIRES, R. A. C. Rochas e materiais industriais. **Caulim** - Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2010.

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., et al., **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed., Fortaleza, UFC, 2014.

PIMENTEL, F. A.; STRINGHETA, P. C. **Produção de corantes de urucum em pó, por meio de precipitação ácida, a partir de extratos obtidos em diferentes soluções extratoras**. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v. 3, n. 1, p. 53-57, 1999.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 8 - ISSN 1806- 3322. Campinas - SP, 2010.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. v. 1 São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa Orellana* L.)**. Dissertação (Ciência e tecnologia dos alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

SOUZA, S. P. apud. LOPES, T. J. **Desenvolvimento des estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TOCCHINI, L., & MERCADANTE, A. Z. **Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos.** Ciência e tecnologia de Alimentos, Campinas, 2001.

VOGEL, A. I. et al. **Análise química quantitativa.** Rio de Janeiro: LTC, 2002.