



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADSORÇÃO DE MOLIBDATO EM MINERAIS DE
ARGILA DELAMINADOS E AMORFIZADOS.**

Dissertação apresentada por:

PATRICIA MAGALHÃES PEREIRA

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vanda Porpino Lemos (UFPA)

**BELÉM
2012**

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

P436a Pereira, PatriciaMagalhães

Adsorção de molibdato em minerais de argila delaminados e
amorfizados / Patricia Magalhães Pereira; Orientadora: Vanda
Porpino Lemos– 2012
xv, 77f.: il.

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

1.Molibdênio. 2.Esmectita. 3.Ácido Sulfúrico. 4. Ácido
Húmico. 5. Uréia. I. Lemos, Vanda Porpino, *orient.* II.Universidade
Federal do Pará. III. Título.

CDD 22º ed.:620.17



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências**

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

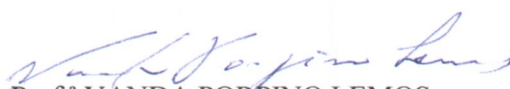
ADSORÇÃO DE MOLIBDATO DE MINERAIS DE ARGILA DELAMINADOS E AMORFIZADOS

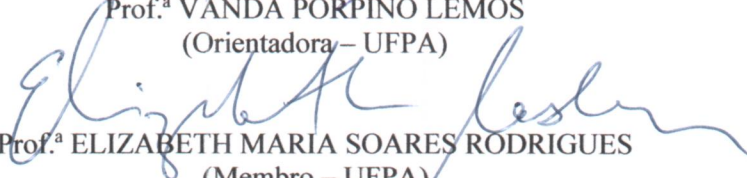
**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
PATRÍCIA MAGALHÃES PEREIRA**

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

Data de Aprovação: 15 / 04 / 2012

Banca Examinadora:


Prof.^a VANDA PORPINO LEMOS
(Orientadora – UFPA)


Prof.^a ELIZABETH MARIA SOARES RODRIGUES
(Membro – UFPA)


Prof. ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Membro - UFPA)

AGRADECIMENTOS

Á Deus que tenho como base e no qual busco forças nos momentos de superação.

À minha família que é o alicerce da minha vida e que sempre está ao meu lado em todos os âmbitos da minha vida e que hoje divide comigo mais esta conquista.

A minha Orientadora Prof.^a Dr.^a Vanda Porpino Lemos pelos ensinamentos durante esta jornada estudantil, me auxiliando nas dúvidas e questionamentos.

A Prof.^a Dra. Elizabeth Rodrigues, pela confiança depositada em mim, pelos anos de amizade e profissionalismo e por ajudar-me em todos os âmbitos da minha vida.

A universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geologia.

Aos técnicos pertencentes ao Instituto de Geociência, em especial ao Natalino e Lopes, e todos os demais que contribuíram nesta pesquisa.

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (UFPA), em especial aos amigos Juliana Pardauil, Natasha Coral, Luiz Kleber e Dorsan Costa pela ajuda nas análises.

Ao LAPAC (UFPA) em especial ao Miguel Braga pelo auxílio nas análises de FTIR.

Ao Prof. Dr. Claudio Lamarão, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-UFPA).

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica e os alunos do Laboratório de Raios-X, Instituto de Geociências, por ter nos ajudado com nossas amostras.

Ao instituto Evandro Chagas pelas análises dos elementos por ICP-OES, em especial à Kelson Faial e Allan Corrêa.

Ao Prof. Afonso Mendes pelo auxílio e empréstimo de reagentes.

Ao instituto de Química, em especial ao Laboratório de Ensino.

Aos meus amigos Elaine dos Reis, Magnólia Magno, Patricia Fonseca e Rodrigo Modesto por estarem em minha vida ao longo dos anos e terem contribuído de forma direta na realização desse trabalho.

As amigas Laís Tavares e Gabriela Arruda, que tive a oportunidade de conhecer e que me ajudaram em diversas análises e nas horas de estudo.

Aos meus irmãos Rogério e Cláudia por me darem sempre força nos momentos que precisei.

Ao Capes pela concessão da bolsa de mestrado;

Agradeço a todos que contribuíram para mais esta realização pessoal. Meu muito Obrigado.

RESUMO

A busca por metodologias eficientes no controle da poluição ambiental, assim como o desenvolvimento de tecnologias nos âmbitos químico, físico e biológico têm sido amplamente discutida a fim produzir alternativas eficientes na melhoria da qualidade de vida e controle de poluentes químicos (orgânicos ou inorgânicos), que ao longo dos anos estão sendo despejados no meio ambiente de forma inconseqüente por residências e indústrias. Desta forma, é importante o conhecimento acerca do comportamento adsorativo de metais nos solos, pois elevadas concentrações de metais geram efeitos desfavoráveis ao meio ambiente. O molibdênio é um elemento essencial para funções biológicas de plantas e animais, porém em altas concentrações no organismo pode gerar deformidades ósseas, anemia, anomalias no fígado e levar a morte. A possibilidade de interação de compostos orgânicos-inorgânicos (Ácido Húmico, Uréia e H_2SO_4) em sedimentos “*in natura*” provenientes da região do Acre, foi investigada, com intuito de se avaliar a possibilidade de aplicação destes materiais em processos de adsorção de molibdato em soluções aquosas. As amostras naturais utilizadas neste estudo possuem elevado teor de minerais de argila, principalmente esmectita, baixo teor de caulinita e minerais primários como feldspato e quartzo. Todas as amostras “*in natura*” foram caracterizadas por DRX, FRX, FTIR, MEV e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e pH_{KCl} . A modificação com ácido inorgânico nas concentrações (0.25; 0.5; 1 e 1,5 Mol.L^{-1}), a temperatura e o tempo de contato foram parâmetros importantes no processo de delaminação desses minerais de argila. Assim como o uso de compostos orgânicos como uréia e ácido húmico foram eficientes no processo de amorfização. O estudo por DRX nas amostras modificadas evidenciam a modificação da estrutura quando utilizado H_2SO_4 nas quatro concentrações, porém tal fato é observado somente para o pico 15Å, característico da esmectita, todos os outros picos não apresentaram significativa alteração. A síntese com compostos orgânicos promoveram a amorfização do pico referencial da esmectita. Desta forma, como o sedimento naturalmente possui argilominerais (esmectita, caulinita) confirmado por DRX, assim como a presença de ferro, indicando uma possível transição da montmorilonita para nontronita, com substituição isomórfica do ferro, espera-se uma maior interação da adsorção do molibdato na fração modificada com relação à natural. A inserção de H^+ devido o processo de modificação com ácido sulfúrico, promoveu a substituição dos íons cálcio na estrutura, confirmado pela análise semi-quantitativa realizada por EDS. Análise por MEV indicaram nas amostras naturais a presença de morfologia placoíde, tal fato não foi observado nas amostras modificadas, no qual foi observado delaminação e amorfização. As condições de equilíbrio no processo de

adsorção foram investigados, no qual foi estabelecido, tempo de 2h e pH foi medido nas soluções antes e após o processo de adsorção. Os dados de equilíbrio foram representados pelos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips. O processo de adsorção teve melhor desempenho nas primeiras concentrações para as amostras S10H15 e S10UH. As amostras modificadas com ácido húmico possuíram maior $q_{máx} = 3.43$, os valores de regressão ajustados ao modelo de Freundlich obtidos apontam um eficiente processo de adsorção, as amostras modificadas adsorveram eficazmente o ânion molibdato em comparação a amostra natural.

Palavras-chave: Molibdênio.Esmectita.Ácido Sulfúrico.Ácido Húmico.Uréia.

ABSTRACT

The search for efficient methodologies to control environmental pollution, as well as the development of technologies in the fields chemical, physical and biological have been widely discussed in order to produce efficient alternatives to improve the quality of life and control of chemical pollutants (organic or inorganic) that over the years are being dumped into the environment so as inconsequential by households and industries. Thus, it is important to know about the adsorptive behavior of metals in the soil, because high concentrations of metals produce adverse effects on the environment. Molybdenum is an essential element for biological functions of plants and animals, but in high concentrations in the body can lead to bone deformities, anemia, abnormal liver and lead to death. The possibility of interaction of organic-inorganic compounds (Humic Acid, Urea and H_2SO_4) in sediments "in nature" from the region of Acre, was investigated with the aim of evaluating the possibility of applying these materials in adsorption processes in molybdate aqueous solutions. The natural samples used in this study have a high content of clay minerals, mainly smectite, kaolinite and low content of primary minerals such as feldspar and quartz. All samples "in nature" were characterized by XRD, XRF, FTIR, SEM and $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ and pH_{KCl} . The modification with inorganic acid concentrations (0.25, 0.5, 1 and 1.5mol.L^{-1}), temperature and contact time are important parameters in the process of delamination of the clay minerals. As the use of organic compounds such as urea and humic acid were efficient in the amorphization. The study by XRD in the modified samples show a change in the structure when H_2SO_4 at the concentrations used, but this fact is only observed for $15\text{\AA}$ peak, characteristic of smectite, all other peaks showed no significant change. The synthesis of organic compounds promoted the amorphization of the smectite peak reference. Thus, as the sediment naturally has clay (smectite, kaolinite), confirmed by XRD and the presence of iron, indicating a transition to the montmorillonite nontronite, and with isomorphous substitution of iron is expected to strong interaction between the adsorption molybdate fractions modified with respect to the natural. The introduction of H^+ due to the modification process with sulfuric acid promoted the replacement of calcium ions in the structure confirmed by semi-quantitative analysis performed by EDS. SEM analysis indicated the presence in natural samples cluster morphology, this fact was not observed in the modified samples, which was observed delamination and amorphization. The equilibrium conditions in the adsorption process were investigated in which it is inserted, time of 2 h and the solution pH was measured before and after adsorption. The equilibrium data were represented by the isotherm models Langmuir,

Freundlich and Sips. The adsorption process had better performance in the concentrations for samples and S10H15 S10UH. The humic acid modified samples contained higher $Q_{\text{máx}} = 3.43$, values regression fit to the model obtained indicate Freundlich efficient adsorption process, the modified samples effective adsorbed molybdate anion in comparison to natural sample.

Keywords: Molybdenum.Smectite.Sulfuric Acid.Humic Acid.Urea.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura de filossilicatos do grupo da esmectita – montmorilonita.....	7
Figura 2 - Esquema referente à heterogeneidade das cargas de superfície da montmorilonita dispersas em solução aquosa (cargas negativas nas faces) e reações nos sítios originando cargas variáveis.....	8
Figura 3 - Modelo referente à estrutura do ácido húmico	11
Figura 4 - Mecanismos de interação entre os grupos funcionais presentes na estrutura do ácido húmico	11
Figura 5 - Mecanismo de interação da uréia.....	12
Figura 6 - Diagrama de especiação de íons molibdato em função do pH	16
Figura 7 - Classificação das isoterma.....	19
Figura 8 - Processo de Síntese do adsorvente contendo uréia	22
Figura 9 - Processo de síntese do adsorvente contendo ácido húmico	23
Figura 10 - Ponto de Viragem referente à determinação da matéria orgânica.....	26
Figura 11 - Processo de adsorção do ânion molibdato (MoO_4^{2-}) nas amostras naturais..	27
Figura 12 - DRX total da amostra S1: Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qtz – quartzo; Mc-Microclíneo; Ab – albita.....	31
Figura 13 - DRX total da amostra S2: Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qtz – quartzo; Mc –Microclíneo; Ab – albita; Cal – calcita.....	32
Figura 14 - DRX total da amostra S10: Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qtz – quartzo.....	33
Figura 15 - DRX total da amostra S11: Sm – esmectita; Qz – quartzo e Ab - Albita.....	34
Figura 16 - DRX referente a fração argila das amostras S1SA (Aquecida), S1SG (Glicolada) e S1SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e ill-ilita.....	35
Figura 17 - DRX referente a fração argila das amostras S2SA (Aquecida), S2SG (Glicolada) e S2SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e ill – ilita.....	36

Figura 18 - DRX referente a fração argila das amostras S10SA (Aquecida), S10SG (Glicolada) e S10SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e Ill – illita	36
Figura 19 - DRX referente a fração argila das amostras S11SA (Aquecida), S11SG (Glicolada) e S11SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e ill – illita.....	37
Figura 20 - Difrátogramas da amostra natural (S1) em comparação com as amostras modificadas com H ₂ SO ₄ (S ₁ H ₂₅ ; S ₁ H ₅ ; S ₁ H ₁ e S ₁ H ₁₅)	40
Figura 21 - Difrátogramas da amostra natural (S2) em comparação com as amostras modificadas com H ₂ SO ₄ (S ₂ H ₂₅ ; S ₂ H ₅ ; S ₂ H ₁ e S ₂ H ₁₅).....	40
Figura 22 - Difrátogramas da amostra natural (S10) em comparação com as amostras modificadas com H ₂ SO ₄ (S ₁₀ H ₂₅ ; S ₁₀ H ₅ ; S ₁₀ H ₁ e S ₁₀ H ₁₅).....	42
Figura 23 - Difrátogramas da amostra natural (S11) em comparação com as amostras modificadas com H ₂ SO ₄ (S ₁₁ H ₂₅ ; S ₁₁ H ₅ ; S ₁₁ H ₁ e S ₁₁ H ₁₅).....	43
Figura 24 - Difrátogramas das amostras S10 e S10UH. (•esmectita, # caulinita, * quartzo).....	44
Figura 25 - Difrátogramas das amostras S10 e S10AH. (•esmectita, # caulinita, * quartzo)	45
Figura 26 - Espectro de infravermelho das amostras naturais: S1; S2;S10 e S11.....	49
Figura 27 - Espectros FTIR da amostra natural (S1) e modificadas com ácido sulfúrico (S ₁ H ₂₅ ; S ₁ H ₅ ; S ₁ H ₁ e S ₁ H ₁₅).....	51
Figura 28 - Espectros FTIR amostra natural (S2) e modificadas com ácido sulfúrico (S ₂ H ₂₅ ; S ₂ H ₅ ; S ₂ H ₁ e S ₂ H ₁₅).....	52
Figura 29 - Espectros FTIR da amostra natural (S10) e modificadas com ácido sulfúrico (S ₁₀ H ₂₅ ; S ₁₀ H ₅ ; S ₁₀ H ₁ e S ₁₀ H ₁₅).....	53
Figura 30 - Espectros FTIR da amostra natural (S11) e modificadas com ácido sulfúrico (S ₁₁ H ₂₅ ; S ₁₁ H ₅ ; S ₁₁ H ₁ e S ₁₁ H ₁₅).....	54
Figura 31 - Espectros FTIR referente às amostras S10 e S10AH.....	55
Figura 32 - Espectros FTIR referente às amostras S10 e S10AH	56
Figura 33 - Micrografias da amostra S1 a e b: aglomerados com perfil lamelar típico de estrutura do tipo esmectita e caulinita.....	57
Figura 34 - Micrografias da amostra S2: a) estrutura lamelar e b) hábito prismático.....	57

Figura 34 - Micrografias da amostra S10 A e B) Presença de estrutura lamelar típica de minerais de argila.....	58
Figura 36 - Micrografias da amostra S11 A e B) Agregados em forma de placoídes	58
Figura 37 - Micrografia e EDS da amostra S10UH	59
Figura 38 - Micrografias da amostra S10UH.....	59
Figura 39 - Micrografia e EDS da amostra S10AH.....	60
Figura 40 -MEV da amostra S10AH.....	60
Figura 41 - Micrografia e EDS da amostra S ₁₀ H ₁₅	62
Figura 42 - MEV da amostra S ₁₀ H ₁₅	62
Figura 43 - Relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio de molibdênio nas amostras S10, S10H15; S10UH e S10AH	63
Figura 44 - Relação entre a quantidade adsorvida e o pH de equilíbrio das amostras S10; S10H15; S10UH e S10AH.....	65
Figura 45 - Amostra S10: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.....	67
Figura 46 - Amostra S10H15: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.....	69
Figura 47 - Amostra S10UH: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.....	69
Figura 48 - Amostra S10AH: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.....	70
Figura 49 - Grau de espontaneidade (R_L) da adsorção para as amostras (S10;S10H15;S10UH e S10AH)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais minerais constituintes dos Filossilicatos	5
Tabela 2 - Composição Química dos minerais do grupo da esmectita.....	6
Tabela 3 - Distribuição de cargas da montmorilonita (cela unitária) sem substituição isomórfica.....	7
Tabela 4 - Simbologia adotada para as amostras modificadas com H ₂ SO ₄	22
Tabela 5 - Principais picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S1.....	30
Tabela 6 - Picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S2.....	32
Tabela 7 - Picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S10.....	33
Tabela 8 - Picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S11.....	34
Tabela 9 - Identificação mineralógica dos principais argilominerais presentes na fração argila das amostras S1,S2, S10 e S11.....	37
Tabela 10 - Distâncias basais referente à amostra S1 em comparação as amostras S ₁ H ₂₅ ; S ₁ H ₅ ; S ₁ H ₁ e S ₁ H ₁₅	40
Tabela 11 - Distâncias basais referente à amostra S2 em comparação as amostras S ₂ H ₂₅ ; S ₂ H ₅ ; S ₂ H ₁ e S ₂ H ₁₅	41
Tabela 12 - Distâncias basais referente à amostra S10 em comparação as amostras S ₁₀ H ₂₅ ; S ₁₀ H ₅ ; S ₁₀ H ₁ e S ₁₀ H ₁₅	41
Tabela 13 - Distâncias basais referente à amostra S11 em comparação as amostras S ₁₁ H ₂₅ ; S ₁₁ H ₅ ; S ₁₁ H ₁ e S ₁₁ H ₁₅	43
Tabela 14 - Composição química média dos elementos maiores encontrados em solos acreanos e materiais de referência	46
Tabela 15 - Composição Química total obtida por FRX referente as amostra S1, S2,S10 e S11	47
Tabela 16 - pH _{PCZ} referente as amostras naturais, medidas em H ₂ O e KCl.....	47
Tabela 17 - Teor de Carbono Orgânico e Matéria Orgânica nas amostras naturais e modificadas.....	48

Tabela18 - Principais bandas relacionadas aos argilominerais por espectrometria no infravermelho encontrados na literatura	50
Tabela 19 - Composição química semi-quantitativa obtida por EDS para as amostras S ₁₀ H ₂₅ , S ₁₀ H ₅ , S ₁₀ H ₁ e S ₁₀ H ₁₅	61
Tabela 20 - Concentração de equilíbrio (Ce) e quantidade adsorvida (qe) referente as amostras S10,S10H15,S0UH e S10AH.....	64
Tabela 21 - Concentração de equilíbrio versus pH das amostras S10; S10H15; S10UH e S10AH.....	66
Tabela 22 - Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO ₄ ²⁻ e suas respectivas funções de erro para a amostra S10.....	68
Tabela 23 - Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO ₄ ²⁻ e suas respectivas funções de erro para a amostra S10H15.....	69
Tabela 24 - Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO ₄ ²⁻ e suas respectivas funções de erro para a amostra S10UH..	70
Tabela 25 - Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO ₄ ²⁻ e suas respectivas funções de erro para a amostra S10AH..	71

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 ALTERAÇÕES NO SOLO.....	4
2.2 ARGILOMINERAIS.....	4
2.2.1 Grupo da esmectita	6
2.3 EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO EM ARGILOMINERAIS	9
2.4 INTERAÇÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ARGILOMINERAIS	10
2.4.1 Ácido Húmico	10
2.4.2 Uréia	12
2.5 MOLIBDÊNIO E SUAS APLICAÇÕES	12
2.5.1 Reações de Molibdênio no solo	14
2.6 PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 MATERIAL DE ESTUDO	21
3.1.2 Condições de Síntese	20
3.1.3 Modificação inorgânica (lixiviação seletiva)	21
3.2. MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DAS AMOSTRAS.....	21
4 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES QUÍMICAS DOS ADSORVENTES.....	23
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	24
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	24
4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	25

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)	25
4.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO (ICP-OES).....	26
4.6 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (M.O)	26
4.7 PONTO ZERO DE CARGA (PCZ)	27
5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	27
5.1.2 Cálculo da quantidade adsorvida de cada cátion.....	27
5.2 MODELOS DE ISOTERMAS	27
5.2.1 Erro de adsorção.....	29
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NATURAIS E MODIFICADAS.....	30
6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – AMOSTRAS NATURAIS	30
6.3 DRX DAS AMOSTRAS MODIFICADAS COM H ₂ SO ₄	38
6.4 DRX DAS AMOSTRAS MODIFICADAS URÉIA/ÁCIDO HÚMICO.....	44
6.4.1 DRX das amostras modificadas com uréia	44
6.4.2 DRX das amostras modificadas com ácido húmico	45
7 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS (FRX)	46
7.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA TOTAL DAS AMOSTRAS NATURAIS	46
7.2 PONTO DE CARGA ZERO	46
7.3 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (M.O)	47
7.4 FTIR DAS AMOSTRAS NATURAIS E MODIFICADAS.....	48
7.4.1 FTIR das amostras naturais.....	48
7.4.2 FTIR das amostras ativadas com H ₂ SO ₄	50
7.4.3 FTIR das amostras modificadas com Uréia e Ácido Húmico	55
7.5 MEV/EDS DAS AMOSTRAS NATURAIS E MODIFICADAS	57
8 TESTES DE ADSORÇÃO	63
8.1 Relação entre pH de equilíbrio e quantidade adsorvida de íons.....	63
8.1.2 Avaliação do pH versus a quantidade adsorvida	65
8.2 Isotermas de adsorção.....	66
8.2.1 Fator de Separação (RL)	71
9 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

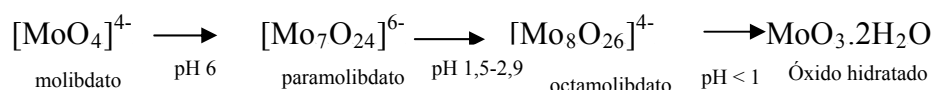
1 INTRODUÇÃO

A busca por metodologias eficientes no controle da poluição ambiental, assim como o desenvolvimento de tecnologias nos âmbitos químico, físico e biológico têm sido amplamente discutida a fim produzir alternativas eficientes na melhoria da qualidade de vida e controle de poluentes químicos (orgânicos ou inorgânicos), que ao longo dos anos estão sendo despejados no meio ambiente de forma inconseqüente por residências e indústrias.

Segundo a ABNT (Norma Brasileira 10.703 – 1989) a contaminação ocorre quando há introdução no meio ambiente (ar, água, solo) ou em alimentos, de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou radioativas em concentrações nocivas ao homem, ou presença de outros elementos que podem afetar a saúde humana.

Metais pesados altamente reativos e bioacumuláveis provenientes da atividade mineradora, industrial e agrícola, tais como: Mn, Pb, Cd, Hg, Cr e Mo, representam um sério problema ambiental, pois dependendo de sua especiação, são altamente tóxicos ao ser humano e contaminam o ambiente aquático acarretando interferência destrutiva à flora, fauna e impossibilitando seu uso para fins humano.

O molibdênio possui considerável toxicidade, sendo potencialmente encontrado na forma de íons molibdato e sulfato em efluentes volumosos de mineração de cobre e molibdênio. Este elemento na forma mineralógica apresenta-se como mineral molibdenita (MoS_2), possui como estados de oxidação mais estáveis: +4 e +6, é solúvel em meio aquoso e dependendo do pH do meio reacional forma compostos diferentes por reações de condensação e formação de um série de polimolibdatos: $\text{pH} > 1,8$ – $\text{H}_2\text{MoO}_{4(\text{aq})}$, entre 1,8 e 5,3 – HMoO^- , e $\text{pH} > 5,3$ o íon molibdato é estável, caso não esteja em contato com um agente redutor, mas é oxidante muito fraco. A formação das espécies estáveis é identificada nas equações abaixo: (Lee, 1999).



A aplicação do molibdênio nos processos industriais, atuando em substituição ao chumbo e cromo em pigmentos de tintas anticorrosivas, assim como em aplicações específicas na área de catálise, (Al Dalama *et al.* 2005), têm sido objeto de estudos, além de ser um elemento essencial em determinadas funções biológicas de plantas e animais.

O aumento na demanda e nas mais diversas aplicações tem gerado disfunções

patológicas nos seres humanos ocasionando conseqüências irreversíveis, o excesso no organismo humano pode causar disfunções como: deformidade nas articulações, distúrbios neurológicos, vômitos, diarreia, anemia, diminuição na taxa de crescimento, síndrome da gota, (Vyskocil, 1999; Giussani *et al.* 2006).

O molibdênio possui forte tendência a acumular-se em solo ricos em matéria orgânica, em geral pode ser adsorvido por argilas, dessa forma a aplicação de argilas naturais ou modificadas nos processos industriais como precursora de adsorventes ou absorventes em tratamento de águas, adsorção de mercúrio (Guerra *et al.* 2009), controle de herbicidas, remoção de Cr(III), Cr(VI) a partir de soluções e em ambientes aquáticos (Porto *et al.* Kabai *et al.* 2003; Park *et al.* 2005), remoção de compostos fenólicos amplamente utilizados na indústria farmacêutica, petroquímica (Akçay, 2004), entre outros, demonstram a potencialidade destes materiais nas mais diversas aplicações industriais. No entanto, assim como outros metais de transição, o molibdênio e seus compostos são tóxicos, com grau de toxidez comparável ao Zn^{2+} e ao Cr^{3+} (Wu, *et al.* 2001).

Um dos processos utilizados na obtenção de argilas modificadas consiste na ativação ácida, pois há um aumento da área superficial específica do material, aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), ocasionado pela substituição de cátions das camadas tetraédricas e octaédricas. A dissolução em ácidos remove impurezas orgânicas e inorgânicas substituindo o íon Ca^{2+} por H^+ . Em esmectita pode ocorrer o aumento em 80% na superfície específica do material devido à esfoliação e criação de poros no material, (Velho, 2005), demonstrou que no caso de bentonita pode passar para 200 a 400m²/g.

Neste trabalho amostras de sedimento *in natura* e modificadas (Ácido Sulfúrico, Ácido Húmico e Uréia), foram caracterizadas por diversas técnicas analíticas de caracterização morfológica, estrutural e química, tais como: (DRX, FTIR, FRX, MEV, ICP-OES, pH_{H2O}/pH_{KCl}), visando a adsorção de íons MoO_4^{2-} em sistema aquoso.

1.1 OBJETIVO GERAL:

Utilizar amostras de sedimento provenientes do Acre (BR Assis Brasil e Rio Branco-Xapuri) em sua forma “*in natura*” e modificada com Ácido Sulfúrico, Ácido húmico e Uréia na preparação de adsorventes visando à sua aplicabilidade na retenção de molibdato em meio aquoso.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover a delaminação e amorfização dos minerais de argilas presentes nos solos argilosos por meio de tratamentos com H_2SO_4 [0.25; 0.5; 1 à 1,5 mol/L], uréia e ácido húmico .
- Simular as condições naturais de adsorção de ânions em minerais de argila utilizando como exemplo a retenção de molibdato nos materiais de partida tratados com ácido húmico e ureia.
- Avaliar a viabilidade e espontaneidade dos processos de adsorção por meio de parâmetros de equilíbrio e termodinâmico das reações envolvidas nestes processos (quantidades adsorvidas, pH de equilíbrio, coeficientes de separação e variação de energia livre).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.

Este capítulo abordará a revisão bibliográfica sobre as principais características dos argilominerais, dando ênfase a esmectita, os métodos de modificação estrutural, aspectos gerais do molibdênio e os principais processos de adsorção deste elemento em soluções aquosa.

2.1 ALTERAÇÕES NO SOLO.

O Solo constitui-se um sistema dinâmico e multifásico que sofre constantes alterações. É originado de alterações físico-químicas sofridas pela rocha assim como transporte de material ao longo do tempo, desta forma, apresenta-se como um material heterogêneo composto por fases distintas com presença de diversos minerais, ar, solução aquosa e matéria orgânica. A rocha matriz devido ao intemperismo químico e físico produz uma variada composição mineralógica nestes solos.

Os minerais originados destas alterações dividem-se em dois grupos: minerais primários e minerais secundários. Minerais primários como quartzo e feldspato são geralmente formados em elevadas temperaturas, sem alteração estrutural, originados a partir de rochas ígneas ou metamórficas. Os minerais secundários são provenientes da alteração dos minerais primários, entre eles destaca-se os minerais de argila (caulinita, vermiculita, esmectita) e óxidos, hidróxidos de determinados elementos comuns no solo (Al, Fe, Ti, Mn). Possuem fração menor que $2\mu\text{m}$ e geralmente são formadas a baixas temperaturas.

2.2 ARGILOMINERAIS

Os argilominerais são minerais constituintes das argilas cuja composição é predominantemente (O, Si, Al, Fe e K). O termo argila refere-se a materiais encontrados no solo com partículas inferiores a $2\mu\text{m}$. A presença de quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica e compostos químicos não cristalinos e amorfos são associados às impurezas encontradas nesses materiais. (Santos, 1989)

Estruturalmente estes argilominerais possuem planos contínuos de SiO_2 , que se entrelaçam em uma rede hexagonal composta por tetraedros ordenados (SiO_4). Formando uma estrutura cristalina em camadas ou fibrosa de silicatos hidratados. Esta morfologia deve-se ao fato dos microcristais apresentarem crescimento preferencialmente em formato de placas ou lamelas com perfil hexagonal, resultado dos arranjos de oxigênio nas folhas de

silicato e hidróxido (Coelho, 2007).

As estruturas morfológicas dividiram-se em duas classes: Silicatos cristalinos com estrutura lamelar (Filossilicatos) ou silicatos cristalinos com estrutura fibrosa (Tabela 1). Estas subdivisões normalmente são realizadas em função de determinadas propriedades estruturais, tais como: distância interplanar basal da forma anidra e hidratada, grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária, expansão e contração das camadas e tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos (Gomes, 1996).

Tabela 1: Principais minerais constituintes dos Filossilicatos.

Nome	Fórmula química
caulinita	$(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$
serpentina-antigorita	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
pirofilita	$(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$
talco	$(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$
mica-muscovita	$(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2)$
esmetita-	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$
montmorillonita	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
clorita-clinocloloro	$(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
palygorskita	$(\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$
sepiolita	

Fonte: Manual de mineralogia (Dana & Hulbert 1994)

Os Filossilicatos dividem-se em duas famílias em função do tipo de intercalação das camadas tetraédricas e octaédricas:

- Camadas 1:1 – empilhamento de uma folha tetraédrica (T) com uma folha octaédrica (O). Dentre os minerais formados por este arranjo, enquadra-se o grupo da caulinita com fórmula química geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no qual, quando os sítios dioctaédricos são constituídos por Alumínio há formação dos minerais: caulinita, dickita, nacrita e haloisita, quando há presença de Ferro e Magnésio nos sítios octaédricos formam-se os minerais: antigorita, chamosita, chrisotila e cronstedita. (Moore & Reynolds, 1997).

- Camadas 2:1– Empilhamento de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha octaédrica, no qual o cátion coordenado geralmente é o Al^{3+} ou Fe^{3+} . Possuem carga negativa advindo das substituições isomórficas. O balanço das cargas é estabilizado por átomos com cargas positivas ou grupos de átomos que se intercalam entre as camadas tetraédricas e octaédricas.

2.2.1 Grupo da Esmectita.

Os minerais do grupo da esmectita subdividem-se em dois subgrupos: Trioctaédrico (Quando todas as posições octaédricas estão preenchidas) e Dioctaédricas (Quando apenas 2/3 das posições octaédricas são preenchidas).

Quimicamente apresentam como fórmula geral teórica: $(E^{+}_{x+y}, E^{2+}_{x+y/2})[Al, Fe^{3+}]_2 \cdot y(Fe^{2+}, Mg)[Si_4Al_x]O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, onde E^{+} (Na^{+} ou K^{+}), E^{2+} (Ca^{2+} ou Mg^{2+}), a diversidade de minerais deste grupo deve-se as substituições isomórficas que ocorrem nas camadas tetraédricas (Si^{4+} substituído por Al^{3+}) e octaédricas (Al^{3+} - Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Li^{+}) e a presença de cátions trocáveis (Tabela 2).

Tabela 2: Composição química dos principais tipos de minerais do grupo da esmectita

Cátion octaédrico	Camada octaédrica	Camada tetraédrica
Fe^{+3}	-----	Nontronita $R^{+}_{0,33}Fe^{+3}_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Al^{+3}	montmorilonita $R^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Beidelita $R^{+}_{0,33}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Mg^{+2}	hectorita $R^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Saponita $R^{+}_{0,33}Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
R – cátion interplanar (Lee, 2004)		

Os minerais constituintes deste grupo possuem estruturalmente duas folhas de silicato tetraédricas (T), nos quais predominam Al, Fe e Si e uma folha central octaédrica (O) contendo geralmente Al, Mg e Fe, estas folhas encontram-se unidas entre si por ligações covalente e camadas por ligações fracas do tipo van der Waals. Na Figura 1 é demonstrada uma estrutura típica da montmorilonita, no qual possui 20 átomos de oxigênio e 4 grupos OH por célula unitária, contendo 8 sítios tetraédricos e 6 sítios octaédricos. A distribuição de carga teórica, sem substituição isomórfica, da célula unitária deste argilomineral é mostrado na Tabela 3. Neste caso, observam-se as duas lâminas tetraédricas e uma lâmina central octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às duas folhas, formando uma camada 2:1. As lâminas crescem na direção **a** e **b**, e são empilhadas ao longo de **c**. Neste caso, íons de cálcio e sódio representam os cátions interlamelares compensadores de carga

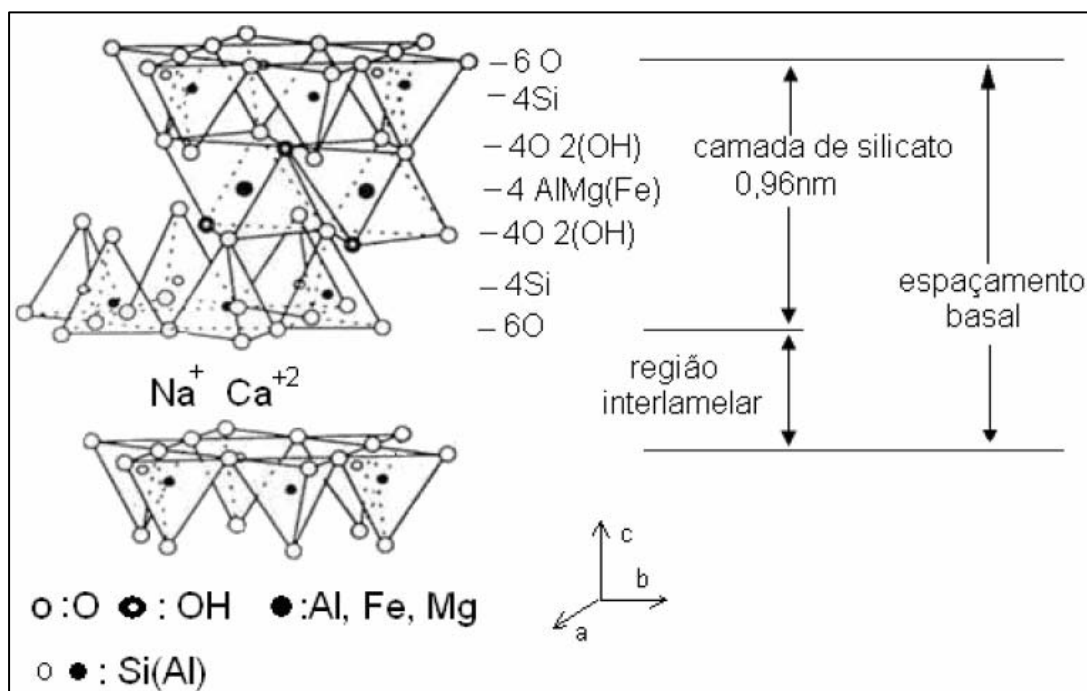


Figura 1: Representação esquemática da estrutura de filossilicatos do grupo da esmectita – montmorilonita (Adptado okamoto, 2003).

Tabela 3: Distribuição de cargas da montmorilonita (cela unitária), sem substituição isomorfica (Grim, 1953, Guimarães, 2007).

Espécie	Carga	Localização
6O^{2-}	-12	Folha tetraédrica
4Si^{4+}	+16	
$4 \text{O}^{2-} + 2\text{OH}^-$	-10	Íons comuns a ambas as folhas
4Al^{3+}	+12	Folha octaédrica
$4 \text{O}^{2-} + 2\text{OH}^-$	-10	Íons comuns a ambas as folhas
4Si^{4+}	+16	Folha tetraédrica
6O^{2-}	-12	

As esmectitas possuem carga elétrica situada na faixa de 0,6- 0,25 por unidade estrutural, possibilitando a intercalação de íons e moléculas polares, devido a esta característica é possível a identificação mineralógica deste mineral utilizando etilenoglicol e glicerol. (Fabris, 2006).

Uma importante característica das esmectitas é a presença de cargas opostas nas lamelas, que contribuem de formas distintas em sua superfície, gerando as cargas dependentes de pH e as cargas permanentes (Figura 2).

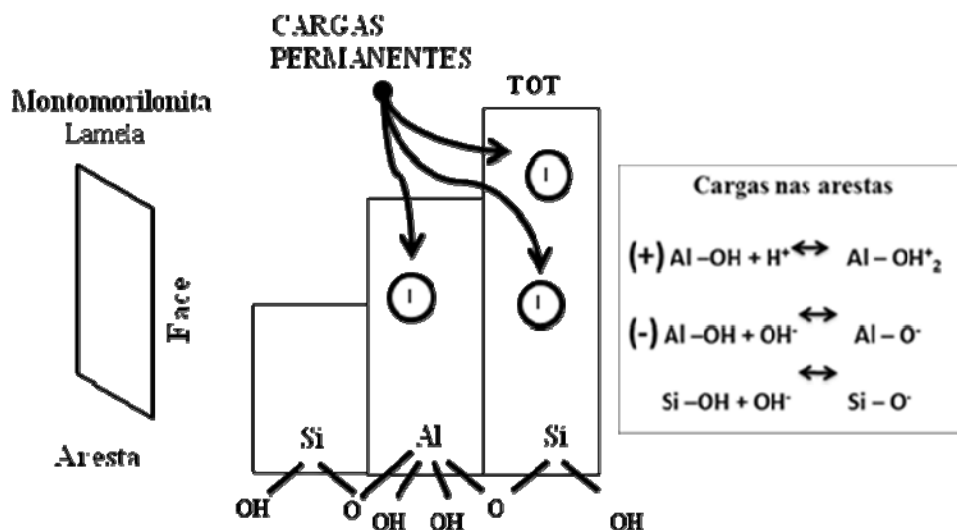


Figura 2: Esquema referente à heterogeneidade das cargas de superfície da montmorilonita dispersas em solução aquosa (cargas negativas nas faces) e reações nos sítios originando cargas variáveis. (Adaptado de Tombáck & Szekeres 2004).

Quando ocorre as substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas há presença de cargas negativas permanentes na superfície das lamelas que são contrabalanceadas pela adsorção de cátions trocáveis na parte difusa da dupla camada elétrica dominantes na faces do mineral. As cargas dependentes de pH (Figura 2), são resultantes principalmente da quebra de ligações nos sítios silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) presentes nas arestas da estrutura. Devido a esta ruptura e dependendo do pH podem ser gerados cargas positivas ou negativas devida a transferencia de H^+ ou liberação OH^- em fase aquosa (Tombáck & Szekeres 2004).

O desequilíbrio das cargas originado das substituições isomórficas, a ruptura das ligações químicas nas arestas e a substituição do hidrogênio por hidroxilas são responsáveis por uma importante característica dos argilominerais, denominada CTC, Capacidade de Troca Catiônica, expressa em miliequivalente por 100 gramas de argilas, consiste na quantidade de cátions adsorvidos na argila. Estes cátions não estão fixados na superfície da argila e podem ser facilmente trocados por outros cátions, esta substituição de cátions trocáveis ocorre de acordo com as características de cada argilomineral, da concentração dos íons trocáveis, dimensões do íon e grau de hidratação (Gomes, 1986, Santos, 1989).

O pH no solo é estabelecido pela determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ), no qual há equilíbrio das cargas elétricas negativas e positivas na superfície. Cada solo possui

sua própria mineralogia e sua natureza ácida é dependente dos vários grupos OH^- presentes na superfície dos diversos minerais presentes no solo, sendo específico o pH de cada solo (Fontes *et al.* 2001). Em geral solos de regiões tropicais possuem $\text{pH} < 7$, sendo solos com características ácidas. Nestes solos é comum a presença de óxidos de Fe e Al, os quais possuem elevados PCZ, sendo, portanto suscetíveis a adsorção de ânions.

O predomínio de cargas positivas ou negativas pode ser estabelecido pelo valor de ΔpH , no qual é expresso pela diferença entre o pH em KCl (1 mol/L^{-1}) e pH em H_2O . Valores positivos (ΔpH) indicam que a carga líquida da superfície é positiva e com isso é favorável a adsorção de ânions, quando for negativo será favorável a adsorção de cátions.

Devido às inúmeras propriedades, as argilas esmectita são modificadas por diferentes métodos, os mais utilizados são: troca iônica, interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos, reações com ácidos, pilarização com cátions metálicos (Bergaya & Lagali, 2001).

Os minerais de argila têm sido amplamente utilizados: remoção de Mn e Fe em efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão, (Goldani, 2007), catalisadores de inúmeros tipos de reações, (Bourikas *et al.* 2001; Leite *et al.* 2001; Saleh, 2006), adsorventes de compostos petroquímicos, (Hanna *et al.* 2005).

2.3 EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO EM ARGILOMINERAIS.

A utilização de ácidos inorgânicos em esmectitas tem como objetivo promover a substituição dos cátions (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) pelo cátion hidroxônio (H^+), além de reduzir o teor de (Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Mg^{2+}) com conseqüente delaminação ou destruição das folhas octaédricas. Os cátions presentes nas bordas das folhas octaédricas são expostos, tornando-se solúveis, com isto, há aumento no diâmetro dos poros e área específica destes materiais e conseqüente redução referente ao pico $d_{(001)}$ nos minerais 2:1, isto ocorre devido a possíveis distorções nos arranjos dos íons que constituem a camada octaédrica devido à troca iônica dos cátions por H^+ (Komadel *et al.* 2006).

O tratamento ácido pode levar ao aumento na área específica em torno de 200 – 400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Breen *et al.* 1995), produzir maior acidez e porosidade e boa estabilidade térmica (Rodrigues *et al.* 2006). A dissolução ácida leva a formação de sílica amorfa e diminuição do grau de cristalinidade do material.

A modificação de minerais de argila utilizando ácidos inorgânicos, usualmente HCl/ H_2SO_4 , tem sido amplamente estudada na literatura, devido ser um dos métodos mais eficientes na produção de materiais ativos para aplicações na indústria de descoloração de

óleos vegetais, catalisadores, adsorventes, entre outros. (Rodrigues *et al.* 2006; Madejová *et al.* 2009; Tertre *et al.* 2006).

Morales *et al* (2009), utilizou bentonitas naturais provenientes da península Santa Helena, Equador, pilarizadas com íon Keggin (Al_{13}), ativando tais amostras com H_2SO_4 para sua aplicação como descolorante de óleos de soja. A ativação ácida após o processo de pilarização mostrou-se eficiente com relação ao aumento da área específica do material e maior remoção dos corantes do óleo, devido à presença de sítios ácidos de Brønsted gerados pela substituição do íon hidroxônio na estrutura da argila.

Foletto *et al* (2001), demonstrou que bentonitas tratadas com H_2SO_4 , apresentam modificação estrutural na folhas octaédricas, sendo dependente do tempo de ativação e da concentração do ácido. A remoção em torno de 40% dos cátions octaédricos das bentonitas foi eficiente na produção de um adsorvente com alto poder descorante para óleo de soja.

2.4 INTERAÇÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS (ÁCIDO HÚMICO E URÉIA) EM ARGILOMINERAIS.

2.4.1 Ácido Húmico ($\text{C}_{187}\text{H}_{186}\text{O}_{85}\text{N}_9\text{S}$):

O Ácido húmico é uma substância solúvel em meio alcalino, com coloração variando de marrom escuro à preto e forma precipitado pela acidificação do extrato alcalino, destaca-se entre as substâncias mais estudadas por seu importante desempenho na agricultura e meio ambiente; ácido fúlvico é a porção que permanece no solo após o processo de acidificação do composto alcalino, sua coloração varia de amarelo até amarelo-marrom e a humina é fração do solo ou sedimento que não pode ser extraída por diluição em meio ácido ou básico, apresentando coloração preta (Ohas & Nakazawa, 1996; Steveson, 1994).

As substâncias húmicas ($\text{C}_{308}\text{H}_{328}\text{O}_{90}\text{N}_5$) possuem uma estrutura química altamente complexa. São materiais amorfos, apresentam coloração escura, são hidrofílicas e parcialmente aromáticas, além de possuírem uma vasta extensão de peso molecular. (Shinitzer & Khan, 1972). De acordo com a solubilidade as substâncias húmicas são classificadas em três tipos: ácido húmico ($\text{C}_{187}\text{H}_{186}\text{O}_{85}\text{N}_9\text{S}$), ácido fúlvico ($\text{C}_{135}\text{H}_{182}\text{O}_{95}\text{N}_5\text{S}$) e humina.

Schulten & Schnitzer, 1993 propuseram um modelo teórico para a estrutura destas substâncias no qual o oxigênio encontra-se ligado aos grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres e o nitrogênio permanece na estrutura associado a estruturas heterocíclicas e nitrilas Figura 3.

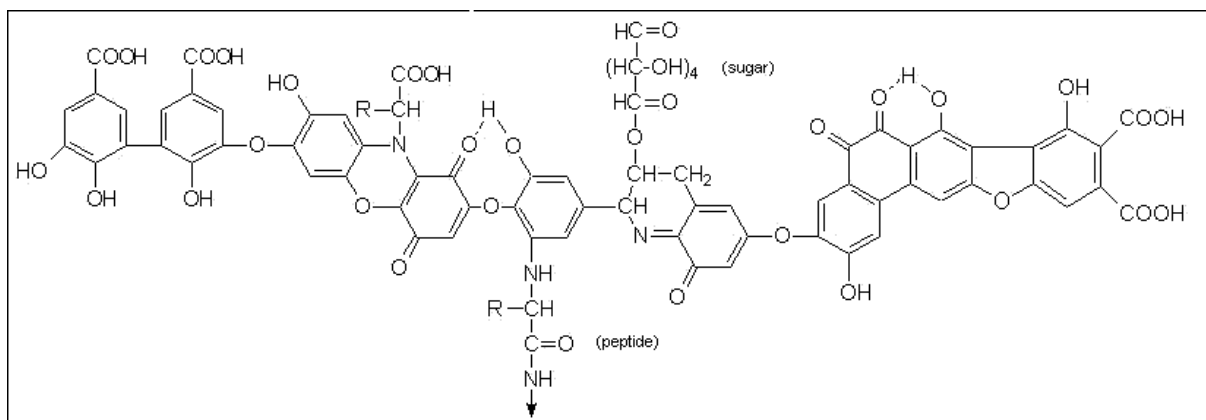


Figura 3: Modelo referente à estrutura do ácido húmico (Schulten & Schnitzer, 1993).

A presença dos grupos funcionais oxigenados em sua composição possibilita a interação destas substâncias com metais em sistemas aquosos devido à formação do complexo metal-ácido húmico. A complexação de íons metálicos é de suma importância para retenção e mobilidade destes contaminantes em solos e água.

Os mecanismos de interação, Figura 4, entre ácido húmico com os argilominerais não são bem definidos devido à complexa rede estrutural da substância, porém é possível que ocorra interação dos ânions com as bordas do cristal, formação de pontes de hidrogênio na superfície da argila, adsorção nos espaços interlamelares ou ligações fracas do tipo van de Waals entre Hidrogênio e os grupos silanol. Schnitzer & Kodama 1966, Varadachari *et al*, 1994, Negré *et al* 2002.

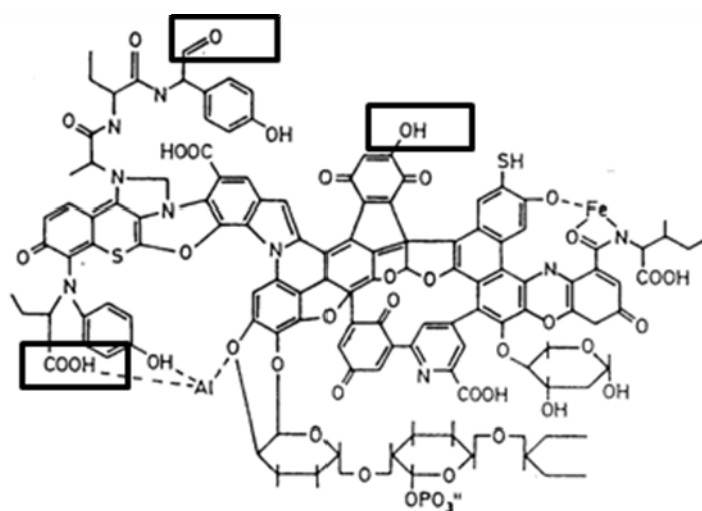


Figura 4: Mecanismos de interação entre os grupos funcionais presentes na estrutura do Ácido Húmico.

Schnitzer & Kodama (1966) demonstraram experimentalmente que o ácido fúlvico penetra na camada da montmorilonita somente sob condições de $\text{pH} < 4.5$, formando

complexos de intercalação, porém devido a extensa e complexa estrutura do ácido húmico, provavelmente este não forma complexos de intercalação.

2.4.2 Uréia ((NH₂)₂CO):

A interação de moléculas orgânicas neutras no espaço interlamelar deve-se a presença de oxigênio nas superfícies das folhas tetraédricas que podem agir como doadores de prótons e formar ligações de hidrogênio com as moléculas que contenham os grupos (-OH) ou (-NH), como no caso da uréia, o tratamento térmico, as condições de síntese - úmida ou á seco (moagem) são consideradas fatores importantes neste processo.

A inserção da uréia nas camadas da esmectita ocorre devido a protonação dos grupos -NH pela água, seguido da troca do NH₂ pelo cátion trocável da estrutura através de ligações de pontes de hidrogênio, esta inserção é interagida por forças íon dipolo devido a doação de um próton do grupo NH₂ aos sítios básicos da esmectita (Abranova *et al.* 2007).

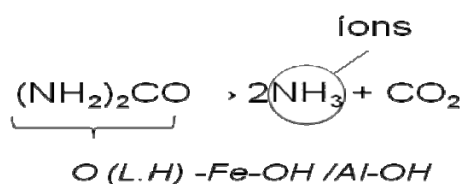


Figura 5: Mecanismo de interação da uréia com íons inseridos em sua estrutura (Fukamachi, 2007)

2.5 MOLIBDÊNIO – APLICAÇÕES

O elemento molibdênio é constituinte do grupo do crômio, apresenta configuração eletrônica no estado fundamental d^5s^1 , possui estados de oxidação +2,+3,+4,+5 e +6, sendo mais estáveis os estados +4 e +6 possui concentração média na crosta terrestre em torno de 1,5mg/Kg ,(Mason & Moore, 1982). Este ocorre na natureza como mineral molibdenita (MoS₂), powellita (Ca(MoW)O₄), molibdita (Fe₂O₃.3MoO₃.8H₂O) e wulfenita (PbMoO₄), podendo ser obtida também como subproduto de minérios de cobre, e quando em presença de ar este mineral é convertido a MoS₃, (Lee, 1999).

O molibdênio pode ocupar posições específicas nos minerais esfeno (CaTiO₃.SiO₄) e titanomagnetita (Fe_{3-x}Ti_xO₄), substituindo quimicamente o titânio e o ferro. O

comportamento geoquímico assemelha-se ao do cobre, pois ambos aparecem em ambientes de depósitos tipo Porfíritico e hidrotermal, em rochas sedimentares as concentrações de molibdênio dependem da presença de matéria orgânica assim como da abundância de materiais argilosos, no caso de folhelhos pretos sua concentração pode chegar à 70mg/Kg de molibdênio, (Ure & Berrow, 1982; Adriano, 1986), em solos mundiais é estimando sua concentração em torno de 0,1 a 40 mg/Kg (Berrow & Reaves, 1984).

Biologicamente o molibdênio está presente nas bactérias fixadoras de nitrogênio, este processo permite a obtenção de valores superiores (175 milhões ton./ano) quando comparados com o processo de fixação de nitrogênio por Haber-Bosch e destilação do carvão (110 milhões ton./ano), (Burgmayer & Stiefel, 1985).

A concentração de molibdênio em água subterrânea não ultrapassa 0,01mg/L, (Shuqair, 2002), demonstrou um aumento desse nível em rejeitos da mina de carvão de figueira no Paraná, tornando-se imprópria ao consumo humano de acordo com a legislação vigente, demonstrando ainda que o molibdênio migra em ambiente extremamente ácidos.

No solo o molibdênio é encontrado principalmente como ânion molibdato (MoO_4^{-2}), mas também como ácido molíbdico (H_2MoO_4). Apesar de o molibdênio ser um elemento essencial em processos biológicos de plantas e animais, pode vir a ser um elemento tóxico que em elevadas concentrações (limite aceitável: nos solos 24ppm, em água de 0.06 e 1.10mg/L) (Aubert & Pinta, 1977) são extremamente nocivas ao homem e meio ambiente.

Atia (2005) estudou os mecanismos de adsorção de cromato e molibdato em bentonita modificada por brometo de cetilpiridina, e verificou que a síntese desta organoargila foi eficiente na remoção destes ânions há um custo razoável.

Silva & Amaral (2006) realizaram um estudo sobre processos de adsorção de metais pesados e avaliaram que quanto maior a valência do metal, maior será adsorção por parte dos argilominerais, e ainda que montmorilonita modificada apresenta melhor desempenho de adsorção que a caulinita.

O provável mecanismo de interação do ânion molibdato no solo ocorre devido à adsorção deste ânion pela fração mineral, principalmente óxidos de ferro, alumínio e pela presença de matéria orgânica. Este ânion possui uma afinidade específica pelos átomos da superfície dos óxidos, sendo adsorvido além de sua concentração. Porém vários parâmetros interferem neste mecanismo de adsorção como pH, concentração de outros ânions, temperatura e tempo de equilíbrio (Siqueira, 1976).

2.5.1 Reações do molibdênio (MoO_4^{2-} e H_2MoO_4) no solo:

As reações de molibdênio no solo normalmente ocorrem em maior proporção devido a presença do ânion molibdato, (MoO_4^{2-}), e em menor quantidade devido as interações com o ácido mobilídico (HMoO_4). A sua presença como ânion faz dele uma exceção entre os elementos metálicos e suas reações são muito semelhantes às do íon fosfato em meio ácido. A pH muito alto ele pode se combinar com o Ca^{2+} , dando CaMoO_4 , que é muito solúvel, ao contrário do fosfato de cálcio, que é muito pouco solúvel.

Não há relatos definidos na literatura sobre qual mineral específico no solo rege as interações de solubilidade do molibdenio, porém Lindsay (1972), estimou a solubilidade do do molibdenio, em sua forma mais comumente encontrada (MoO_4^{2-}), definida na equação 1:



$$[\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{-20,5}/[\text{H}^+]^2$$

Esta relação, demonstra que a concentração do molibdato é diretamente proporcional ao pH, ou seja, sua concentração aumenta cem vezes para cada unidade de aumento do pH.

As reações de adsorção do molibdênio com a parte mineral do solo são de extrema importância, controlando sua disponibilidade na solução. Ele é retido fortemente pelos óxidos de ferro e de alumínio, por mecanismo de troca de ligantes ou penetração aniônica, como já referido para o boro, só que aqui a energia de ligação é bem maior. Suas reações com os minerais de argila ocorrem, principalmente, em arestas quebradas, onde grupos Al-OH ou Fe-OH encontram-se expostos (Camargo, 2006).

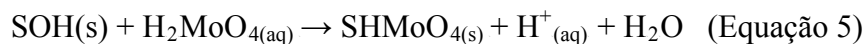
Lindsay 1979, sugeriu que as reações do molibdênio (MoO_4^{2-}) ocorrem em quase todas as faixas de pH e estas reações são em função do ácido mobilídico.



No qual os valores de pKs, em sua forma logarítmica negativa são 4.00 (1) e 8.24(2).

Desta forma, as reações que normalmente ocorre na superfície de solos em casos de adsorção ocorrem entre SOH e H_2MoO_4 . Representado pelas reações abaixo:





O SOH representa 1 mol de hidroxila da superfície reativa ligada ao íon metálico S(Al ou Fe) em óxidos ou ao aluminol nos minerais de argila. As reações de complexação do Mo na superfície em função do constante de equilíbrio:

$$K^1\text{Mo(int)} = \frac{[\text{SHMoO}_4]}{[\text{SOH}].[\text{H}_2\text{MoO}_4]} \quad (\text{Equação 6})$$

$$K^2\text{Mo(int)} = \frac{[\text{SHMoO}_4^-].[\text{H}^+]}{[\text{SOH}].[\text{H}_2\text{MoO}_4]} \exp(-F\Psi/RT) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

F – Constante de Faraday (C.mol^{-1})
 Ψ – Potencial da superfície
 R – Constante dos gases ($\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 T – Temperatura absoluta (K)
 $[]$ – mol.L^{-1}

Goldber *et al.* (1996). Demonstraram que a adsorção de molibdênio em minerais de argila ocorre em uma faixa específica de pH situada entre 3 à 5, sendo que próximo a 7 a adsorção é quase nula, isto ocorre devido a maior possibilidade de protonação nesta faixa de pH. A adsorção de molibdênio aumenta na ordem: caulinita bem cristalizada > caulinita mal cristalizada > illita > montmorilonita

Borges (2002) estudou a cinética de adsorção de íons molibdato em quitosanas, e verificou que a remoção de molibdato não é eficiente nos primeiros 15 minutos de adsorção devido apresentar um valor de $\text{pH} < 4$, pois neste valor de pH há predominância das espécies aniônicas do molibdênio, a maior adsorção de Mo, ocorre após 60 minutos de contato, pois neste tempo o pH da solução é maior que 4.5 Figura 6.

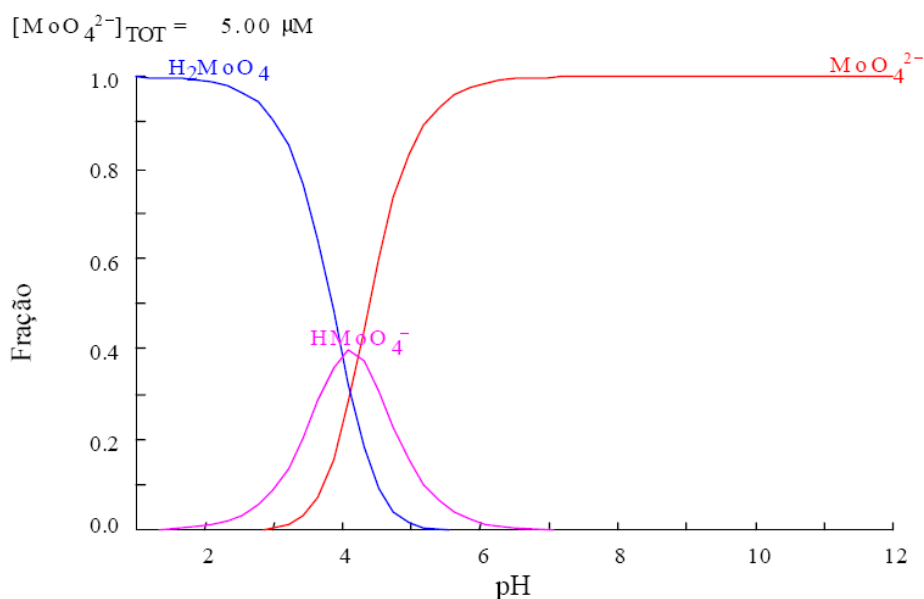


Figura 6: Diagrama de especiação de íons molibdato em função do pH. (Borges, 2002)

2.6 PROCESSOS DE ADSORÇÃO.

A adsorção consiste na acumulação de uma substância em uma interface, devido à interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios com função adsorvente. Este tipo de interação ocorre com duas fases imiscíveis (adsorbato e adsorvente) postas em contato e são regidas por interações fracas do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e van der Waals, sendo possível também a interação por ligação covalente ou iônica entre as espécies O'Neill (1985).

Existem diversos modelos que explicam a adsorção através de isotermas no qual é expressa a quantidade de soluto adsorvida (q_e) em função da concentração do soluto remanescente na solução (C_e): Langmuir, Freundlich, Sips, Tempkin, Toth, Redlich-Peterson, Sips, Fritz-Schlunder, Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) e Dubinin-Radushkevich.

Os modelos teóricos mais estudados e que serão descritos neste trabalho correspondem aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

2.6.1 Isotermas de Langmuir.

Um dos modelos teóricos mais simples é o proposto por Langmuir (1916), para a adsorção de gases sobre a superfície de metais. Esse modelo matemático assume a adsorção

das moléculas em monocamada sobre determinada superfície. Este modelo teórico admite que as moléculas sejam adsorvidas em sítios definidos e distribuídas homogeneamente pela superfície, sendo que ocorre a máxima adsorção quando a camada monomolecular recobre totalmente a superfície do adsorvente. Entretanto, este modelo considera que cada sítio ativo pode receber apenas uma espécie adsorvida. A energia envolvida nesta adsorção é a mesma em todos os sítios de adsorção e não sofre influência das vizinhanças (Baran, *et al.* 2006)

A equação de Langmuir em sua forma linearizada é dada pela fórmula abaixo:

$$C_e/q_e = 1/K_L + a_L/K_L \cdot C_e \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

C_e = concentração da fase líquida no equilíbrio ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$);

q_e = quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_L e a_L = constantes de Langmuir ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Valores das constantes relacionadas a Langmuir (K_L e a_L) podem ser obtidas a partir de um gráfico C_e/q_e versus C_e , no qual K_L será determinada pelo coeficiente linear da reta ($1/K_L$) e a_L através do coeficiente angular da reta (a_L/K_L). A quantidade máxima adsorvida em uma monocamada ($Q_{\text{máx}}$) é obtida pela relação (K_L/A_L) (Allen *et al.* 2003)

2.6.2 Isotermas de Freundlich.

O modelo proposto por Freundlich implica que ocorra adsorção em forma de multicamadas com energias superficiais heterogêneas. Como a superfície é heterogênea, os sítios de adsorção presentes são diferentes e nem sempre está disponível, desta forma, a energia de adsorção irá variar em função das interações das moléculas de adsorbato na superfície.

Neste modelo se há um aumento na concentração do adsorbato irá provocar um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície, teoricamente infinitas adsorções podem ocorrer (Allen *et al.* 2003).

A equação de Freundlich em sua forma linearizada descrita abaixo:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_e \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

C_e = concentração da fase líquida no equilíbrio (mol.dm^{-3});

q_e = quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio (mol.g^{-1});

K_F = indicador da capacidade de adsorção ($\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$);

n = intensidade da adsorção.

2.6.3 Isotermas de Redlich-Peterson.

Este modelo utiliza uma ampla faixa de concentração para representar o equilíbrio de adsorção. Descrevendo as características das isotermas de Langmuir e Freundlich, incorporadas em uma única equação matemática, definida através de três parâmetros (K_R , a_R e $\beta \leq 1$). Abaixo a forma linearizada da equação (Choy *et al.* 1999):

$$\ln [K_R.C_e/q_e - 1] = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (\text{Equação } 10)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio (mol.g^{-1});

K_R e a_R = constantes ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}$);

Se $\beta = 1$; equação torna-se idêntica a Langmuir

$B = 0$; aplica-se a lei de Henry*

* Lei de Henry: $P = K.X$ (P – Pressão do gás sob solução, K – constante de proporcionalidade e X – solubilidade do gás)

2.6.4 Isotermas de Sips.

Este modelo está relacionado a combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. No qual se houver baixa concentração este modelo reduz-se efizcamente ao modelo de Freundlich, em altas concentrações obdece a lei de Langmuir:

$$q_e = Q_{\text{máx.}} (K_s.C_e^{n_s}/1+(K_s.C_e)^{n_s}) \quad (\text{Equação } 11)$$

Onde:

$Q_{\text{máx}}$ = Capacidade máxima de adsorção para Sips (mg.g^{-1});

K_s e n_s = constante de Sips ($\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_s}$;

Outra classificação mais detalhada são as isotermas de adsorção proposta por Giles *et al.* (1970). Neste estudo as isotermas são divididas em 4 classes em função de sua inclinação inicial (S – Spherical; L – Langmuir; H – Highaffinity; C- Constant partition) e 4 subgrupos (1,2,3,4) baseados na forma da parte superior da curva.

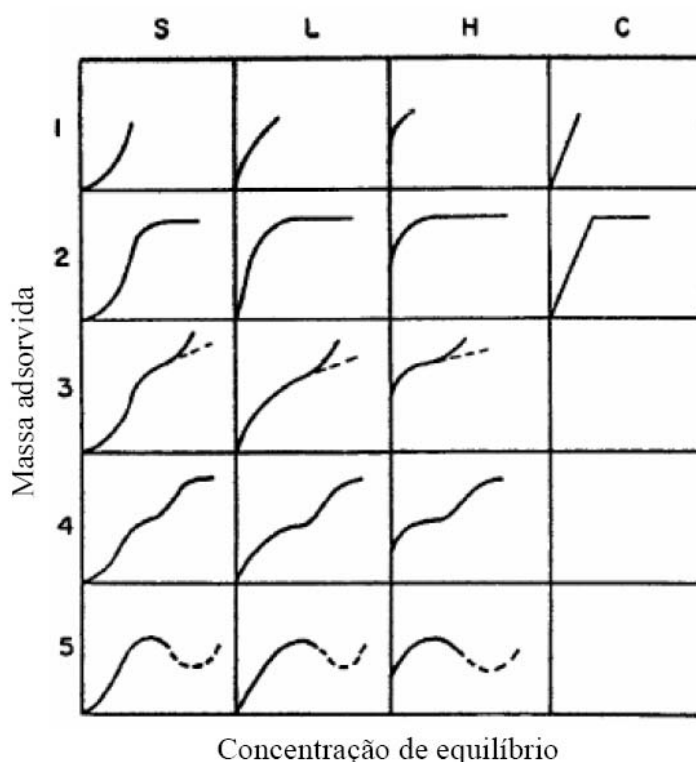


Figura 7: Classificação das isotermas segundo Giles *et al.* 1970.

As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorventes - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente. As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. As isotermas do tipo H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

As isotermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante. Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície em que o

adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Subgrupo 3 - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão. Subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido. Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato - adsorvente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as localizações das amostras utilizadas neste estudo, abordando de forma detalhada a preparação das amostras, bem como as condições experimentais utilizadas no processo de síntese.

3.1 MATERIAL DE ESTUDO

As amostras utilizadas neste trabalho foram previamente coletadas por pesquisadores do Museu de Geociências-UFPA. As mesmas são provenientes do Estado do Acre, BR 317 (Assis Brasil) com coordenadas geográficas em UTM: (544567 S -8797646 W); (439240 S - 87920830 W) e Rio Branco-Xapuri (627381 S -8893543 W)

3.1.2 Condições de Síntese.

Todas as amostras naturais utilizadas neste trabalho foram trituradas, quarteadas e pulverizadas mecanicamente para posterior processo de modificação química. De acordo com a localização as amostras foram designadas S1, S2, S10 e S11.

A caracterização das amostras foi realizada nos laboratórios pertencentes ao Instituto de Geociências (Laboratório de Difração de Raios X, Laboratório de Análises Químicas, Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura) assim como nos laboratórios do Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química (Laboratório de Catalise e Oleoquímica - LCO e Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis - LAPAC), todos pertencentes à Universidade Federal do Pará. As análises referentes à concentração de molibdênio nas amostras foram realizadas no Laboratório de Meio Ambiente, pertencente ao Instituto Evandro Chagas.

3.1.3 Modificação Inorgânica das amostras – Lixiviação seletiva.

A síntese seguiu a metodologia descrita por (Makó *et al.* 2006), no qual 6g das amostras foram lixiviadas com 300 mL de H_2SO_4 , em diferentes concentrações (0.25; 0.5; 1 e 1.5 Mol/L), as soluções resultantes permaneceram em chapa aquecedora por 2h/90°C, resfriando à temperatura ambiente. Posteriormente as amostras foram filtradas á vácuo com 200 mL de água deionizada, efetuando 3 repetições com mesmo volume. As amostras permaneceram em repouso por 15h, sendo posteriormente seca em estufa 100°C/10h.

As amostras foram denominadas:

Tabela 4: Simbologia adotada para as amostras modificadas com H_2SO_4 .

	0.25 Mol/L	0.5 Mol/L	1 Mol/L	1,5 Mol/L
	S1H25	S1H5	S1H1	S1H15
Amostras	S2H25	S2H5	S2H1	S2H15
	S10H25	S10H5	S10H1	S10H15
	S11H25	S11H5	S11H1	S11H15

3.2 MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DAS AMOSTRAS.

3.2.1 Uréia:

A síntese seguiu a metodologia descrita por Gardolinsky adaptado (2001). Neste processo foram utilizadas 3g amostra em 50 mL de solução de uréia, seguida de agitação magnética por 20 minutos e 15 minutos em banho ultrasom. As soluções resultantes permaneceram em repouso por 24h. As amostras foram lavadas com 150 mL de água deionizada, o pH obtido para amostras foi mantido em 5,5 e 9 para avaliar a efeito do pH do processo. As amostras ficaram em contato por 5 dias, sendo posteriormente centrifugada à 2000rpm/10min. O sobrenadante foi descartado e o resíduo seco em estufa por 24h/50°C. Neste experimento somente as amostras S2 e S10 foram modificadas, recebendo as denominações S2UH e S10UH.

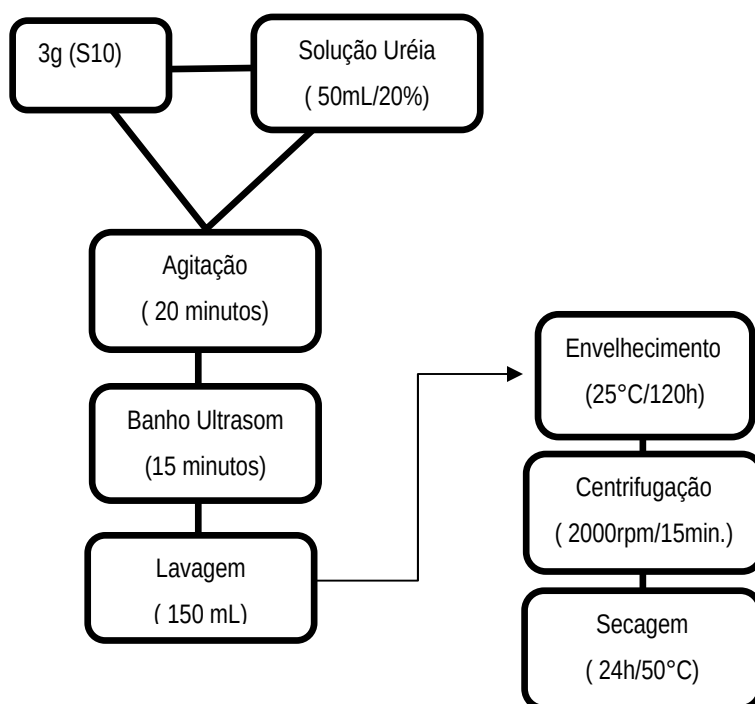


Figura 8: Processo de Síntese do adsorvente contendo Uréia. Gardolisnky (2001).

3.2.2- Ácido Húmico:

- 1- - Foi preparado uma solução estoque contendo 100 mL de água deionizada, 10 mL de NaOH e 0,1g Ácido Húmico, mantendo o pH do meio reacional básico.
- 2- - A modificação consistiu em adicionar 30 mL da solução estoque em 2,5g da amostra, sofrendo agitação ocasional durante 1h, mantendo á mesma 25°C/18h escuro. A amostra passou pelo processo de liofilização à -55°C (Liofilizador – Liotop L101), até completa secagem.

Somente as amostras S2 e S10, por conterem maior teor de argila foram modificadas, recebendo a denominação S2AH e S10AH.

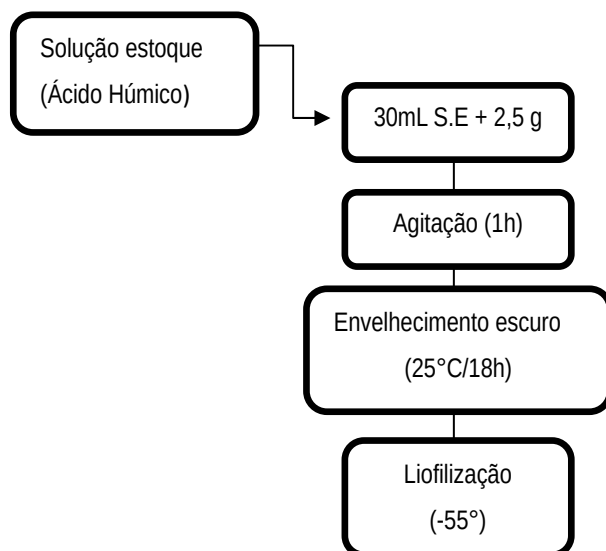


Figura 9: Processo de síntese do adsorvente contendo Ácido Húmico.

4 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES QUÍMICAS DOS ADSORVENTES

As amostras “*in natura*” e modificadas foram caracterizadas a partir de suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas utilizando diversas técnicas analíticas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Dispersão de Energia (MEV-EDS), Carbono Orgânico, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Carga Superficial dos Adsorventes.

As propriedades texturais serão obtidas a partir dos estudos das isotermas de adsorção.

- 1- Experimentos e construção das isotermas de adsorção utilizando modelos de Langmuir, Freundlich e Sips;
- 2- Determinação dos erros de adsorção, coeficiente de separação e termodinâmica do processo através do cálculo da energia livre de Gibbs.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX):

A Difração de Raios X foi empregada como metodologia de caracterização a fim de identificar os minerais presentes (argilominerais e óxidos) nas amostras de solo estudadas.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de

Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$, (n é um número inteiro, λ comprimento de onda dos raios incidentes, d é a distancia interplanar e θ é o ângulo de difração), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). (Bragg 1908)

A fração argila $< 2\mu\text{m}$ foi preparada utilizando 15g do solo em 100 mL de água destilada, seguida de desagregação em banho ultrasom. A solução foi centrifugada à (1000 rpm- 2 minutos). O sobrenadante resultante foi pipetado sobre uma lâmina de vidro, no qual foi seco ao ar.

Para determinação do tipo de esmectita (dioctaédrica ou trioctaédrica) presente na fração argila (Lâmina desorientada), utilizou-se o método proposto por (Moore & Reynolds Jr. 1997), no qual lâminas de vidro foram impregnadas com graxa de silicone; aplicou-se sobre elas o material com fração $< 2\mu\text{m}$.

O equipamento utilizado foi o Difratômetro X PERT-PRO modelo PW3050 da PANanalytical, locado no laboratório de Raios-X (Geociências–UFPA), ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) equipado com tudo de Cu, tempo de contagem 20s, com uma corrente de 40 mA e tensão de 40 kV.

Para a fração argila foi realizado varredura de 3° a $35^\circ/2\theta$. As lâminas desorientadas foram submetidas á uma corrida lenta de 55° a $65^\circ/2\theta - 0.5^\circ/\text{minuto}$.

O software utilizado para indexação dos picos foi: X' pertHighScore, versão (2.1b) e foi utilizado o bando de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR):

A espectroscopia na região do infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substancias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais. A análise dos espectros na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização, pois fornece uma avaliação qualitativa da presença de grupos funcionais próprios do argilomineral puro e modificado.

As análises foram realizadas no LAPAC-UFPA em um IR-100 spectrometer, os espectros foram realizados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com lamina de ZnSe.

4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X:

Esta técnica permite avaliar a composição química em relação aos elementos maiores.

As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X, Instituto de Geociências, UFPA – PA, utilizando o espectrômetro sequencial Axios Mineral, tubo de raios-x cerâmico, ânodo de Rh de 2,4W, PANalytical. As determinações foram realizadas no programa IQ + Semiquant, utilizando pastilha prensada (3g de amostra para 0,6g de parafina) e perda ao fogo de 1000°C.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS):

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) no qual é possível avaliar a morfologia e determinar a composição química semi - quantitativa.

As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz. Na análise química semi - quantitativa dos minerais foi utilizado um detector de energia dispersiva (EDS), no qual as medições são realizadas por sistemas de micro-análises (análises pontuais).

As imagens foram obtidas em microscópio Zeiss – LEO 1430, as amostras foram metalizadas com platina, tempo de recobrimento de 2 minutos, corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 10KV, distância do trabalho = 15mm.

4.5 ESPECTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO (ICP OES)

Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP OES), modelo Vista-MPX CCD simultâneo (Varian, Mulgrave, Austrália), configuração axial e equipado com um sistema de amostragem automático (SPS - 5). O controle das condições operacionais do ICP OES foi realizada com o software ICPExpert Vista.

4.6 DETERMINAÇÃO MATÉRIA ORGÂNICA (% MO):

Esta análise permite inferir sobre a quantidade de matéria orgânica presente nas amostras naturais e modificadas. O conteúdo de carbono orgânico oxidável foi determinado pelo método de Walkey-Black (1947), seguindo a metodologia proposta pelo laboratório temático de plantas e solos (Inpa), no qual utilizado o calor de diluição do H₂SO₄ e oxidação

do dicromato de potássio, dessa forma, a matéria orgânica não é oxidada. A titulação é realizada com sulfato ferroso amoniacal.

O procedimento consiste em transferir 0.5g do solo para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ (1N) e 10 mL de H_2SO_4 concentrado e esperar esfriar por 30 min. Após este tempo adicionar 100 mL de água destilada.

A titulação deve ser feita com $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.5N), utilizando com indicador a fenantrolina, é importante observar o ponto de viragem. A matéria orgânica é obtida pela determinação da concentração de carbono no solo, pela fórmula: $MO = 1.72 \cdot C$.

4.7 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ}):

As determinações referentes ao ponto de carga zero foram realizadas segundo duas metodologias.

- pH em H_2O e pH em KCl.
- Método proposto por Van Raij & Peech (1972).

Neste método o pH_{PCZ} é determinado através de uma massa fixa da amostra em diferentes concentrações de NaCl ($0,01 \text{ mol/L}^{-1}$; $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$; 1 mol/L^{-1}), agitação por 24h, seguida da titulação com HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$. O pH_{PCZ} é determinado através do ponto de intercessão referente as concentrações x pH na curva de titulação.

5 ADSORÇÃO DE MOLIBDÊNIO:

5.1 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO:

Os testes de adsorção foram realizados utilizando 0,5g de cada amostra em frascos de polietileno de 25 mL; seguida da preparação de uma solução estoque de Molibdato de Amônio (200ppm) e preparação de 50 mL da solução de KCl 0.06M (Força iônica).

Em cada frasco foram adicionados: 20 mL da solução de molibdato + 1 mL da solução de KCl, intervalo de 5 a 50 ppm e completar o volume com água mílique. Preparou-se o branco de cada concentração, verificou-se o pH das suspensões antes e depois da adsorção. As suspensões obtidas ficaram em agitação por 2h em temperatura ambiente ($\pm 30^\circ C$) e filtração das suspensões.

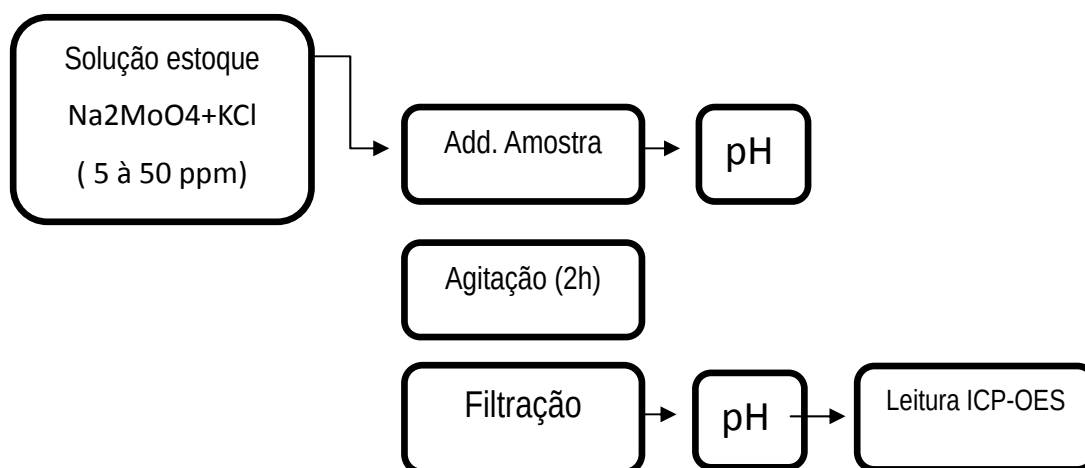


Figura 11: Processo de adsorção do ânion molibdato (MoO_4^{2-}) nas amostras naturais.

5.1.2 Cálculo da quantidade adsorvida (q_e)

A capacidade de adsorção de um cátion/ânion é dada por (q_e) expressa pela equação abaixo:

$$q_e = (C_i - C_e) \cdot V / m \quad (\text{Equação 12})$$

Onde;

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg)

C_i = concentração inicial do íon na solução (mg/L)

C_e = Concentração do íon no equilíbrio (mg/L)

V = volume da solução (L)

m = massa do adsorvente.

5.2 MODELOS DE ISOTERMAS:

O estudo de equilíbrio em sistemas de adsorção é realizado em temperatura constante a partir de diferentes concentrações iniciais de adsorvato em contato com o adsorvente. O estudo deste equilíbrio consiste no ajuste de modelos matemáticos (isotermas de adsorção) aos dados obtidos experimentalmente, tais modelos irão descrever qual tipo de adsorção está ocorrendo: homogênea (Isoterma de Langmuir), heterogênea (Freundlich), homogêneo-heterogênea (Sips). Neste estudo todos os modelos foram ajustados as formas linearizadas das isotermas.

Isoterma de Langmuir: Este modelo assume que ocorre adsorção em um número definido de sítios, sendo que um sítio ativo irá interagir somente com uma espécie de adsorvato, estes sítios são energeticamente equivalentes e não irá ocorrer interação entre as espécies adsorvidas, este modelo explica a adsorção em monocamadas e sua forma linearizada está expressa na equação abaixo (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) concentração de equilíbrio do sobrenadante; K_L - constante de afinidade de Langmuir e $Q_{\text{máx}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é capacidade máxima de adsorção.

Este modelo permite prever através do cálculo do fator de separação (R_L) prever o tipo de espontaneidade no processo de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (\text{Equação 14})$$

A adsorção será favorável se $0 < R_L < 1$; desfavorável $R_L > 1$; irreversível $R = 0$ e linear $R = 1$.

Isoterma de Freundlich: Neste modelo a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração dos adsorventes, este modelo se ajusta melhor em sistemas heterogêneos. A equação descrita abaixo segue um modelo exponencial.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde; KF é a constante de Freundlich (adimensional) e n expoente de Freundlich (adimensional).

Isoterma de Sips ou Langmuir-Freundlich: Este modelo apresenta comportamento semelhante às isotermas de Langmuir e Freundlich, se em baixas concentrações de iniciais de adsorvato, (C_e) for igual a zero, logo seguirá o modelo de Freundlich, caso seja diferente de zero, devido elevadas concentrações (C_e) a isoterma seguirá o modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot (K_s \cdot C_e)^{1/n}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n}} \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 16})$$

Onde; $Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_s (mg L^{-1})^{-1/n}

5.2.1 Função de Erro (F_{erro}) na adsorção:

A função de erro no processo de adsorção descreve o real comportamento da adsorção, devido o ajuste entre os dados teóricos obtidos para o (q_e teórico referente às isotermas estudadas) e o (q_e obtidos experimentalmente), esta função compara ponto a ponto do equilíbrio experimental e ajusta aos modelos de isotermas.

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\frac{\sum_i^p \left(\frac{Q_{i \text{ modelo}} - Q_{i \text{ experimental}}}{Q_{i \text{ experimental}}} \right)^2}{p}} \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 17})$$

Onde; $q_{e \text{ modelo}}$ é obtida a partir dos modelos teóricos; $q_{e \text{ experimental}}$ obtido através dos dados experimentais, podendo ser determinado de cada ponto ou pela média dos valores em caso de muitos pontos, e p é o numero de pontos utilizados no processo de adsorção.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NATURAIS E MODIFICADAS.

6.1.2 Caracterização Mineralógica.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – AMOSTRAS NATURAIS.

A mineralogia de todas as amostras naturais identificadas por DRX é formada por minerais de argila como esmectita, caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e minerais não argilosos como quartzo (SiO_2), Microclíneo (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e calcita (CaCO_3).

O espaçamento basal ($d_{001} \sim 15\text{\AA}$ e $d_{100} \sim 4,5\text{\AA}$, observado nas amostras sugere a predominância de uma esmectita cálcica, assim como traços de caulinita ($d_{001} \sim 7,74\text{\AA}$). A identificação dos minerais não argilosos foi realizada mediante a presença dos espaçamentos basais, quartzo- α ($d \sim 3,36\text{\AA}$ e $4,25\text{\AA}$), microclíneo ($d \sim 3,23\text{\AA}$ e $3,19\text{\AA}$); albita ($d \sim 3,18\text{\AA}$) e calcita ($d \sim 3,03\text{\AA}$). Os picos observados são condizentes com as esmectitas encontradas na região do Acre entre os rios Purus e Jurúa, as ilitas ocorrem frequentemente entre os rios Laco e Caeté, a caulinita não é comumente encontrada nestes sedimentos e o quartzo é o mineral mais abundante em argilas provenientes desta região. (Almeida *et al.* 2005; Fernandes 2006).

No difratograma da amostra S1, (Figura 12) foi identificada a presença de minerais do tipo esmectita, possivelmente nontronita (JCPDS 02-0017) devido o aparecimento $d_{001} \sim 14,8\text{\AA}$ e $d_{002} \sim 4,48\text{\AA}$, presença de caulinita (JCPDS 14-164) $d_{001} \sim 7,18\text{\AA}$, quartzo (JCPDS 86-1560) $d_{011} \sim 3,34\text{\AA}$ e $d_{100} \sim 4,26\text{\AA}$. Além de albita (JCPDS 09-0466) $d_{002} \sim 3,19\text{\AA}$ e K-feldspato (JCPDS 22-0675) $d_{220} \sim 3,24\text{\AA}$. (Tabela 5).

Tabela 5: Principais picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S1.

Amostra	Mineral	Hkl	2 θ	d[$\text{\AA}$]
S1	caulinita	001	12.3	7.18
		002	19.8	4.48
	esmectita*	001	5.95	14.85
		002	19.8	4.48
	quartzo	011	26.5	3.34
		100	20.83	4.26
	albita	002	27.9	3.19
	microclíneo	220	27.4	3.24

* Grupo esmectita – tipo nontronita

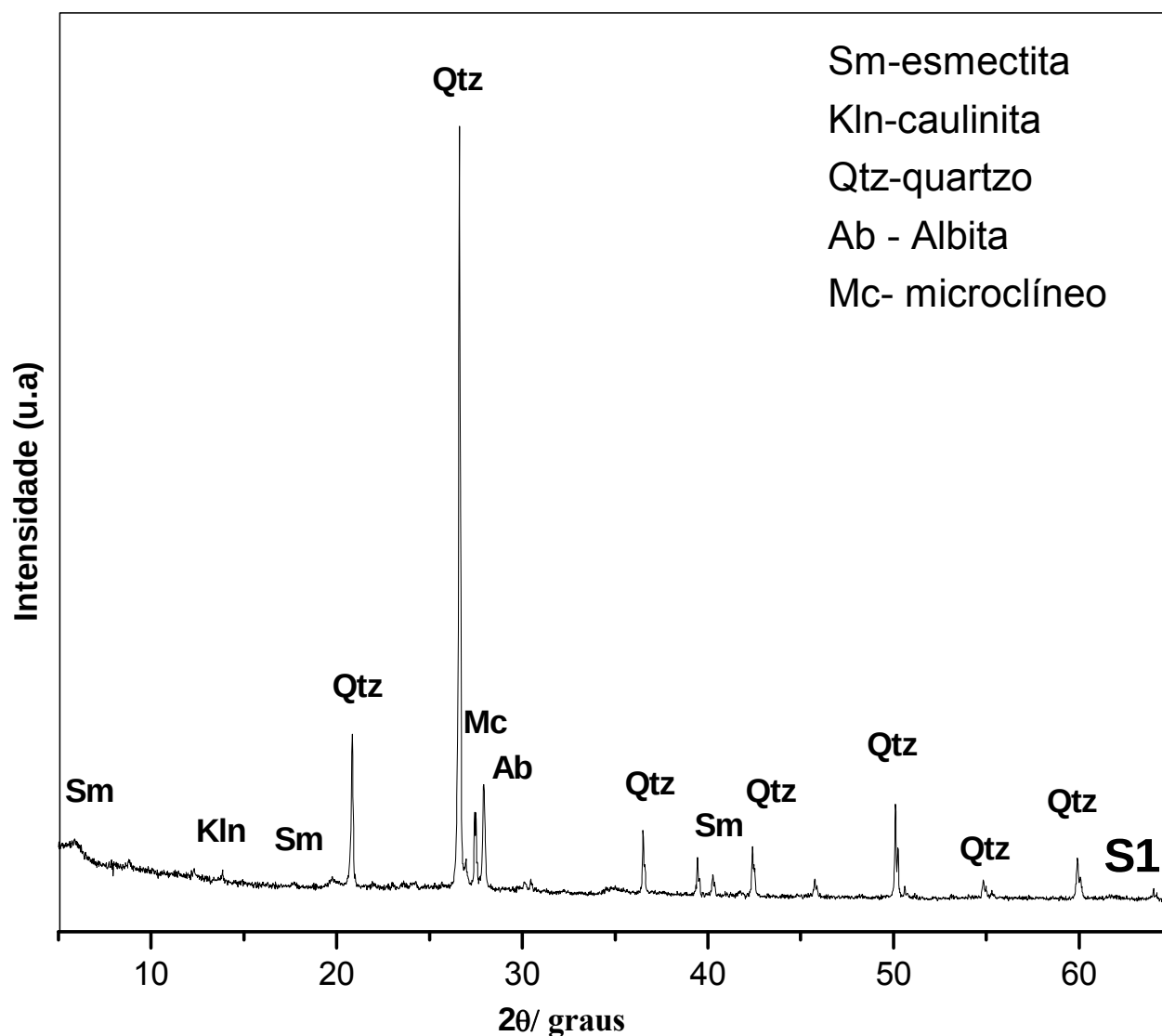


Figura 12: DRX total da amostra S1: Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qtz – quartzo; Mc-Microclíneo; Ab – albita.

Semelhante mineralogia foi encontrada na amostra S2 (Figura 13), presença de minerais de argila, tais como esmectita - nontronita (JCPDS 02-0008) devido o aparecimento $d_{001} \sim 14,8\text{\AA}$ e $d_{002} \sim 4,5\text{\AA}$, além do aparecimento de um pico mais intenso em torno $4,26\text{\AA}$, caulinita (JCPDS 78-2110) $d_{001} \sim 7,11\text{\AA}$, quartzo (JCPDS 85-0798) $d_{011} \sim 3,34\text{\AA}$ e $d_{100} \sim 4,26\text{\AA}$. Além de albita (JCPDS 09-0466) $d_{002} \sim 3,19\text{\AA}$ e microclíneo (JCPDS 22-0675) $d_{220} \sim 3,24\text{\AA}$. Nesta amostra foi observada a presença de calcita (JCPDS 72-1652), identificado pelo aparecimento do pico $d_{104} \sim 3,03\text{\AA}$. (Tabela 6).

Tabela 6: Picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S2.

Amostra	Mineral	Hkl	2 θ	d[Å]
S2	caulinita	001	12.4	7.11
	esmectita*	001	5.79	15.17
		002	19.92	4.47
	quartzo	011	26.6	3.34
		100	20.83	4.26
	albita	002	27.9	3.19
	microclíneo	220	27.5	3.23
	calcita	104	29.4	3.03

* Grupo esmectita – tipo nontronita

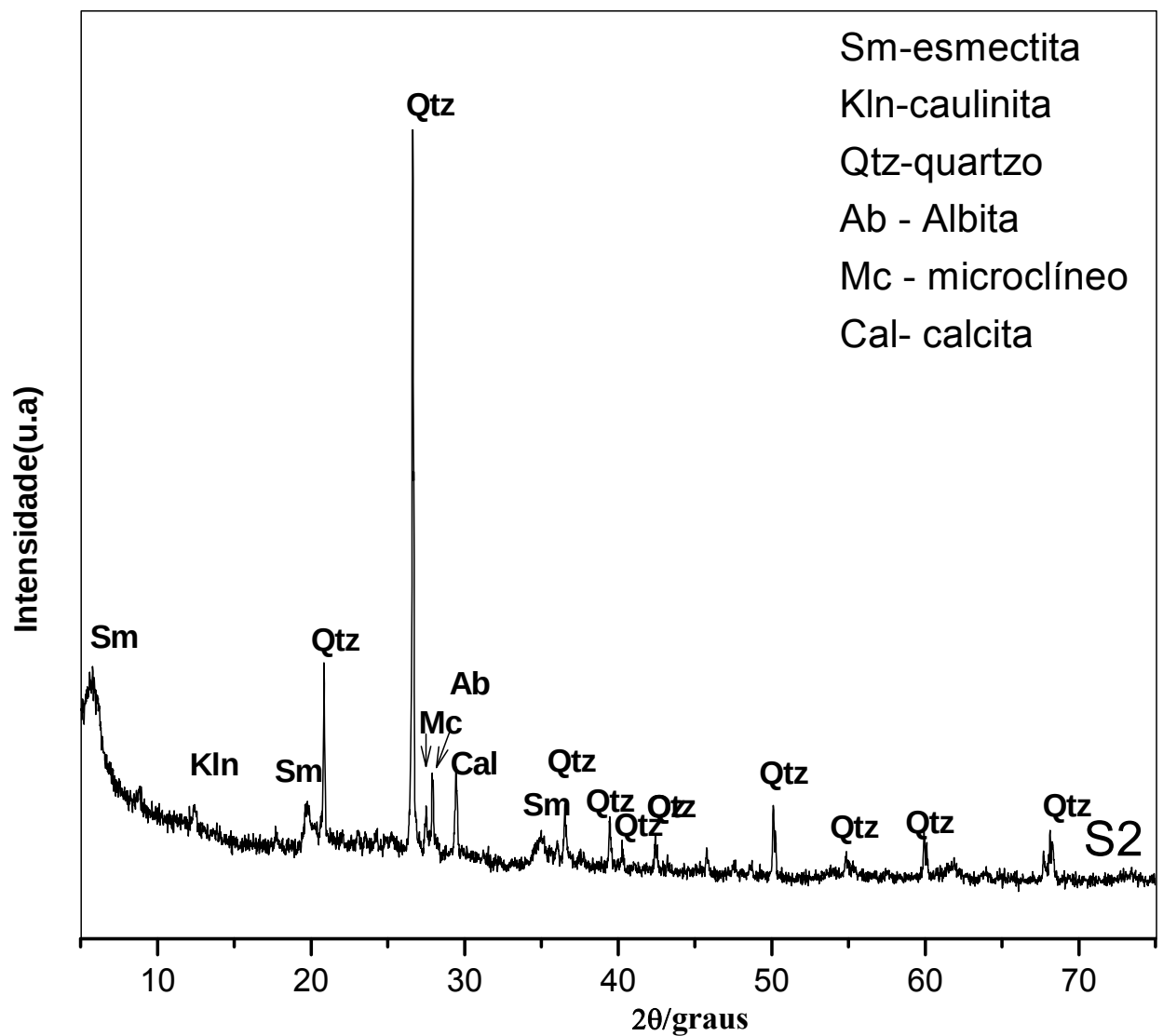


Figura 13: DRX total da amostra S2: Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qtz – quartzo; Mc –Microclíneo; Ab – albita; Cal – calcita.

A presença de minerais primários albita e microclíneo, assim como calcita não foram observados na amostra S10(Figura 14),somente a presença de esmectita – nontronita(JCPDS 29-1497) devido o aparecimento $d_{001} \sim 14,93\text{\AA}$ e $d_{002} \sim 4,48\text{\AA}$, caulinita (JCPDS 14-164) $d_{001} \sim 7,28\text{\AA}$ e quartzo (JCPDS 85-0798) $d_{011} \sim 3,35\text{\AA}$ e $d_{100} \sim 4,26\text{\AA}$. (Tabela 6).

Tabela 7: Picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S10.

Amostra	Mineral	hkl	2 θ	d[$\text{\AA}$]
S10	caulinita	001	12.14	7.28
		002	19.79	4.48
	esmectita*	001	5.91	14.93
		011	26.59	3.35
		100	20.80	4.26

* Grupo esmectita – tipo nontronita

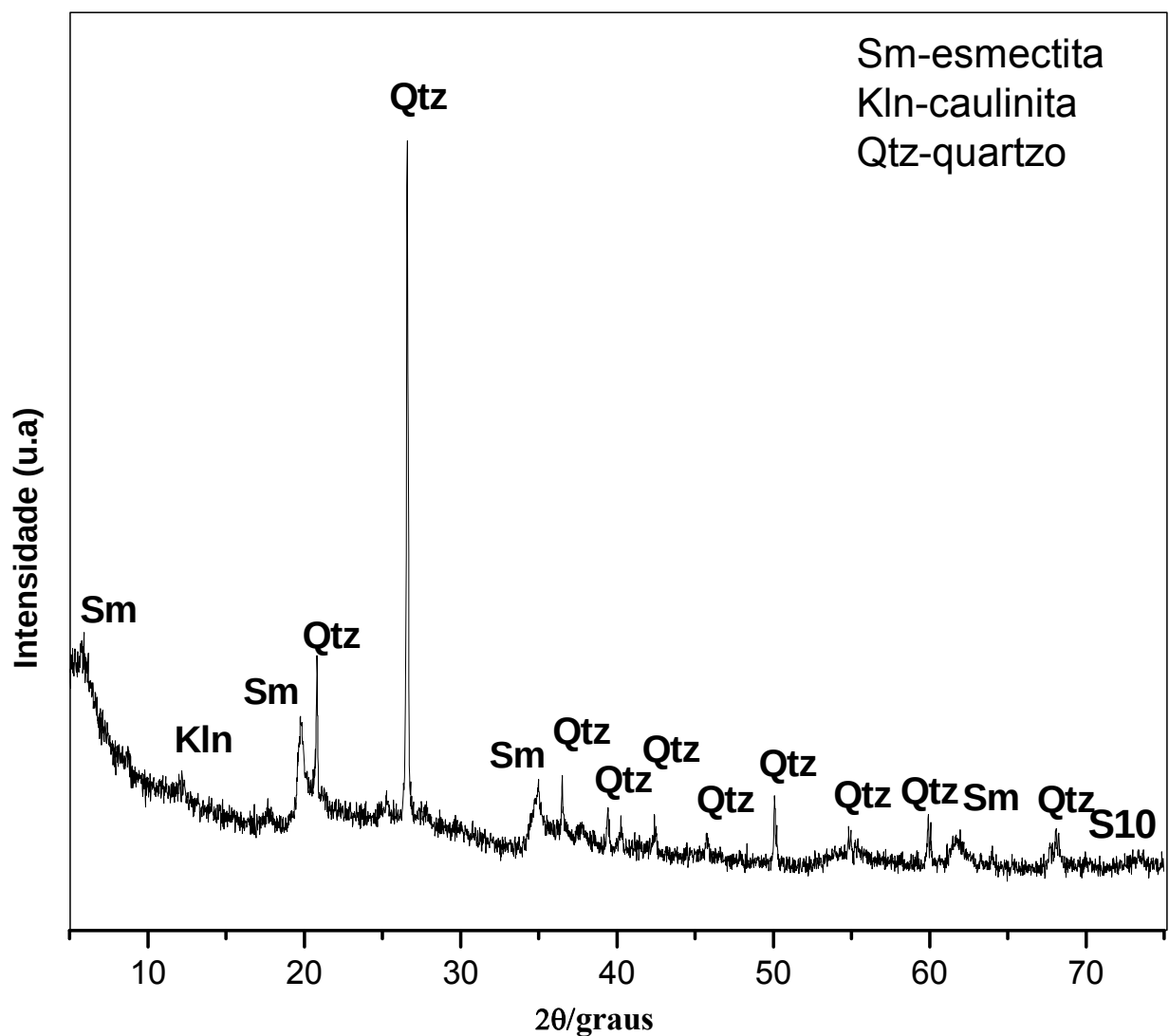


Figura 14: DRX total da amostra S10: Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qtz – quartzo.

O difratograma da amostra S11 (Figura 15), apresentou perfil semelhante em relação a identificação de minerais de argila, porém não foi observado a presença de microclíneo e calcita, predominando somente esmectita – nontronita (JCPDS 29-1497) devido o aparecimento $d_{001} \sim 15,34\text{\AA}$ e $d_{002} \sim 4,5\text{\AA}$, o pico principal da caulinita $d_{001} \sim 7\text{\AA}$ aparece no difratograma com baixa intensidade, quartzo (JCPDS 85-0798) $d_{011} \sim 3,35\text{\AA}$ e $d_{100} \sim 4,26\text{\AA}$ e albita (JCPDS 01-0739) $d_{002} \sim 3,19\text{\AA}$ (Tabela 8).

Tabela 8: Picos utilizados na identificação mineralógica dos minerais presentes na amostra S11.

Amostra	Mineral	hkl	2 θ	d[$\text{\AA}$]
S11	caulinita	001	12.4	7.11
		002	19.92	4.47
	nontronita	001	5.79	15.17
		002	19.92	4.47
	quartzo	011	26.6	3.34
		100	20.83	4.26
	albita	002	27.9	3.19

* Grupo esmectita – tipo nontronita

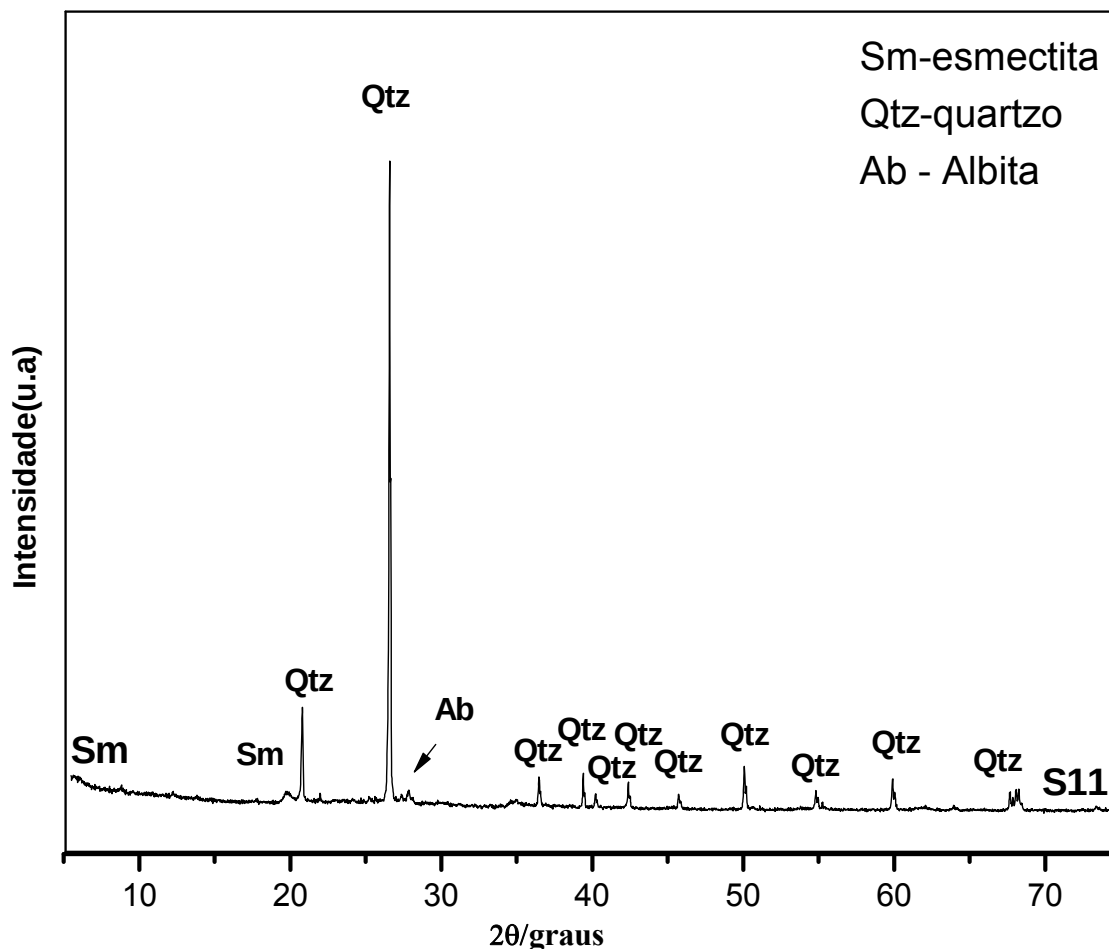


Figura 15: DRX total da amostra S11: Sm – esmectita; Qz – quartzo e Ab - Albita.

Nas Figuras 16, 17, 18 e 19 referentes às amostras orientadas com fração $< 2\mu\text{m}$, foi identificado a mineralogia do material seco ao ar (SN), saturada com etilenoglicol (SG) e calcinada à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (SA). Foi observado a presença de esmectita nas amostras S1SN, S2SN, S10SN e S11SN, devido o aparecimento de $d_{001} \sim 15\text{\AA}$. Quando saturada com etilenoglicol ocorre expansão das camadas octaédricas, sendo observado um pico $d_{001} \sim 17\text{\AA}$ intenso e simétrico. Submetida à elevada temperatura há colapso da estrutura e aparecimento $d_{001} \sim 10\text{\AA}$. A possível presença de illita nas amostras deve-se ao aparecimento ($d_{001} \sim 10\text{\AA}$) em todas as etapas. A caulinita apresenta pico $7\text{\AA}$ e $3,5\text{\AA}$ quando seca ao ar e glicolada, porém quando calcinada há o colapso da estrutura e desaparecimento destas reflexões (Tabela9).

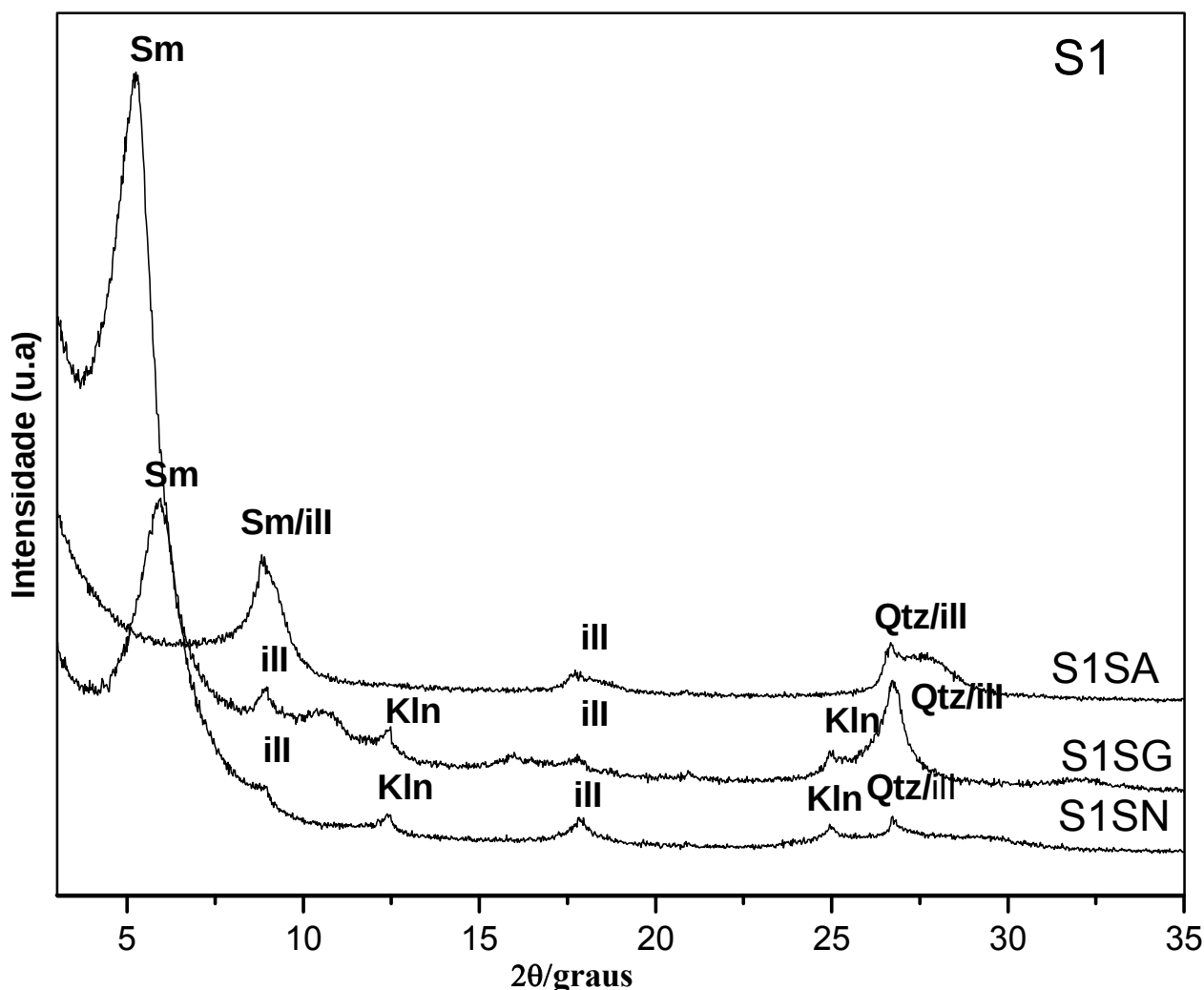


Figura 16: DRX referente a fração argila das amostras S1SA (Aquecida), S1SG (Glicolada) e S1SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e ill– illita.

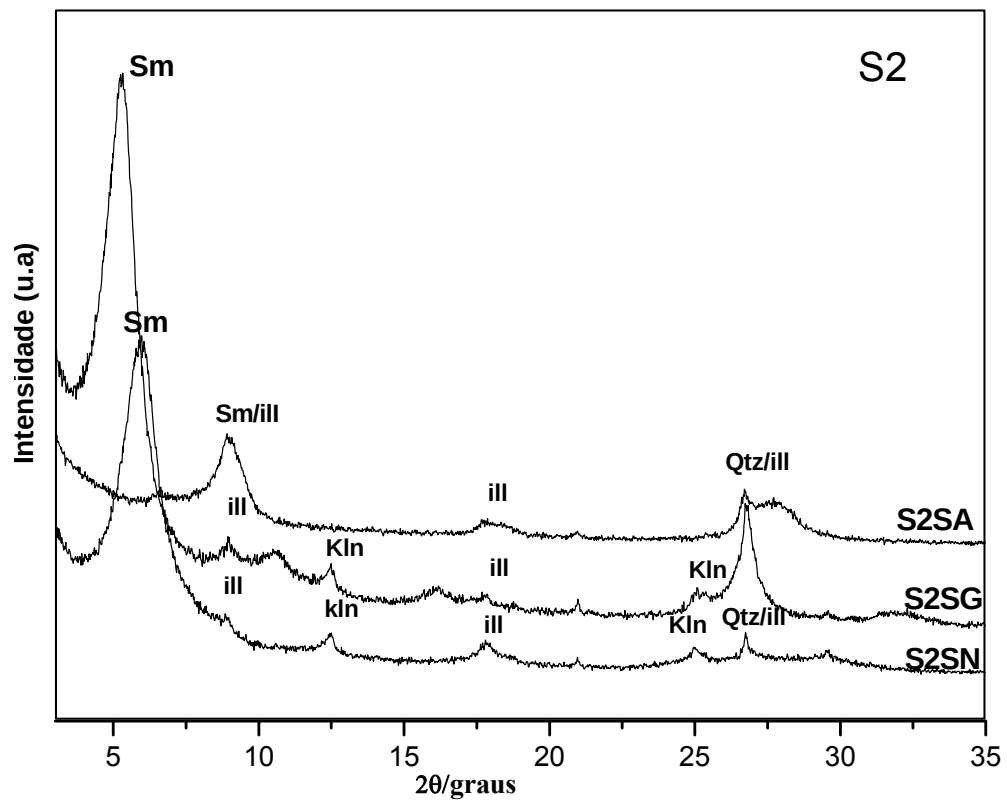


Figura 17: DRX referente a fração argila das amostras S2SA (Aquecida), S2SG (Glicolada) e S2SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e ill – illita.

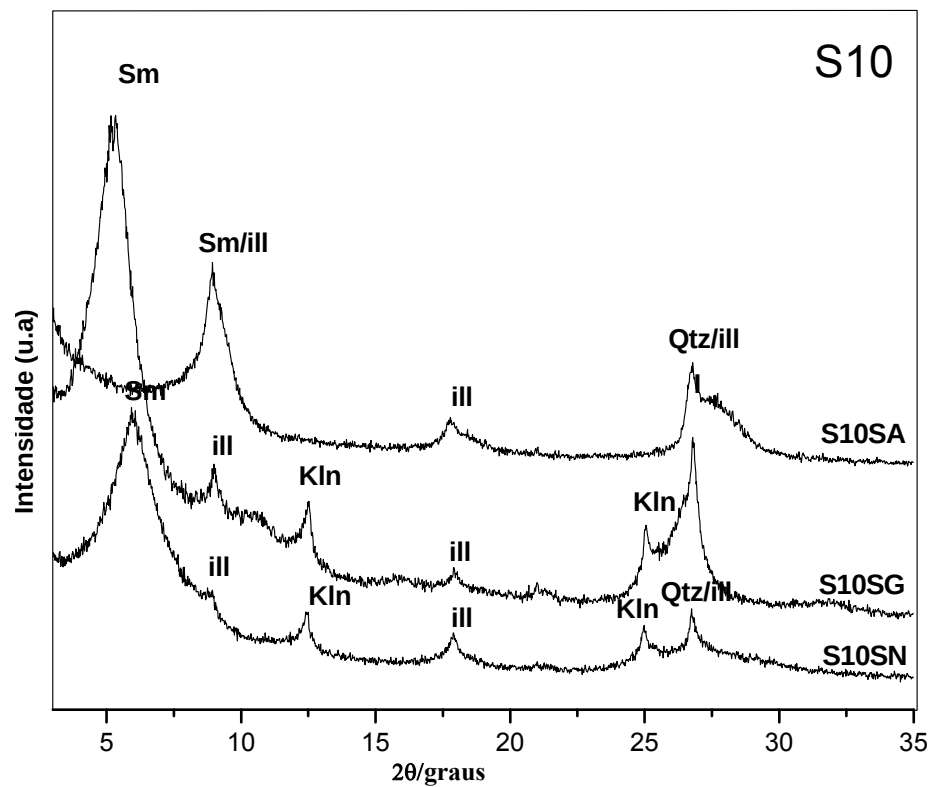


Figura 18: DRX referente a fração argila das amostras S10SA (Aquecida), S10SG (Glicolada) e S10SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e Ill – illita.

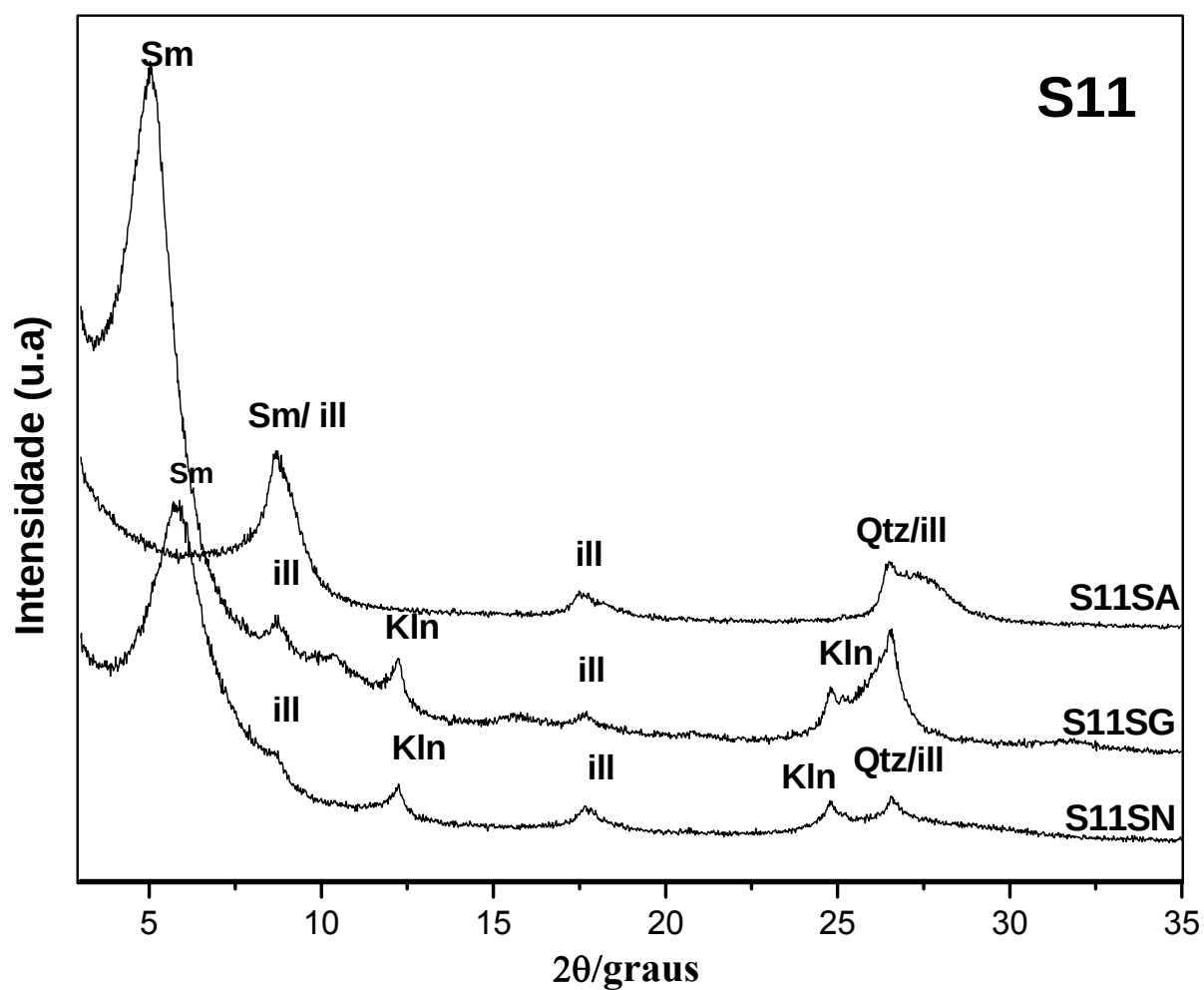


Figura 19: DRX referente a fração argila das amostras S11SA (Aquecida), S11SG (Glicolada) e S11SN (Seca ao ar): Sm – esmectita; Kln - caulinita; Qz – quartzo e ill – ilita.

Tabela 9: Identificação mineralógica dos principais argilominerais presentes na fração argila das amostras S1, S2, S10 e S11.

Amostra	Mineral	hkl	Lâminas Orientadas					
			Seca ao ar		Glicolada		Aquecida (500°C/2h)	
			2θ	d[Å]	2θ	d[Å]	2θ	d[Å]
S1	esmectita	001	5.89	15	5.15	16.89	8.82	10.01
	ilita	001	8.92	9.9	8.92	9.9	8.82	10.01
		004	17.82	4.97	4.96	17.87	-----	-----
		006	26.7	3.33	26.69	3.3	26.9	3.33
	caulinita	001	12.42	7.12	7.11	12.43	-----	-----
		002	24.98	3.56	24.97	3.56	-----	-----

Amostra	Mineral	hkl	Lâminas Orientadas					
			Seca ao ar		Glicolada		Aquecida (500°C/2h)	
			2 θ	d[Å]	2 θ	d[Å]	2 θ	d[Å]
S2	esmectita	001	5.91	14.92	5.27	16.72	8.92	9.9
	ilita	001	8.76	10.07	8.93	9.89	8.92	9.9
		004	17.84	4.96	17.83	4.97	17.73	4.99
		006	26.7	3.33	26.74	3.33	26.75	3.33
	caulinita	001	12.51	7.07	12.44	7.11	-----	-----
		002	24.9	3.56	24.98	3.56	-----	-----

Amostra	Mineral	hkl	Lâminas Orientadas					
			Seca ao ar		Glicolada		Aquecida (500°C/2h)	
			2 θ	d[Å]	2 θ	d[Å]	2 θ	d[Å]
S10	esmectita	001	5.96	14.81	5.27	16.76	8.92	9.9
	ilita	001	8.91	10	9	9.82	8.92	9.9
		004	17.87	4.96	17.94	4.94	17.72	5.00
		006	26.7	3.33	26.77	3.32	26.75	3.33
	caulinita	001	12.45	7.1	12.49	7.08	-----	-----
		002	24.97	3.56	25.04	3.55	-----	-----

Amostra	Mineral	hkl	Lâminas Orientadas					
			Seca ao ar		Glicolada		Aquecida (500°C/2h)	
			2 θ	d[Å]	2 θ	d[Å]	2 θ	d[Å]
S11	esmectita	001	5.08	15.2	5.02	17.56	8.67	10.18
	ilita	001	8.69	10.1	8.69	10.16	8.67	10.18
		004	17.59*	5.04	17.59	5.04	17.46	5.07
		006	26.56	3.33	26.53	3.35	26.39	3.37
	caulinita	001	12.12	7.23	12.23	7.23	-----	-----
		002	24.7	3.59	24.78	3.59	-----	-----

6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS MODIFICADAS H₂SO₄.

Nos difratogramas (Figuras 20, 21, 22 e 23) das amostras modificadas com ácido sulfúrico nas proporções de (0.25; 0.5; 1; 1.5 mol.L⁻¹) foram observados modificações na estrutura da esmectita correspondente a modificação no pico d₀₀₁~15Å. O ataque ácido

promove a inserção dos íons H_3O^+ entre as camadas 2:1 devido à troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}), além de promover a destruição das bordas das lamelas, expondo Al^{3+} ou Mg^{2+} da folha octaedral, desta forma há perda de cristalinidade do material, porém os grupos SiO_4 permanecem intactos (Díaz & Santos 2001; Kolli *et al* 1997).

O ataque ácido aliado ao tratamento térmico (90°C) provoca delaminação da estrutura dos minerais de argila ao longo do plano 001 e origina um material amorfo, constituído principalmente de sílica (SiO_2) como fase principal (Bundy & Ishley 1991).

Tal como observado na amostra S1 (Figura 20) a reflexão basal $d_{001} \sim 14.85\text{\AA}$ característico da esmectita sofre alteração e possível clivagem com desaparecimento do plano 001. A caulinita apresenta deslocamento ao longo do plano 001 e diminuição da intensidade (Tabela 10). Os minerais, quartzo, albita e microclínio não sofrem alterações.

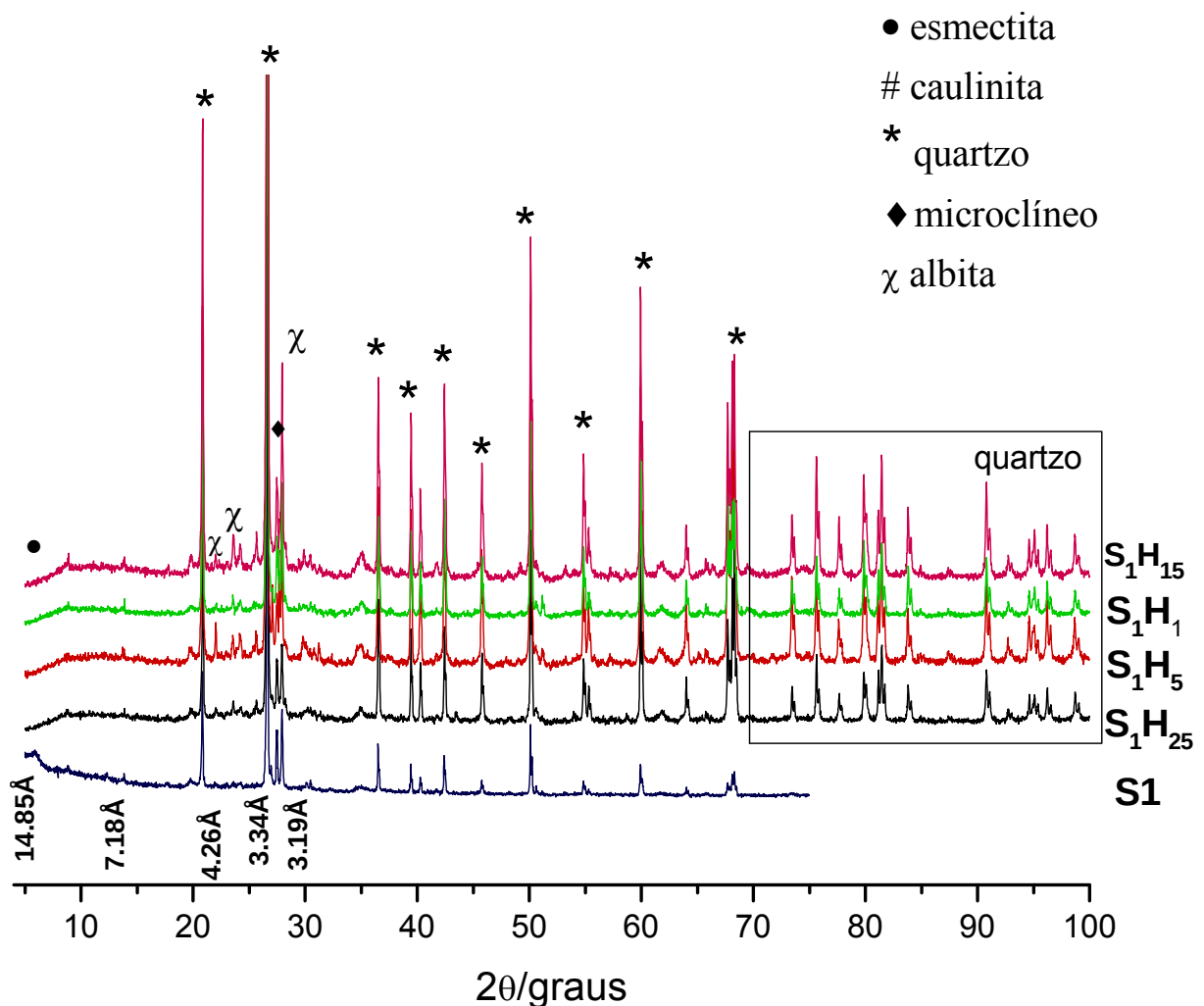


Figura 20: Difractogramas da amostra natural (S1) em comparação com as amostras modificadas com H_2SO_4 (S_1H_{25} ; S_1H_5 ; S_1H_1 e S_1H_{15})

Tabela 10: Distâncias basais referente à amostra S1 em comparação as amostras S₁H₂₅; S₁H₅; S₁H₁ e S₁H₁₅

Mineral	hkl	d[Å]S1	d[Å]S ₁ H ₂₅	d[Å]S ₁ H ₅	d[Å]S ₁ H ₁	d[Å]S ₁ H ₁₅
caulinita	001	7.18	-----	6.41	6.37	6.37
esmectita	001	14.85	-----	-----	-----	9.97
quartzo	011	3.34	3.34	3.34	3.34	3.34
	100	4.26	4.25	4.26	4.25	4.25
albita	002	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19
K-feldspato	220	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24

Na amostra S2 (Figura 21) foi observado o aparecimento do pico ~ 10 Å referente a ilita, identificados anteriormente nos difratogramas da fração argila. O tratamento ácido nas concentrações 0.5; 1 e 1.5 mol.L⁻¹ promove a diminuição da reflexão basal 001 conforme há aumento da concentração do ácido.

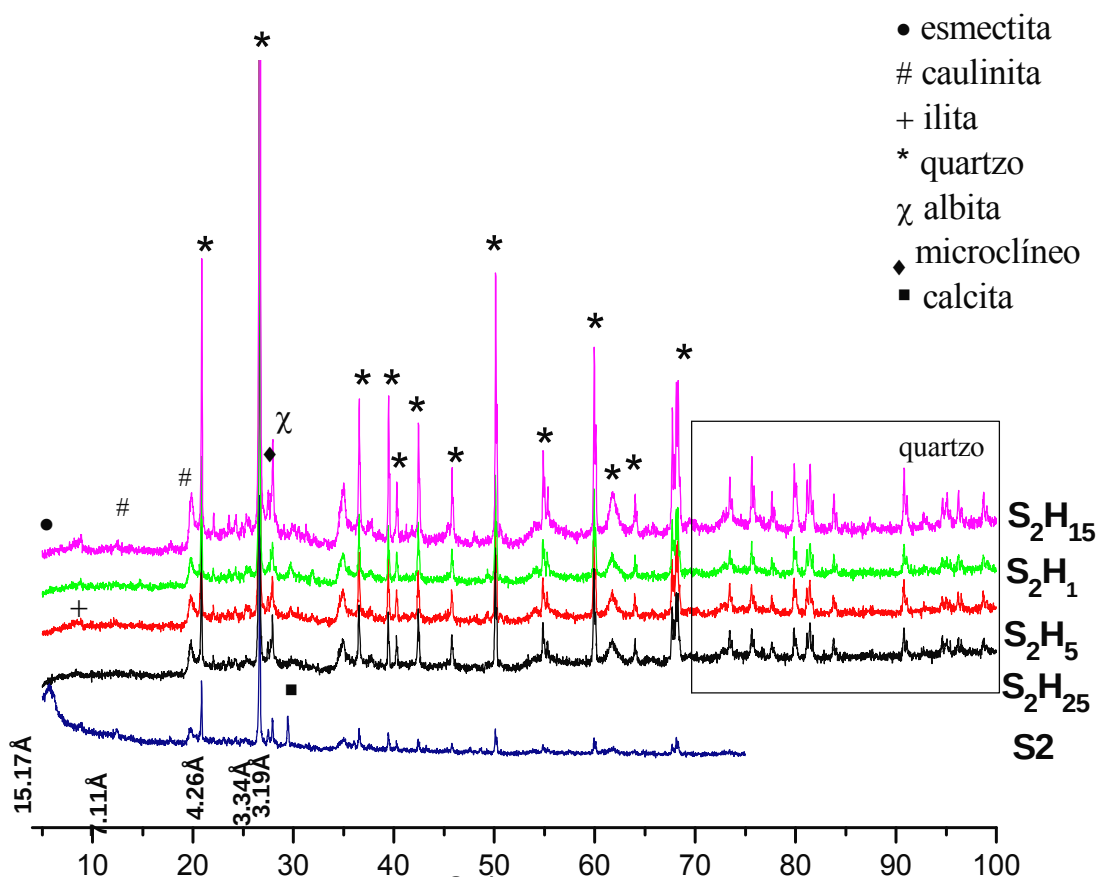


Figura 21: Difratogramas da amostra natural (S2) em comparação com as amostras modificadas com H₂SO₄(S₂H₂₅; S₂H₅; S₂H₁ e S₂H₁₅).

O desaparecimento do plano 001 referente à caulinita e a esmectita na amostra S2 sugere a desordem cristalina destes minerais de argila, devido a lixiviação do íons metálicos e inserção de H^3O^+ na estrutura. O ataque ácido não alterou os planos referentes aos minerais quartzo, albita, microclíneo, porém foi eficiente na dissolução da calcita, (Tabela 11).

Tabela 11: Distâncias basais referente à amostra S2 em comparação as amostras S₂H₂₅; S₂H₅; S₂H₁ e S₂H₁₅.

Mineral	hkl	d[Å]S2	d[Å]S ₂ H ₂₅	d[Å]S ₂ H ₅	d[Å]S ₂ H ₁	d[Å]S ₂ H ₁₅
caulinita	001	7.11	---	---	---	---
esmectita	001	15.17	---	---	---	---
ilita	002	---	---	10.4	10.03	10
quartzo	011	3.34	3.34	3.34	3.34	3.34
	100	4.26	4.26	4.26	4.26	4.25
albita	002	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19
K-feldspato	220	3.23	3.24	3.24	---	3.24
calcita	104	3.03	----	----	----	---

Na amostra S10 (Figura 22), o ataque ácido diminuiu a cristalinidade da estrutura da esmectita, provocando desaparecimento $d_{001} \sim 14.93 \text{Å}$. A caulinita permaneceu inalterada apresentando apenas variações na reflexão basal 001, porém não foram observadas alterações significativas na cristalinidade e espaçamento basal. Nesta amostra a presença da ilita foi evidenciada pelo aparecimento do pico $d_{001} \sim 10 \text{Å}$. O quartzo permanece na estrutura após o processo de ativação ácida, embora o mineral albita não tenha sido evidenciado no difratograma da amostra S10 é perceptível um aumento na intensidade, relativa à reflexão basal $d_{001} \sim 3,19 \text{Å}$ nas amostras modificadas com ácido sulfúrico em todas as concentrações. (Tabela 12).

Tabela 12: Distâncias basais referente à amostra S10 em comparação as amostras S₁₀H₂₅; S₁₀H₅; S₁₀H₁ e S₁₀H₁₅.

Mineral	hkl	d[Å]S10	d[Å]S ₁₀ H ₂₅	d[Å]S ₁₀ H ₅	d[Å]S ₁₀ H ₁	d[Å]S ₁₀ H ₁₅
caulinita	001	7.28	7.23	6.9	7.48	6.79
esmectita	001	14.93	---	---	---	---
ilita	002	---	10.19	---	10.60	10.08
quartzo	011	3.34	3.34	3.34	3.34	3.34
	100	4.26	4.26	4.26	4.26	4.25
albita	002	---	3.19	3.19	3.19	3.19

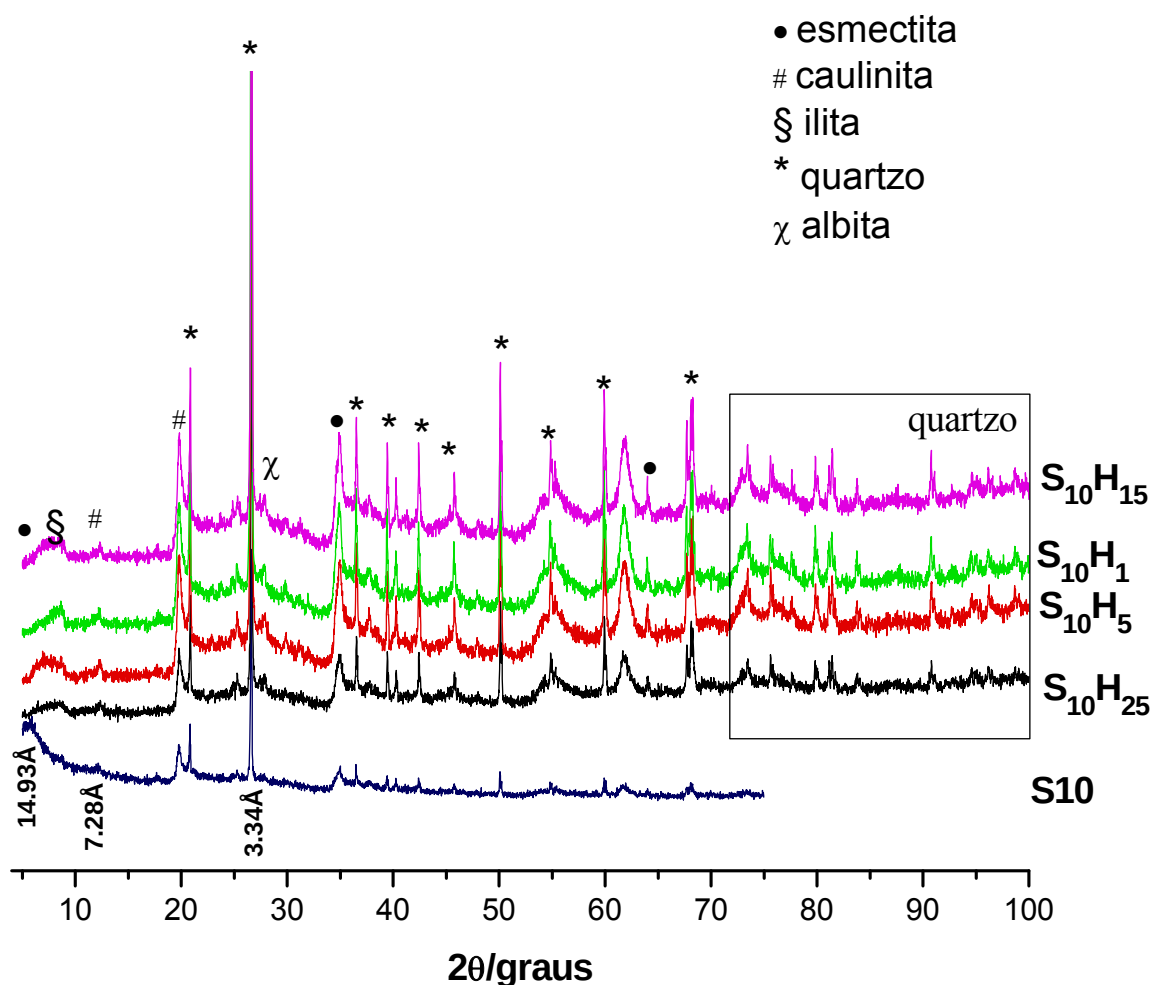


Figura 22: Difratomogramas da amostra natural (S10) em comparação com as amostras modificadas com H_2SO_4 ($S_{10}H_{25}$; $S_{10}H_5$; $S_{10}H_1$ e $S_{10}H_{15}$).

Os minerais de argila como caulinita e esmectita da amostra S11 (Figura 23) apresentaram destruição em sua estrutura cristalina, tal fato, ocorre possivelmente a inserção dos íons H_3O^+ na estrutura desses filossilicatos promovendo na esmectita desordem estrutural com desaparecimento da reflexão 001, com baixa concentração do ácido, enquanto que a caulinita é delaminada a partir da concentração de 0.5 mol.L^{-1} . Nesta amostra há permanência dos planos 001 da illita nas concentrações de H_2SO_4 (0.5 à 1.5 mol.L^{-1}). Os minerais quartzo e albita não sofrem alteração com o tratamento ácido (Tabela 13).

Tabela 13: Distâncias basais referente à amostra S11 em comparação as amostras S₁₁H₂₅; S₁₁H₅; S₁₁H₁ e S₁₁H₁₅.

Mineral	hkl	d[Å]S11	d[Å]S ₁₁ H ₂₅	d[Å]S ₁₁ H ₅	d[Å]S ₁₁ H ₁	d[Å]S ₁₁ H ₁₅
caulinita	001	7.11	6.46	---	---	---
esmectita	001	15.17	---	---	---	---
ilita	002	---	---	9.96	10.16	9.96
quartzo	011	3.34	3.34	3.34	3.34	3.34
	100	4.26	4.26	4.25	4.25	4.25
albita	002	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19

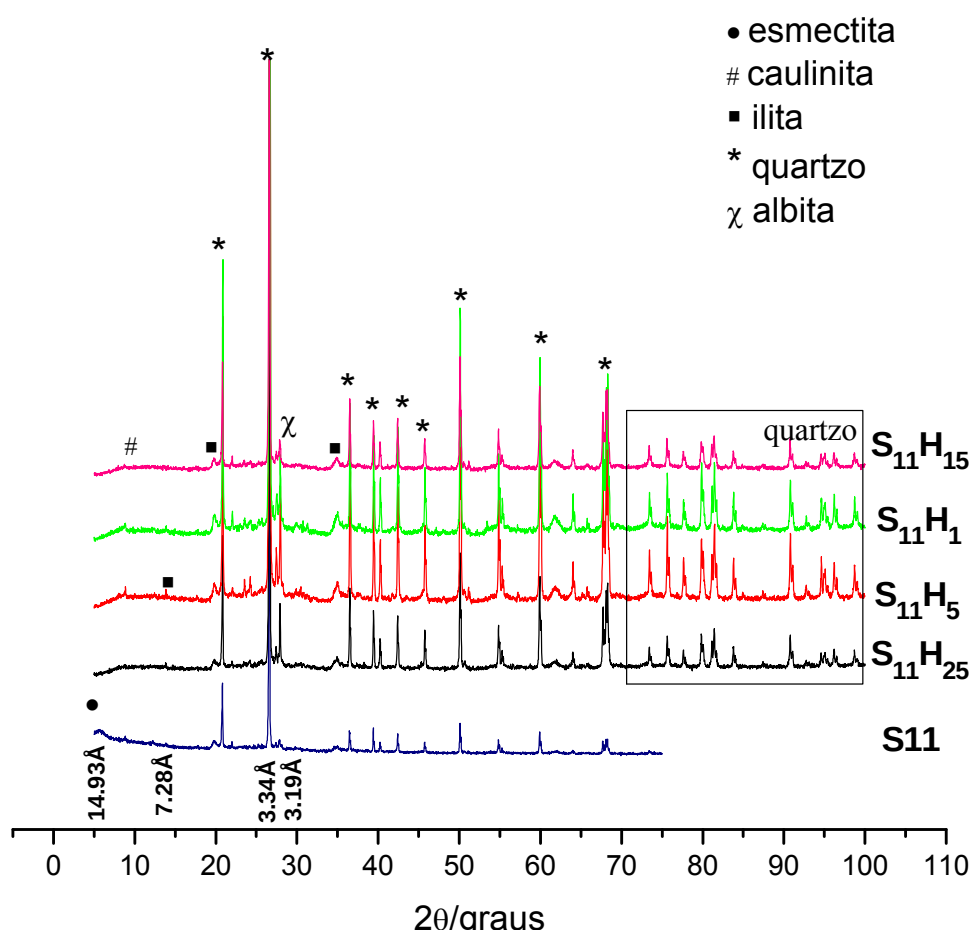


Figura 23: Difratogramas da amostra natural (S11) em comparação com as amostras modificadas com H₂SO₄(S₁₁H₂₅; S₁₁H₅; S₁₁H₁ e S₁₁H₁₅).

Em todas as amostras tratadas com H₂SO₄ nas concentrações (0.25; 0.5; 1; 1.5 mol.L⁻¹) houve o aparecimento de pico adicionais quando comparadas a amostras naturais, tais picos foram indexadas a fase SiO₂ (JCPDS 05-0490).

6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS MODIFICADAS COM URÉIA E ÁCIDO HÚMICO.

6.4.1 DRX da amostra modificada com Uréia.

A partir dos dados obtidos por DRX para a amostra S10 não há presença dos minerais albita, calcita e microclíneo. O elevado teor de esmectita e ausência destes minerais interferentes foi um fator importante para determinar tal amostra para o processo de modificação utilizando compostos orgânicos.

No DRX da amostra S10UH (Figura 24), a inserção da uréia na amostra natural promoveu o colapso da estrutura e desaparecimento do plano 001 da esmectita. O DRX em baixo ângulo para a amostra modificada S10UH indica que não houve o alargamento do plano 001 com conseqüente perda de cristalinidade estrutural da esmectita. Esse comportamento pode ser associado devido às interações químicas das moléculas de uréia (íons NH_4^+) uma possível inclinação perpendicular aos planos de átomos nas lamelas (Budziak Fukamachi 2010). Na caulinita, há uma pequena diminuição na distância basal referente ao plano (001) sugerindo uma interação do composto apenas na superfície. O quartzo não sofre alteração.

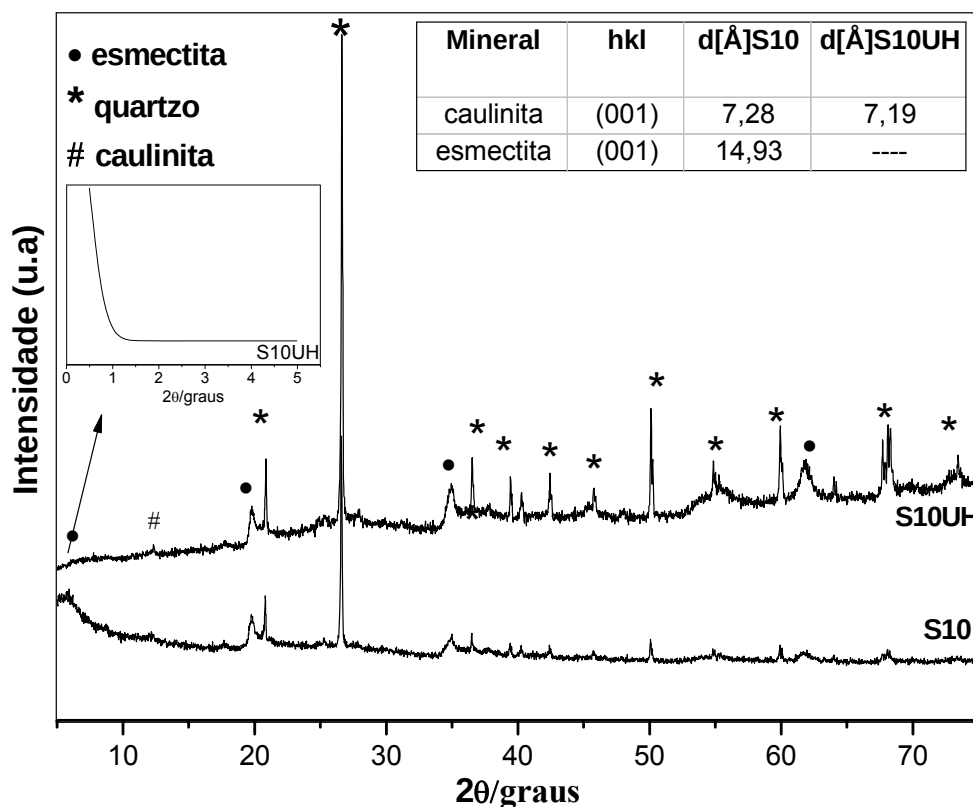


Figura 24: Difratomogramas das amostras S10 e S10AH. (•esmectita, # caulinita, * quartzo)

6.4.2 DRX das amostras modificadas com Ácido Húmico.

O padrão de difração de Raios X referente à amostra modificada com ácido húmico S10AH (Figura 25) sugere um processo de inserção do composto nas lamelas a partir do processo de troca catiônica. O aumento do valor do espaçamento basal de 14,93Å para 39,38Å indica que embora varie a quantidade de grupos orgânicos que interage, o tamanho da cadeia permite um constante afastamento. Neste caso, o processo de liofilização empregado na síntese foi eficiente na organofuncionalização. Porém, a caulinita sofre um processo de amorfização devido a interação e afastamento do composto orgânico nas lamelas ao longo do plano 001.

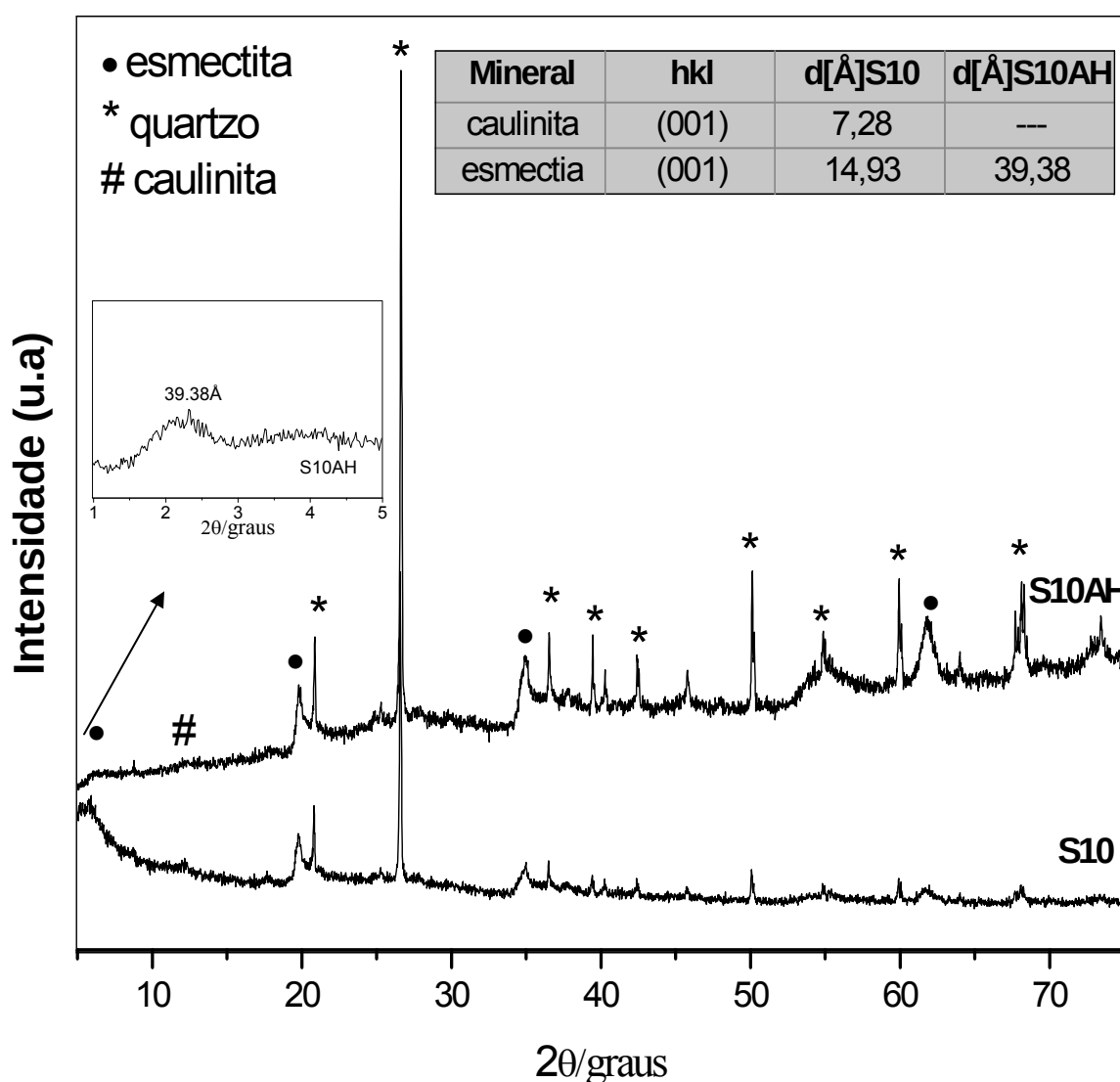


Figura 25: Difratomogramas das amostras S10 e S10AH. (•esmectita, # caulinita, * quartzo)

7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

7.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA TOTAL DAS AMOSTRAS NATURAIS.

A análise química semi-quantitativa obtida por FRX (Tabela 15) para as amostras naturais indicam elevados teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 similares aos encontrados na literatura para a esmectita (Tabela 14), Santos, (1989). Os teores de SiO_2 estão relacionados à presença de argilominerais e quartzo, enquanto que Al_2O_3 está associado a caulinita, presente nas amostras S1, S2 e S10. A elevada razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ indica a presença de feldspato. Nas amostras S2 e S10 verifica-se a maior proporção de perda de água e voláteis. Estas amostras possuem elevado teor de Ferro quando comparado as amostras S1 e S11.

A amostra S2 apresentou o maior teor de CaO dentre todas as amostras. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{S1 (5.58); S2 (3.52); S10 (2.84); S11 (4.53)}$ apresenta razão superior a 2, indicando a predominância do mineral de argila esmectita, tipo montmorilonita (Gomes, 1986). O alto teor de ferro nas amostras S2 e S10 podem estar relacionados a incorporação do mesmo no sítio octaédrico indicando uma possível composição intermediária da esmectita, entre as séries montmorilonita e beidelita-nontronita (Carrera, 2008).

Tabela 15: Composição Química total obtida por FRX referente as amostras S1, S2, S10 e S11.

Amostras (%p/p)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	ZrO_2	PF	Total
S1	70.59	12.67	4.48	1.09	1.32	0.73	0.80	2.33	0.17	0.05	0.08	5.66	99.97
S2	53.92	15.28	7.41	1.99	4.33	0.90	0.48	2.06	0.14	0.07	0.03	13.34	99.95
S10	51.98	18.25	8.35	1.08	0.31	0.95	0.21	2.04	0.08	0.11	0.03	16.59	99.98
S11	67.91	14.97	4.76	1.01	0.33	0.94	0.70	2.00	0.11	0.02	0.07	7.13	99.95
Média	61.1	15.29	6.25	1.29	1.57	0.88	0.54	2.1	0.12	0.06	0.05	10.68	99.96

R: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{S1 (5.58); S2 (3.52); S10 (2.84); S11 (4.53)}$ –

7.2 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).

O balanço das cargas da superfície dos eletrólitos referente às amostras naturais indica que predominam nestas amostras cargas líquidas negativas, o que favorece a adsorção de cátions. Desta forma, a amostra S10 apresenta menor valor de carga superficial quando

comparada as amostras S1,S2 e S10. A estimativa do ponto de carga zero foi realizada segundo a equação proposta por Keng apud uehara (1979). Tabela 16.

Tabela 16: pH_{PCZ} referente as amostras naturais, medidas em H_2O e KCl .

Amostra	pH H_2O	pH KCl	ΔpH ($pH_{KCl} - pH_{H_2O}$)	PCZ * ($2 \cdot pH_{KCl} - pH_{H_2O}$)
S1	7.28	6.16	- 1,12	5.04
S2	9.21	7.93	- 1.28	6.65
S10	5.29	3.45	- 1.84	1.61
S11	7.13	3.69	- 3.44	0.25

7.3 DETERMINAÇÃO MATÉRIA ORGÂNICA.

A quantidade de composto orgânicos adsorvidas pelas amostras naturais (S1,S2,S10 e S11) com ácido húmico (S2AH e S10AH) e uréia (S2UH, S10UH), foram determinadas pela análise da matéria orgânica. Os teores de matéria orgânica nas amostras naturais variaram de 0.4 à 5.4%.

A amostra S1 apresentou concentração média de matéria orgânica favorecendo a capacidade de troca catiônica, a amostra S10 utilizada no processo de adsorção possui teor considerável de M.O.

O aumento na capacidade de adsorção de metais em solos e sedimentos pode ser associado ao aumento no teor de matéria orgânica, desta forma, a amostra S1 foi a que apresentou maior teor de M.O. A amostra S10AH devido a síntese com ácido húmico foi a que apresentou maior teor de carbono orgânico devido a presença da complexa cadeia química. Nas amostras S11 e S2UH não foram determinados conteúdos de M.O.

Tabela 17: Teor de Carbono Orgânico e Matéria Orgânica nas amostras naturais e modificadas.

Amostra	Carbono Orgânico (% C)	Matéria Orgânica (%MO)
S1	3.12	5.37
S2	0.26	0.45
S10	1.29	2.22
S10UH	5.97	10.29
S2AH	2.59	4.47
S10AH	6.22	10.73

7.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS NATURAIS E MODIFICADAS.

7.4.1 FTIR das amostras naturais.

Os espectros FTIR das amostras naturais (Figura 26) apresentam similaridade aos dados obtidos por DRX e FRX, no qual se observa bandas típicas dos argilominerais (esmectita/caulinita) $\sim 3620 \text{ cm}^{-1}$, típicas das vibrações de estiramentos dos grupos OH ligados ao Al^{3+} , associados aos grupos da esmectita e caulinita (Tyagiet *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2007) a banda $\sim 3460 \text{ cm}^{-1}$ perceptível na amostra S10 foi atribuída à vibração de estiramento de água de hidratação nos argilominerais, tais como esmectita (montmorilonita, illita e caulinita). Bandas em torno de 1620 a 1650 cm^{-1} são correspondentes à vibração de deformação da molécula de água; bandas na região próxima a 790 cm^{-1} são características de argilominerais, no qual são atribuídos ao modo de deformação angular do grupo Al-O-Si. A banda em torno de 870 cm^{-1} corrobora com os elevados teores de ferro obtidos por FRX. A presença de quartzo nas amostras é reforçada nos espectros FTIR pelos dubletos em $778/779 \text{ cm}^{-1}$ e da banda em torno de 690 cm^{-1} . Tabela 18

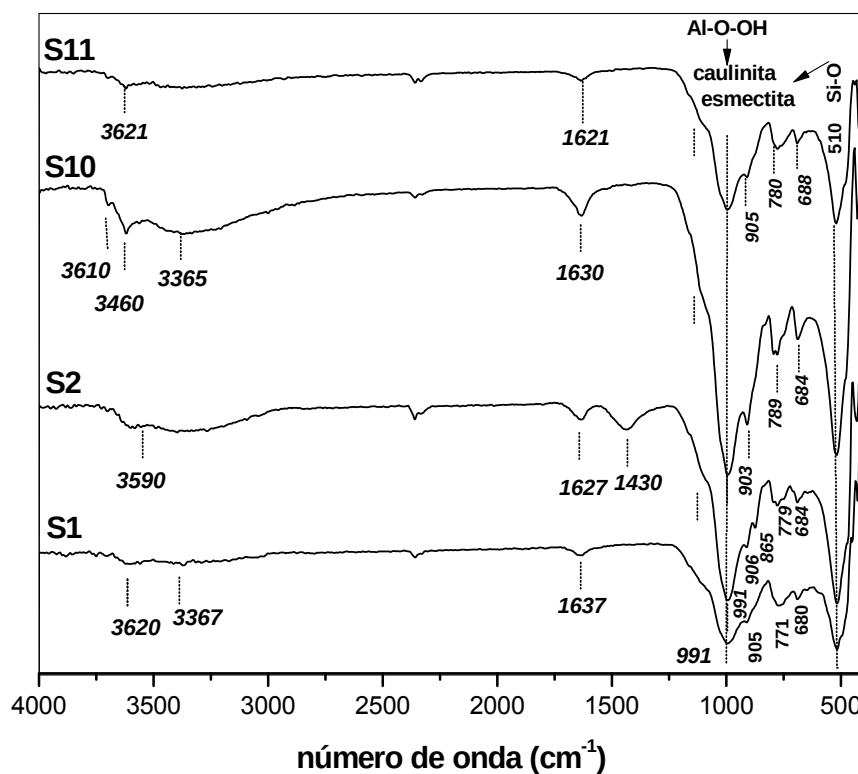


Figura 26: Espectro de infravermelho das amostras naturais: S1; S2; S10 e S11.

Tabela 18: Principais bandas relacionadas aos argilominerais por espectrometria no infravermelho encontrados na literatura.

Número de ondas (cm^{-1})	Atribuições
690 – 470	Deformações angulares de Si-O-Al, Si-O-Fe
~ 910 – 790	Deformações angulares de Al-O-OH em argilas
1010 – 1030	Banda referente ao estiramento Si-O (Wilson 1994)
3621-3442	Estiramento OH típico de montmorilonita
913 – associada à 1035	Deformação OH típico de montmorilonita ($\text{Al}_2\text{-OH}$)
840	AlMgOH * Langmuir 2009
3697	Típica argilominerais (caulinita, esmectita, ilita)
3440 – 3700	Estiramento OH da água e caulinita

7.4.2 FTIR das amostras ativadas com H_2SO_4 .

A desidroxilação nas amostras ácidas ocorre devido à remoção dos cátions das folhas tetraédricas e octaédricas, este processo resulta na formação de agregados constituídos de sílica amorfa (Madejová, 1999), tal fato foi evidenciado por DRX devido à formação de picos adicionais nos difratogramas das amostras S1, S2, S10 e S11. As principais bandas (Figuras 27; 28; 29 e 30) referentes as ligação Mg-OH-Al em $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O} \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$, Si-O-Al $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ e Si-O-Si $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ (Folletto et al. 2000) são observadas nas amostras modificadas pela ativação ácida.

Na amostra S1 (Figura 27) conforme aumenta a concentração do ácido na síntese, ocorre diminuição na intensidade das bandas em torno de 3640 cm^{-1} referente ao estiramento OH estrutural das camadas tetraédricas e octaédricas da esmectita e caulinita.

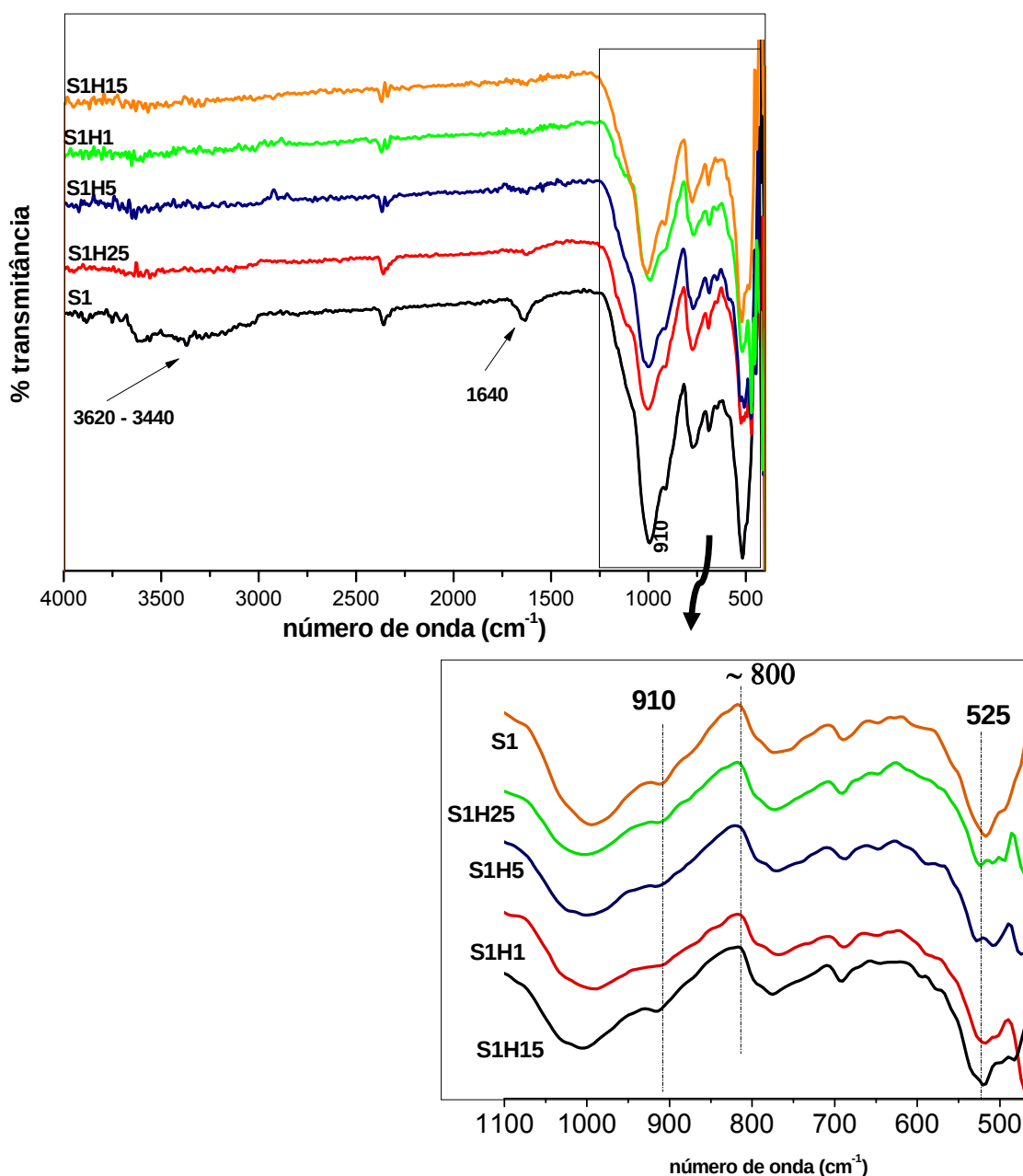


Figura 27: Espectros FTIR da amostra natural (S1) e modificadas com ácido sulfúrico (S_1H_{25} ; S_1H_5 ; S_1H_1 e S_1H_{15}).

Todas as amostras submetidas ao tratamento ácido possuem bandas menos intensas em maior ou menor grau nas regiões de absorção nas regiões onde estão presentes os grupos O-H, as bandas em torno de 910 cm^{-1} referente à (Al_2OH) apresentaram um decréscimo na intensidade devido a substituições que ocorrem na folha octaédrica durante o ataque ácido. As bandas em torno de 3620 – 3440 cm^{-1} referentes ao estiramento OH do grupo da esmectita, assim como redução da banda em torno de 1640 cm^{-1} referente a vibração de deformação da

molécula de água presente na argila foram alteradas pela inserção dos grupos H^+ (Figuras 27; 28; 29 e 30).

Na amostra S2 (Figura 28), a banda de absorção em torno de 3600 cm^{-1} referente ao OH estrutural é decomposto totalmente na amostra com concentração ácida 1.5 mol.L^{-1} , a banda $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ diminui sua intensidade conforme aumenta a concentração do ácido indicando a saída dos grupos OH. A deformação Al-OH-Al em torno de 910 cm^{-1} indica a desidroxilação das camadas octaédricas.

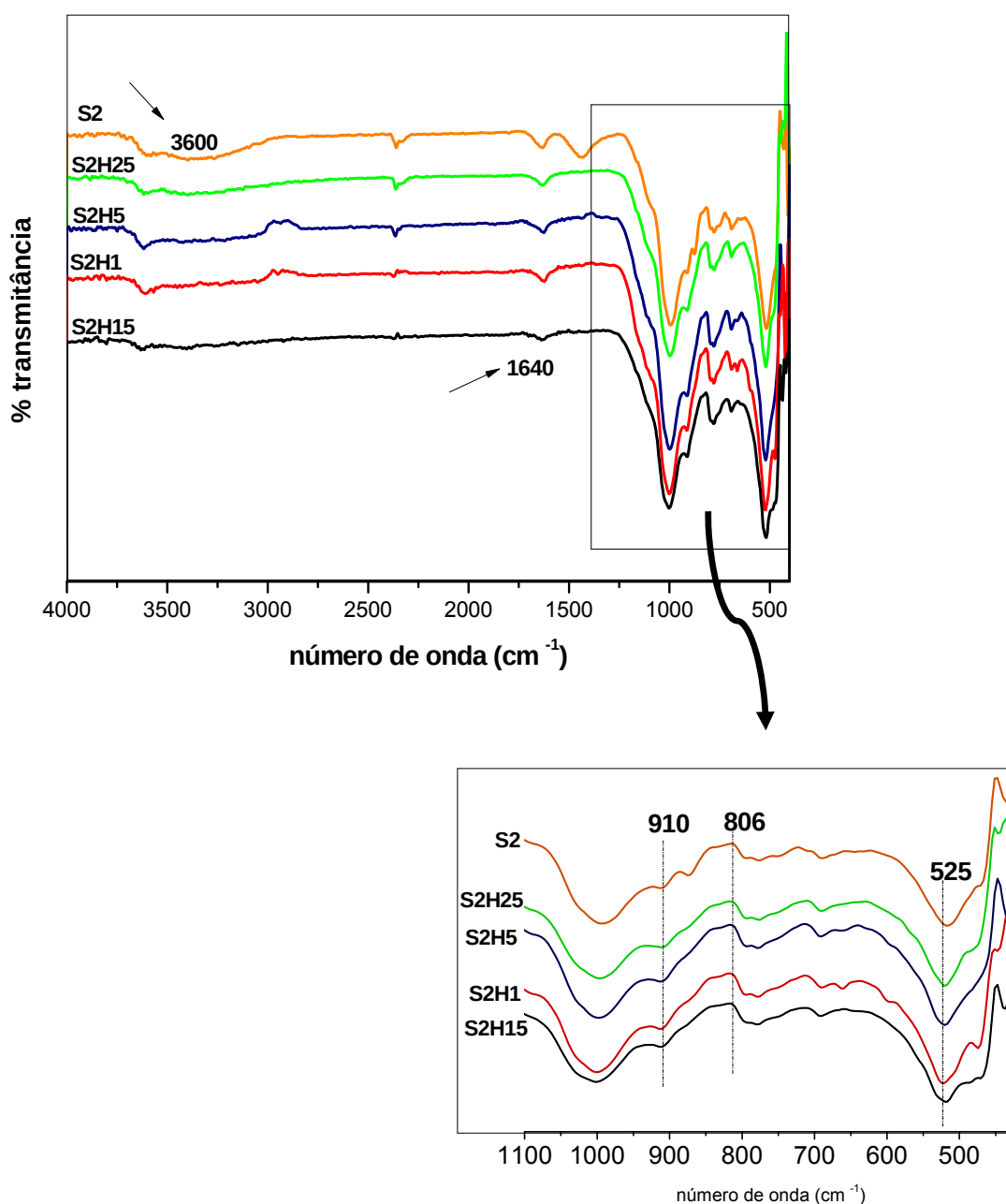


Figura 28: Espectros FTIR da amostra natural (S2) e modificadas com ácido sulfúrico (S_2H_{25} ; S_2H_5 ; S_2H_1 e S_2H_{15}).

O espectro FTIR da amostra natural S10 e modificada (Figura 29) corrobora com os dados obtidos por DRX e FTIR, no qual há presença da banda $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento OH estrutural típico da montmorilonita, $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento OH da H_2O e da caulinita, as bandas em torno de 910 cm^{-1} e 520 cm^{-1} são referentes a deformação Al-OH-Al e Al-O-Si respectivamente.

Nesta amostra é perceptível que o ataque ácido foi efetivo na destruição lamelar da esmectita e caulinita, pois as principais bandas de absorção associadas ao estiramento e deformação dos grupos OH diminuem de intensidade conforme há aumento da concentração do ácido.

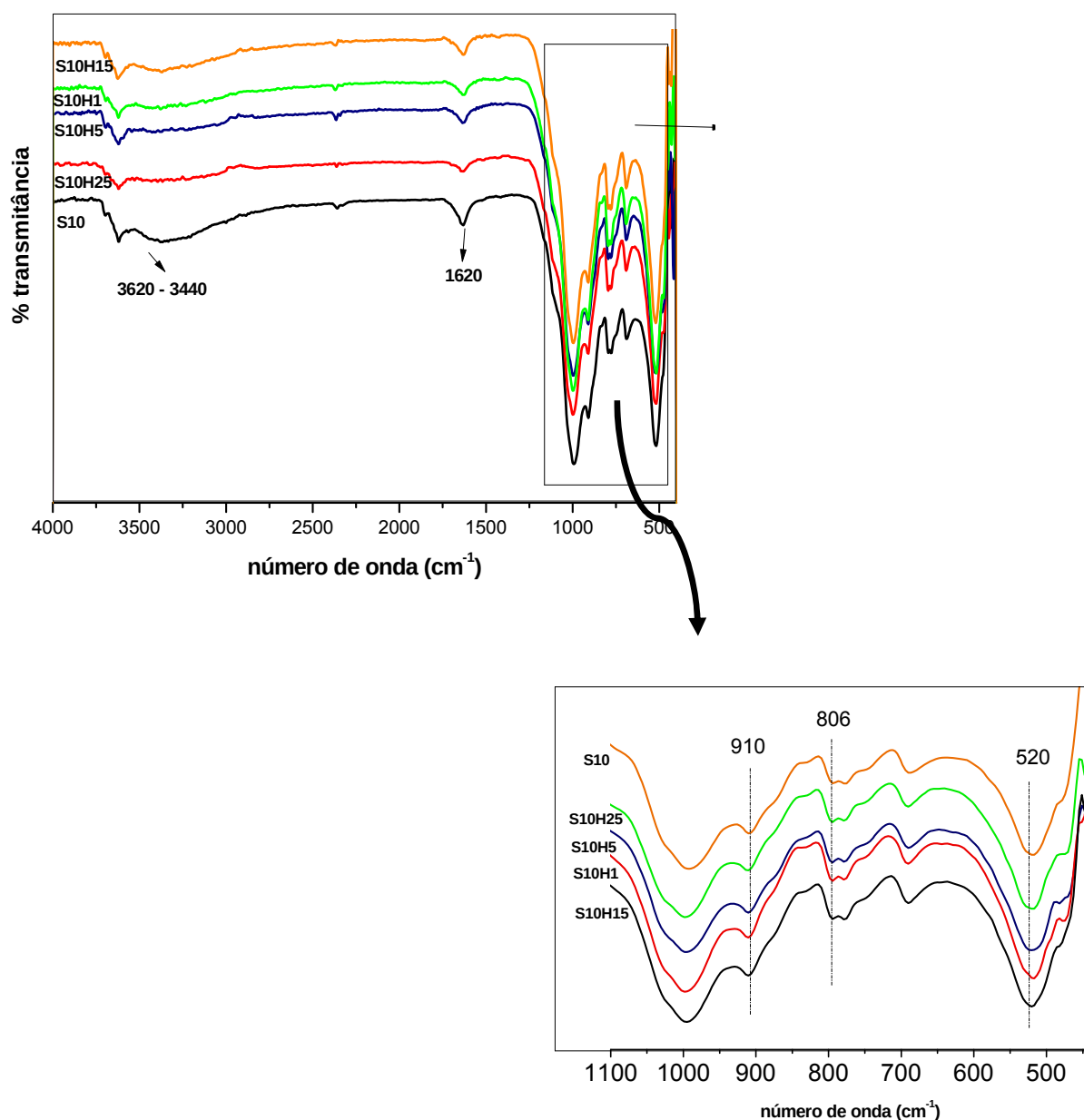


Figura 29: Espectros FTIR da amostra natural (S10) e modificadas com ácido sulfúrico ($\text{S}_{10}\text{H}_{25}$; S_{10}H_5 ; S_{10}H_1 e $\text{S}_{10}\text{H}_{15}$).

O espectro FTIR da amostra S11 (Figura 30) indica a presença de esmectita devido o aparecimento da banda de absorção em torno de 3600cm^{-1} , a banda $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ é referente ao estiramento do O na água e na estrutura da caulinita. Ambas as bandas diminuem sua intensidade conforme há aumento da concentração do ácido. O planos SiO_4 permanecem intactos evidenciado pela permanência das bandas $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ referente a deformação Si-O-Si.

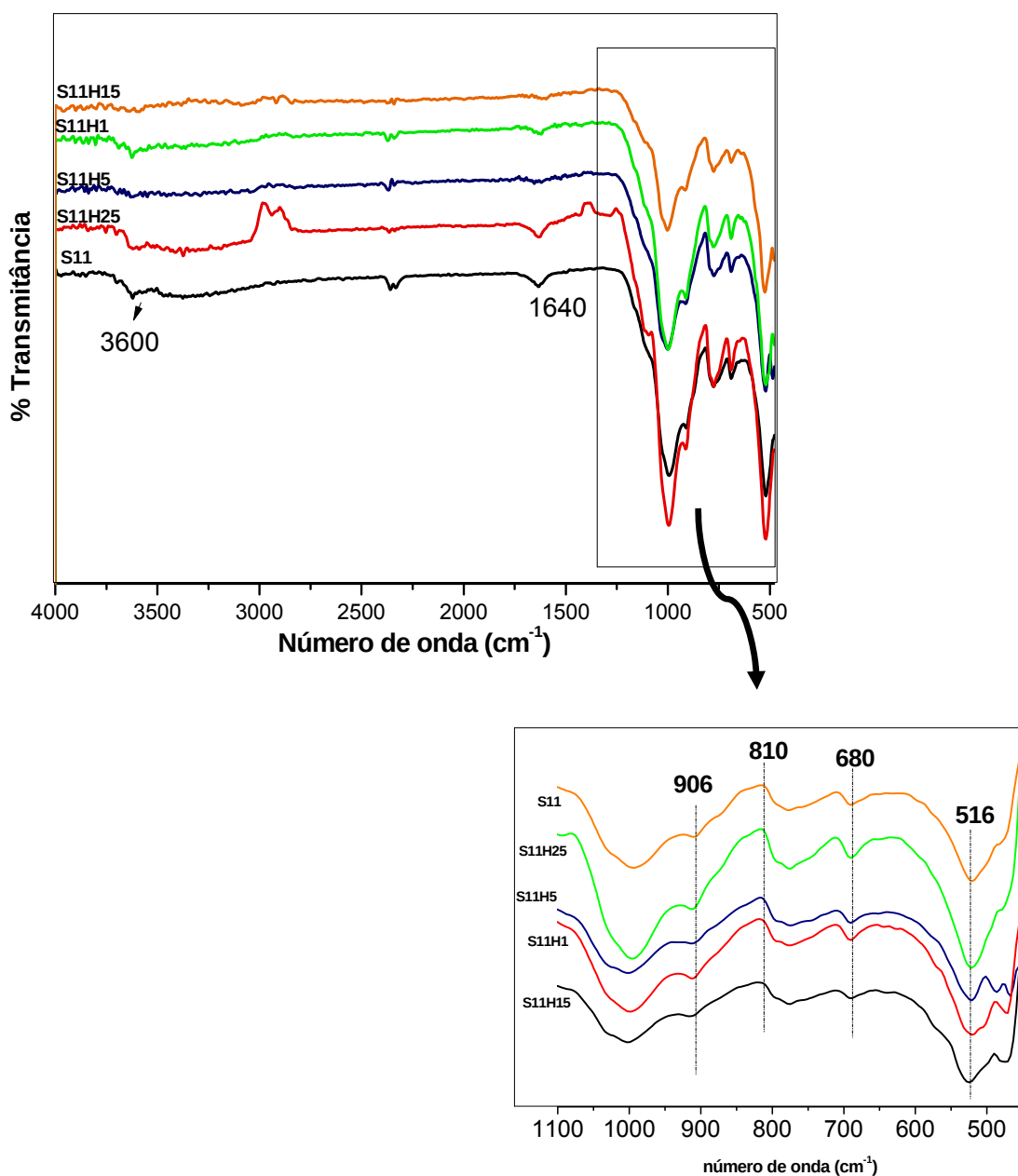


Figura 30: Espectros FTIR da amostra natural (S11) e modificadas com ácido sulfúrico ($\text{S}_{11}\text{H}_{25}$; S_{11}H_5 ; S_{11}H_1 e $\text{S}_{11}\text{H}_{15}$).

7.4.3 FTIR das amostras modificadas com Uréia e Ácido Húmico.

Os espectros de infravermelho da amostra natural e de suas formas modificadas com Uréia e Ácido Húmico estão representados nas Figuras 31 e 32. As bandas observadas tanto na amostra natural quanto nas modificadas apresentaram similaridade com relação às bandas de caulinita e quartzo, o efeitos mais relevantes foram observados nas regiões relativas às hidroxilas.

Na amostra S10AH (Figura 31) é observado que a banda em torno de 3620 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo hidroxila ligado ao Al^{3+} na montmorilonita é bastante afetada com diminuição em sua intensidade, assim como a banda em torno de 3440 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento das moléculas de água de hidratação típica da montmorilonita.

A banda atribuída aos grupamentos das hidroxilas superficiais é perturbada sendo deslocada de 909 cm^{-1} na amostra S10 para 913 cm^{-1} na amostra intercalada com ácido húmico. Na banda torno de 992 cm^{-1} também é observado um deslocamento para 1002 cm^{-1} referente à vibração $\text{Al}_2\text{-OH}$ na camada dioctáedrica da esmectita (Tyagiet *et al.* 2006, Öztop *et al.* 2006). Tal comportamento pode indicar que a inserção do composto orgânico promoveu o afastamento das lamelas e possível reação com as hidroxilas da superfície externa/bordas da esmectita.

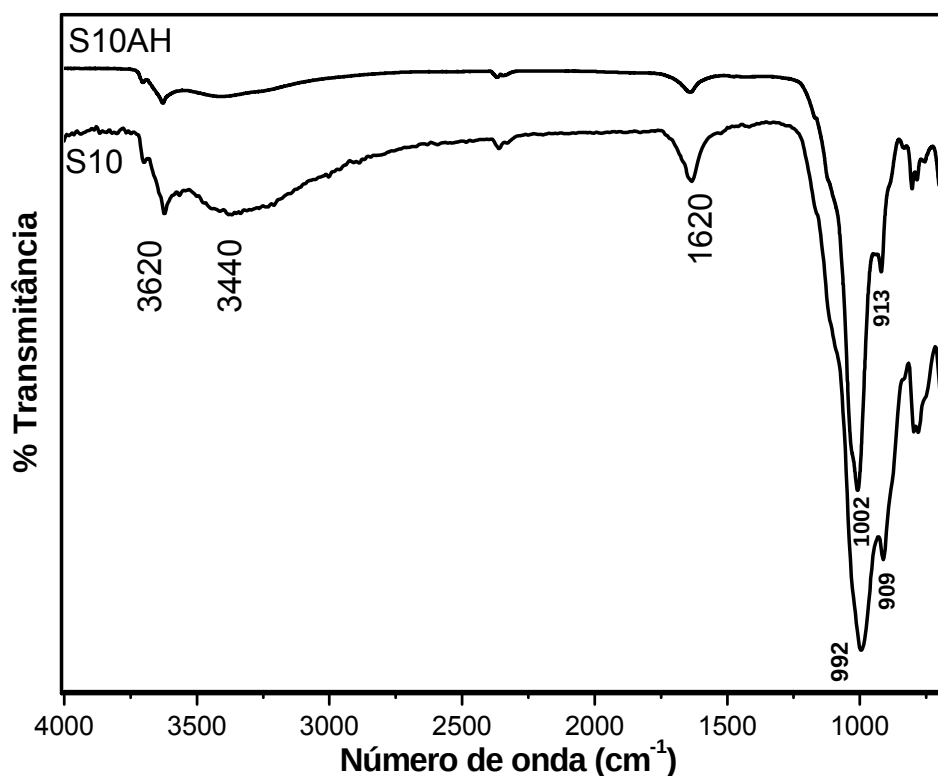


Figura 31: Espectros FTIR referente às amostras S10 e S10AH.

Na amostra S10UH (Figura 32) é observado a diminuição na banda de absorção em torno de 3620 cm^{-1} relativa a hidroxila externa, a banda em torno de 3440 cm^{-1} atribuída ao estiramento OH da montmorilonita é drasticamente afetada, este resultado é coerente com os dados obtidos por DRX, no qual houve a amorfização da estrutura da esmectita, comprovado pelo desaparecimento do plano 001. A banda observada em 1620 cm^{-1} relativa ao estiramento OH da água aparece com menor intensidade. A possível interação do composto com a superfície externa/bordas do argilomineral (esmectita e caulinita) são atribuídos aos deslocamentos das bandas (992 cm^{-1} na amostra S10 para 1003 cm^{-1} na amostra S10UH) e (909 cm^{-1} na amostra S10 para 913 cm^{-1} na amostra S10UH). Os dubletos em $778/779\text{ cm}^{-1}$ referentes ao quartzo não sofreram alterações significativas.

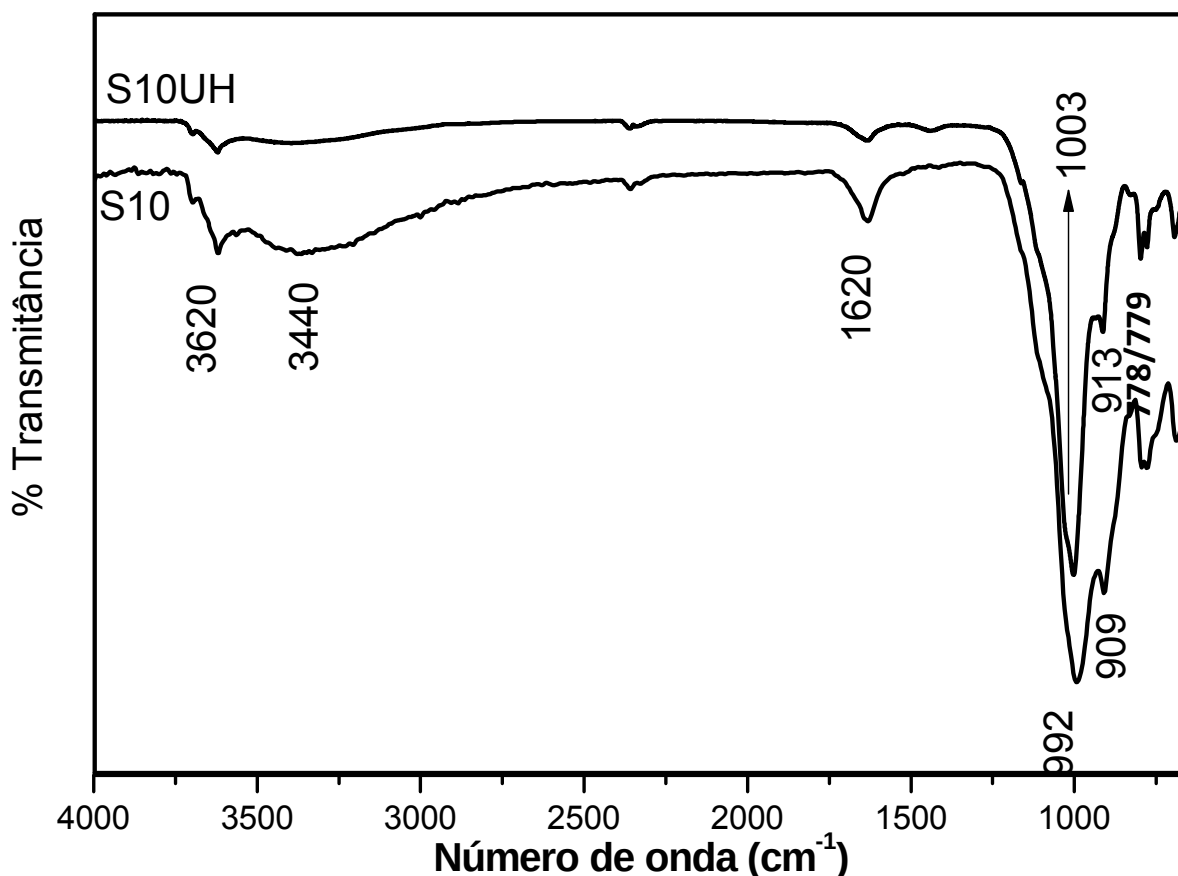


Figura 32: Espectros FTIR referente às amostras S10 e S10AH

7.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EDS DAS AMOSTRAS NATURAIS E MODIFICADAS.

As imagens obtidas para as amostras S1, S2, S10 e S11 são condizentes com os resultados obtidos pelas outras técnicas analíticas, pois foram observados em todas as amostras naturais perfis típicos de material com presença de argilominerais (esmectita, caulinita), morfologia lamelar típica de argilominerais.

A amostra S1 (Figura 33 A e B) apresentou aglomerados, indicando a formação de partículas maiores que $2\mu\text{m}$. A presença dos argilominerais foi associada à presença de lamelas orientadas. Assim como a presença de tactóides formados pelo empilhamento das lamelas (Neaman *et al*, 2003).

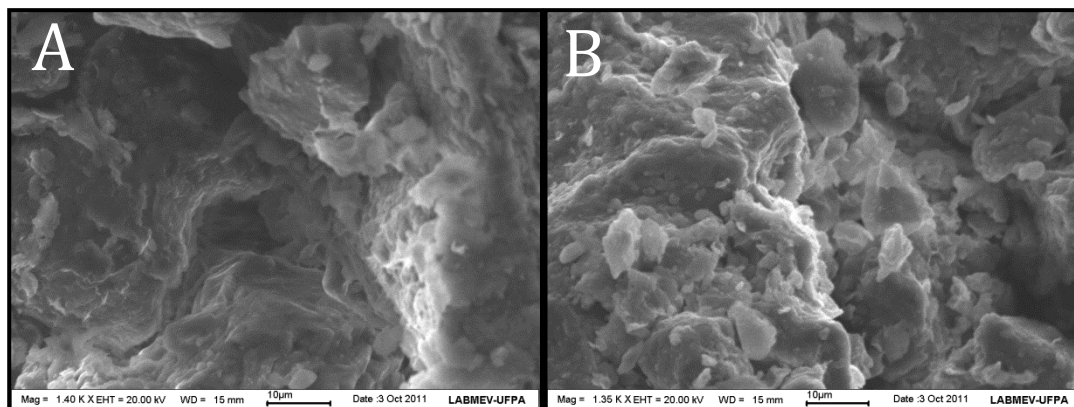


Figura 33: Micrografias da amostra S1: A e B) aglomerados com perfil lamelar típico de estrutura do tipo esmectita e caulinita.

Na figura 34A, é possível observar a formação de clusters formados pelo empilhamento das lamelas, perfil típico de material argiloso. Na Figura 34B, o padrão se repete com presença de cristais não ordenados e hábitos prismáticos característicos de quartzo.

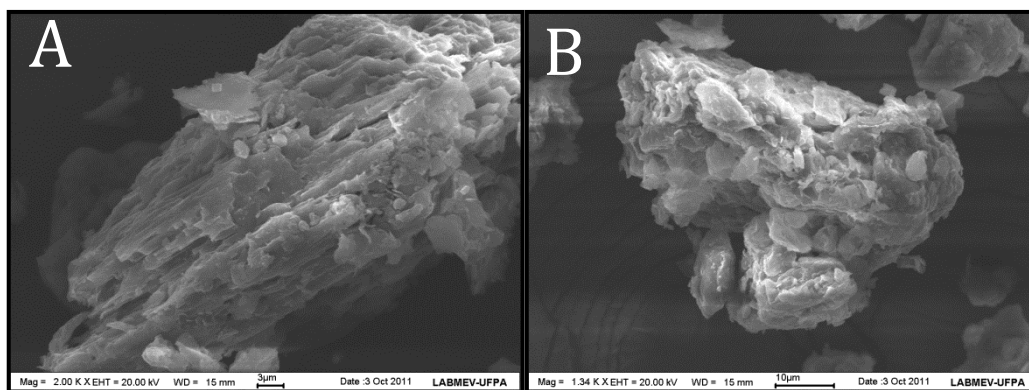


Figura 34: Micrografias da amostra S2: A) estrutura lamelar e B) hábito prismático.

Na amostra S10 (Figuras 35A, 39B) é possível confirmar a presença de cristais mais desenvolvidos, com formato de lamelas típico de argilominerais, assim como a presença de placoídes.

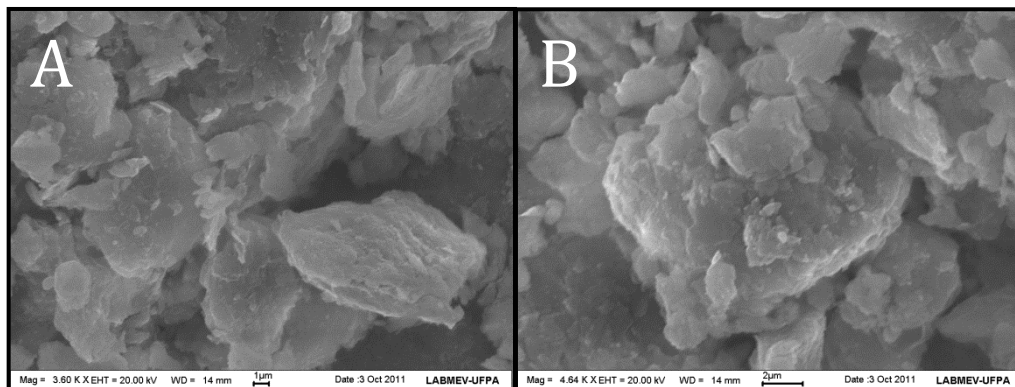


Figura 35: Micrografias da amostra S10 A e B) Presença de estrutura lamelar típica de minerais de argila.

Na amostra S11 (Figuras 36 A e B) a visualização dos cristais não é nítida, devido possivelmente ao tamanho diminuto das partículas que compõem os minerais de argila, fato evidenciado por DRX que aponta como fase principal a montmorilonita. Porém há formação de agregados com hábitos lamelares e placoídes.

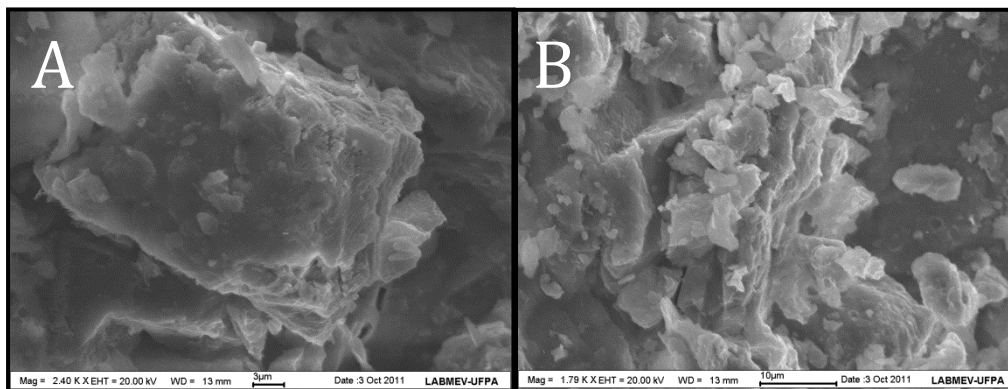


Figura 36: Micrografias da amostra S11 A e B) Agregados em forma de placoídes.

O MEV foi realizado somente para a amostra S10 modificada devido tal material ser utilizado no processo de adsorção e no qual foi constatado por DRX conter elevado teor de esmectita.

Nas Figuras 37, 38 e 39 referente à amostra S10 modificada com uréia, ácido húmico e H_2SO_4 respectivamente, são observadas características distintas, tais como: partículas desagregadas, superfície homogênea e colapso da estrutura lamelar. Nas Figuras 37 e 38(a, b,

c e d) a inserção de uréia na estrutura promoveu o colapso da estrutura da montmorilonita, fato confirmado por DRX. Não há visualização de cristais lamelares, somente cristais com hábitos prismáticos condizentes com a presença de quartzo. A análise por EDS confirma a presença de Al, Si associado à presença de caulinita, pois a uréia pode ligar a estrutura através da superfície.

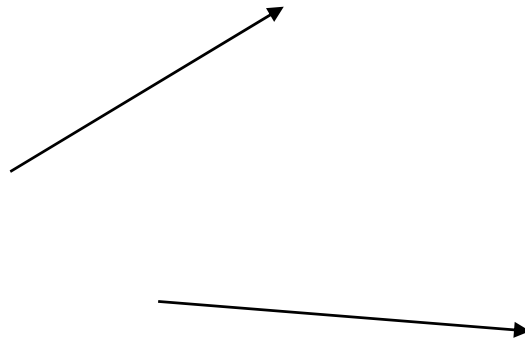


Figura 37: Micrografia e EDS da amostra S10UH.

Figura 38: Micrografias da amostra S10UH.

A análise por EDS (Figura 39) indica teores de Al, Si e Fe mais acentuados que os encontrados na amostra S1. Quando modificado com ácido húmico e possivelmente devido ao seu alto peso molecular, é perceptível nas Figuras 40(a,b, c e d), que a morfologia ao longo dos cristais possuem forma homogênea, onde são visíveis a presença de cristais menores e desestruturação dos placoídes.

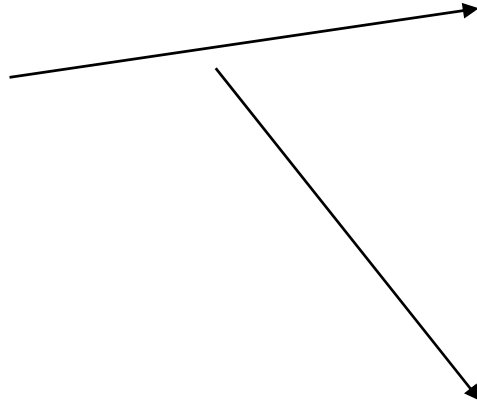


Figura 39: Micrografia e EDS da amostra S10AH.

Figura 40: MEV da amostra S10AH.

A ativação ácida promoveu na amostra S10 (Figuras 41 A,B,C e D) esfoliação das lamelas típicas da estrutura da esmectita, é possível observar cristais maiores e formação de lamelas desagregadas de forma homogênea nos cristais, a análise por EDS (Figura 42) associada com DRX comprova a lixiviação do material com diminuição no teor de Fe, Al e Si na amostra S10H1 a lixiviação foi mais efetiva apresentando o menor teor destes elementos na amostra (Tabela 19).

Tabela 19: Composição química semi - quantitativa obtida por EDS para as amostras S₁₀H₂₅, S₁₀H₅, S₁₀H₁ e S₁₀H₁₅

S10H25 (elemento)	Conc. (%p/p)	S10H5 (elemento)	Conc. (%p/p)
O	46.176	O	44.059
Mg	0.873	Mg	0.807
Al	13.511	Al	13.737
Si	32.644	Si	33.755
K	2.12	K	2.33
Fe	4.675	Fe	5.311
Total	100	Total	100

S10H1 (elemento)	Conc. (%p/p)	S10H15 (elemento)	Conc. (%)
O	48.192	O	47.157
Mg	0.656	Mg	0.817
Al	10.952	Al	13.550
Si	35.824	Si	32.851
K	1.567	K	1.838
Fe	2.571	Fe	3.784
Total	100	Total	100

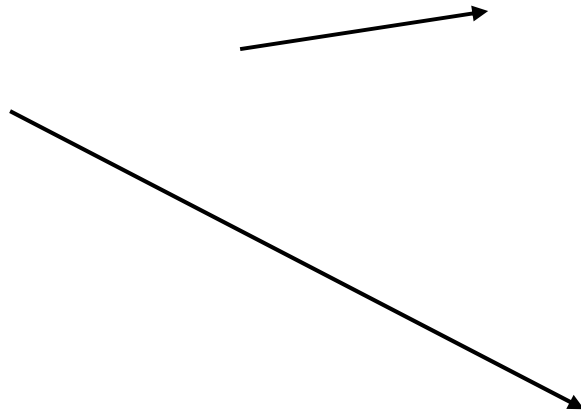


Figura 41: Micrografia e EDS da amostra $S_{10}H_{15}$.

Figura 42: MEV da amostra $S_{10}H_{15}$.

8 TESTES DE ADSORÇÃO:

Os testes de adsorção foram realizados na amostra natural S10 e nas amostras modificadas com Uréia (S10UH), Ácido Húmico (S10AH) e Ácido Sulfúrico na concentração 1.5 mol.L^{-1} (S10H15), com intuito de se avaliar em qual amostra é mais eficiente a adsorção de molibdato.

8.1 RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (C_e) *Vs* QUANTIDADE ADSORVIDA (q_e).

Na amostra S10H15, Figura 43, a quantidade adsorvida de MoO_4^{2-} é proporcional ao aumento da concentração, atingindo o máximo em 4.59 mg/g , comparando-se os valores de q_e obtidos para todas as amostras é possível inferir que a amostra S10H15 foi a mais eficiente no processo de adsorção. Na amostra S10 a adsorção de molibdato é favorecida em concentrações mais elevadas. Apesar das amostras S10UH e S10AH possuírem comportamento similar, a modificação orgânica com ácido húmico mostrou-se mais eficiente no processo de adsorção que a amostra com uréia.

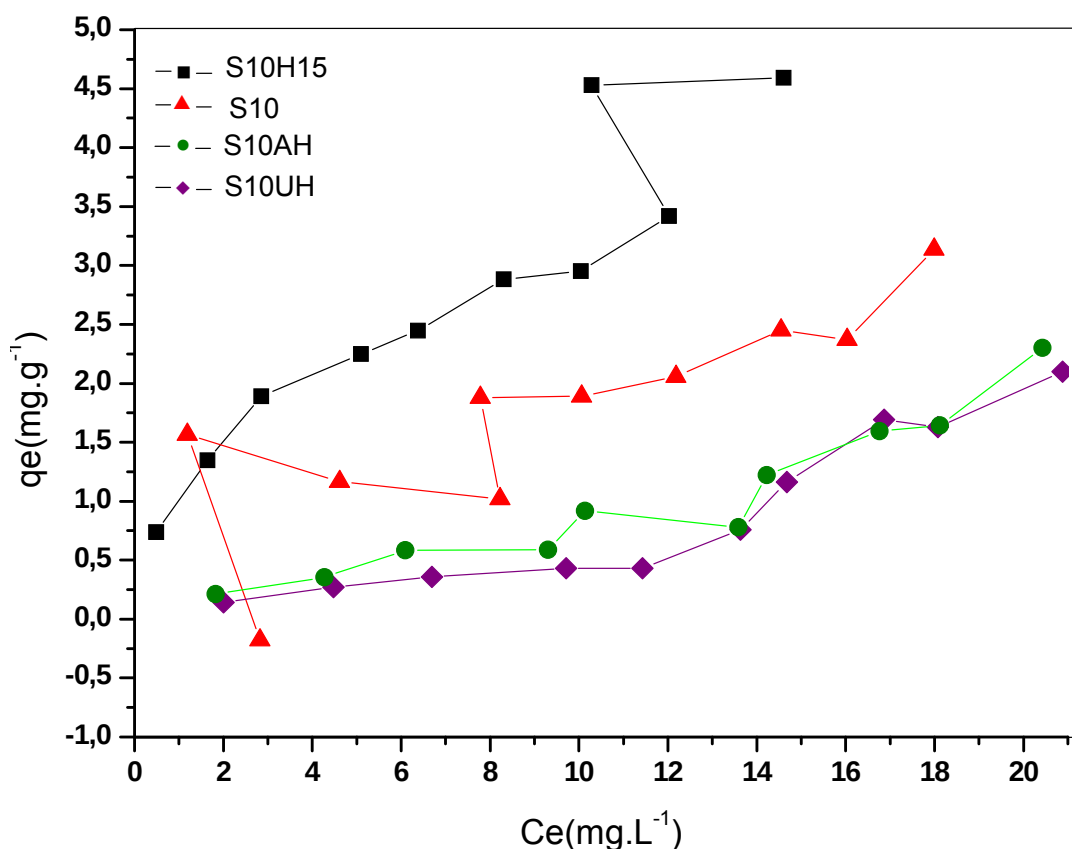


Figura 43: Relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio de molibdênio nas amostras S10, S10H15; S10UH e S10AH.

A amostra S10H15 apresenta um comportamento linear de q_e nas concentrações iniciais, sendo observado que adsorção é favorecida conforme se aumenta as concentrações, nas amostras S10UH e S10AH ambas as amostras apresentaram comportamento similar, em baixas concentrações os patamares de q_e são quase constantes, conforme há aumento da concentração obtém-se elevados valores de q_e (Tabela 20).

Tabela 20: Concentração de equilíbrio (C_e) e quantidade adsorvida (q_e) referente as amostras S10, S10H15, S10UH e S10AH.

S10		S10H15		S10UH		S10AH	
Ce(mg/L)	qe(mg/g)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)
2.823	-0.179	0.49	0.737	1.998	0.143	1.824	0.210
1.194	1.565	1.646	1.347	4.479	0.271	4.27	0.354
4.611	1.167	2.85	1.890	6.693	0.358	6.091	0.584
8.229	1.020	5.094	2.248	9.712	0.43	9.306	0.588
7.778	1.881	6.381	2.448	11.428	0.432	10.137	0.919
10.065	1.890	8.303	2.883	13.636	0.759	13.585	0.779
12.183	2.058	10.041	2.953	14.675	1.161	14.222	1.221
14.544	2.450	12.026	3.420	16.863	1.693	16.765	1.596
16.037	2.372	10.287	4.528	18.077	1.628	18.116	1.645
17.989	3.138	14.599	4.593	20.877	2.092	20.431	2.302

8.1.2 Avaliação do pH (eq.) Vs Quantidade adsorvida (qe).

Um dos fatores mais relevantes nos experimentos de adsorção é a verificação do efeito do pH do meio sobre a capacidade de adsorção de íons metálicos. O pH do meio interfere no mecanismo de adsorção e afeta a capacidade de adsorção dos materiais (Vagheti, 2009).

Com intuito de se avaliar o pH natural das amostras, no teste de adsorção foi verificado apenas o pH do meio reacional sem nenhum ajuste pré-determinado (Tabela 21). Na figura 44, observa-se que a adsorção para o MoO_4^{2-} para a amostra S10H15 ocorre em valor de pH inferior a 4, inferido que a máxima adsorção deste ânion ocorre em ambiente ácido, tais dados são sugeridos por Siqueira (1976) que demonstrou que a máxima adsorção do molibdato ocorre em $\text{pH} < 4$. A amostra natural (S10) e as amostras modificadas S10UH e S10AH apresentaram a máxima capacidade de adsorção em torno de pH 4 e 5. Este resultado é condizente com a primeira dissociação do ácido mobilídico ($\text{pH} \approx 4.5$).

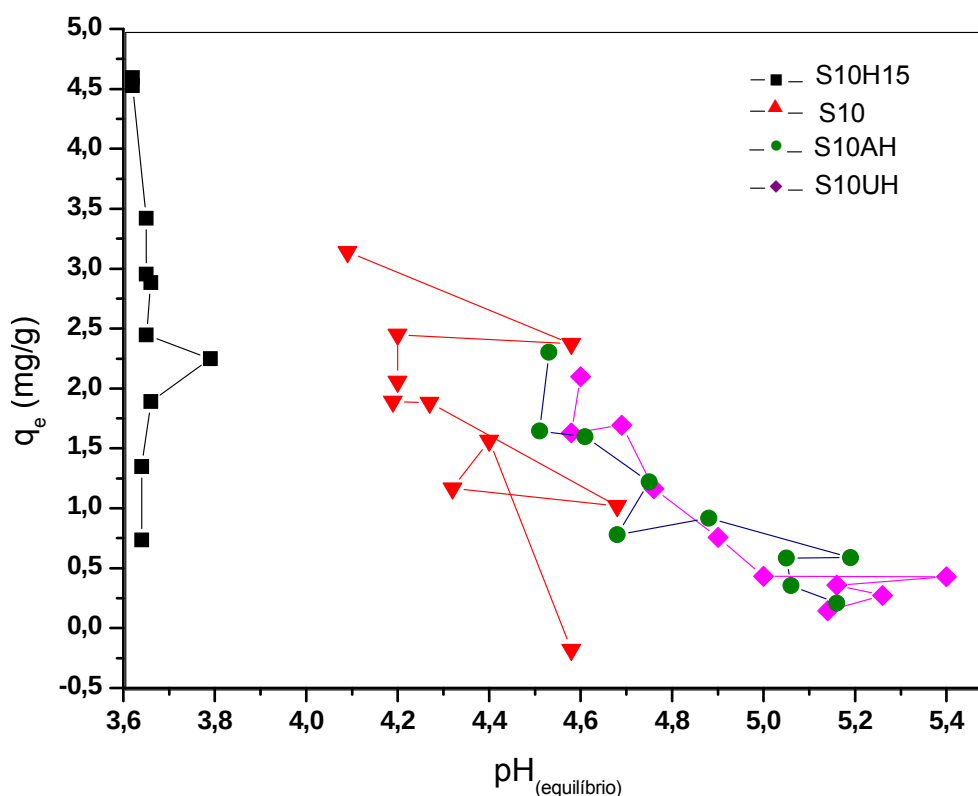


Figura 44: Relação entre a quantidade adsorvida e o pH de equilíbrio das amostras S10; S10H15; S10UH e S10AH.

Tabela 21: Concentração de equilíbrio versus pH das amostras S10;S10H15;S10UH e S10AH.

S10		S10H15		S10UH		S10AH	
pH	qe(mg/g)	pH	qe(mg/g)	pH	qe(mg/g)	pH	qe(mg/g)
4.58	-0.179	3.64	0.737	5.19	0.143	5.16	0.210
4.40	1.565	3.64	1.347	5.26	0.271	5.06	0.354
4.32	1.167	3.66	1.890	5.16	0.358	5.05	0.584
4.68	1.020	3.79	2.248	5.40	0.43	5.19	0.588
4.27	1.881	3.65	2.448	5.00	0.432	4.88	0.919
4.19	1.890	3.67	2.883	4.90	0.759	4.68	0.779
4.20	2.058	3.65	2.953	4.76	1.161	4.75	1.221
4.20	2.450	3.65	3.420	4.69	1.693	4.61	1.596
4.18	2.372	3.62	4.528	4.58	1.628	4.58	1.645
4.09	3.138	3.62	4.593	4.60	2.092	4.53	2.302

8.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção para MoO_4^{2-} foram ajustadas para a amostra natural S10 e suas modificações realizadas com Ácido Sulfúrico (S10H15), Uréia (S10UH) e Ácido Húmico (S10AH), para todas as isotermas foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, a fim de determinar a capacidade de adsorção de cada amostra e verificar qual modelo se ajusta melhor aos resultados obtidos.

Na amostra S10 (Figura 45) se observa que a isoterma de Freundlich se ajusta melhor que os outros modelos, porém pode-se inferir que há regiões distintas de adsorção. A linearidade de alguns pontos observados na amostra indica a presença de sítios altamente energéticos, fato que leva a concluir que concentrações acima de 20ppm representam a melhor faixa no processo de adsorção. Os baixos valores dos coeficientes de correlação

(R^2)(Tabela 19), Langmuir ($R^2= 0.6$) Freundlich ($R^2= 0.62$) e Sips ($R^2= 0.56$) apontam que não há uma boa correlação aos pontos na amostra total (Tabela 22). Os resultados obtidos para o modelo de Langmuir indicam que há uma alta capacidade de adsorção e baixa energia de ligação, desta forma o solo natural adsorve uma grande quantidade de MoO_4^{2-} , porém a energia que o mantém adsorvido é fraca. Uma expressiva quantidade deste ânion pode ficar dispersa na solução e formar complexos. No modelo descrito por Freundlich, o parâmetro $n=1$ está indicando que todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados segundo o modelo de Langmuir, porém se ajustam de forma satisfatória ao modelo de Freundlich. Os parâmetros referentes ao modelo de Sips não se ajustam de forma satisfatória ao modelo.

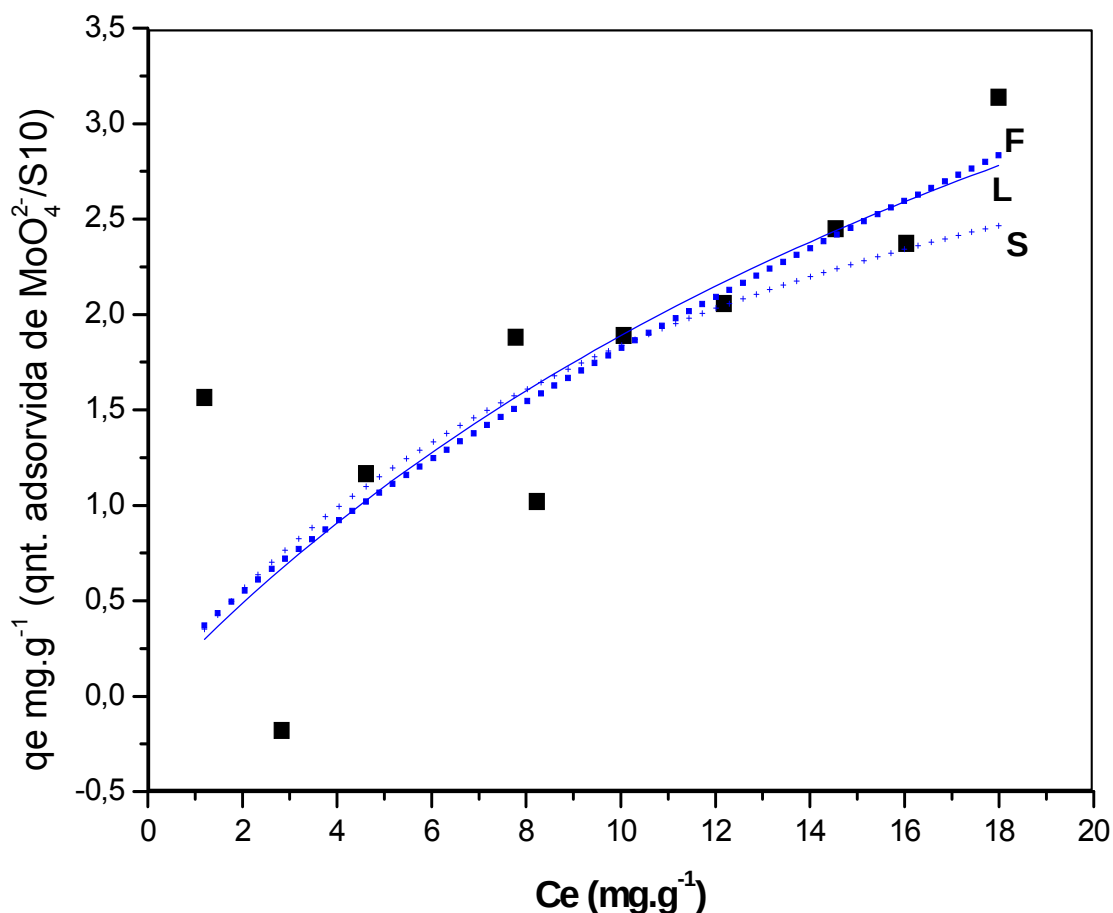


Figura 45: Amostra S10: modelos de isoterma de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.

Tabela 22: Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO_4^{2-} e suas respectivas funções de erro para a amostra S10.

Amostra	Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
S10	Langmuir	$q_{\text{máx.}} = 6.78 (\pm 6.3)$	$K_L = 0.03 (\pm 0.05)$	-	0.60
	Freundlich	$K_F = 0.32 (\pm 0.2)$	$n_F = 1.331 (\pm 0.4)$	-	0,62
	Sips	$q_{\text{máx.}} = 4.31 (\pm 14.1)$	$K_S = 0.06 (\pm 66.2)$	$b_S = 0.562$	0.56

Os dados obtidos para a amostra S10H15 (Tabela 23) indicam que o processo de ativação ácida e conseqüente amorfização da estrutura, pode ter gerado um material amorfo com elevado poder de adsorção devido a formação da fase sílica amorfa, esta amostra apresentou bons valores de correlação linear, Langmuir ($R^2 = 0.84$) Freundlich ($R^2 = 0.87$) e Sips ($R^2 = 0.83$), indicando que o modelo de Freundlich se ajusta adequadamente á sistemas heterogêneos. A capacidade de adsorção elevada em comparação a baixa energia de ligação podem inferir que o ânion (MoO_4^{2-}) em soluções de baixo pH tende a forma reações de condensação e formação de uma série de polimolibdatos (Lee, 2004). Os pontos obtidos se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Freundlich (Figura 40).

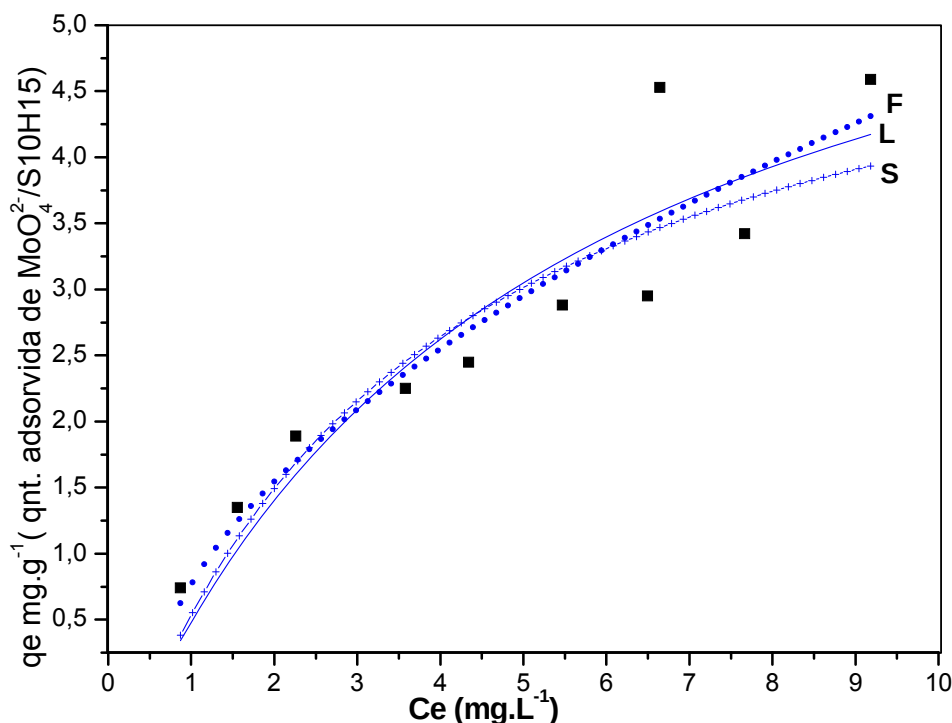


Figura 46: Amostra S10H15: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.

Tabela 23: Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO_4^{2-} e suas respectivas funções de erro para a amostra S10H15.

Amostra	Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
S10H15	Langmuir	$q_{\text{máx.}} = 6.83 (\pm 1.29)$	$K_L = 0.107 (\pm 0.06)$	-	0.84
	Freundlich	$K_F = 0.937 (\pm 0.2)$	$n_F = 1.756 (\pm 0.3)$	-	0.87
	Sips	$q_{\text{máx.}} = 5.80 (\pm 5.6)$	$K_S = 0.02 (\pm 8.34)$	$b_S = 0.152$	0.83

Os resultados obtidos a partir dos valores de correlação linear para Langmuir ($R^2 = 0.77$) Freundlich ($R^2 = 0.94$) e Sips ($R^2 = 0.63$) para a amostra S10UH (Tabela 24) indicam que o modelo de Freundlich é o mais adequado para descrever o comportamento de adsorção. Os pontos apresentam ajustes satisfatórios ao modelo (Figura 47). O modelo de Langmuir indica que há elevada capacidade de adsorção ($q_{\text{máx.}}$), ou seja, o MoO_4^{2-} é adsorvido, porém sua baixa energia de ligação (K_L), indica que este ânion não é fortemente retido na estrutura formada. O valor de n_F (0.503) obtido para o modelo de Freundlich sugere uma menor heterogeneidade no composto referente aos sítios de adsorção, este comportamento pode ser relacionado com a destruição da estrutura esmectítica como foi constatado por DRX.

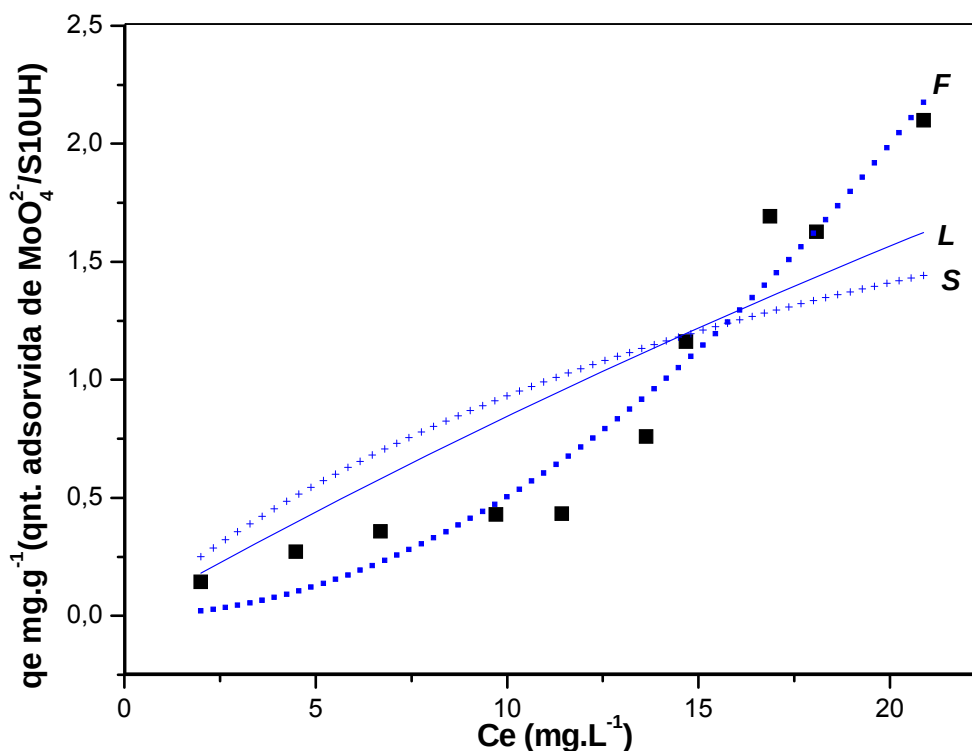


Figura 47: Amostra S10UH: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.

Tabela 24: Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO_4^{2-} e suas respectivas funções de erro para a amostra S10UH.

Amostra	Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
S10UH	Langmuir	$q_{\text{máx.}} = 10.71$	$K_L = 0.008(\pm 0.03)$	-	0.77
	Freundlich	$K_F = 0.005(\pm 0.03)$	$n_F = 0.503(\pm 0.06)$	-	0.94
	Sips	$q_{\text{máx.}} = 2.9(\pm 18.63)$	$K_S = -0.07(\pm 11.08)$	$b_S = 0.149$	0.63

O modelo de Freundlich se ajusta adequadamente aos resultados obtidos para a amostra S10AH (Figura 48) no qual apresentou valores de correlação linear para Langmuir ($R^2 = 0.83$) Freundlich ($R^2 = 0.91$) e Sips ($R^2 = 0.74$) (Tabela 25). A alta capacidade de adsorção e a baixa energia de ligação obtidos por Langmuir, são semelhantes aos resultados encontrados para as amostras S10; S10H15 e S10UH.

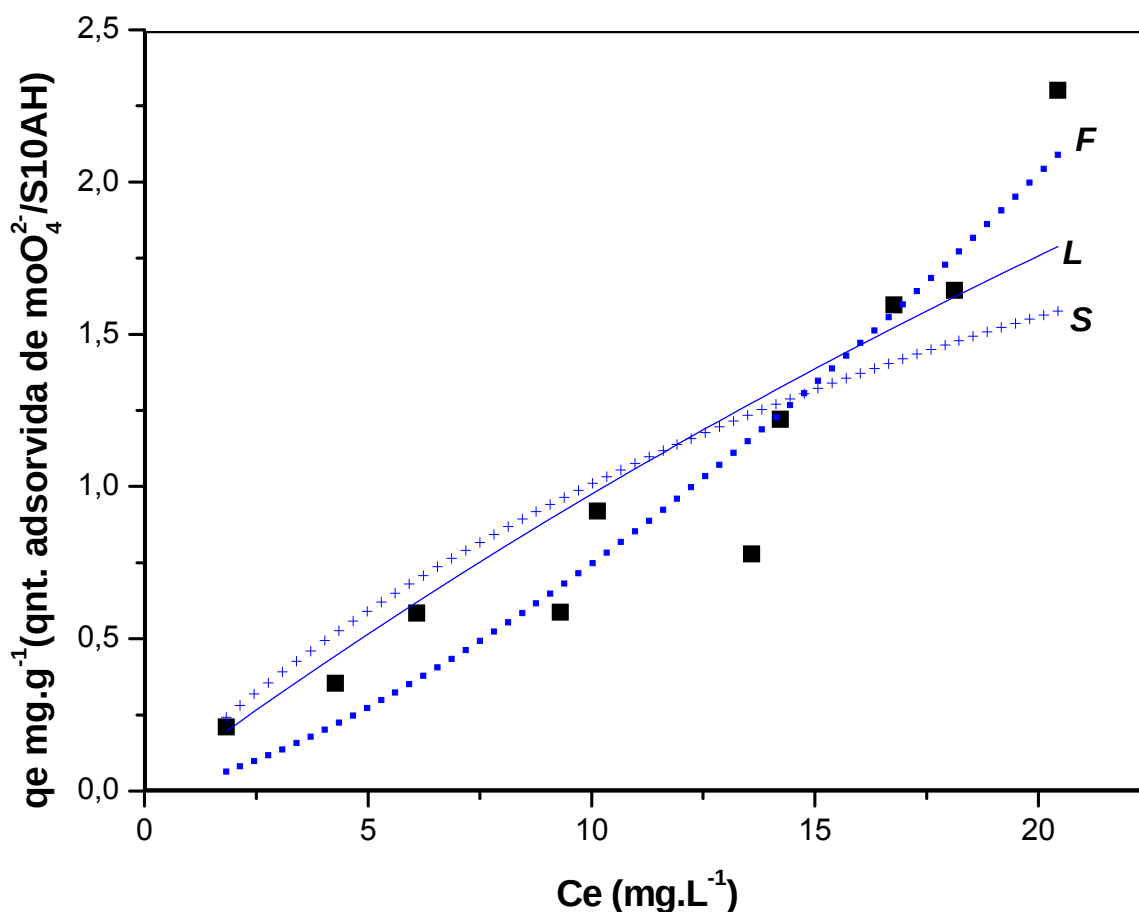


Figura 48: Amostra S10H15: modelos de isotermas de adsorção de MoO_4^{2-} , à 25°C, massa: 0.05g, tempo de contato: 2h.

Tabela 25: Coeficientes das equações não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de MoO_4^{2-} e suas respectivas funções de erro para a amostra S10AH.

Amostra	Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2
S10AH	Langmuir	$q_{\text{máx.}} = 8.92 (\pm 15.48)$	$K_L = 0.012 (\pm 0.02)$	-	0.83
	Freundlich	$K_F = 0.026 (\pm 0.01)$	$n_F = 0.693 (\pm 0.1)$	-	0.91
	Sips	$q_{\text{máx.}} = 3.41 (\pm 19.93)$	$K_S = -0.014 (\pm 19.41)$	$b_S = 0.352$	0.74

8.2.1 Fator de Separação (R_L)

O grau de desenvolvimento e a espontaneidade da adsorção das amostras S10, S10H15, S10UH e S10AH (Figura 49) foram avaliados pelo fator de separação calculado a partir dos valores obtidos para a isoterma de Langmuir. Os dados apontam que todas as amostras apresentam adsorção favorável ($0 < R_L < 1$).

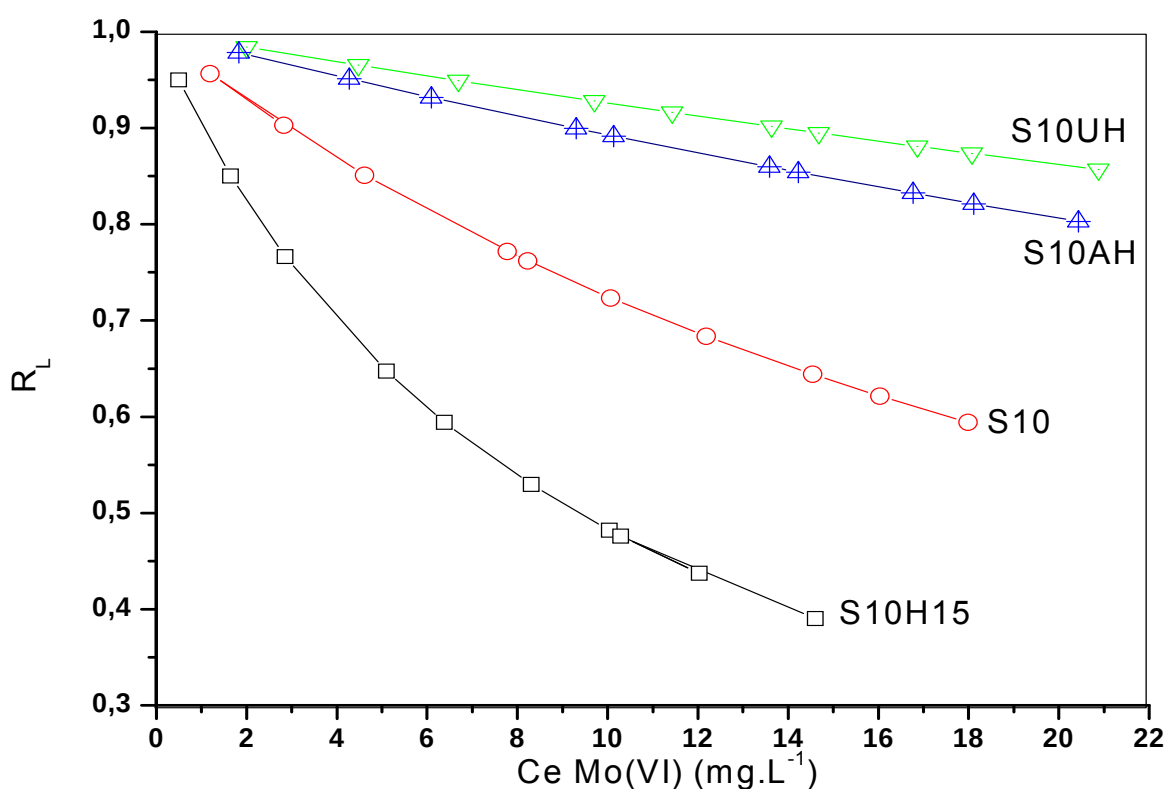


Figura 49: Grau de espontaneidade (R_L) da adsorção para as amostras (S10; S10H15; S10UH e S10AH)

O aumento da capacidade de adsorção de metais em solos e sedimentos pode ser associado ao aumento de matéria orgânica, altos teores de carbono orgânico e presença de ácidos húmicos. A capacidade de adsorção dos adsorventes estudados aumentou com a modificação da amostra natural. As amostras modificadas com uréia e ácido húmico apresentaram o melhor comportamento de adsorção, fato que pode ser atribuído a formação de sítios de ligação e complexação com o ânion molibdato nas superfícies e bordas das lamelas. A ativação ácida e o tratamento térmico empregado na amostra S10H15 geraram um composto amorfizado com formação de sílica amorfa, a partir de tal resultado pode-se inferir que a síntese empregada e o objetivo de testar a capacidade de adsorção do ânion molibdato foram eficientes no processo de adsorção quando comparada a amostra natural.

A amostra natural em sua forma bruta, sem tratamento prévio, pode ser modificada e empregada satisfatoriamente no processo de adsorção do ânion molibdato. Pois, a partir dos dados e modelos matemáticos empregados a capacidade de adsorção das amostras aumenta com as modificações. Desta forma, segundo os parâmetros obtidos a capacidade de adsorção é: S10H15>S10>S10AH>S10UH.

CONCLUSÕES

Com o intuito de avaliar a adsorção de MoO_4^{2-} em 4 amostras naturais e sintetizadas, foram empregadas metodologias, no qual pode-se verificar que:

Nas 4 amostras naturais investigadas foram identificados por DRX como principais minerais: esmectita, illita, caulinita, quartzo, microclíneo, albita calcita. Em todas as amostras (S1, S2, S10 e S11) modificadas com Ácido Sulfúrico ocorreu a formação de picos adicionais, referentes a fase de sílica amorfa. O tratamento ácido nas concentrações (0.25; 0.5; 1 e 1.5 mol.L⁻¹) aliado ao tratamento térmico (90°C) foram efetivos na amorfização da estrutura da esmectita.

A síntese do composto (S10-Uréia) promoveu o desarranjo estrutural da estrutura da esmectita ao longo do plano (001) com permanência dos outros minerais. O composto (S10-Ácido Húmico) apresentou um comportamento anômalo, pois apesar da extensa cadeia carbônica do ácido húmico, não foi observado a amorfização da estrutura da esmectita. O alargamento da distância basal (14.93Å para 39.98Å) sugere que o composto orgânico possa ter formado pilares entres as lamelas da esmectita.

Em todas as amostras naturais estudadas, foi observada a presença de esmectita, fato que contribuiu para a escolha da amostra S10 para o processo de adsorção.

Os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho para as amostras naturais indicaram as principais bandas características dos minerais esmectita, caulinita e quartzo. As bandas relativas às amostras modificadas foram atribuídas ao processo de delaminação e amorfização da estrutura da esmectita, assim como a possíveis reações que ocorreram na superfície e/ou bordas das lamelas.

A análise quantitativa obtida por FRX para as amostras naturais constataram teores de SiO_2 e Al_2O_3 semelhantes aos encontrados na literatura para amostras que contem esmectita. O teor de matéria orgânica aumentou nas amostras modificadas com os composto orgânicos.

A melhor capacidade de adsorção do ânion molibdato nas amostras modificadas ocorre em valores de pH entre 4 e 5, fato associado a melhor capacidade de adsorção ocorrer nas amostras S10UH e S10AH.

Os dados experimentais de adsorção do ânion molibdato em solução aquosa e temperatura ambiente nas amostras S10, S10H15, S10UH e S10AH foram ajustados através do modelo não linear de Langmuir, Freundlich e Sips. Os melhores resultados foram obtidos pelo modelo de Freundlich para a amostra S10UH ($r = 0.94$).

REFERÊNCIAS

- Atia, A. 2008. *Adsorption of Chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite*. Applied Clay Science, **41**:73-84.
- Al-Dalama.; Aravnd K. B.; Stanislaus, A. 2005. *Influence of complexing agent on the adsorption of molybdate and nickel ions on alumina*. J Appl. Catal. General **296**:49-53.
- Allen S. J.; Gan Q.; Matthews R.; Johnson P. A. 2003. *Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu*. Bioresource Technology, **88**:143-152.
- Almeida H. D. 2005. *Mineralogia, geoquímica, fertilidade e origem dos sedimentos de praia (barra em pontal) das bacias dos rios Purus e Juruá no Estado do Acre*. Universidade Federal do Pará, 172 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém.
- Akçay, M. 2004. Coll, J. Interf. Sci. 280-299
- Aubert, H & Pinta, M. 1977 Trace elements in soils: Elsevier, New York, 395 pp.
- Baran A.; Biçak E.; Baysal S. H.; Önal S. 2006. Bioresource Technol. **98**:661-665.
- Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly. 2006. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam,; Vol. 1, p 263.
- Biazzoto, J. C.; Sacco, H.C.; Ciuffi, K. J.; Ferreira, A. G.; Serra, O. A.; Ianamoto, Y. 2000. *Synthesis and properties of urea porphyrinosilica*, Journal of Non-Crystalline Solids **273**:186-192
- Borges, A. M. 2002. *Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 119 p. Dissertação de Mestrado, UFRGS.
- Bourikas K.; Hiemstra T.; Van Riemsdijk W. H. 2001. *Adsorption of Molybdate Monomers and Polymers on Titania with a Multisite Approach*, J. Phys. Chem. B, **105**:2393-2403.
- Bragg W.H. 1908. Nature. **77**, 270.
- Breen, C.; Madejová, J.; Komadel, P. 1995. Appl. Clay.Sci. **10**:219–230.
- Budziak-Fukamachi, C. R.; Mangrich, A S.; Wypych F. 2011. *Lixiviação de uréia intercalada em caulinita*. 34º Reunião anual da sociedade Brasileira de Química. Florianópolis, SC. Resumo congresso.
- Chester, R. 1990. *Marine Geochemistry*. London: Unwin Hyman, 698p.
- Choy K. K. H.; Mckay G.; Porter J. F. 1999. *Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon*. Resources, Conservation and Recycling, **27**: 57-71.
- China Tungstein. Disponível em: <<http://www.molybdenum.com.cn/Portugueses/molybdenum-uses.html>>. Acesso em Julho de 2010.
- Coelho, A. C. V.; Souza Santos, P.; Santos, H. S. 2007. *Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas uma revisão*. Química Nova (Online) **30**: 1282-1294.
- CPRM 2007. Disponível em:< www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm>. Acesso em Abril de 2011.

- Díaz, F. R. V.; Santos, P.S, 2001. *Studies on the acid activation of Brazilian smectite clays*. Química Nova **24**: (3) 345-353.
- Fabris, J. D & Sapag, K. 2006. Appl. Clay Sci. 39,218.
- Fernandes E. F. 2006, *Síntese, caracterização e aplicação do poli-hidroxidação de alumínio*. Universidade Federal do Pará, Dissertação de mestrado, Programa de Pós – Graduação em química, UFPA.
- Fontes, M. P. F.; Camargo O. A.; Sposito, 2001. G. *Eletroquímica das Partículas Coloidais e sua Relação com a Mineralogia de Solos Altamente Intemperizados*. Scientia Agricola, **58**: (3) 627-646.
- Foletto, E. L.; Volzone, C., Morgado, A. F.; Porto, L. M. 2000. *Modificação estrutural de bentonitas e sua utilização como agente descorante*. IV colóquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. 1081-1986.
- Gardolinski, J. E.; Wypych, F.; Cantão, M. 2001. *Esfoliação e Hidratação da caulinita após intercalação com uréia*, Química nova **24**: (6) 761-767.
- Guerra, D. L.; Santos, M. R. M. C. and Airoidi, C. 2009 *Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal*. Journal of Brazilian Chemical Society **20**: (4) 594-603.
- Giussani, A.; Arogunjo, A. D.; Cantone, M. C.; Tavola, F.; Veronese, I. 2006, *Rates of intestinal absorption of Molybdenum in humans*, Applied Radiation and Isotopes. **64**: 639-644.
- Grim, R. E. 1953. Clay Mineralogy. New York, London: McGraw-Hill, p.55 - 69.
- Gomes, C. F. 1986 – Argilas – o que são e para quem servem. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 457p.
- Goldani, E. 2007. *Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 85p. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS.
- Guido K, 2007. Hybrid Materials. Hong Kong.
- Guimarães A. M. F. 2007. *Materiais Híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas*. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, 165p. Tese de Doutorado. UFMG
- Goldberg, S.; Foster, H. S.; Godfrey, C. L. 1996. *Molybdenum adsorption on Oxides, Clay Minerals and Soils*. Soil Science Society of America Journal. **60**:2
- Hirsch, H. 1972. Mineralogia Aplicada. São Paulo: Polígono/USP, 291p.
- Junning, L. A. B.; Lina, W. A.; Tao, Q. A.; Ying, Z. B.; Changhou, L. B.; Jinglong, C. A.; Yi, Z. A. 2008. *Different N-containing functional groups modified mesoporous adsorbents for Cr(VI) sequestration: Synthesis, characterization and comparison*. Microporous and Mesoporous Materials **110**: 442–450.
- Komadel, P. 1999. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 3.

- Komadel, P., Madejová, J, 2006. *Acid activation of clay minerals*. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of clay science*, Elsevier, Amsterdam, **1**:263-287.
- Kooli, F. & Jones, W. 1997. *Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation*. *Clay Miner*, **32**: 633-643.
- Langmuir, I.; 1918.*J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.
- Leite, A. L. 2001. *Migração de íons orgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular*. Universidade de São Paulo, São Carlos, Tese de Doutorado, São Paulo, UFSC.
- Lee, J. Y.; Lee, H. K. 2004. *Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites*. *Materials Chemistry and Physics*. **85**: (5) 798-806.
- Lee, J. D.1999. *Química inorgânica não tão concisa*. 5ª edição, São Paulo: Edgard Blucher.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibrium in soils*. John Wiley & Sons. New York.
- Luckham, P. F & Rossi, S. 1999. *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. *Advances in colloid and interface science*. **82**: 43-92.
- Madejová, J.; Pentrá, M K.; Pálková, H.; Komadel, P. 2009. *Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals*. *Vibrational Spectroscopy* **49**: 211-218.
- Makó, É.;Senkár, Z.; Kristóf, J.; Vágvolgyi, V. 2006. *Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching*. *Journal of colloid and interface science*. **294**: 362-370.
- Meurer, E. J. 2004. *Fundamentos de química do solo*. Ed. Gênese 2.ed. Porto Alegre.
- Morales, C.M.; Varajão, A.F.D.; Gonçalves, M.A.; Stachissini, A.S. 2009.*Argilas Bentoníticas da península de Santa Helena, Equador: Pilarização, Ativação Ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja*. *Química Nova*. **32**: (9) 2287-2293.
- Mason B.; Moore C.B 1982. *Principles of geochemistry*, J. Wiley & Sons. 4 ed. New York. 344 p
- Moore, D.M & Reynolds, R.C. 1997. *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral*.p.204.
- Nègre, M., Vindrola, D., Spera, S., Ferraris, L. and Gennari, M., 2002. *Effect of the chemical composition of humic acids on their viscosity, surface pressure and morphology*.*Soil Sci.* 167, pp. 636-651.
- O'neil, P. 1985. *Environmental Chemistry*. George Allen & Unwin. London.
- Öztop, B., Shahwan, T. 2006. *Modification of a montmorillonite-illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs⁺ ions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295-303.
- Pandey, A. K.; Pandey, S.D.; Misra, V. 2000. *Stability Constants of Metal Humic Acid Complexes and Its Role*, *Environmental Detoxification Ecotoxicology and Environmental Safety* **47**: 195-200,
- Park, J. H.; Choi, G. J.; Jang, S. K.; Lim, K. H.; Kim, T. H.; Cho, Y. K.; Kim, J.C. 2005. *Antifungal activity against plant pathogenic fungi of chaetoviridins isolated from Chaetomium globosum*. *Microbiology Letters* **252**: 309-313.

- Pehlivan, E & Arslan, G. 2006. *Uptake of Metal Ions on Humic Acids*, Energy Sources, **28**:1099–1112.
- Ray, S. S.; Okamoto, M. 2003. Prog. Polym. Sci **28**:1539
- Ribeiro, L. 2009. *Estudos do processo de intercalação e difusão de água em nanosilicatos sintéticos por espalhamento e absorção de raios X e síncrotron*. Tese de Doutorado, Brasília. UFBA. 151p.
- Rodrigues, M. G.; Pereira, K. R. O.; Valenzuela-Díaz, F. R. 2006. *Preparation and characterization of chemically activated clays for use in catalysis*. Cerâmica **52**: 260-263.
- Santos, P. S. 1989. *Ciência e tecnologia de Argilas*, Vol. 1 e 2 - fundamentos, 2. Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda.
- Siqueira, C. 1976. *Adsorção de molibdato em Latossolos sob vegetação do cerrado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 86p, Dissertação de Mestrado, UFRJ.
- Schnitzer, M. & Kodama, H. 1966. *Montmorillonite: effect of pH on its adsorption of a soil humic acid*. Science **153**: 70–71.
- Schnitzer, M & Khan S.U. 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker. New York. 192-197.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2ed. Wiley. New York. 496p.
- Souza Santos. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Ed. Edgard Blücher: São Paulo, vol. I.
- Tertre, E.; Castet, S.; Berger, G.; Loubet, M.; Giffaut, E. 2006. *Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25°C and 60°C: Experimental and modeling study*. Geochimica et Cosmochimica Acta **70**: 4579–4599.
- Theng B.K.G.; Churchman, G.J.; Newman, R.H. 1987. *Clay-humic interactions and soil aggregate stability*. In Coleman, D.C.; Oades, J.M.; Uehara, G.; (Eds), *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii, NifTAL Project, p.5-32.
- Tombácz, E, M Szekeres. 2004. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science **27**: 75- 94.
- Tyagi, B.; Chudasama, C.D., Jasra, R.V. 2006. *Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A, **64**: 273.
- Vaghetti, J.C.P .; Lima, E.C.; Royer, B.; Brasil, J.L.; Da Cunha, B.M.; Simon, N.M. 2009. Journal of Hazardous Materials, **162**: 270-280.
- Van Raij, B. V & Peech, M. 1972. Soil Science Society of America Proceedings, 36, 587-593.
- Varadachari, C.; Mondal, A.H.; Nayak, D.C.; Ghosh, K. 1994. *Clay-humus complexation: effect of pH and the nature of bonding*. Soil Biol. Biochem, **26**:1145-1149.
- Vyskočil, A & Claude V. 1999. *Assessment of molybdenum toxicity in humans*, Journal of Applied Toxicology, **19**: 185-192.

- Walkley, A. 1947. *A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils. Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents*. Soil Sci **63**: 251-264.
- Wu .C.H, Lo, S.L, Lin, C.F, Kuo, C.Y. 2001. *Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate and selenate on γ -Al₂O₃ by the triple-layer model*. Journal of colloid and interface science. **233**: 259-264.
- Zhang, B.; Li Y.; Pan X.; Jia X.; Wang X. 2007. *Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization*, Journal of Physies and Chemistry of Solids, **68**: 135.