



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADSORÇÃO DE Pb POR CAULINITA TRATADA COM ÁCIDOS
ACÉTICO E CÍTRICO**

Dissertação apresentada por:

LUCIANA FREITAS DE SENA

**BELÉM
2005**

SUMÁRIO

	p.
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	1
1 – INTRODUÇÃO	2
1.1 – APRESENTAÇÃO.....	2
1.2 – OBJETIVOS	3
1.2.1 – Objetivo geral.....	3
1.2.2 – Objetivos Específicos.....	3
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – ARGILOMINERAIS.....	5
2.1.1 – Minerais argilosos	5
2.2 – A CAULINITA.....	7
2.3 – TRATAMENTO ÁCIDO.....	9
2.4 – O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	10
2.5 – CHUMBO.....	12
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1 – INTERAÇÃO ENTRE OS ÁCIDOS ORGÂNICOS E OS MATERIAIS.....	14
3.2 – MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	14
3.2.1 - Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho	14
3.2.2 - Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Visível	16
3.2.3 – Difração de Raios-X	17
3.2.4 – Técnicas de Análises Térmicas	20
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura	22
3.2.6 – Determinação de Carbono Orgânico	23
3.2.7 – Ponto de carga zero	23
3.2.8 - Aspectos Texturais	24
3.2.9 – Absorção Atômica	24
3.2.10 – Testes de Adsorção	25
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	26

4.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES NATURAIS E TRATADOS COM OS ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	26
4.1.1 - Composição Química.....	26
4.1.2 – Dados de difração de Raios-X.....	27
4.1.3 – Dados de ATD-TG.....	32
4.1.4 – Espectro FTIR.....	35
4.1.5 – Dados de MEV.....	39
4.1.6 – Área Superficial específica e Ponto de carga zero (pH_{zpc}).....	40
4.1.7 – Testes de Adsorção.....	46
5 – CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

	P
Figura 1. Folha tetraédrica.....	6
Figura 2. Folha octaédrica.....	7
Figura 3. Estrutura da caulinita.....	8
Figura 4. Difração de Raios-X da amostra de resíduo da região do Rio Capim(R).....	28
Figura 5. Difração de Raios-X da amostra de solo (N).....	29
Figura 6. Difração de Raios-X da amostra de resíduo da região do Rio Capim tratada com ácido acético (Ract).....	30
Figura 7. Difração de Raios-X da amostra de resíduo da região do Rio Capim tratada com ácido cítrico (Rcit).....	30
Figura 8. Difração de Raios-X da amostra de solo tratada com ácido acético (Nact).....	31
Figura 9. Difração de Raios-X da amostra de solo tratada com ácido cítrico (Ncit).....	31
Figura 10. Curvas de ATD-TG para amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim (R).....	32
Figura 11. Curvas de ATD-TG para amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim tratada com ácido acético (Ract).....	32
Figura 12. Curvas de ATD-TG para amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim tratada com ácido cítrico (Rcit).....	33
Figura 13. Curvas de ATD-TG para amostra de solo.....	34
Figura 14. Curvas de ATD-TG para amostra de solo tratada com ácido acético (Nact).....	34
Figura 15. Curvas de ATD-TG para amostra de solo tratada com ácido cítrico (Ncit).....	35
Figura 16. Espectro FTIR da amostra R, pastilha de KBr.....	37
Figura 17. Espectro FTIR da amostra Ract, pastilha de KBr.....	37
Figura 18. Espectro FTIR da amostra Rcit, pastilha de KBr.....	37
Figura 19. Espectro FTIR da amostra N, pastilha de KBr.....	38
Figura 20. Espectro FTIR da amostra Nact, pastilha de KBr.....	38
Figura 21. Espectro FTIR da amostra Ncit, pastilha de KBr.....	38
Figura 22. Imagens de MEV amostra R.....	39
Figura 23. Imagens de MEV amostra Ract.....	39
Figura 24. Imagens de MEV amostra Rcit.....	39

Figura 25. Imagens de MEV amostra N.....	39
Figura 26. Imagens de MEV amostra Nact.....	39
Figura 27. Imagens de MEV amostra Ncit.....	39
Figura 28. Determinação pH_{zpc} de R.....	40
Figura 29. Determinação pH_{zpc} de Ract.....	41
Figura 30. Determinação pH_{zpc} de Rcit.....	41
Figura 31. Determinação pH_{zpc} de N.....	41
Figura 32. Determinação pH_{zpc} de Nact.....	42
Figura 33. Carga superficial de R em função do pH.....	42
Figura 34. Carga superficial de Ract em função do pH.....	43
Figura 35. Carga superficial de Rcit em função do pH.....	43
Figura 36. Carga superficial de N em função do pH.....	44
Figura 37. Carga superficial de Nact em função do pH.....	44
Figura 38. Determinação pH_{zpc} de Ncit.....	45
Figura 39. Carga superficial de Ncit em função do pH.....	45
Figura 40. Isoterma de adsorção de Pb para a amostra R, dados experimentais (q_i exp) e dados calculados (q_{teo}) para o ajuste da equação de Langmuir.....	50
Figura 41. Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Ract, dados experimentais (q_i exp) e dados calculados (q_{teo}) para o ajuste da equação de Langmuir.....	50
Figura 42. Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Rcit, dados experimentais (q_i exp) e dados calculados (q_{teo}) para o ajuste da equação de Langmuir.....	51
Figura 43. Isoterma de adsorção de Pb para a amostra N, dados experimentais (q_i exp) e dados calculados (q_{teo}) para o ajuste da equação de Langmuir.....	51
Figura 44. Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Nact, dados experimentais (q_i exp) e dados calculados (q_{teo}) para o ajuste da equação de Langmuir.....	51
Figura 45. Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Ncit, dados experimentais (q_i exp) e dados calculados (q_{teo}) para o ajuste da equação de Langmuir.....	52

LISTA DE TABELAS

	p
Tabela 01 – Composição química dos adsorventes e outras caulinitas usadas como padrões.....	26
Tabela 02 – Quantidade de ácidos orgânicos adsorvida nas amostras.....	27
Tabelas 03 – Padrões de DRX da caulinita (Bailey, 1980) e os valores da amostra de resíduo de caulim da região do rio capim (R).....	28
Tabela 04 – Comparação entre as frequências da amostra R e da caulinita de Kerala Índia.....	36
Tabela 05 – Área superficial específica das amostras em estudo e outros materiais.....	40
Tabela 06 – Capacidade máxima de adsorção (b) e constante de Langmuir (K) para as isotermas de adsorção.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

OMS – Organização Mundial de Saúde.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

N – Amostra de solo natural sem tratamento químico.

Nact - Amostra de solo natural tratada com ácido acético.

Ncit - Amostra de solo natural tratada com ácido acético.

R – Resíduo de caulim sem tratamento ácido.

Ract - Resíduo de caulim tratada com ácido acético.

Rcit - Resíduo de caulim tratada com ácido cítrico.

UV – Ultravioleta.

IV – Infravermelho.

VIS – Visível.

BET – Brunauer-Emmett-Teller.

ATD-TG – Análise Térmica Diferencial – Termogravimétrica.

FTIR – Fourier Transformed Infrared.

DRX – Difração de Raios-X.

CKI – Caulinita Kerala Índia.

$\theta = q_i$ - Quantidade da espécie química adsorvida por 1 grama do adsorvente

K - Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir

C= C_i - concentração de equilíbrio da espécie química

b - Capacidade máxima de adsorção (CMA) da espécie química na matriz utilizada

RESUMO

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização desses materiais. Estudos do tratamento de caulinita com ácidos orgânicos, têm sido feitos para observar a influência desses compostos na adsorção de metais pesados pela superfície desses minerais, pois estes ácidos contêm grupos funcionais similares aos que ocorrem em águas naturais.

Neste trabalho foi feito um estudo sobre a modificação das propriedades físico-químicas superficiais da caulinita e goethita visando à obtenção de adsorventes aplicados à retenção de metais pesados presentes em solos e em águas. O Pb^{2+} foi o cátion selecionado para os testes de adsorção e, como adsorventes, uma amostra de resíduo de caulim de elevada pureza e outra de solo laterítico composta predominantemente por caulinita e goethita. As amostras foram tratadas com os ácidos acético e cítrico a 0,1M e suas propriedades estruturais avaliadas através de seus padrões de DRX, o qual não apresentou mudança aparente; determinação de carbono orgânico, onde foi constatado o aumento de componentes orgânicos pelas amostras após o tratamento com os ácidos orgânicos; curvas ATD-ATG, que nas amostras tratadas com o ácido cítrico, apresentaram diferenças na perda de massa; espectros FTIR, onde foi observada uma banda característica do grupo C=O proveniente do ácido cítrico, na região próxima a 1728 cm^{-1} , confirmando assim, que houve a impregnação de ácido nos adsorventes. As propriedades texturais também foram investigadas, imagens de MEV e pH_{zpc} , onde não foram observadas variações nos dados obtidos por MEV e apenas pequenas mudanças para pH_{zpc} após o tratamento dos adsorventes com as soluções ácidas. A adsorção do Pb^{2+} nos adsorventes naturais e com tratamento ácido foi avaliada experimentalmente e, os dados obtidos foram ajustados através do modelo de Langmuir.

As isotermas de adsorção obtidas evidenciaram a diminuição da capacidade de adsorção do Pb^{2+} nos adsorventes submetidos ao tratamento com as soluções ácidas, fato que pode ser atribuído à protonação e conseqüentemente ao aumento da carga positiva nas superfícies dos materiais. Este estudo indica que a amostra de solo laterítico e a de resíduo de caulim naturais podem ser consideradas boas adsorventes aplicados na retenção de cátions metálicos em meio aquoso, mas quando tratados com soluções ácidas podem ser mais adequados na adsorção de espécies aniônicas.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - APRESENTAÇÃO

O descarte de efluentes industriais contendo metais pesados em rios, lagos e solos vêm sendo cada vez mais acelerado e, em consequência as leis ambientais têm se tornando cada vez mais rigorosas (Aguiar et al. 2002). Os problemas gerados ao meio ambiente devido ao descarte desenfreado destes efluentes têm estimulado pesquisas na obtenção de novos materiais porosos com grande eficiência na retenção de metais pesados (Jimenez et al. 2004; Pergher et al. 2005), no tratamento de águas de despejos (Dallago et al. 2005) e na purificação de águas para consumo humano (Campos et al. 2002, Pereira & Freire 2005).

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização desses materiais (Afonso et al., 2004).

Segundo Santos (1989), o argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraédros SiO_4 e uma folha de octaédros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ligadas entre si em uma única camada através de oxigênio em comum, apresentando uma estrutura fortemente polar. Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c*. A caulinita tem carga negativa devido sua clivagem e imperfeição estrutural, que também lhe dá habilidade para adsorver ácidos orgânicos em sua superfície, este argilomineral tem sido estudado pela sua capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, e pela retenção de poluentes metálicos (Coles et al., 2002).

Atualmente, encontram-se diversos tipos de estudos com aluminossilicatos usados como adsorventes de metais pesados, tendo-se como exemplos a caulinita sob tratamentos: com ácido cítrico e glicina aplicada na adsorção do Cd, Pb (Coles et al. 2002), e Hg (Singh et al. 1996); com ácido aspártico na adsorção do Cu, Pb, Zn e Mn (Ikhsan et al. 2004). Estudos da ativação da caulinita com ácidos orgânicos, têm sido feitos para observar a influência desses compostos na adsorção de metais pesados pela superfície desses minerais, pois estes ácidos contêm grupos funcionais similares aos que

ocorrem em águas naturais. Os ácidos orgânicos podem ser introduzidos no solo através da vegetação e de atividade microbiana, por exemplo, o ácido cítrico é transpirado pelas raízes das plantas superiores (Lackovic, 2004).

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção da caulinita sob tratamentos com ácidos acético e cítrico, na retenção do Pb^{2+} em matriz aquosa, sendo efetuados testes de adsorção com duas amostras. A primeira é uma amostra de rejeito de beneficiamento de caulim da região do Rio Capim apresentando a caulinita como principal constituinte (R) e a segunda é um solo laterítico da Serra de Maicuru- Pará, contendo uma mistura de caulinita goethita em teores distintos. Os ácidos orgânicos cítrico e acético foram selecionados devido ocorrerem naturalmente em solos. A escolha do chumbo como metal pesado, deve-se ao fato deste elemento ser lançado para atmosfera através da queima de combustíveis tais como carvão ou óleo; processos industriais (fabricação de acumuladores) e queima de resíduos sólidos, podendo ser precipitado pela chuva.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Obter materiais com propriedades físico-químicas similares aos de ocorrência natural em solos, utilizando neste caso como modelo substâncias orgânicas adsorvidas em caulinita, e avaliar a capacidade destes materiais na retenção do Pb^{2+} em matriz aquosa.

1.2.2 - Objetivos Específicos

Aproveitar recursos naturais do Estado do Pará como material precursor na preparação de novos materiais porosos aplicados como adsorventes;

Utilizar o rejeito de Caulim da região do Rio Capim, constituído predominantemente de caulinita e amostra de solo composta por caulinita e goethita, como material de partida em trabalhos experimentais envolvendo processos de adsorção com substâncias orgânicas de ocorrência comuns em solos e com cátions de metais pesados;

Investigar os mecanismos de interação caulinita-ácido cítrico-metal pesado e caulinita-ácido acético-metal pesado a partir do rejeito de caulim do Rio Capim pobre

em goethita e comparar estes mecanismos com os observados em outro material precursor constituído predominantemente de caulinita e goethita.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ARGILOMINERAIS

2.1.1 – Minerais Argilosos

Segundo Santos (1989), a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores. Como termo de granulometria, a “fração argila” é a fração de uma argila que contém as partículas de menores diâmetros, geralmente inferior a $2\mu\text{m}$. A maior dimensão das partículas da “fração argila” é definida de maneira diferente em diferentes ramos da ciência; em geologia, a tendência tem sido a de seguir a escala de Wentworth (Americana), que define “fração argila” como aquela que tem diâmetro equivalente inferior a $4\mu\text{m}$. Em estudos de solos, a tendência usual é a de considerar $2\mu\text{m}$ como o limite superior de dimensões da fração argila. Muito embora não exista uma divisão universalmente aceita entre a granulometria dos “argilominerais” ou “minerais de argilas” nos sedimentos argilosos, um grande número de análises granulométricas mostrou que há uma tendência geral de os argilominerais se concentrarem na fração de diâmetro inferior a de $2\mu\text{m}$ ou então os argilominerais de maiores dimensões facilmente se desagregarem abaixo dessas dimensões quando a argila é dispersa em água.

Também essas análises granulométricas mostraram que os “não-argilominerais” estão geralmente ausentes na fração de diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$. Desta forma, uma separação nas frações acima e abaixo de $2\mu\text{m}$ é a melhor maneira de se separar (qualitativamente e, em certos casos, quantitativamente) os argilominerais dos não-argilominerais e esta é, portanto, uma razão fundamental para colocar $2\mu\text{m}$ como limite superior de granulometria de fração argila (Santos, 1975).

Todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (Santos, 1989).

Os argilominerais podem se formar sob as seguintes situações:

- a) Pela alteração de rochas *in situ* devido à ação do tempo, resultante da lixiviação química, causada principalmente pela água da chuva, água subterrânea e drenagem.
- b) Pela alteração de minerais originais removidos pela erosão e deposição.

Os argilominerais resultam das alterações químicas dos minerais: feldspatos e alguns minerais ferromagnesianos (olivina, piroxênio, anfíbolito e mica). Estes minerais têm pouca estabilidade, e esta segue a ordem:

muscovita >>> anfíbolito (ígnea) > piroxênio >> olivina > biotita

As condições geoquímicas do ambiente onde estes minerais são encontrados poderão modificar sua estrutura e composição. Os diferentes tipos de argilominerais formados a partir de aluminossilicatos dependem também do intemperismo (Carroll, 1970).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for divalente, como por exemplo, Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrica. Para íons trivalentes, como o Al^{3+} , onde apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, se tem argilas do tipo dioctaédrico. (Moore e Reynolds, 1997)

A nomenclatura para os tipos de camadas é a expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Portanto, um argilomineral com camada 1: 1 tem uma folha tetraédrica (figura 01) e uma folha octaédrica (figura 02).

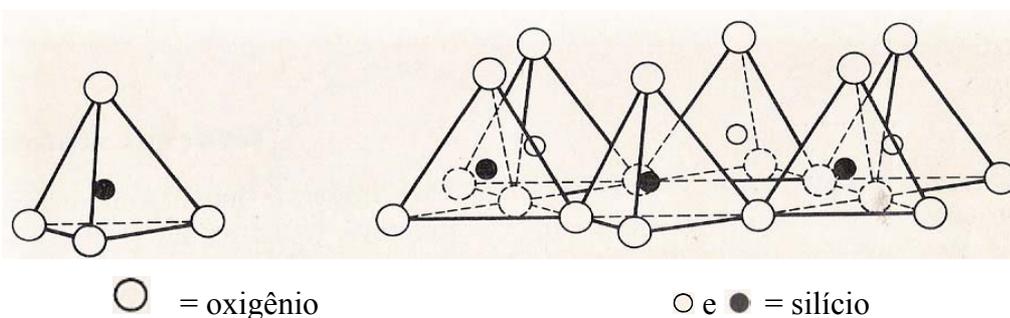


Figura 01-Folha tetraédrica (Grim, 1968)

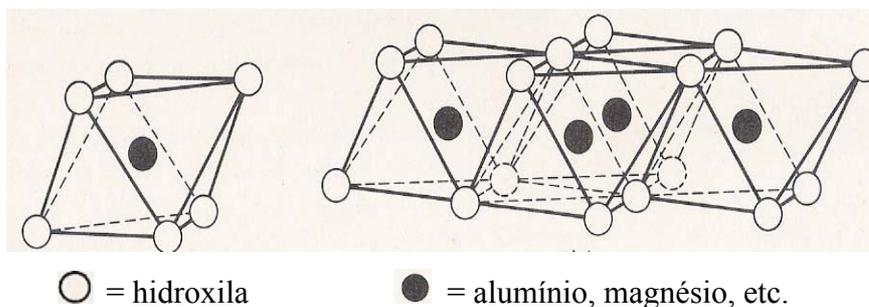


Figura 02-Folha octaédrica (Grim, 1968)

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares (Bailey, 1980). Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas propriedades das argilas. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica. A mesma propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica (Santos, 1975).

A interação dos argilominerais e os poluentes está ligada à química de superfície desses materiais, portanto, sua eficiência está relacionada com sua área específica. O aumento da área específica e o diâmetro médio de poros podem ser obtidos e lixiviação ácida, no caso da caulinita, o valor da área específica encontrada na literatura é de $10\text{-}25\text{m}^2\text{g}^{-1}$, sendo que após o tratamento ácido ocorre um sensível aumento da área específica (Silva e Garla, 1999).

2.2 – A CAULINITA

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camada 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (figura 03), também chamada folha gibsitica, ligada entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar (Santos, 1989).

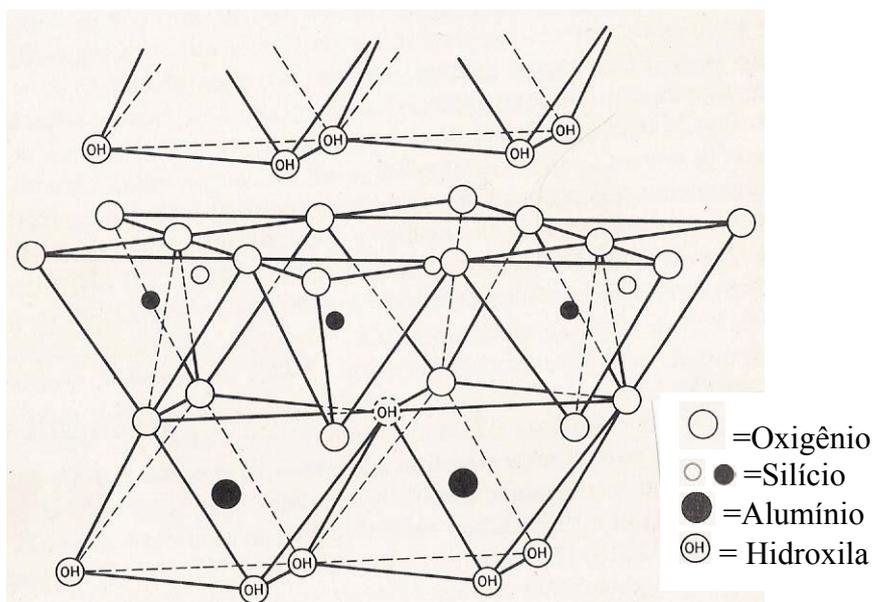


Figura 03 – Estrutura da caulinita (Grim, 1968)

A fórmula estrutural da cela unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual: SiO_2 – 46,54%; Al_2O_3 – 39,50%; H_2O – 13,96%. Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina (Weiss e Range, 1966), a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos, as folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c*.

Em caulinitas com cristalinidade relativamente baixa, pode-se encontrar poucas substituições no seu interior, em poucos casos, neste tipo de caulinita mal cristalizada, evidências sugerem uma pequena quantidade de substituições de ferro e/ou titânio pelo alumínio (Grim, 1968).

Santos (1989) afirma que numa caulinita do tipo denominado “bem cristalizada” (isto é, com ordem no eixo *b*) existe um empilhamento regular das folhas unitárias; os planos entre as camadas 1: 1 é um plano de clivagem, mas essa clivagem não é fácil devido às ligações ou pontes de hidrogênio entre as camadas, uma vez que existe um plano de íons hidroxila numa das faces da camada e um plano de íons oxigênio na outra camada imediatamente abaixo, sem haver interações iônicas: em todos os argilominerais, as camadas sucessivas estão de tal maneira que os íons O e OH estão em pares, opostos um ao outro, de modo a formar uma ligação hidrogênio, OH-O, que também recebe o nome especial “ligação hidroxila”. Na caulinita do tipo “bem

crystalizada”, os ângulos da cela unitária permitem uma seqüência de empilhamento em que as unidades de caulinita se acham imediatamente uma sobre as outras, isto é, regularmente ao longo do eixo b , mas estão deslocados de uma distância $a_0/3$ ao longo do eixo a . Este tipo de caulinita, bem ordenado e bem cristalizado, não é comum. Micrografias eletrônicas mostram que a caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da caulinita, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicatos e de hidróxido de alumínio. Difração de raios X de película orientadas dessas placas mostra que as faces hexagonais são os planos cristalográficos basais (001); as espessuras das placas são geralmente muito menor que o diâmetro das faces hexagonais; daí resulta a morfologia anisométricas das partículas de caulinita.

Em muitos caulins sedimentares e argilas refratárias encontram-se um tipo de caulinita que tem uma estrutura com uma distorção peculiar, que consiste, principalmente, de deslocamentos ao acaso das camadas, paralelamente ao eixo b , deslocamentos esses que são múltiplos inteiros de $b_0/3$ (Brindley & Robson, 1946 citados por Santos, 1989): é o tipo chamado impropriamente de caulinita “mal – cristalizada” ou de “mineral das argilas refratárias” (*fireclay mineral*); o nome mais apropriado “caulinita com desordem ao longo do eixo b ”.

Nas partículas desse tipo de caulinita, o perfil hexagonal é geralmente menos nítido, porém pode existir (Robertson, Brindley e Mackenzie, 1954); as placas são menores e mais finas, apresentando uma maior tendência à clivagem basal; às vezes, as placas são tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas (Silveira e Souza Santos, 1959).

2.3 – TRATAMENTO ÁCIDO

A forma de interação dos poluentes com os minerais argilosos encontra-se ligada a química de superfície desses materiais, fato que tem despertado o interesse nesta área.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos na determinação das propriedades dos argilominerais e na melhoria das mesmas. As argilas ativadas são geralmente usadas como adsorventes em indústria de óleos vegetais, animais, vinhos e cervejas, uma argila no estado natural apresenta pouco poder adsorvente, porém, quando tratadas com ácidos, aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas (Folletto *et al*, 2001).

É preferencial a ativação de argilominerais por ácidos orgânicos do que por ácidos inorgânicos, por se tratar de substâncias naturais, encontradas no ambiente, sem a produção de subprodutos tóxicos. A presença de ácidos orgânicos pode causar um significativo efeito na adsorção de íons metálicos nas partículas minerais. Estudos realizados com ácido cítrico indicaram um aumento na adsorção de cádmio por goethita sob condições específicas (Ambikadevi *et al*, 2000, Lackovic *et al*, 2003).

2.4 – O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Este processo consiste essencialmente na concentração de uma substância química na interface de duas fases. A interfase pode ser entre um sólido e um líquido; um sólido e um gás; um líquido e um líquido; ou entre um gás e um líquido. A substância em cuja superfície ocorre a adsorção é o adsorvente; a que é adsorvida é o adsorvato. Há dois tipos principais de adsorção sobre sólidos: a adsorção física e a adsorção química, também denominada quimissorção. Na adsorção física as moléculas fixam-se na superfície do adsorvente utilizando a força de Van der Waals, enquanto na adsorção química há uma reação entre as moléculas adsorvidas e adsorventes, através das valências livres dessas moléculas (Crackford & Knight, 1977).

A sorção pode ser caracterizada por vários fenômenos, tais como: a acumulação de uma ou mais substâncias na interface; orientação de moléculas na interface; troca iônica, condensação capilar, migração de fluidos em meio poroso, hidrólise entre outros (Castro, 2003).

Os termos adsorção e absorção são utilizados para diferenciar os locais de sorção. Caso a substância esteja concentrada na superfície de um sólido ou líquido, o processo é denominado de adsorção, se a substância penetra no interior, como na captura de compostos orgânicos por esmectitas e carvões ou a dissolução de um gás em um líquido, o processo é denominado de absorção.

Uma boa maneira de estudar a interação entre um metal e o solo é aplicando modelos físico-químicos de adsorção. De um modo geral, a relação entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo (θ) e a concentração do mesmo na solução do solo (C), é quantificada através de uma isoterma (relação θ/C) que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção. Os três modelos de adsorção freqüentemente adotados para solos são os de Langmuir, Freundlich e

Temkin. A teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamadas e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (Sodré, 2001).

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio. As equações de Langmuir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos na fase coloidal do solo, enquanto a equação de Langmuir, foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se nas suposições de que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, sem a interação com as moléculas do soluto, e a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Esta equação permite estimar-se o valor da constante relacionada à energia de ligação entre o elemento ou composto e a fase coloidal, além de estimar sua adsorção máxima (Dias et al, 2001).

Em soluções iônicas sua validade de uso prende-se mais ao fato de constituir uma boa equação empírica, do que atender as condições físicas pré-determinadas. O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presente no solo (Barrow, 1978, citado por Sodré *et al.*, 2001).

A teoria de Temkin considera que há diferenciação na estabilidade dos centros de adsorção e que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (Atkins, 1994).

O mecanismo de adsorção de íons metálicos em solos, argilominerais e sedimentos até o momento não foi completamente elucidado devido à natureza complexa da interface superfície-solução. Na caulinita os grupos OH nas camadas mais externas apresentam um comportamento ácido-base, que é responsável pela interação desse mineral com os contaminantes metálicos do meio ambiente (Hizal, 2005).

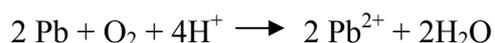
Os ácidos orgânicos podem formar complexos com os componentes da fase líquida do solo, entre outros efeitos, reduzindo assim a tendência fitotóxica. Uma vez no sistema do solo, esta substância orgânica pode adsorver para o solo minerais e influenciar na adsorção de metais (Lackovic *et al.*, 2002).

2.5 – CHUMBO

O chumbo ocorre naturalmente na forma metálica em pequena quantidade na crosta terrestre. Embora a concentração de chumbo esteja crescendo em algumas partes do planeta, as aplicações que resultam em sua dispersão descontrolada vêm sendo bastante reduzidas nas últimas duas décadas. Geralmente o chumbo não constitui um problema ambiental até que venha a se dissolver e produzir a forma iônica. O ponto de fusão relativamente baixo do chumbo, 327°C , permite que seja prontamente trabalhado e moldado. Análises de amostras de núcleo de gelo da Groenlândia indicaram que a concentração atmosférica de chumbo atingiu um valor máximo na época dos romanos, que não foi alcançado outra vez até o Renascimento. O chumbo ainda é utilizado na indústria da construção em materiais para telhados e chapas para cobrir juntas, e em isolamentos acústicos. Quando combinado com estanho, forma solda, uma liga de baixo ponto de ebulição usada em eletrônica e outras aplicações para fazer conexões entre metais sólidos. (Baird, 2002).

Até a década de 80, compostos de chumbo (tetraetil de chumbo e tetrametil de chumbo) eram adicionados em gasolinas aditivadas, porém, foram suspensos devido o aumento da concentração de chumbo no ambiente. O chumbo também é usado em vários equipamentos médicos (ultra-som, monitores fetais, proteção para aparelhos de raios-X, etc), científicos (placas de circuitos para computadores) e em equipamentos militares tais como munição, turbinas a jato, e outros. Podemos citar como fonte de liberação de chumbo no ar a queima de carvão, óleo e rejeitos sólidos; processos industriais tais como a fabricação de acumuladores e, uma vez lançado ao ar, o chumbo pode vir a contaminar o solo e águas superficiais através da queda das partículas ou pela ação da chuva. Altas quantidades de chumbo podem ser encontradas próximas de rodovias, devido à acumulação desse elemento que era liberado pelos exaustores dos carros.

O chumbo sozinho não reage com ácidos diluídos. O chumbo elementar é estável como eletrodo na bateria de chumbo, mesmo quando entra em contato com ácido sulfúrico concentrado. Porém, uma pequena quantidade do chumbo presente nas soldas que eram usadas no passado para selar as latas de estanho pode dissolver-se no ácido diluído dos sucos de frutas e outros alimentos ácidos em presença de ar, isto é, uma vez que a lata tenha sido aberta, já que o chumbo é oxidado pelo oxigênio em meio ácido:



O Pb^{2+} produzido por meio dessa reação contamina o conteúdo das latas; em virtude disso, tais soldas não são mais usadas com essa finalidade na América do Norte. Em parte como resultado desta mudança, a ingestão média diária de chumbo em crianças de dois anos caiu de cerca de 30 μg , em 1982, para 2 μg em 1991 (Baird, 2002)

Testes aplicados em trabalhadores que tiveram um longo contato com o chumbo indicaram uma diminuição na performance das atividades do sistema nervoso. A exposição ao chumbo também pode causar deformação nos dedos, punhos ou tornozelos, outro efeito é a diminuição de glóbulos vermelhos causando a anemia. Estudos não conclusivos em humanos sugerem que o chumbo pode aumentar a pressão sanguínea. A exposição a altos níveis de chumbo pode prejudicar severamente o cérebro e as mãos de indivíduos adultos e em crianças; em mulheres grávidas pode causar aborto e em homens pode prejudicar os órgãos reprodutores responsáveis pela produção de espermatozoides.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rejeito de caulim da região do rio Capim e a amostra de solo laterítico da Serra de Maicuru- Pará constituída de caulinita e goethita, foram cedidas pela orientadora deste trabalho. As amostras foram submetidas a análises químicas e físico-químicas sem tratamento prévio.

3.1 – INTERAÇÃO ENTRE ÁCIDOS ORGÂNICOS E OS MATERIAS

Foram pesados aproximadamente 0,1g de amostra (resíduo de caulim e solo, sendo uma mistura de caulinita e goethita). As porções foram transferidas para Erlenmeyer com capacidade de 250 mL, e a cada um, adicionou-se 25 mL de ácido acético a 0,1M. As amostras de resíduo de caulim em contato com ácido acético foram denominadas Ract e a amostra de solo de Nact.

Repetiu-se o procedimento de pesagem das amostras, porém, foram adicionados 25 mL de ácido cítrico 0,1M e, as amostras em contato com este reagente foram denominadas Rcit e Ncit.

Os sistemas ficaram sob agitação mecânica por 24h, após esse tempo, foi separado o sobrenadante por centrifugação Este material foi levado à estufa para a eliminação da umidade durante 24h sob a temperatura de 110°C.

As amostras naturais juntamente com as tratadas foram submetidas aos testes de caracterização e quantificação para observar as mudanças ocorridas após a impregnação ácida.

3.2 – MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 – Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho

Essa análise foi empregada na caracterização estrutural dos componentes minerais das amostras sob investigação, antes e depois das ativações a fim de confirmar se houve adsorção dos ácidos acético e cítrico, através de vibrações de estiramento envolvendo carbono e oxigênio. Estas análises foram realizadas em um espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo FT-IR 1760 X, no Centro de Geociências da UFPA. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se

pastilhas das amostras preparadas com brometo de potássio como matriz numa concentração da amostra de aproximadamente 0,5%.

A radiação infravermelha, na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, e como resultado, as ligações químicas sofrem deformações (axiais e angulares). Este processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} . As energias associadas com a radiação infravermelha causam vibrações nas moléculas como um todo, assim como nas ligações individuais ou grupos funcionais. Em qualquer grupo de três ou mais átomos em uma molécula, onde pelo menos dois deles sejam idênticos, haverá dois modos de deformação axial: simétrica e a assimétrica. Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola. A ressonância também afeta a força e o comprimento de uma ligação. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda, que é o inverso do comprimento de onda, e cuja unidade é o centímetro recíproco (cm^{-1}). Esta unidade é proporcional à energia de vibração e os instrumentos modernos são lineares em número de ondas. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A) (Müller, 2002).

Para que se dê a absorção da radiação infravermelha, tem que se obedecer duas condições fundamentais. A primeira é que a energia da radiação deve coincidir com a diferença de energias entre os estados excitado e fundamental da molécula; assim a energia radiante será, então, a absorvida pela molécula, aumentando a sua vibração natural. Em segundo lugar, a vibração deve acarretar uma alteração do momento dipolar elétrico.

As vibrações de deformação determinam à absorção de radiações de menor número de onda do que os modos fundamentais de estiramento.

Para se fazer a análise do material, deve-se prepará-lo através da técnica da "pastilha" que consiste em misturar a amostra finamente pulverizada (~1 mg) com brometo de potássio em pó (200mg), e comprimir a mistura numa matriz onde se possa

fazer o vácuo, a pressão suficiente ($5.000-10.000\text{Kg/cm}^2$) para produzir um disco transparente. O brometo de potássio torna-se perfeitamente plástico a alta pressão e amolda-se de modo a formar um disco límpido.

Em muitos casos, a interpretação do espectro infravermelho, baseada nas frequências características, não será suficiente para permitir a identificação definitiva de um composto totalmente desconhecido, mas poderá, provavelmente, a partir dela, deduzir-se o tipo ou classe desse composto.

3.2.2 – Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Visível

Análises espectrofotométricas na região visível foram realizadas para determinação dos teores de Ti e Fe nas amostras. O Ti foi determinado sob a forma de peróxido complexo e o Fe como ortofenantrolina ferrosa. Foi utilizado um espectrofotômetro UV/VIS, modelo DU-6, marca Beckmam, no Centro de Geociências da UFPa.

Essa técnica segue o princípio de que, se uma luz branca passar através de uma cubeta de vidro cheia com um líquido, a radiação emergente será menos intensa que a incidente. A diminuição da intensidade pode ser aproximadamente igual em todo o intervalo de comprimento de onda ou pode apresentar diferente amplitude para diferentes cores. Essa perda é devida em parte a reflexões nas superfícies e em parte à dispersão por qualquer partícula em dispersão, mas, acima de tudo, é devida à absorção da energia radiante pelo líquido.

Em uma análise, a importância das soluções coloridas consiste no fato de que a radiação absorvida é característica da substância (Voguel, 1981).

A espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, assim como outros métodos, está fundamentada na Lei de Beer, a qual relaciona absorvância e concentração de um absorvente. O decréscimo da energia radiante em função do trajeto óptico, b , e da concentração do meio absorvente, C , obedece a uma progressão exponencial:

$$T = 10^{-A} = 10^{-abc}$$

onde T é a transmitância.

A absorvância é dada por:

$$A = abC$$

Em que a é a absorvidade do absorvente, e ϵ é uma constante que depende do comprimento de onda, da radiação e da natureza do meio absorvente. A absorvividade molar de uma substância é dada pelo produto da absorvividade pelo seu peso molecular, e esta é representada por ϵ .

Uma reta é obtida através do gráfico absorvância versus concentração dos padrões. Pela equação da reta, podem-se fazer as relações necessárias para a determinação da concentração das amostras sob estudo. O instrumento de leitura mede a luz transmitida, porém o resultado é dado em termos de absorvância.

3.2.3 – Difração de Raios-X

Este método de caracterização foi utilizado para identificar os componentes minerais das amostras e observar as alterações ocorridas nas mesmas, através de pequenos deslocamentos do ângulo 2θ que possa vir a ocorrer ou decréscimo nas intensidades relativas das reflexões mais características da caulinita. As análises foram realizadas em um difratômetro marca PHILIPS, modelo PW3710, com fonte de radiação de Cu ($K\alpha$) = 1,54, no Centro de Geociências da UFPa, utilizando-se o método do pó, e ângulo de difração (2θ) variando de 4 a 60°.

Segundo Ewing (1972), quando um feixe de elétrons colide com um material-alvo os elétrons geralmente desaceleram por interações múltiplas com os elétrons do alvo. A energia perdida se converterá numa radiação X contínua, com um comprimento de onda mínimo nítido λ_{\min} (frequência máxima) correspondente à energia máxima dos elétrons que não se pode exceder. O limite do comprimento de onda (em Å) é dado por

$$\lambda_{\min} = hc*(Ve)^{-1} = 12.400*(V)^{-1}$$

onde h = constante de Planck

c = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo

e = carga eletrônica

V = potencial de aceleração através da válvula de raios-X, em volts

À medida que o potencial cresce, atinge-se um ponto em que a energia é suficiente para remover completamente um elétron planetário para fora do átomo do alvo. Então outro elétron ocupa seu lugar, emite-se um fóton de radiação X com um comprimento de onda dependente dos níveis de energia envolvidos e, portanto, característico do elemento. Como estão envolvidas altas energias, os elétrons mais próximos ao núcleo são os mais afetados. Assim, pode-se ejetar um elétron da camada K e seu lugar é ocupado por um elétron proveniente da camada L. Devido ao fato de esses elétrons internos não se relacionarem ao estado de combinação química dos átomos (excetuando – se os elementos mais leves), segue-se que as propriedades de raios-X dos elementos são independentes do estado de combinação química ou do estado físico. Os comprimentos de onda correspondentes a essas energias elevadas são pequenos, da ordem de 10^{-2} a 10 Å. O intervalo de $0,7$ a 20 Å inclui os comprimentos de onda mais úteis para fins analíticos.

Como os raios X são ondas eletromagnéticas da mesma natureza que a luz, podem-se difratar de modo semelhante, então a equação:

$$n\lambda = d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{I})$$

também pode-se aplicar aos raios-X. Nesse caso, porém o comprimento de onda λ é menor por um fator de 1000 ou mais, de maneira que, para se obterem valores razoáveis de θ , a distância da rede d deve ser diminuída até a cerca do mesmo fator. É impraticável riscar uma rede suficientemente fina de modo que esses requisitos sejam conseguidos, mas felizmente acontece que a distância entre os planos adjacente dos átomos dos cristais é exatamente da ordem de grandeza requerida. Há uma grande variedade de cristais convenientes para redes de raios-X. No arranjo mais simples, o feixe de raios X é refletido por um plano do cristal e, por variação do ângulo, seleciona-se o comprimento da onda. Como as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos, a equação (I) se torna a equação de Bragg

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

onde d é, agora, a distância entre planos adjacentes do cristal.

A difração de raios-X é do maior interesse analítico quando é aplicada ao estudo da substância cristalina que produz a difração. Nunca se pode esperar que substâncias químicas diferentes formem cristais em que a distância entre os planos seja idêntica em todas as direções análogas. Assim, um estudo completo, onde a amostra assume todas as posições angulares possíveis no caminho dos raios-X deve dar um único resultado para cada substância, podendo então o modelo de difração ser considerado como “impressão digital” de um composto cristalino, sendo possível identificar individualmente os componentes cristalinos de uma mistura. Não há duas substâncias que tenham exatamente o mesmo modelo de difração, porém, existem alguns complexos orgânicos semelhantes que possuem modelos quase idênticos.

A posição dos feixes difratados por um cristal depende apenas das dimensões e forma da unidade repetitiva deste e do comprimento de onda do feixe incidente de raios-X. É considerada tanto a direção como a intensidade de todos os feixes difratados.

Para examinar o espectro de difração de uma amostra, o cristal analisador é montado num goniômetro, e roda ao longo da região angular desejada. A banda de comprimento de onda utilizada com os diversos cristais analisadores é condicionada pela distância d entre os planos do cristal e pelos limites geométricos de rotação do goniômetro.

No método do cristal rotativo, a radiação monocromática X incide sobre um único cristal que roda em torno de um de seus eixos. Os feixes refletidos aparecem sob a forma de manchas na superfície dos cones co-axiais em relação ao eixo de rotação.

No método do pó, o cristal é substituído por um grande número de cristais muito pequenos disposto ao acaso, e é produzido um cone contínuo de raios difratados. Este método apresenta, no entanto, algumas diferenças importantes, em relação ao do cristal rotativo. Os cones obtidos com um só cristal não são contínuos porque os feixes difratados só se formam em certos pontos do cone, enquanto que, no método do pó, os cones são contínuos. Além disso, enquanto os cones obtidos com o cristal único são uniformemente espaçados, entorno do nível zero, os cones produzidos pelo método do pó são determinados pelas distâncias entre os planos principais e não são uniformemente espaçados.

3.2.4 - Técnicas de Análises Térmicas

As curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica para o material argiloso foram obtidas por meio de um termoanalisador simultâneo marca STANTON REDCROFT, modelo 1500, com atmosfera autogerada e velocidade de aquecimento de 20°C/min, no Centro de Geociências da UFPa. Os termogramas foram obtidos através de computador acoplado ao equipamento.

Realizou-se a técnica de análise termogravimétrica (ATG), na qual se pode acompanhar a massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia sua temperatura (geralmente aumentada a uma velocidade constante). Simultaneamente foi realizada a análise térmica diferencial (ATD), nessa técnica, pode-se acompanhar as transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou liberado. É especialmente adaptada ao estudo de transformações estruturais no interior de um sólido a temperaturas elevadas, onde são disponíveis poucos outros métodos (Ewing, 1972).

As técnicas de análise térmica fundamentam-se no fato de que quando uma substância é submetida ao calor, numa larga faixa de temperatura, esta pode sofrer mudanças físicas e químicas podendo reagir com os componentes do meio ambiente, perder água e cristalização, etc. Essas alterações podem ser acompanhadas pela perda ou absorção de energia sob a forma de calor.

Algumas transformações envolvem a perda ou o aumento do peso e podem, igualmente, observar-se variações de condutibilidade elétrica ou termomecânica. O objeto da termoanálise é constituído pela velocidade e temperatura às quais os corpos sofrem as alterações físicas e químicas, à medida que vão sendo aquecidos e arrefecidos, bem como as correspondentes variações de energia e peso.

Na análise térmica diferencial (ATD), medem-se as diferenças de temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura (geralmente da amostra). Qualquer alteração que a amostra sofra resultará na liberação ou absorção de energia, com o correspondente desvio da temperatura, em relação à temperatura do material de referência. O gráfico desta temperatura diferencial (ΔT) versus a temperatura programada (T), à qual todo o sistema vai sendo sucessivamente submetido, revela a temperatura a que ocorre a alteração da amostra e se trata de um processo exo ou endotérmico.

A análise termogravimétrica (ATG) fornece a medida quantitativa de qualquer variação do peso associada a uma alteração. Assim, por exemplo, a ATG permite registrar diretamente a perda de peso, em função do tempo ou da temperatura, devido à desidratação ou decomposição.

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da seqüência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de uma faixa definida de temperaturas, com velocidades que são uma função da estrutura molecular.

As variações de peso resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações físicas e químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados. A partir dessas curvas, obtêm-se dados que dizem respeito à termodinâmica e cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reação, finais e intermediários.

A análise termogravimétrica é, talvez, mais útil como complemento da análise térmica diferencial. Virtualmente, todos os processos que implicam variação de peso absorvem ou liberam energia, pelo que podem ser medidos por intermédio da ATD. Ao contrário, nem todos os processos que há variação de energia são acompanhados de variação de peso. Esta diferença entre as duas técnicas permite estabelecer uma clara distinção entre alterações físicas e químicas, quando a amostra é submetida a ensaio pela ATD e ATG.

Em geral, cada substância fornece um termograma ATD em que o número, forma e posição dos diferentes picos endotérmicos e exotérmicos permitem a identificação qualitativa da substância. Quando ocorre uma alteração endotérmica, a temperatura da amostra mantém-se abaixo da de referência, devido ao calor absorvido por aquela. No termograma, o ponto inicial de uma mudança de fase ou reação química é aquele em que a curva começa a desviar-se da linha base. Uma vez completada a transição, a difusão térmica reconduz rapidamente a amostra ao equilíbrio. O máximo (ou mínimo) de temperatura representa a temperatura para a qual se completa a reação.

Os seguimentos endotérmicos representam, em geral, alterações físicas e não químicas. As endotérmicas estreitas são indicativas de arranjos cristalinos, fusões ou transições no estado sólido, para corpos relativamente puros. Endotérmicas mais largas correspondem a diferentes comportamentos, desde a desidratação, variações de fases dependentes da temperatura, até fusão de polímeros.

O comportamento exotérmico (sem decomposição) está associado ao decréscimo da entalpia de uma fase ou sistema químico. As exotérmicas estreitas indicam, habitualmente, cristalização (ordenação) de um sistema metastável, quer se trate de um composto orgânico sobre arrefecimento, de um composto orgânico, polímero amorfo ou líquido, quer de reforço da energia armazenada em resultado da tensão mecânica. As exotérmicas largas representam reações químicas, polimerização ou secagem de resinas termofixas. As exotérmicas como decomposição, podem ser estreitas ou largas, dependendo da cinética do comportamento (Ewing, 1972).

3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das amostras obtidas por elétrons retroespalhados, foram geradas pelo microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-1430, no Centro de Geociências da UFPa, sob a voltagem de 20 Kv, numa distância de trabalho de 15 mm, corrente do feixe de elétrons 90 mA. As amostras foram metalizadas com ouro.

Este método analítico utiliza um feixe de elétrons para a formação de imagens. A fonte de elétrons provém de um catodo sob a forma de um filamento de W. Com aplicação de alta voltagem, vai ocorrer emissão de elétrons a partir do catodo em direção ao anodo, onde ocorre desaceleração dos elétrons e em consequência uma diferença de potencial na ordem de 0,5 a 5 Kv, dependendo do tipo de instrumento. O feixe de elétrons atravessa uma coluna sob alto vácuo ($P < 1$ milipascal), e segue em direção a amostra. Esta assembléia de elétrons atua como lente eletrostática na produção de imagens. Lentes condensadoras eletromagnéticas, na coluna, são usadas para focalizar o feixe de elétrons. O fluxo de elétrons passa por lentes objetivas e os sinais, produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra, são coletados por detectores de raios-X. Materiais com baixo ponto de fusão e altamente voláteis, tais como materiais contendo enxofre elementar, mercúrio, bromo e óleos não podem ser analisados devido aos riscos de contaminação da coluna de elétrons. A contaminação causa perda de resolução, problemas no vácuo e aparecimento de picos estranhos no espectro de raios-X (England, 1991).

3.2.6 – Determinação de Carbono Orgânico

Esta análise foi utilizada para determinar a quantidade adsorvida dos ácidos orgânicos pelos materiais.

O conteúdo de carbono orgânico oxidável é determinado pelo método de Walkey-Black (1947), adotado e modificado por Jackson (1958). Gaudette et al. (1974) encontraram que este método provém excelente concordância com o método de combustão LECO da análise de carbono orgânico.

O método de Walkey-Black utiliza o aquecimento exotérmico e oxidação com dicromato de potássio e H_2SO_4 concentrado da amostra, seguido pela titulação do excesso de dicromato com 0.5 N de solução de sulfato ferroso amoniacal. A oxidação do cloreto (Cl^-) pode ser prevenida pelo uso de Ag_2SO_4 na mistura de digestão.

3.2.7 – Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero para a caulinita pode ser determinado através do método de titulação potenciométrica. Geralmente os valores de (pH_{pcz}) obtidos em solos encontram-se em torno de 3 (Coles & Yong, 2002). Valores elevados são obtidos quando não há mais um tempo de equilíbrio com as propriedades superficiais da caulinita, que mudam em condições ácidas (Spósito, 1989).

A superfície de um sólido é geralmente coberta por grupamentos hidroxilados. Esses grupamentos podem ser positivos, negativos ou neutros, podendo ser representados por: SOH_2^+ , SO^- e SOH . As concentrações dos sítios positivos e negativos variam de acordo com o pH. Denomina-se pH_{zpc} o pH em que as cargas dos sítios positivos são iguais as cargas dos sítios negativos. As concentrações destas frações de sítios positivos e negativos vão variar de acordo com o pH do meio. Mas existe certo valor de pH em que as cargas dos sítios se igualam, isto é, a carga elétrica residual torna-se igual a zero na superfície. Este pH é conhecido como ponto de carga zero – pH_{zpc} (Fu *et al.*, 1992).

Na adsorção de cátions o adsorvente mais eficiente é aquele que apresenta superfície carregada negativamente. A carga superficial é obtida a partir de dados de titulação potenciométrica.

3.2.8 – Aspectos Texturais

Medidas da adsorção física de um gás inerte sobre a superfície interna de um sólido microporoso podem fornecer valiosas informações sobre a natureza de seu sistema de poros. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por uma amostra do sólido enquanto se varia a pressão parcial do gás mantendo-se o sistema a temperatura constante. Obtém-se assim a isoterma de Langmuir. O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e é reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento de pressão. A porosidade do sólido pode causar o aparecimento de ciclos de histerese porque o mecanismo na dessorção passa a ser diferente do que ocorre na adsorção. O tratamento de Langmuir pressupõe que somente uma monocamada de gás é adsorvida sobre a superfície, e que os sítios de adsorção são todos equivalentes. Brunauer, Emmet e Teller mostraram que é possível estender a racionalização de Langmuir para o caso (mais fiel à realidade) de várias camadas sendo adsorvidas, utilizando a chamada equação BET (Adamson, 1990).

Santos (1989), afirma que a grande área específica das argilas é resultante das pequenas dimensões das partículas constituintes. A área específica é definida como a área da superfície externa das partículas, referida a unidade de massa. Cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido.

3.2.9 – Absorção Atômica

O método baseia-se na absorção de energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado de uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir. Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama apropriada. A chama cumpre assim a função da célula na absorciometria convencional. A extensão da absorção, que se processa à custa das transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presentes na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra. Entre as potências radiantes do feixe

antes e depois da interação com os átomos absorventes existe uma relação análoga à lei de Beer (Ohlweiler, 1976).

3.2.10 – Testes de Adsorção

Aproximadamente 0,1g das amostras naturais e ativadas com os ácidos orgânicos, foram colocadas em contato com soluções padrões de Pb(II) numa faixa de concentração que variou entre 5 e 120 ppm, sob agitação durante quatro horas. Após esse tempo, o adsorvente foi separado do sobrenadante por centrifugação, os líquidos foram reservados para que fossem feitas as análises de determinação de Pb(II) através de absorção atômica, antes e após o contato com os adsorventes, para a comparação da quantidade desse elemento e avaliar a eficiência da adsorção do material argiloso ativado e *in natura*.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES NATURAIS E TRATADOS COM OS ÁCIDOS ACÉTICO E CÍTRICO

4.1.1 - Composição química

A composição química dos adsorventes foi determinada através de métodos clássicos de análise e por dados obtidos por EDS. A amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim (R) é composta predominantemente por SiO_2 e Al_2O_3 , esses teores são um pouco menores que os valores de referência internacional da caulinita da Geórgia (Frost, 1997). O resíduo de caulim da região do Rio Capim (R), apresentou valores de TiO_2 e Fe_2O_3 , inferiores aos da caulinita da Geórgia e bem próximos ao da CKI, indicando uma pureza relativamente alta.

Os resultados obtidos por análises clássicas e por microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de dispersão de energia (MEV/EDS), apresentaram valores consideráveis de Fe_2O_3 , seguida de Al_2O_3 , SiO_2 , juntamente com outros componentes em menor quantidade, na amostra de solo (N), indicando que esta é uma mistura de minerais (caulinita e goethita). Em geral, os valores da composição química para amostras de goethita pura são de $\text{Fe}_2\text{O}_3\% = 89,9$ e $\text{H}_2\text{O}\% = 10,1$; e certa quantidade de SiO_2 , sendo este último proveniente de misturas ou impurezas (Deer et al.; 1980).

Tabela 01 - Composição química dos adsorventes e de outras caulinitas usadas como padrões.

Amostra	$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{TiO}_2(\%)$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{H}_2\text{O}(\%)$
R	41,31	42,89	0,49	0,40	13,91
R*	40,05	43,68	0,51	0,37	-
Caulinita da Geórgia	47,40	50,20	1,40	0,60	-
CKI (Chandrasekhar, 1996)	38,90	45,90	0,49	0,51	13,80
N	24,66	13	3,5	45,90	11,03
N*	18,06	11,17	4,2	54,74	-

* Dados obtidos através de EDS

A quantidade de ácidos orgânicos adsorvida pelas amostras, foi obtida através da metodologia utilizada na determinação de matéria orgânica. As amostras de resíduo de caulim da região do Rio Capim (R) tratada com ácido acético foi denominada Ract e a tratada com ácido cítrico Rcit. A amostra de solo (N) tratada com ácido acético foi denominada Nact e a que obteve tratamento com ácido cítrico Ncit. Em termos percentuais, houve um aumento significativo na quantidade de componentes orgânicos após o tratamento com os ácidos, os adsorventes ativados com ácido acético, apresentaram os maiores valores.

Tabela 02 – Quantidade de ácidos orgânicos adsorvida nas amostras

Amostra	Matéria orgânica (%)	Aumento da quantidade de componentes orgânicos após o tratamento ácido (%)
R	0,37	-
Ract	2,34	84,19
Rcit	0,61	39,34
N	0,61	-
Nact	4,42	86,20
Ncit	2,46	75,20

4.1.2 – Dados de difração de raios-X

A análise de difração de raios-X da amostra proveniente da região do Rio Capim (R), apresentou valores semelhantes aos da caulinita padrão de Bailey (1980), observando-se que não há praticamente divergências entre os principais valores interplanares, indicando que a amostra (R) é constituída principalmente por caulinita. O difratograma evidencia a elevada pureza desta amostra (figura 04).

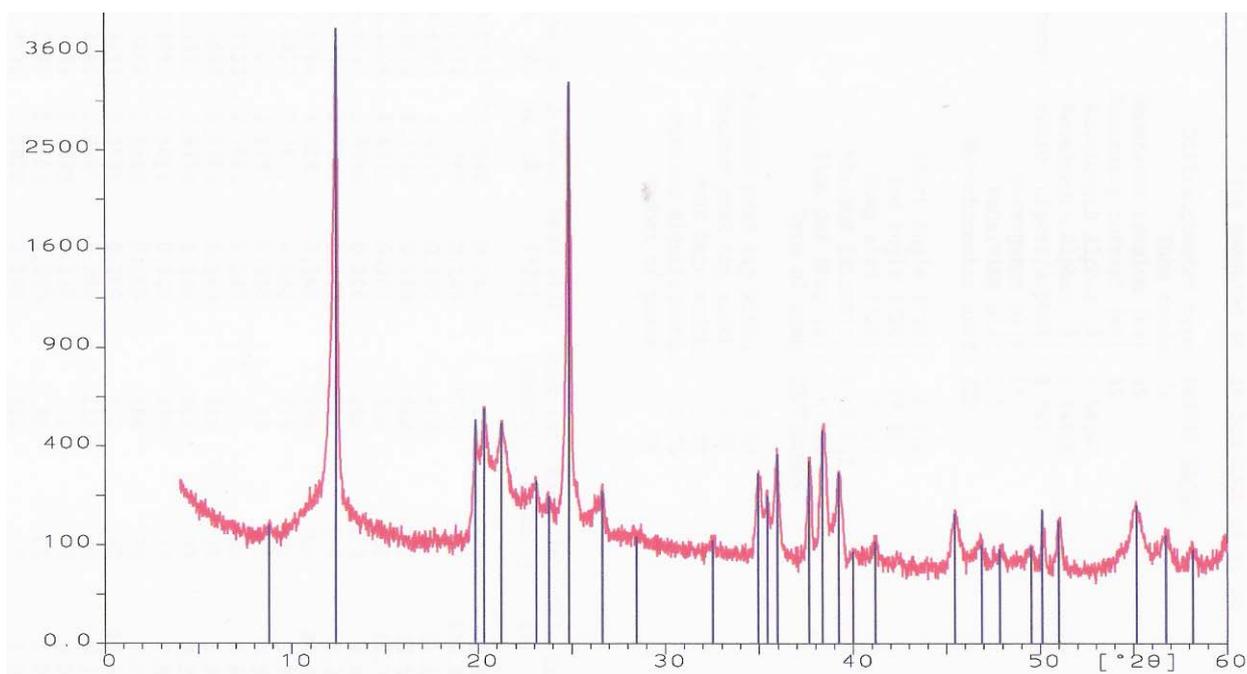


Figura 04 – Espectro de difração de raios-X da amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim (R).

Tabela 03 – Padrões de DRX de caulinita padrão (Bailey, 1980) e os valores da amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim (R).

2θ	I/I_0 (Bailey)	hkl	d (Bailey)	d (R)
12,35	>100	001	7,16	7,16
19,85	40	020	4,46	4,47
20,37	50	010	4,36	4,36
21,25	50	111	4,18	4,18
23,06	40	021	3,85	3,85
24,86	>100	002	3,57	3,58
26,37	40	111	3,37	3,37
32,46	30	022	2,75	2,75
34,92	60	130	2,56	2,56
35,90	80	200	2,49	2,49
37,67	60	003	2,38	2,38
38,37	90	131	2,34	2,34
39,19	80	131	2,29	2,30
41,12	30	201	2,19	2,20
45,51	40	132	1,99	1,99
46,83	60	132	1,94	1,94
49,50	40	202	1,84	1,84

A análise da amostra de solo (N) apresenta valores das principais distâncias interplanares coincidentes ou próximos dos valores de caulinita ($2\theta= 12,29$ para $d(\text{\AA})= 7,19$; $2\theta= 20,32$ para $d(\text{\AA})= 4,36$; $2\theta= 21,20$ para $d(\text{\AA})= 4,18$; $2\theta= 24,88$ para $d(\text{\AA})= 3,57$) e da goethita ($2\theta= 26,34$ para $d(\text{\AA})= 3,38$; $2\theta= 33,26$ para $d(\text{\AA})= 2,69$; $2\theta= 36,88$ para $d(\text{\AA})= 2,43$), indicando que esta, trata-se da mistura constituída por estes minerais. A goethita é um mineral comum, facilmente encontrado em ambiente de superfície, formando-se de modo típico sob condições de oxidação, como produto do intemperismo químico dos minerais portadores de ferro (Hurlbut, 1970). A ocorrência de goethita pura, $\alpha\text{-FeOOH}$, é pouco provável (Gerth, 1990).

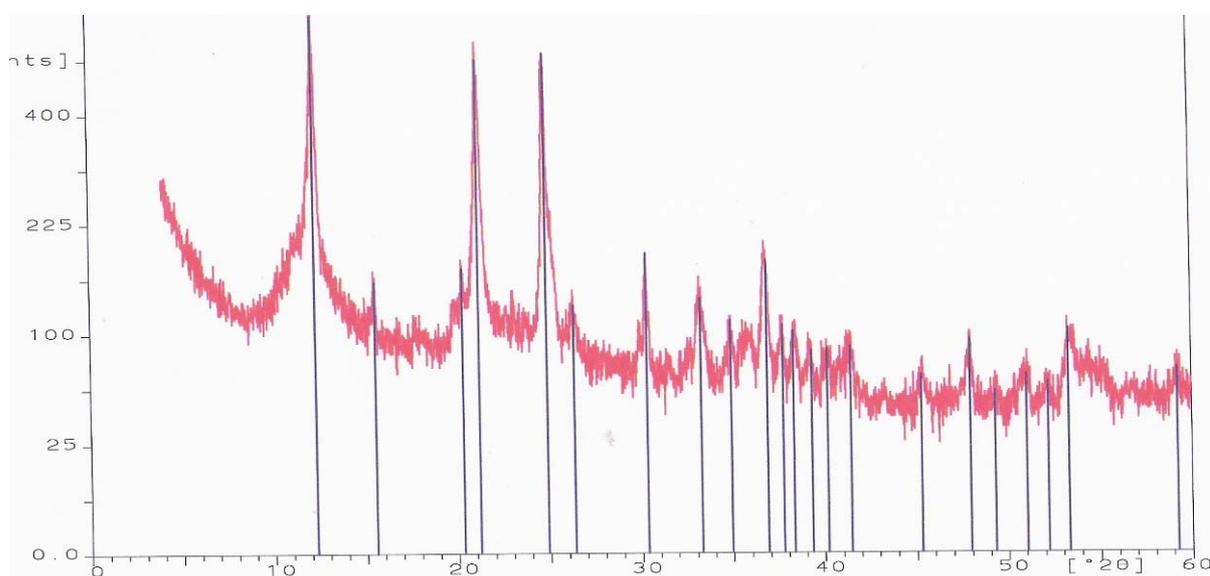


Figura 05 - - Espectro de difração de raios-X da amostra de solo (N).

Alguns trabalhos, referentes à ativação ácida de caulinita, mostraram um decréscimo nas intensidades relativas (I/I_0) dos picos (Ferreira *et al.*, 2001), este decréscimo ocorre devido à tendência para a desorganização da estrutura da caulinita (Silva & Garla, 1999). Neste trabalho as posições dos picos ao longo de $2\theta=(4 - 60^\circ)$ permaneceram praticamente inalteradas e não houve mudança significativa nas intensidades, indicando que o tratamento com os ácidos orgânicos, a baixas concentrações (0,1M), não provocou uma mudança enérgica na estrutura dos adsorventes.

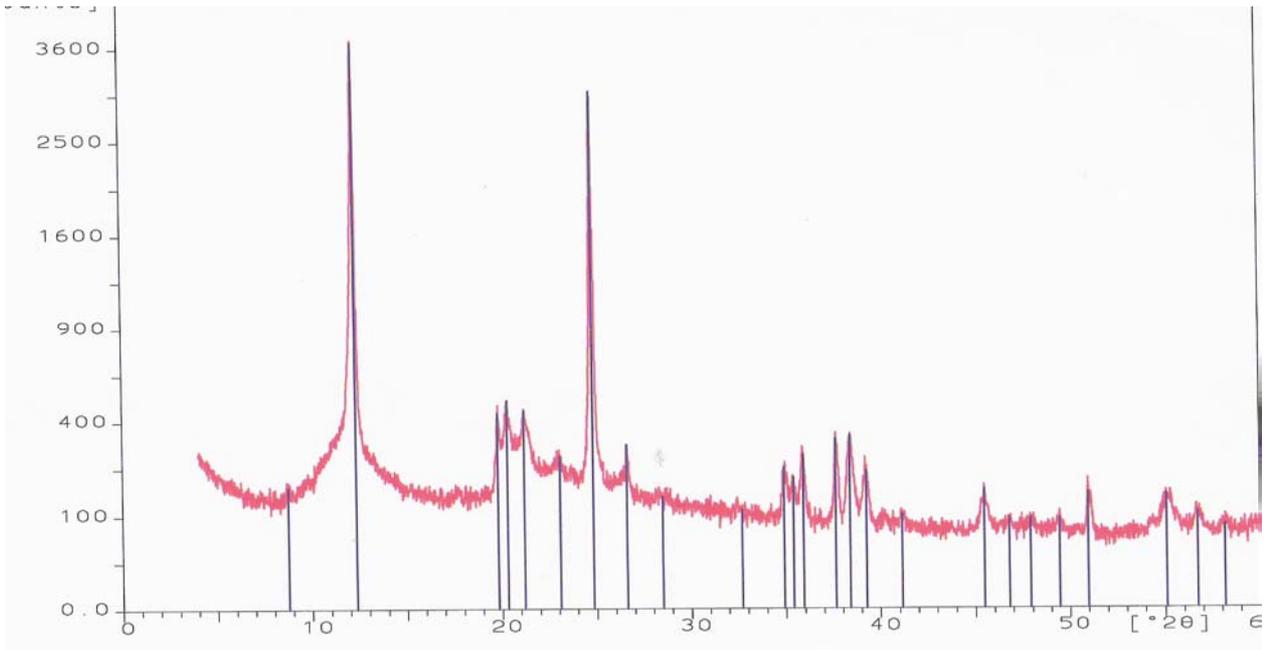


Figura 06 - - Espectro de difração de raios-X do resíduo de caulim tratado com ácido acético (Ract).

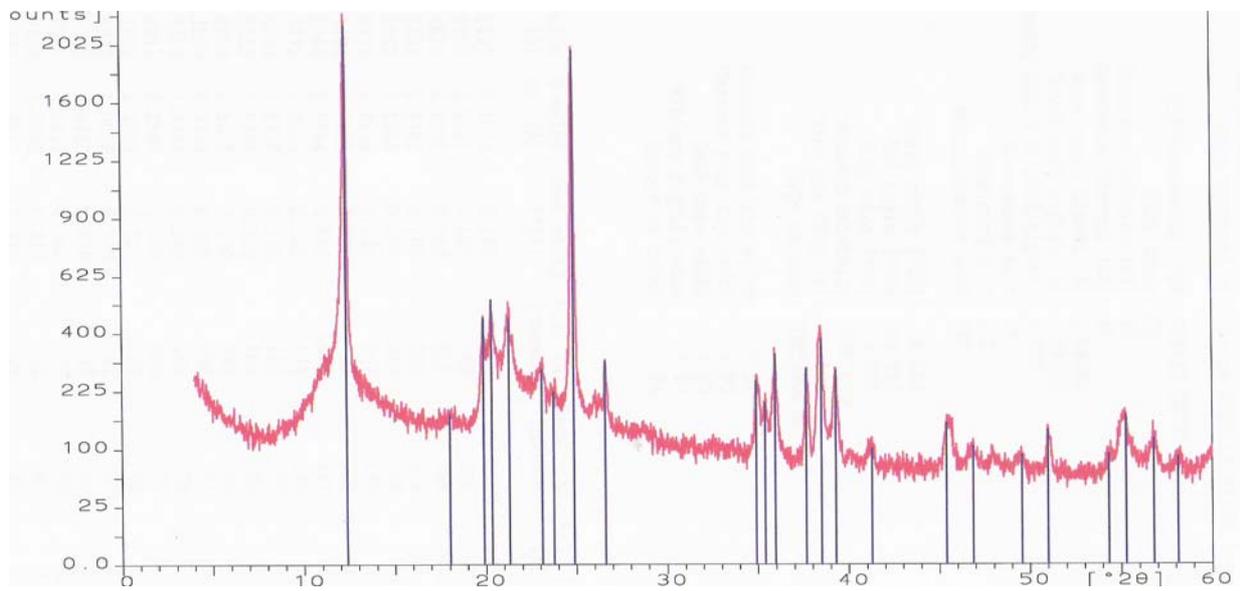


Figura 07 - - Espectro de difração de raios-X do resíduo de caulim tratado com ácido cítrico (Rcit).

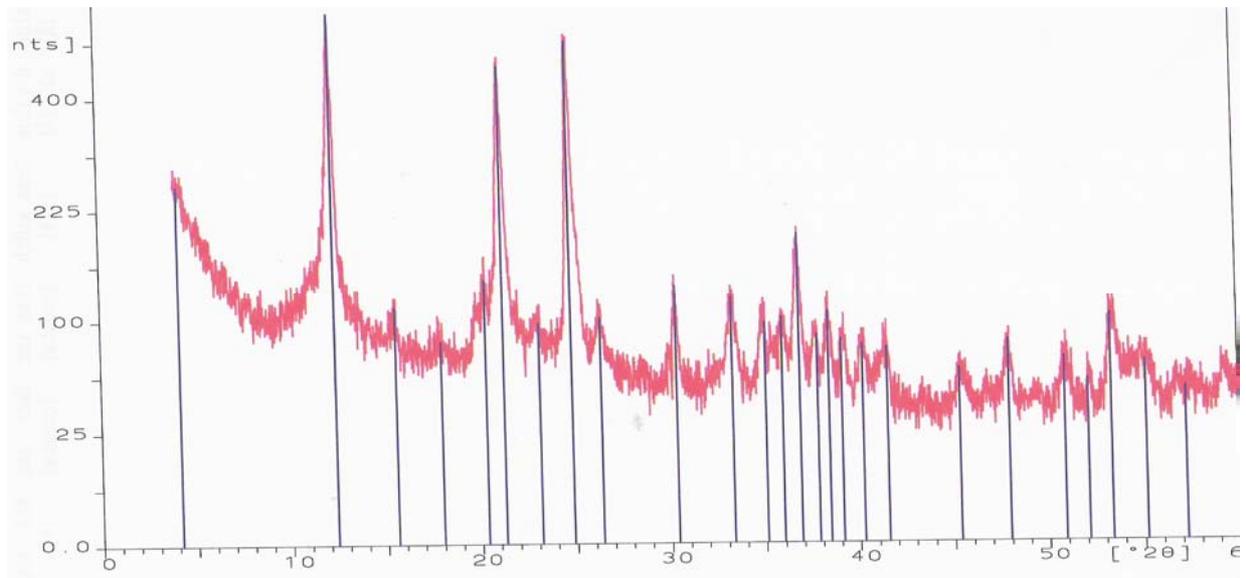


Figura 08 - - Espectro de difração de raios-X da amostra de solo tratada com acido acético (Nact).

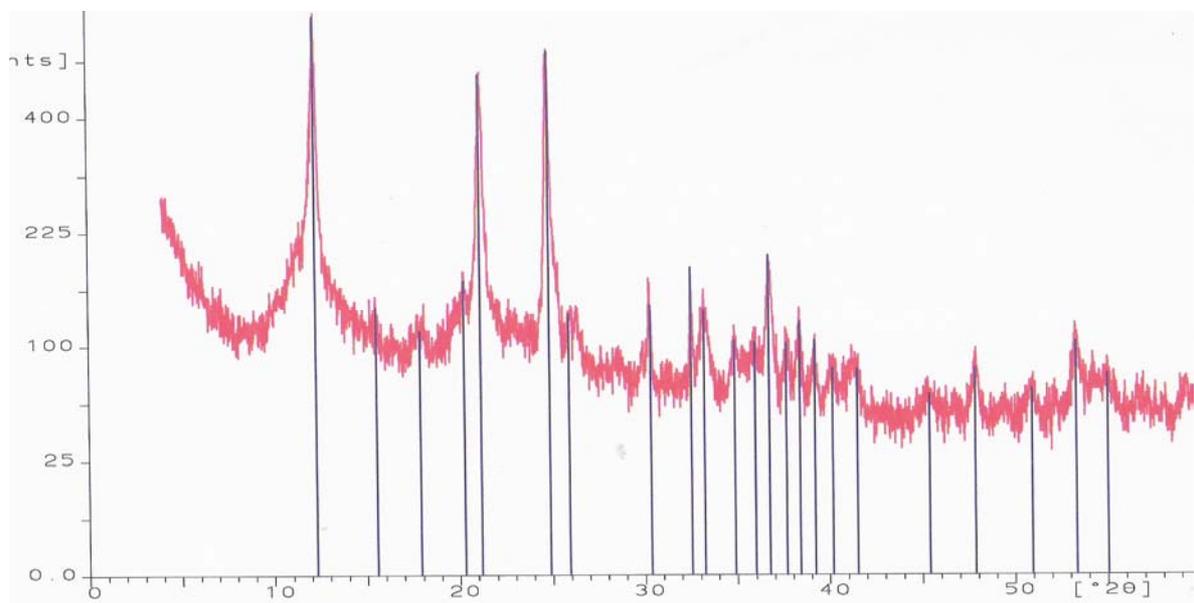


Figura 09 - - Espectro de difração de raios-X da amostra de solo tratada com acido cítrico (Ncit).

1.3 – Dados de ATD-TG

As curvas de ATD-TG para a amostra de resíduo da região do Rio Capim (R) (figura 10) e, para este material tratado com ácido acético (Ract) (figura 11) são bem semelhantes, picos endotérmicos ocorrem na faixa de temperatura entre 500-600°C, o que é causado pela desidroxilação da caulinita e, por volta de 900°C, observa-se um pico exotérmico que é atribuído à formação da metacaulinita (Tan *et al.*, 1986). Houve uma perda de massa de aproximadamente 13%.

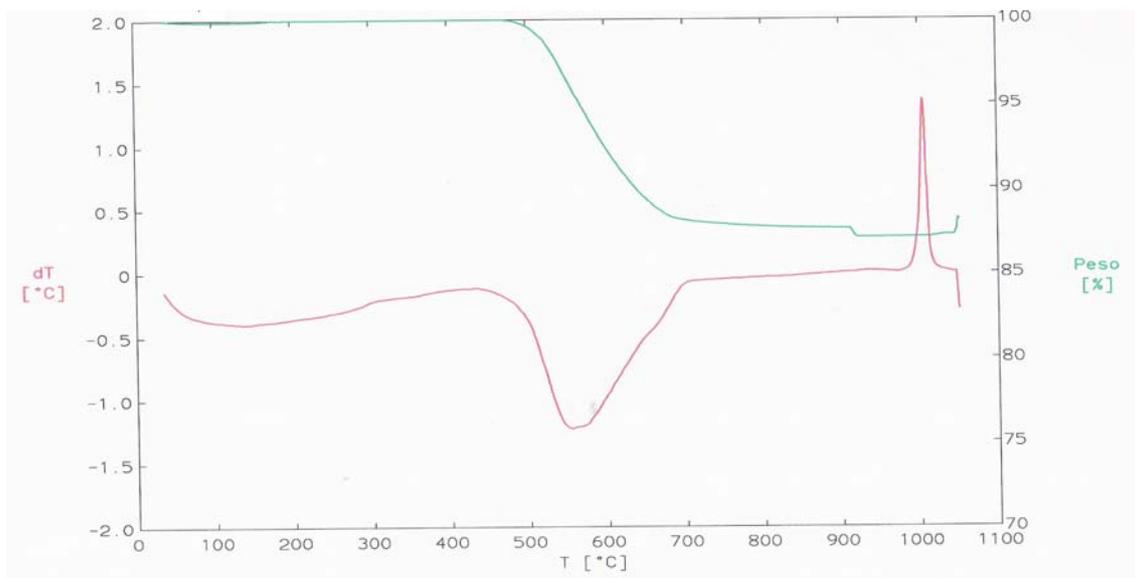


Figura 10 – Curvas de ATD-TG para a amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim (R)

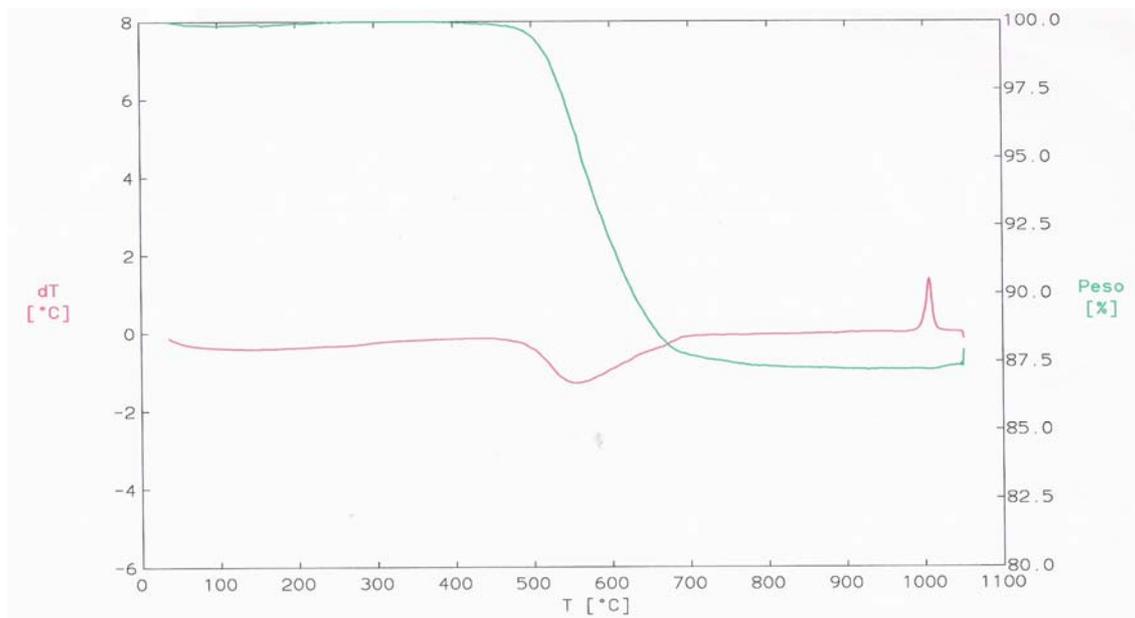


Figura 11 – Curvas de ATD-TG para a amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim tratada com ácido acético (Ract).

As curvas de ATD-TG para a amostra de resíduo tratada com ácido cítrico (Rcit), apresentaram picos exotérmicos e endotérmicos característicos da caulinita, e o aparecimento de picos endotérmicos por volta de 100-200°C (figura 12), Tan e outros autores (1986), sugerem que estes picos podem ser provenientes de líquidos adsorvidos pelo material em estudo. Houve também uma perda de massa maior do que a do adsorvente sem tratamento ácido, por volta de 16%, o que pode ser relacionado com a adsorção de ácido cítrico ao resíduo.

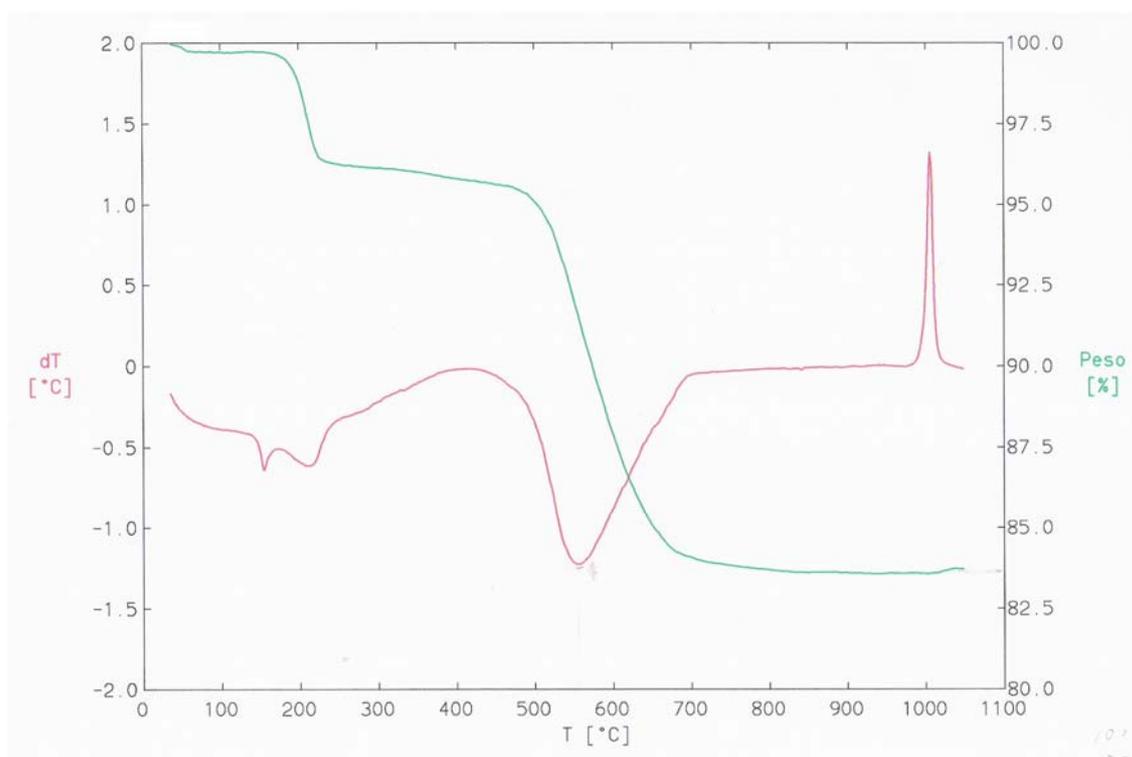


Figura 12 – Curvas de ATD-TG para a amostra de resíduo de caulim da região do Rio Capim tratada com ácido cítrico (Rcit).

A amostra de solo natural (N) apresentou um pico endotérmico em torno de 300°C (figura 13), que segundo Mackenzie (1970), é característico da desidroxilação da goethita e conversão para hematita.



Observam-se, também, os picos endotérmicos entre 500 e 600°C causados pela desidroxilação da caulinita e um pico por volta de 1000°C, atribuído à formação da metacaulinita, isso reforça as informações obtidas através de DRX, que sugerem que a amostra é uma mistura de caulinita e goethita. Ocorreu perda de massa de aproximadamente 13%. As curvas de ATD-TG para a amostra de solo tratada com ácido

acético (Nact) obtiveram um comportamento semelhante ao da amostra natural (figura 14).

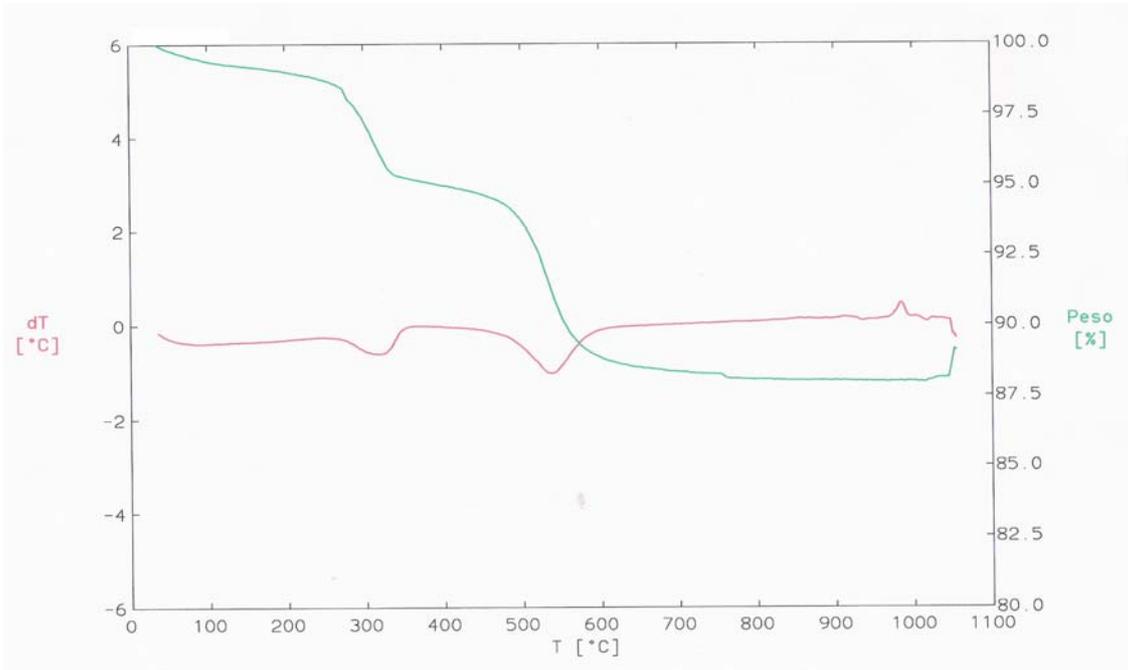


Figura 13 – Curvas de ATD-TG para a amostra de solo (N).

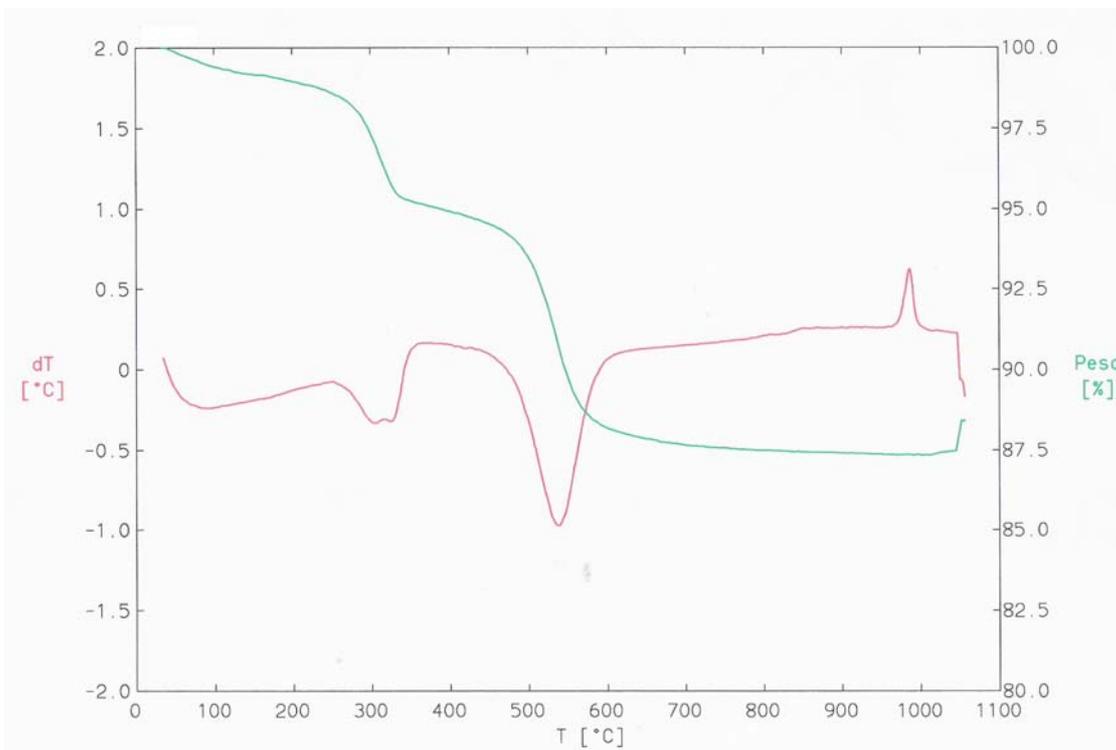


Figura 14 – Curvas de ATD-TG para a amostra de solo tratada com ácido acético (Nact).

As curvas de ATD-TG para a amostra de solo tratada com ácido cítrico (Ncit), apresentaram os picos endotérmicos e exotérmicos descritos acima para a amostra natural, designada como mistura de caulinita e goethita. Além destes, entre 100-200°C, apareceram picos e “ombros” endotérmicos resultantes da adsorção de líquidos pelo material. Houve perda de massa maior do que a da amostra sem tratamento ácido de aproximadamente 21%, o que comprova a adsorção do ácido pelo adsorvente (figura 15)

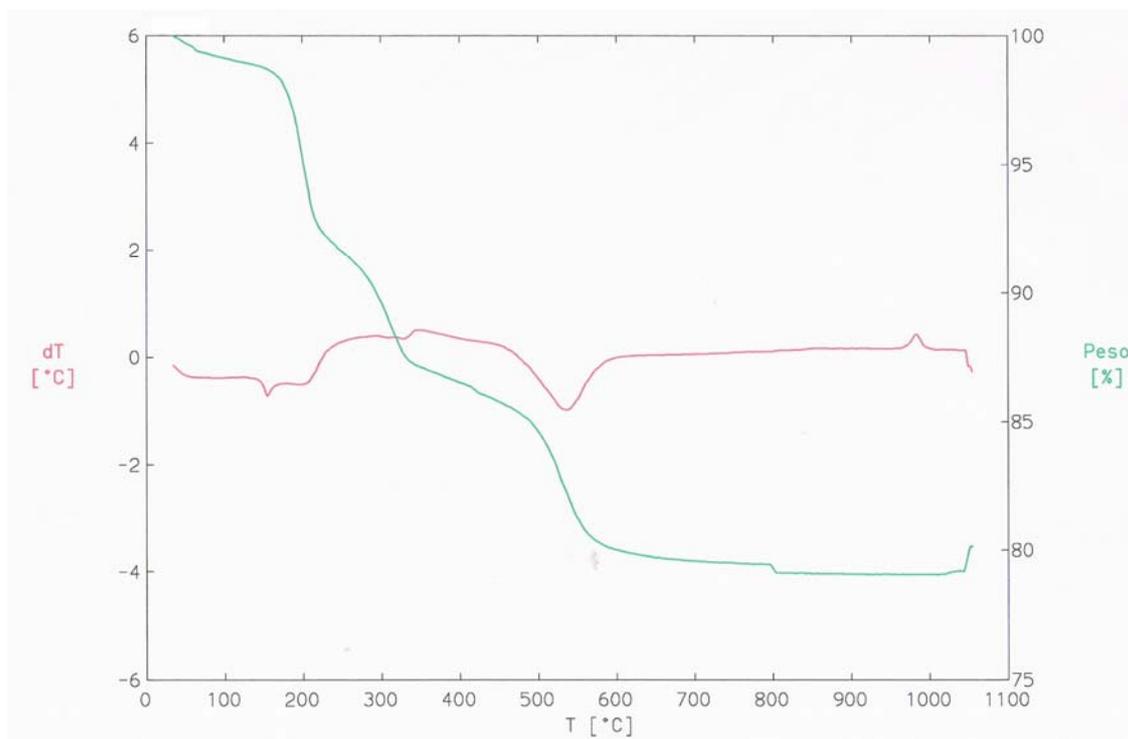


Figura 15 – Curvas de ATD-TG para a amostra de solo tratada com ácido cítrico (Ncit).

4.1.4 – Espectros FTIR

A identificação da caulinita através dos espectros FTIR está relacionada com os estiramentos e deformações das ligações dos grupos O-H. Segundo Frost (1997) a caulinita é caracterizada pelas vibrações de alta frequência dos grupos O-H externos (situados no plano superior externo) e O-H internos (localizados nos plano inferior entre as folhas tetraédricas e octaédricas), na região compreendida entre 2900-3694 cm^{-1} . Algumas vibrações de estiramento dos grupos O-H (internos e externos), podem ser confundidas com as vibrações de estiramento das moléculas de água aderidas ao mineral (estiramento simétrico em 3650 cm^{-1} e assimétrico em 3760 cm^{-1}). O espectro de IV da amostra R (figura 16) apresentou bandas que correspondem aos valores da literatura (Chandrasehar, 1996) para os estiramentos das ligações O-H e para as ligações Si-O e

Al-O (tabela 04), e uma banda em 1631 cm^{-1} que é atribuída à água (umidade) da amostra. Comportamento semelhante foi observado em Ract (figura 17).

Tabela 04 – Comparação entre as frequências da amostra R e a da caulinita de Kerala-India

Amostra	Si-O	(Al ^{IV} -O)-H	Al ^{IV} -O
CKI (Chandrasehar, 1996)	1114 m, f 1096 m, om, 1072 f, L 1060 f, om 1035 f, 1012 f, 794 m, 752 m 693 m, 471 f	938 m, om 914 m, f 789 m, om	540 f
R	1114, 1033, 790, 754, 697, 470	913, 790	540

f= forte, m= média, om= ombro, L= larga.

O espectro da amostra Rcit (figura 18) apresentou as bandas características à caulinita, água aderida e ainda uma banda em 1728 cm^{-1} que é atribuída ao grupo C=O do ácido cítrico (HOC(=O)CH2C(OH)(COOH)CH2COOH). Geralmente a banda referente a ligação C=O ocorre entre 1730 e 1700 cm^{-1} (Muller, 2001). As demais bandas de vibração dos grupos O-H (3400 - 2400 cm^{-1}) e C-O (1320 - 1210 cm^{-1}) deste ácido, podem ser confundidas com as bandas de vibração da caulinita por ocorrerem em frequências próximas.

Para a goethita, na região próxima a 3400 cm^{-1} , aparece uma banda fraca e larga que é associada aos grupos OH da água adsorvida e proporciona uma banda mais intensa em 1635 cm^{-1} . Estas bandas são de menor contribuição que antes não eram observadas, ou então eram associadas aos grupos OH estruturais da goethita. A diminuição na intensidade ou alongamento da banda referente a Fe-O (aproximadamente 620 cm^{-1}) pode ocorrer pela sobreposição de bandas que vibram nesta mesma região, ou seja, interferência de outras ligações que não sejam Fe-O (Russel, 1979). Por se tratar de uma mistura, não se pode analisar os espectros de IV das amostras de solo para a identificação individual dos seus constituintes, devido as sobreposições de bandas, mas foi observado que a amostra Ncit apresentou em 1724 cm^{-1} uma banda larga e fraca que característica do grupo C=O do ácido cítrico aderido a amostra (figura 21).

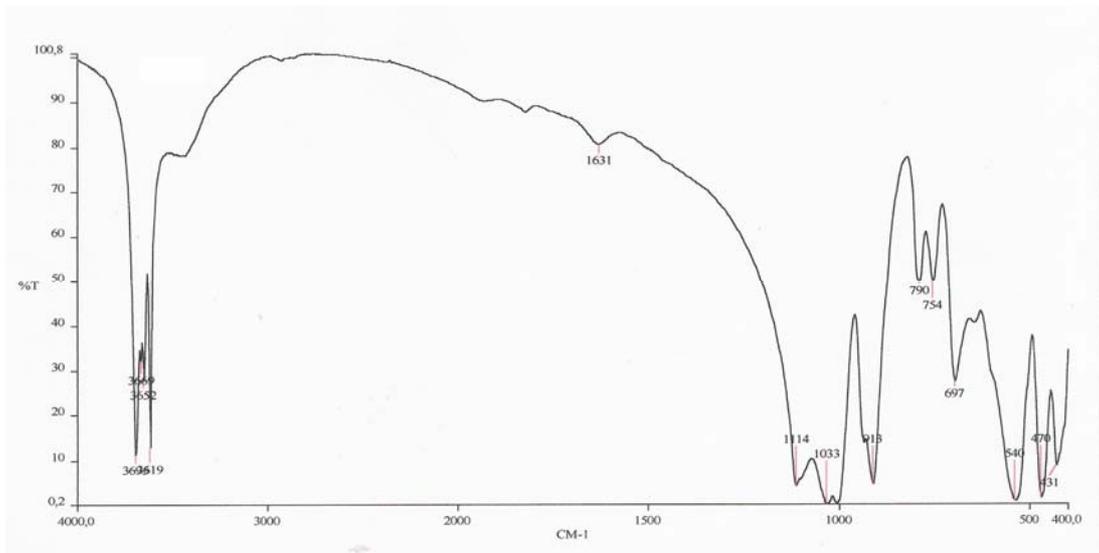


Figura 16 – Espectro no infravermelho da amostra R, pastilha de KBr.

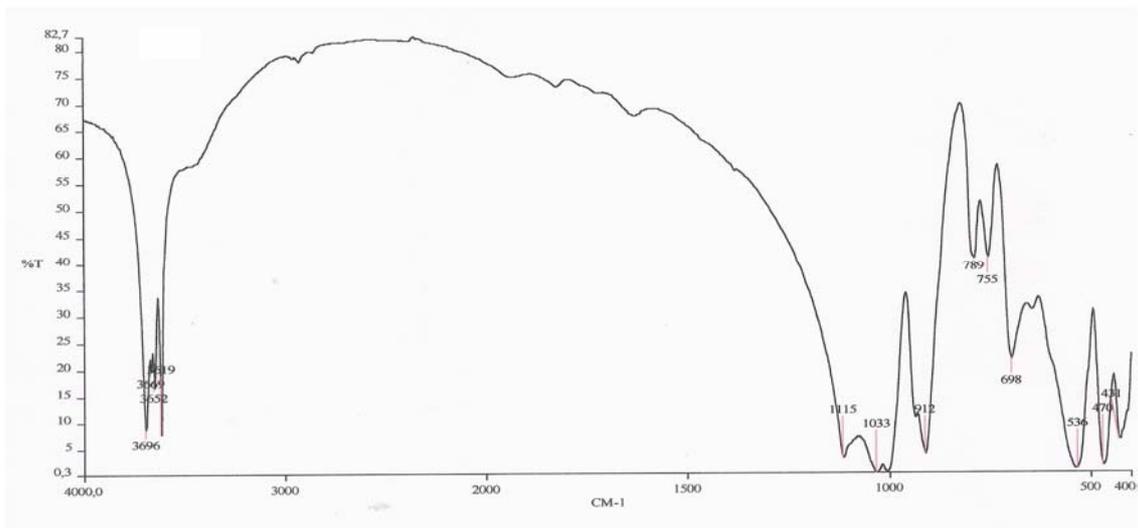


Figura 17 – Espectro no infravermelho da amostra Ract, pastilha de KBr.

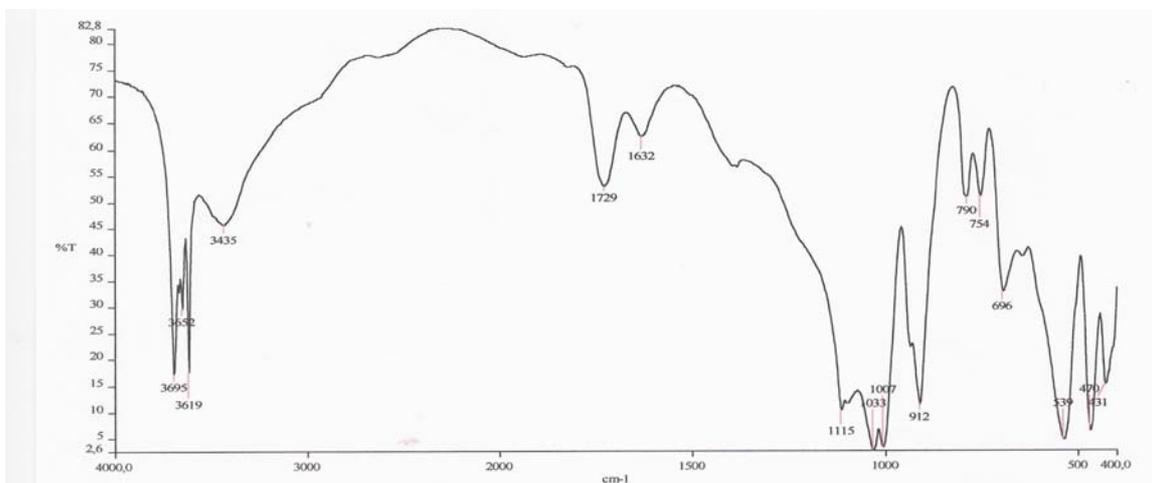


Figura 18 – Espectro no infravermelho da amostra Rcit, pastilha de KBr.

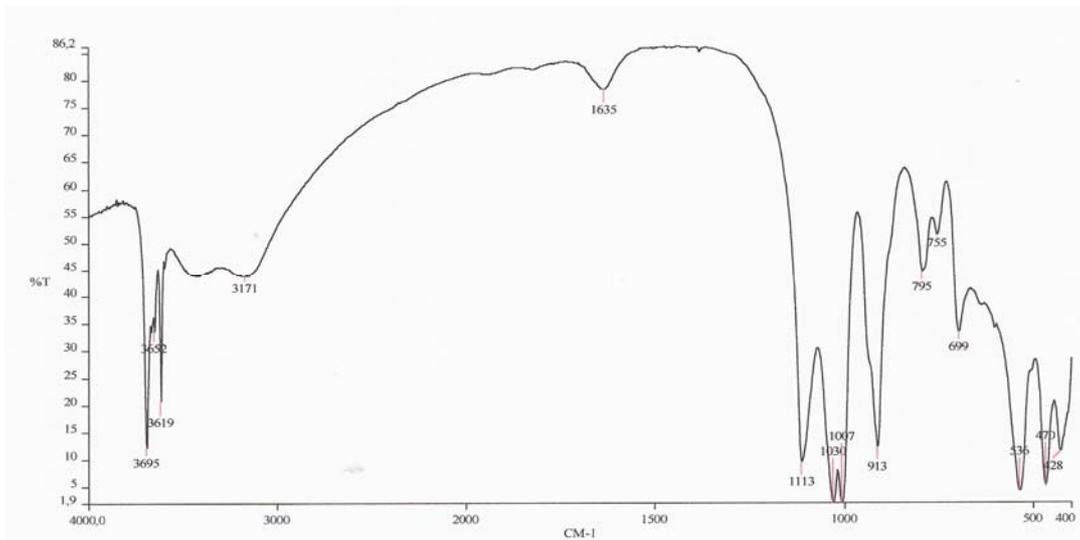


Figura 19 – Espectro no infravermelho da amostra N, pastilha de KBr.

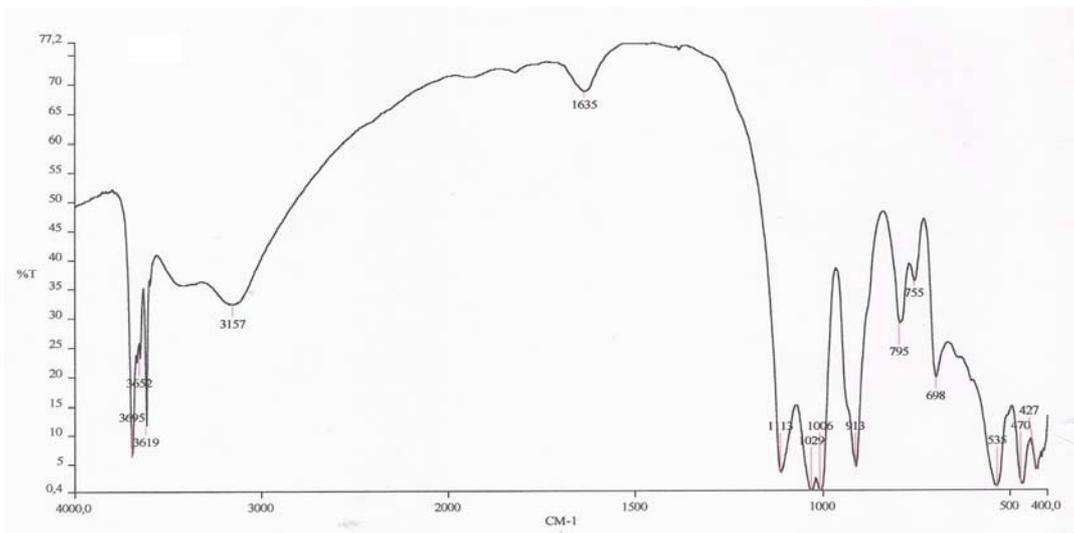


Figura 20 – Espectro no infravermelho da amostra Nact, pastilha de KBr.

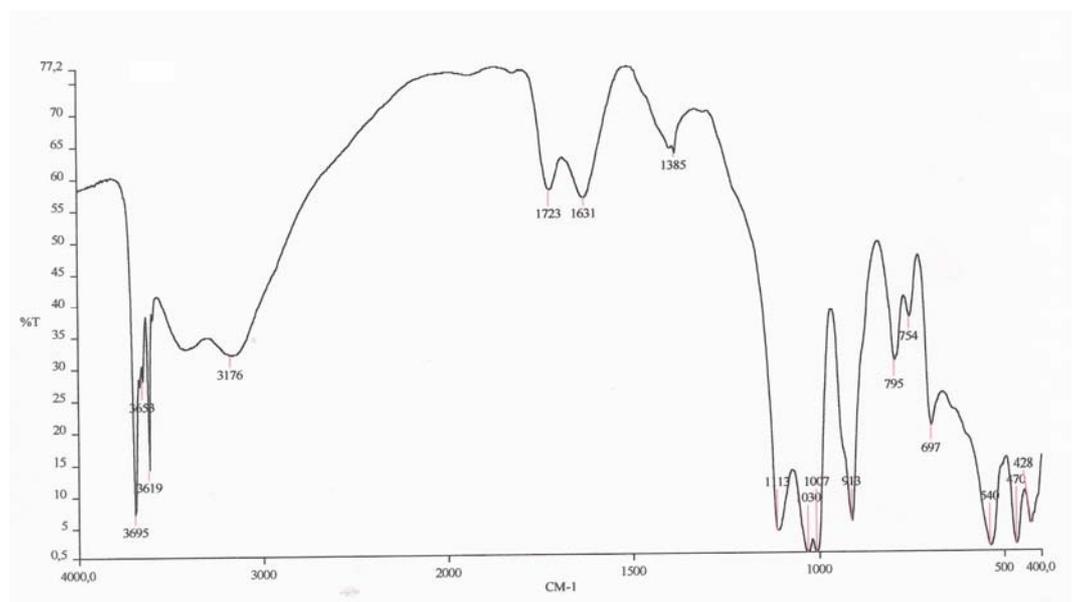


Figura 21 – Espectro no infravermelho da amostra Ncit, pastilha de KBr.

4.1.5 – Dados de MEV

As imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura para a amostra R evidenciam o alto grau de cristalinidade deste material, estruturas em forma de pequenas folhas agrupadas (“livrinhos”) podem ser observadas nas imagens, o que é característico da caulinita. Para esta metodologia não foram notadas mudanças nas amostras após o tratamento ácido.



Figura 22 – Imagem de MEV amostra R.

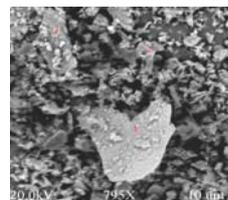


Figura 23 – Imagem de MEV amostra Ract

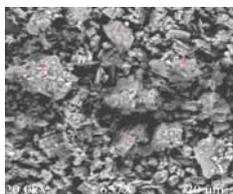


Figura 24 – Imagem de MEV amostra Rcit.

Geralmente o tamanho dos cristais de óxidos de ferro limita-se de alguns milímetros a nanômetros (Cornell & Schertmann, 1996). Observa-se na figura 22 que as partículas de goethita são muito pequenas (micro-cristalinas), e que não é possível distinguir sua forma, as estruturas característica da caulinita não podem ser distinguidas com nitidez. Partículas micro-cristalinas foram encontradas por Ruan & Gilkes (1998) para goethita. Não houve uma mudança significativa após o tratamento ácido que fosse observada nas imagens.

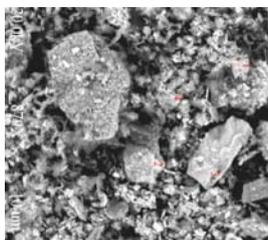


Figura 25 – Imagem de MEV amostra N.

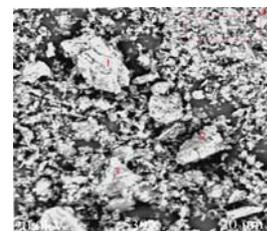


Figura 26 – Imagem de MEV amostra Nact.

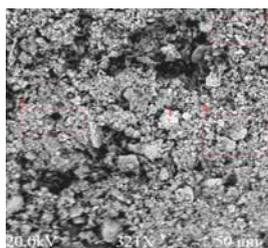


Figura 27 – Imagem de MEV amostra Ncit.

4.1.6 – Área superficial específica e Ponto de Carga Zero (pH_{zpc})

Através do método BET, foram encontrados os valores de área específica para cada adsorvente em comparação com os valores encontrados na literatura (tabela 05). Não houve mudança significativa desta propriedade após o tratamento ácido.

Tabela 05 – Área superficial específica das amostras em estudo e de outros materiais.

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Referência
Solo	34,2	Elliot et al., 1986
Caulinita	13,55	Ambikadeve et al., 2000
R	10,07	-
Ract	11,32	-
Rcit	9,69	-
N	29,49	-
Nact	25,89	-
Ncit	22,14	-

O ponto de carga zero é um parâmetro importante quando um material sólido é usado como adsorvente, pois em se tratando da adsorção de cátions, essa adsorção será importante na faixa de pH, onde as superfícies estejam negativamente carregadas (Fu *et al.*, 1992; Takiyama, 1996).

As figuras 28, 29, 30, 31 e 32; apresentam os valores em que o pH das suspensões mudou bruscamente, algumas em até cinco unidades.

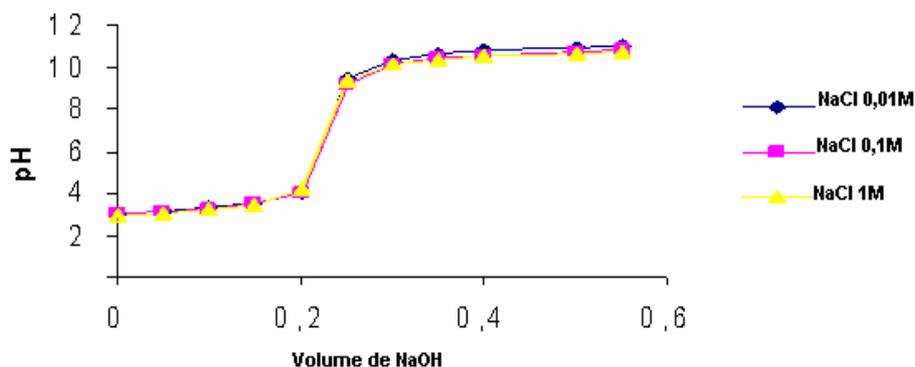


Figura 28 – Determinação do pH_{zpc} de R.

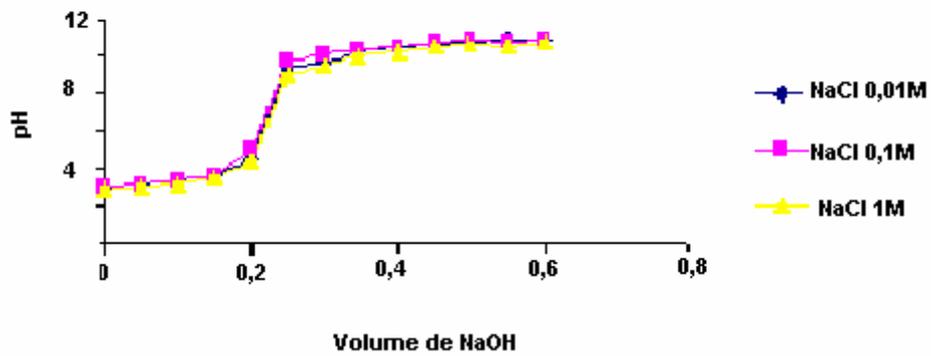


Figura 29 – Determinação do pH_{zpc} de Ract.

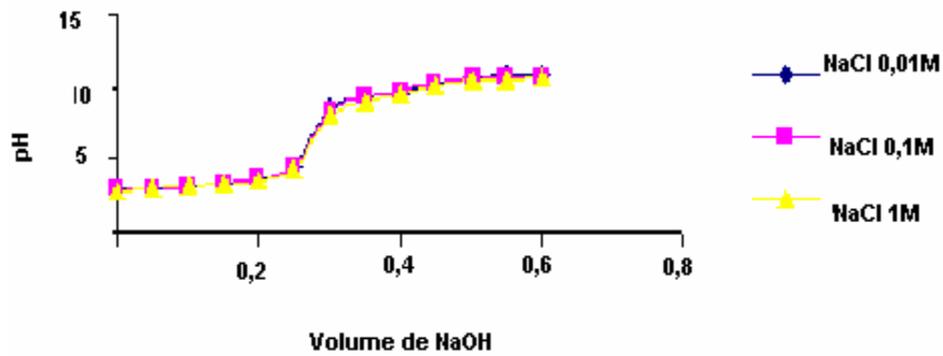


Figura 30 – Determinação do pH_{zpc} de Rcit.

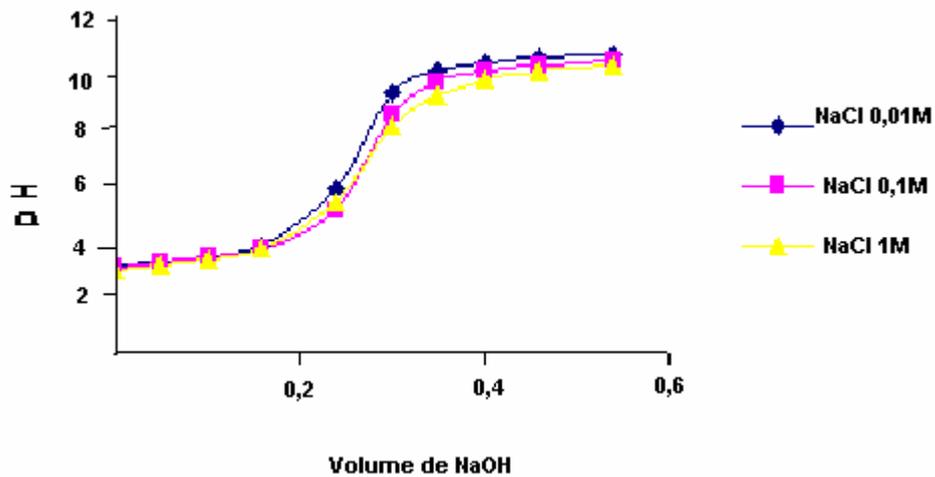


Figura 31 – Determinação do pH_{zpc} de N.

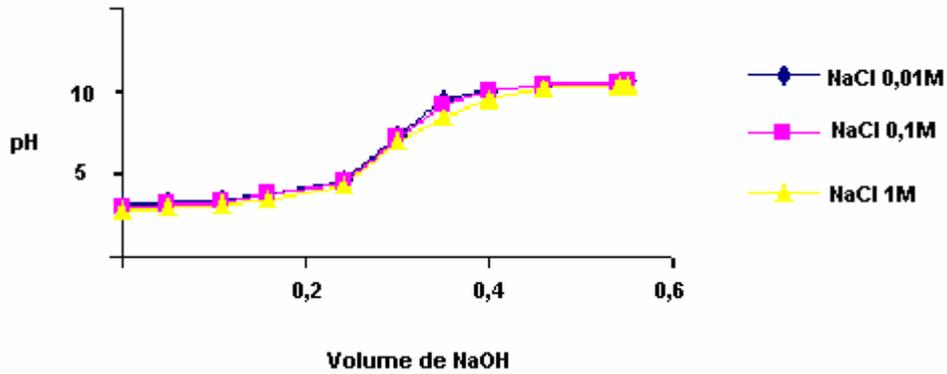


Figura 32 – Determinação do pH_{zpc} de Nact

A partir dos dados de titulação potenciométrica, foram obtidas as curvas para a carga superficial em função do pH, que foi calculada através da seguinte equação (Parke & Huang, 1987):

$$\sigma_0 = \Delta V \cdot M \cdot F / S \cdot A \cdot V$$

onde σ_0 é a carga superficial (Coulomb.m²); ΔV é a diferença de volume de titulante gasto para a titulação da suspensão e o ácido adicionado, em cada valor de pH (mL); M é a concentração do titulante (NaOH) mol.L⁻¹; F é a constante de Faraday (96485 C/mol); S é a área superficial; A é a quantidade do adsorvente usado na titulação e V o volume de suspensão usado na titulação.

Podemos notar que para a amostra R, o valor do pH_{zpc} , ocorreu em torno de quatro, ou seja, em torno deste valor de pH, ocorre o ponto em que este material alcança a neutralidade das suas cargas superficiais (figura 33), e em valores de pH menor do que 4 as cargas superficiais encontram-se carregadas negativamente.

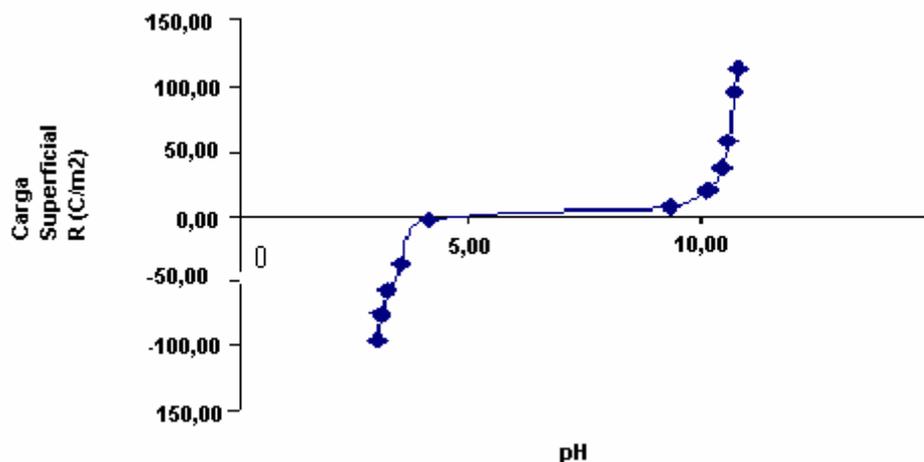


Figura 33 – Carga superficial de R em função do pH.

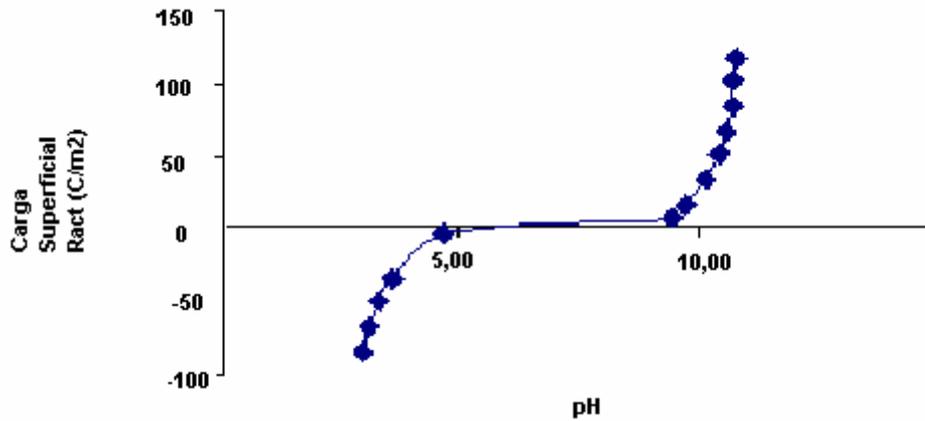


Figura 34 – Carga superficial de Ract em função do pH.

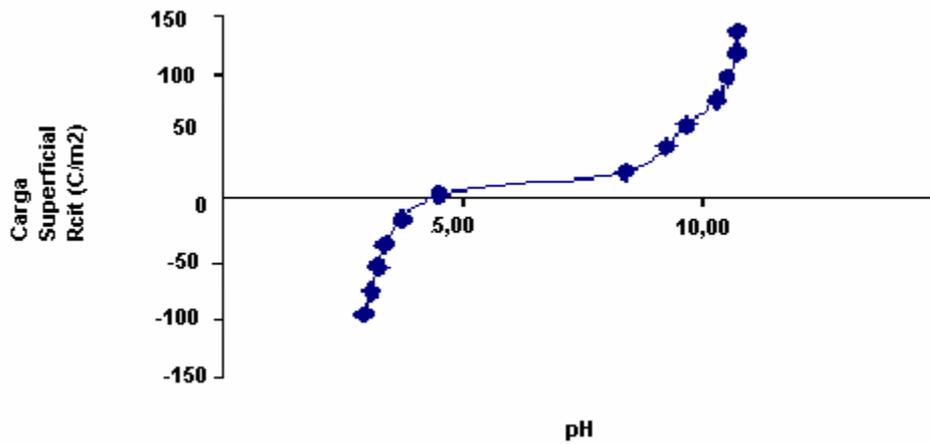


Figura 35 – Carga superficial de Rcit em função do pH

Em Ract ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 4,63$) e Rcit ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 4,46$), nota-se que houve um leve deslocamento do pH_{zpc} , para valores maiores que o obtido em R. O tratamento com os ácidos orgânicos (concentração de 0,1M), não alterou levemente o ponto de neutralidade das cargas superficiais do adsorvente.

A amostra N apresentou o valor de pH_{zpc} em torno de 5,45; valor próximo ao descrito pela literatura para solos que é de 5,5 (Kuo & Baker, 1980). Após o tratamento com ácido acético, o pH_{zpc} do adsorvente teve uma pequena diminuição (4,51), que pode ter sido causada pela interação do ácido acético com os sítios ativos de superfície do sólido.

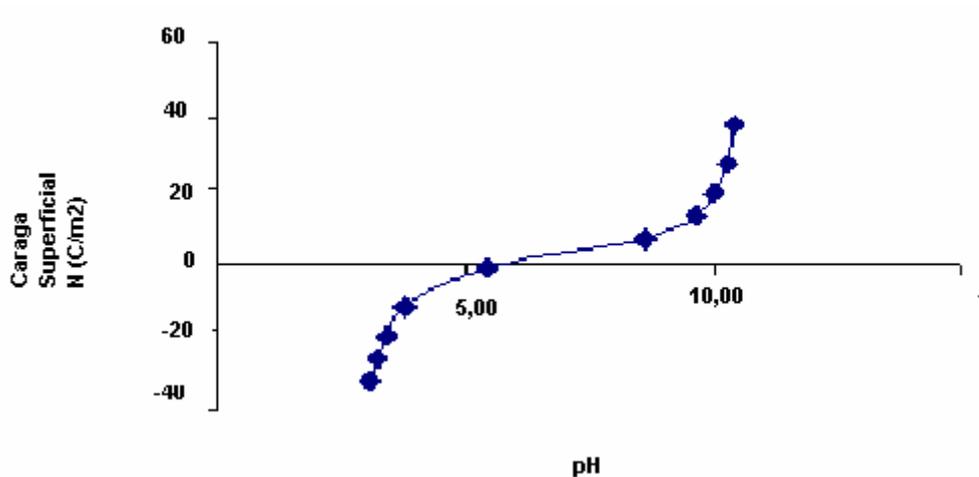


Figura 36 – Carga superficial de N em função do pH

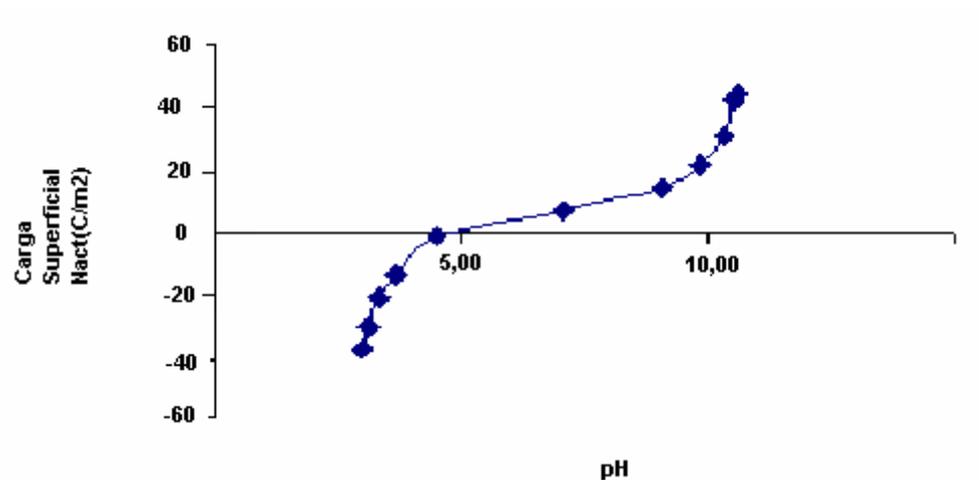


Figura 37 – Carga superficial de Nact em função do pH.

Para a amostra Ncit, não foi observado uma mudança brusca no valor do pH na determinação do pH_{zpc} , porém, nos valores de pH inferiores a 3,61 houve uma certa constância e, acima deste valor, podemos notar uma leve acentuação nos valores de pH (figura 38).

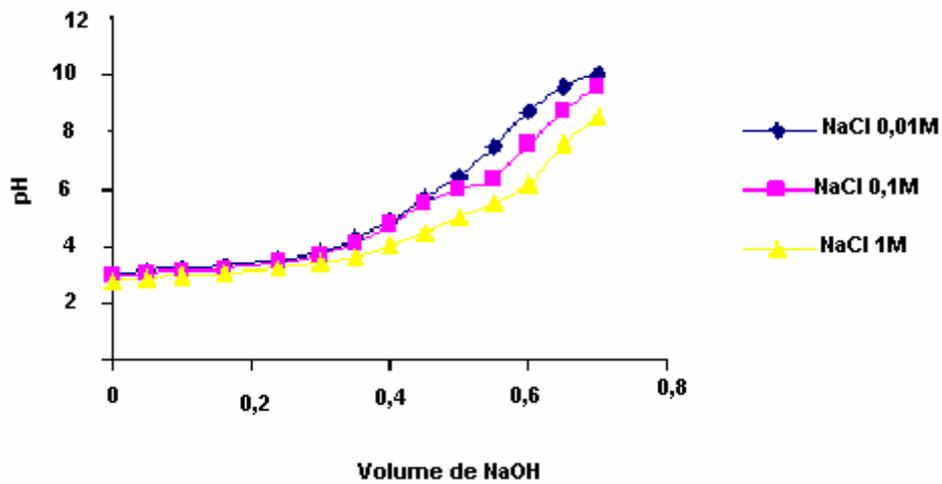


Figura 38 – Determinação do pH_{zpc} de Ncit.

Os valores encontrados para a carga superficial em função do pH da amostra Ncit, indicam que nos valores de pH abaixo de 3,36; a superfície encontra-se carregada negativamente (figura 39).

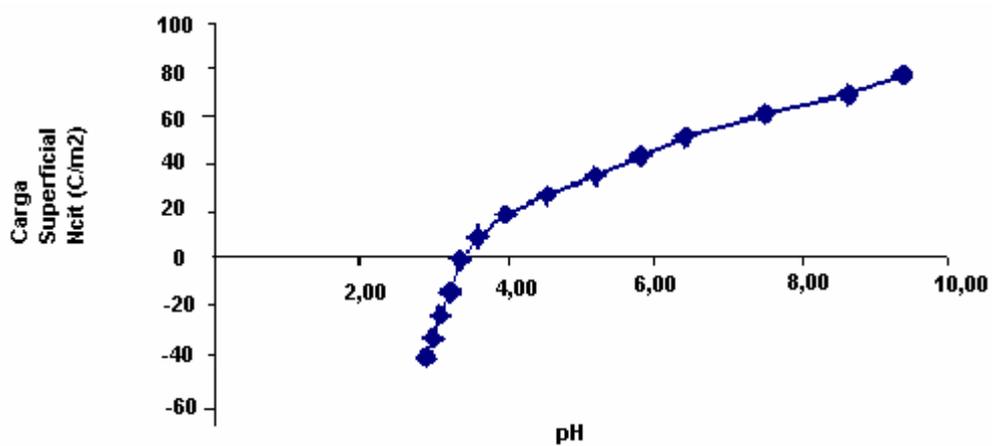


Figura 39 – carga superficial de Ncit em função do pH

4.1.7 – Testes de adsorção

Muitos ácidos orgânicos ocorrem naturalmente no meio ambiente, a influência que este tipo de ácido causa no processo de adsorção tem sido muito discutida, tanto na adição de componentes minerais ou remoção de poluentes no solo (Ward & Brady, 1998; Sing *et al.*, 1996)

A literatura indica que os ácidos orgânicos interagem com a superfície das argilas na formação de complexos, podendo um outro componente ser inserido neste sistema (Lackovic *et al.*, 2004).

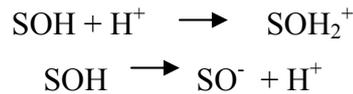
O processo de adsorção de um cátion metálico tem sido frequentemente descrito e, termos de suas isotermas de adsorção, de onde se obtém a relação entre a quantidade do cátion adsorvido na superfície do sólido e a concentração de cátion livre (dissolvido) na fase aquosa, à temperatura constante, em uma faixa de concentração total do metal e a um dado pH (Benefield *et al.*, 1982; Kinniburgh, 1986; Honeyman & Leckie, 1986; Alloway, 1990; Stumm, 1992).

Os modelos de isoterma de Langmuir admitem que a adsorção possa ocorrer em monocamada de superfície, contendo um número finito de sítios idênticos; que as energias de adsorção sejam uniformes e os adsorbatos não interajam lateralmente, no plano da superfície. Essas isotermas tratam os sítios ativos superficiais de modo análogo aos ligantes em solução, que formam complexos dissolvidos, com os íons metálicos (Benjamin & Leckie, 1981; Luoma & Davis, 1983; Rugwelski, 1984; Stroes-Gascoyne *et al.*, 1986; Stumm e Morgan, 1996).

No estudo sobre a adsorção do Pb^{2+} na caulinita e goethita é muito importante conhecer os grupos funcionais superficiais destes minerais. A caulinita apresenta dois sítios de adsorção: o primeiro, que é o principal responsável pela capacidade de troca catiônica na caulinita, é o sítio de carga variável, dependendo do pH do meio ambiente, verificado nas folhas octaédricas e na bordas do cristal, sendo a carga variável causada pela protonação e desprotonação de grupos hidroxilas superficiais, designadas como SOH; o segundo é o sítio de carga negativa permanente nas faces tetraédricas resultante da substituição do Al(III) pelo Si(IV) (Hizal *et al.*, 2005; Srivastava *et al.*, 2005).

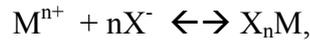
Nos sítios de carga variável e no de carga negativa permanente foram atribuídas a partir de estudos de modelagens realizados por Schindler *et al.* (1987) citado por Srivastava *et al.*, 2005, Wu *et al.*, (2005), os seguintes mecanismos de interação:

Nos sítios de carga variável, que exibem comportamento ácido-base conforme os modelos abaixo,



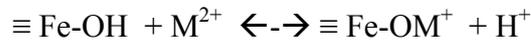
a adsorção ocorre entre o cátion metálico e os grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) e aluminol ($\equiv\text{Al-OH}$) através de ligação covalente (IKhsan et al., 2004);

Nos sítios de carga negativa permanente a adsorção entre os cátions metálicos e a caulinita se dá principalmente por troca iônica

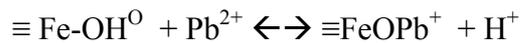


onde X^- é o sítio de carga negativa permanente.

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) possui quatro tipos de hidroxila superficiais, onde a reatividade do ambiente de coordenação depende do átomo de oxigênio no grupo $\equiv\text{Fe-OH}$. Este grupo pode atuar como base de Lewis na forma desprotonada ($\equiv\text{Fe-O}^-$) e combinar com ácido de Lewis (M^{n+}), conforme modelo de interação abaixo:

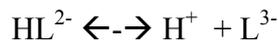
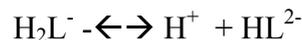


O mecanismo de adsorção do Pb^{2+} sobre a goethita pode ser representado pelas seguintes reações de complexação superficial (Wu et al., 2003):



$\equiv\text{Fe-OH}^0$ é a representação da superfície neutra da goethita

O ácido cítrico (H_3L) em meio aquoso é dissociado conforme as reações:



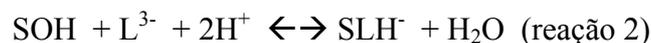
Se um diagrama de distribuição fosse construído para este ácido poderia ser verificada as espécies predominantes nos seguintes valores de pH:

pH= 3,5 (H_2L^-)

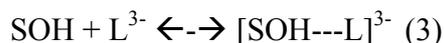
pH=4,8 (HL^{2-})

pH= 9,1 (L^{3-})

No estudo sobre modelos de complexação entre ácido cítrico com a goethita e com a caulinita foram usadas as reações (1) e (2) para modelar a adsorção do ácido cítrico na superfície da goethita e a reação (3) para modelar a adsorção sobre a caulinita (Lackovic et al 2003):



L³⁻ foi selecionada como espécie ligante representativa do ácido cítrico devido ocorrer adsorção em amplo intervalo de pH..

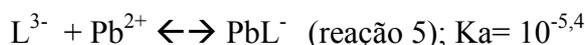


Em presença de ácido cítrico a adsorção do Pb sobre a goethita é semelhante a que ocorre na montmorilonita:



Esta mesma reação pode também representar a adsorção do Pb sobre caulinita-acido cítrico, onde R-COOH é um complexante carboxílico

A adsorção do Pb²⁺ em superfícies de minerais tratados com ácido cítrico pode ser também pelas reações:



Observando-se os valores das constantes de formação dos complexos (reações 5 a 7) verifica-se que PbL⁻ deve ser o complexo mais estável, pois quanto maior a constante de formação maior a estabilidade do complexo, sendo esta mais uma razão para seleção de L³⁻ como espécie ligante representativa do ácido cítrico.

Neste estudo os dados de adsorção foram avaliados através do modelo de adsorção de Langmuir que é muito utilizado para estimar a capacidade de adsorção de cátions metálicos e outras espécies químicas em solos (Bruno, 2000) e águas (Rosic *et al.*, 2000). A principal vantagem deste modelo sobre outros conhecidos, como por exemplo, o de Freundlich e o de Temkin (Sodré *et al.*, 2001) é que o de Langmuir permite quantificar a capacidade máxima de adsorção das espécies químicas e determinar a constante relacionada à energia de ligação que é a constante de adsorção de Langmuir.

A equação de Langmuir é representada pela fórmula:

$$\theta = K \cdot b \cdot C / (1 + K \cdot C) \quad \text{ou} \quad q_i = K \cdot b \cdot C_i / (1 + K \cdot C_i),$$

onde:

$\theta = q_i$ = quantidade da espécie química adsorvida por 1 grama do adsorvente

K = constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir

C = C_i = concentração de equilíbrio da espécie química

b = capacidade máxima de adsorção (CMA) da espécie química na matriz utilizada

Invertendo os termos da equação e multiplicando por C_i tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir:

$$C_i/q_i = 1/K \cdot b + C_i/b,$$

onde:

$1/K \cdot b$ = coeficiente linear da reta

$1/b$ = coeficiente angular da reta

Através dos testes de adsorção realizados a partir de suspensões aquosas formadas por m (mg) do adsorvente em 10 mL de solução de Pb^{2+} , em concentrações iniciais teóricas (C_i) compreendidas entre 5 e 120 $mg \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+} correspondentes às concentrações iniciais teóricas experimentais ($C_{t,exp.}$) compreendidas entre 5,11 a 118,4 $mg \cdot L^{-1}$, foram determinadas experimentalmente as concentrações de equilíbrio C_i ($mg \cdot L^{-1}$) e calculados os valores de q_i (em $mg \cdot g^{-1}$) e C_i/q_i em $g \cdot L^{-1}$. A partir dos dados obtidos, foram construídas as isotermas de adsorção de Langmuir (C_i/q_i versus C_i), sendo através destas isotermas determinados os parâmetros b , K e o coeficiente de correlação linear (R^2) da equação de Langmuir (tabela 06).

Tabela 06 – Capacidade máxima de adsorção (b) e constante de Langmuir (K) para as isotermas de adsorção.

Amostra	b	K	R^2
R	1,21	0,2858	0,9955
Ract	1,61	0,0624	0,9825
Rcit	1,65	0,0631	0,9954
N	3,37	0,3655	0,998
Nact	2,23	0,0821	0,9916
Ncit	2,97	0,0637	0,997

À medida que o valor de K aumenta, cresce a afinidade do íon metálico pela superfície do adsorvente. O valor da constante de adsorção diminuiu para as amostras tratadas com os ácidos acético e cítrico, o que pode ter sido ocasionado pela diminuição dos sítios de ligações. A amostra de solo sem tratamento ácido (N), foi a que apresentou maiores valores de q (adsorção máxima) e K (constante de adsorção), sendo o melhor adsorvente dentre as amostras analisadas.

O valor de q aumentou suavemente para as amostras Ract e Rcit. No experimento de determinação do pH_{zpc} , houve um pequeno aumento neste parâmetro, o que levaria a um leve aumento da capacidade de adsorção, fato confirmado por esse valor, mas que contraria a constante K em relação a amostra não tratada. Para as amostras de solo natural e tratadas, ocorreu a diminuição do pH_{zpc} após o tratamento ácido, e experimentalmente, observou-se também a diminuição da capacidade de adsorção, confirmando a diminuição dos sítios de ligações.

O modelo de Langmuir se adequou muito bem aos valores de adsorção de chumbo para todas as amostras (figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45).

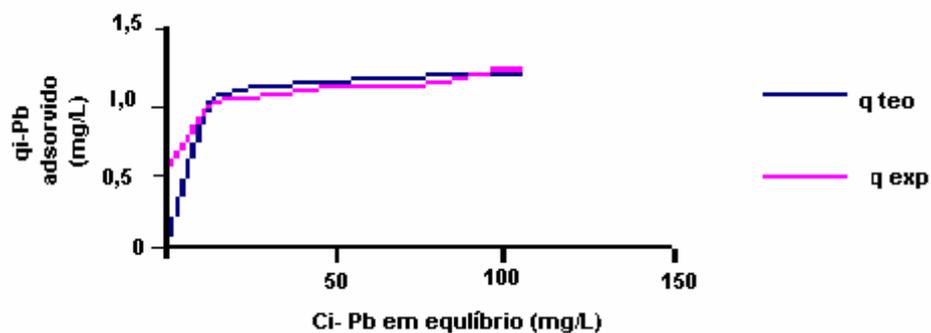


Figura 40 – Isoterma de adsorção de Pb para a amostra R, dados experimentais ($q_i \text{ exp}$) e dados calculados ($q_i \text{ teo}$) para o ajuste da equação de Langmuir.

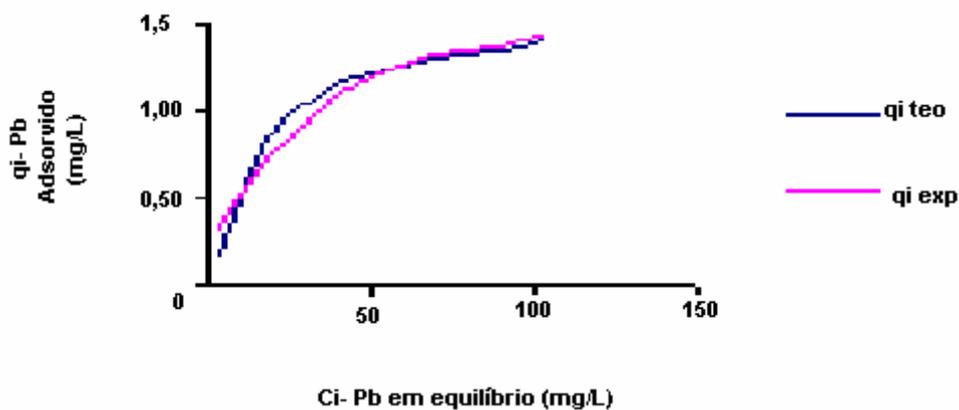


Figura 41 – Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Ract, dados experimentais ($q_i \text{ exp}$) e dados calculados ($q_i \text{ teo}$) para o ajuste da equação de Langmuir.

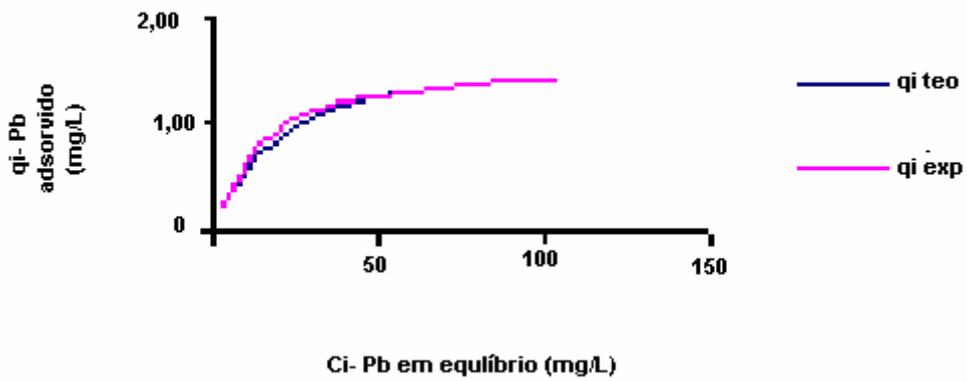


Figura 42 – Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Rcit, dados experimentais ($q_i \text{ exp}$) e dados calculados($q_i \text{ teo}$) para o ajuste da equação de Langmuir.

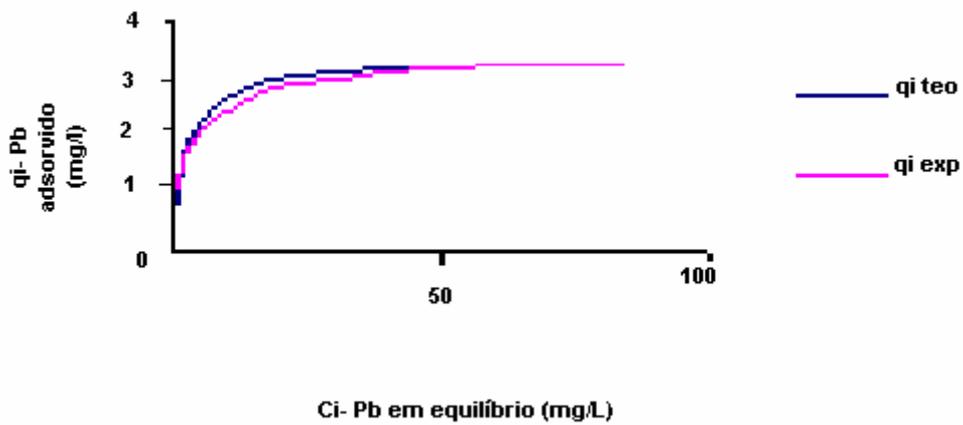


Figura 43 – Isoterma de adsorção de Pb para a amostra N, dados experimentais ($q_i \text{ exp}$) e dados calculados($q_i \text{ teo}$) para o ajuste da equação de Langmuir

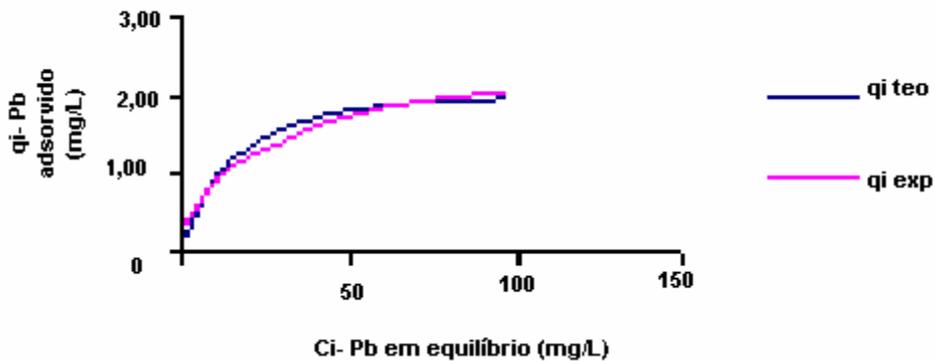


Figura 44 – Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Nact, dados experimentais ($q_i \text{ exp}$) e dados calculados($q_i \text{ teo}$) para o ajuste da equação de Langmuir.

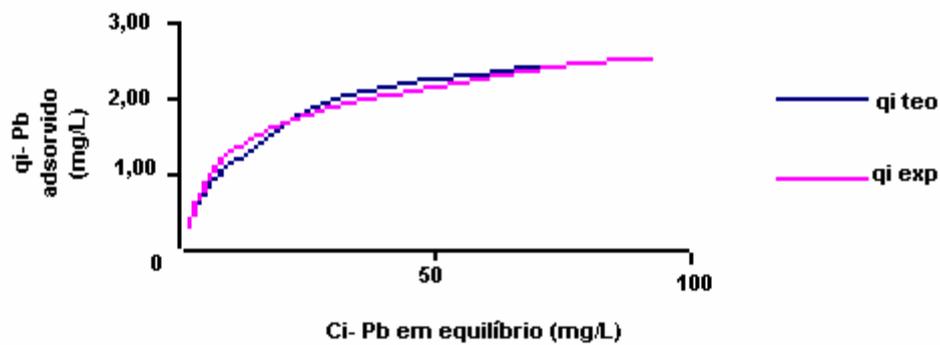


Figura 45 – Isoterma de adsorção de Pb para a amostra Ncit, dados experimentais ($q_i \text{ exp}$) e dados calculados ($q_i \text{ teo}$) para o ajuste da equação de Langmuir.

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. Apesar do aumento da quantidade de conteúdo orgânico nos materiais após o tratamento ácido, a capacidade de adsorção dos adsorventes diminuiu, um dos fatores que pode ter contribuído para que isso ocorresse, seria a diminuição dos sítios de ligação na formação dos complexos ligantes na superfície das amostras. Outros tipos de ácidos ou reagentes orgânicos podem ser usados na melhoria da capacidade de adsorção de argilas, para que estas sejam usadas como adsorventes de poluente metálicos, ácidos húmicos, fúlvicos, glicina, ácido aspártico e outros reagentes de natureza orgânica, são exemplos. Propõe-se estudos com estes e outros tipos de reagentes para a investigação na melhoria da capacidade de adsorção por metais, do resíduo de caulim e amostras de solos.

5 - CONCLUSÃO

Após o tratamento ácido, não ficaram evidenciadas mudanças estruturais nos adsorventes através das análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, ou seja, o tratamento com os ácidos orgânicos na concentração de 0,1M, não provocou uma mudança na estrutura das amostras. As áreas específicas superficiais apresentaram um aumento não significativo, indicando que esta propriedade também não foi alterada.

Nos dados obtidos por determinação de carbono orgânico, houve o aumento considerável na quantidade de matéria orgânica nos adsorventes após o tratamento com os ácidos acético e cítrico. A impregnação dos materiais, pôde ser comprovada também pelos dados obtidos pelas curvas ATD-TG, as amostras tratadas com ácido cítrico, apresentaram na faixa de temperatura entre 100 e 200°C picos endotérmicos referentes à reação de desidratação originada das soluções ácidas adsorvidas, as curvas TG indicaram uma perda de massa superior a da amostra sem tratamento ácido (16% para Ract, e 21% para Nact). Nos dados de FTIR, para as amostras tratadas com ácido cítrico, houve o aparecimento de uma banda fraca e larga, característica do grupo C=O em 1728 cm^{-1} , do ácido cítrico.

Na determinação do ponto de carga zero, observou-se um pequeno aumento neste parâmetro após o tratamento com os ácidos orgânicos para as amostras de resíduo de caulim impregnadas com os ácidos. Já, para as amostras de solo tratadas com os ácidos, observou-se a diminuição do pH_{zpc} , fato este que pode ser atribuído a diminuição de sítios ativos causado pela interação da superfície deste adsorvente com o ácido.

A literatura indica que 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. Apesar do aumento da quantidade de conteúdo orgânico nos materiais após o tratamento ácido, a capacidade de adsorção dos adsorventes diminuiu, um dos fatores que pode ter contribuído para que isso ocorresse, seria a diminuição dos sítios de ligação na formação dos complexos ligantes na superfície das amostras. Outros tipos de ácidos e reagentes orgânicos podem ser usados na melhoria da capacidade de adsorção de argilas, para que estas sejam usadas como adsorventes de poluente metálicos (ácidos húmicos, fúlvicos, glicina, ácido aspártico, são exemplos). Propõem-se estudos com estes e outros tipos de reagentes orgânicos para

a investigação da melhoria na capacidade de adsorção por metais, do resíduo de caulim e amostras de solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W. 1990.** *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, John Wiley.
- AFONSO, J. C., PONTES, A. B., SANTOS, E.S., MENEZES, M. S., AGUIAR, R. M. 2004.** Reciclagens Químicas de Zeólitas Desativadas. *Química Nova*, 27 (2): 315-319.
- AGUIAR, M. R. M.P. & NOVAES, A C. 2002.** Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. *Química Nova*, 25(6B): 1145-1154.
- ALLOWAY, B. J. 1990.** *Heavy Metals in Soils*. New York. John Wiley & Sons
- AMBIKADEVI, V. R. e LALITHAMBIKA, M. 2000** Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-stained Kaolinite. *Applied Clay Science* 16: 133-145.
- ATIKINS, P. W 1994.** Físico-Química. Oxford, Oxford University Press.
- BAILEY, S. W. 1980** Structures of Layer Silicates. In: BRINDLEY, G. E. & BROWN, G. (eds). *Crystal Structure of Clay Minerals and they X-Ray Identification*. New York, Mineralogical Society,.
- BAIRD, C.** Química Ambiental. 2ª Ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.
- BENEFIELD, L. D., JUDKINS, J. F. & WEAND, B.L. 1982.** *Process Chemistry for water and Wastewater Treatment*. New Jersey. Prentice-Hall.
- BENJAMIM, M. M. & LECKIE, J. O. 1981.** *Multiple-sites adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide*. *J. Colloid Interface Sci.*, 79(1): 209-211.
- BROWN, D.W. 1978.** Adsorption of Lead from solution on the quartz and feldspar- containing silt fraction of a natural streambed sediments. Chemical modeling in aqueous systems. Speciation, soption, solubility, and kinetics. Washington. Ed Jenne.

- CAMPOS, M. L. A.; BENDO, A.; VIEL, F. 2002.** Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controles da contaminação para purificação de metais traços em águas naturais. *Química Nova*, 25(5): 808-813
- CASTRO, E. A. S.** Síntese, Caracterização Físico-química e Aplicação de Aluminossilicatos como adsorventes. Dissertação de mestrado, UFPa, 2003.
- CHANDRASEKHAR, S. 1996.** Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin. *Clay Minerals*, 31: 256-261.
- COLES, C. A. E YONG, R. N. 2002.** Aspects of Kaolinite Characterization and Retention of Pb and Cd. *Applied Clay Science* 22: 39-45.
- CROCKFORD, H. D.; KNIGHT, S.B.1997** Fundamentos de Físico-Química. Tradução Horácio Macedo, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.. 2005.** Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, 28 (3):433-437.
- DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F. ; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A.2001** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental (5) n^o2: 229-234
- ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R. & HUANG, C. P. 1996.** Competitive adsorption of Heavy Metals by Soil. *J. Environ. Qual.*, 15 (3): 214-219.
- ENGLAND, B. M. 1991.** Scanning Electron Microscopy. *The Mineralogical Record*. 22: 123-132.
- EWING, G. W.** Métodos Instrumentais de Análise Química. Vol (I e II). São Paulo, Edgard Blücher, 1972.
- FERREIRA, E. J. B.; FERNANDES, E. F.; LEMOS, V. P. 2001.** Propriedades Físico-Químicas da Caulinita do Rio Capim – Pará. *SBQ*, QM 017.
- FOLLETO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M.2001** Influência do tipo de Ácido Usado e da sua Concentração na Ativação de uma Argila Bentonítica. *Cerâmica* 47(304): 208-211.

- FROST, R. L. 1997.** The structure of the Kaolinite Minerals – a FT-Raman Study, *Clay Minerals*, **32**: 65-77.
- FU, G.; ALLEN, H. E. & CAO, Y. 1992.** The Importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments. *Environ Toxicol. Chem.* **11** (10): 1363-1372.
- GERTH, J. 1990.** Unit-cell dimensions of Pure and Trace Metal-Associated Goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52** (2): 363-371.
- GRESS, S. J. & SING, K. W.** Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic, Londres, 1982.
- GRIM, R.E. 1968.** Clay Mineralogy, 2^aEd. USA. By Book-Company Macgraw-Hill.
- HIZAL, J. & APAK, R. 2005.** Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science.* **1** (46): 1-13.
- HONEYMAN, B. D. & LECKIE, J. O. 1986.** Macroscopic Partitioning coefficients for metal ion adsorption. Proton stoichiometry at variable pH and adsorption density. *Geochemical Process at Mineral Surfaces.* Symposium Series 323, Washington D.C.. American Chemical Society Chapter 9.
- HURLBUT, C. S. 1976.** manual de Mineralogia . Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos-ed. V 1, 354p.
- HARTER, R. D.** Soil Science Society *American Journal* (48): 749, 1984.
- IKHSAN, J.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D. & ANGOVE, M. J. 2004.** Adsorption of acid aspartic on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Scienc* 273: 1-5.
- JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S.M., CARVALHO, W.A. 2004.** Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeolita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27(5): 734-738

- JORGE, A. J.** Solo: Manejo e Adubação. 2^a Ed. São Paulo, Nobel, 1983
- KNNIBURGH, D. G.; MILNE, C. J.; BENEDETTI, M. F.; PINHEIRO, J. P.; FILIUS, J.; KOOPAL, L. K. & VAN RIEMSDIJK, W.H.**1996. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA – Donnan model. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1687-1698.
- LACKOVIC, K.; WELLS, J. D.; JONHSON, B. B.; ANGOVE, M. J.** Modeling the Adsorption of Cd (II) onto Kaolinite and Muloorina Illite in the Presence of Citric Acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 22: 39-45, 2002.
- LUOMA, s.n. e davis, j. a.** 1983. Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar Chem.* 12: 159-181.
- MAXWELL, J. A**1968. Rock and Mineral Analysis. New York. John Wiley.
- MEBRIDE, M. B.**2002 Environmental Chemistry, New York, W. H. Freeman & Co.
- MOORE, D. M. e REYMOLDS, R. C.**1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press,
- OLWEILER, O. A.**1994 Química Analítica Quantitativa, vol (3). São Paulo, Edgard Blücher,
- PARK, S. W. & HUANG, C. P.** 1983. The surface acidity of hydrous Cd (s). *Journal of Colloid and Interface Science.* 117: 431-441.
- PEREIRA, W. S., FREIRE, R.S.** 2005. Ferro Zero: Uma nova Abordagem para tratamento de Águas contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. *Química Nova*, 28(1): 130-136.
- PERGHER, S. B. C., OLIVEIRA, L.C.A., SMANIOTTO, A., PETKOWICZ, D. I.** 2005. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em águas. *Química Nova*, 28 (5): 751- 755.
- RUAN, H. D. & GILKES, R. J.** 1995. Dehydroxilation of aluminous goethite: Unit cell dimensios, crystal size and surface area. *Clay and Clay Minerals*, 43 (2): 196-211.

- RYGWELSKI, K. R. 1984.** Partitioning of toxic trace metals concentrations in natural aquatic systems. *Trace Metal Environ., (Heavy Metals Environ.)* 1: 95-123
- RUSSEL, J. D. 1979.** Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Minerals*, 14(2) : 109-114.
- SANTOS, P. S. 1989.** Ciência e Tecnologia das Argilas. São Paulo, Edgard Blücher.
- SANTOS, P. S. 1975.** Tecnologia de Argilas Aplicada Às argilas Brasileiras. São Paulo, Edgard Blücher,
- SILVA, L.R.D. & GARLA, L.C. 1999** Atividade e Seletividade de Catalisadores a Base Caulim Modificado. *Química Nova*, 22(2):169-174.
- SILVEIRA, M. & SOUZA SANTOS, P. 1959** Correlação Entre a Morfologia e a Estrutura Cristalina nos Argilo minerais da Série Caulinita –Aloisita. *Cerâmica* 5(19):25.
- SINGHT, J.; HUANG, P. M.; HAMMER, U.T. & LIAW, W. K. 1996.** Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury (II) by kaolinite under various pH conditions. *Clay and Clay Minerals*. V44 (1): 41-48.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. 2001.** Utilização dos Modelos Físico-químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos. *Química Nova*, 24 (3): 324-330.
- SPÓSITO, G. 1984.** The Surface Chemistry of Soils. Oxford University, New York.
- SUGUIO, K 1973.** Introdução à Sedimentologia. São Paulo, Edgar Blücher.
- TAKIYAMA, M. M. K. 1996.** Surface modifications and imobilization of the photocatalyst TiO₂. Ph.D. Thesys. University of Delaware.
- TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I. 1986.** Thermal Analysis Techniques. *American Society of Agronomy-Soil Science Society of America*, 677: 1515-181.

VOGEL, A. 1969 Química Analítica Cuantitativa. Buenos Aires, Editora Kapelusz,.

WARD, D. B. & BRADY, P. V.1998. Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clay and Clay Minerals*. V(46) 4: 453-465.

WEISS, A. & RANGE, K.J. 1966. Uber Titan Im Gitter Von Kãolin, Proceedings of The International Clay Conference, Jerusalém, Vol.1,p53.