



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SORÇÃO DE NI E AZUL DE METILENO EM ESMECTITA
DE RIO BRANCO – ACRE SOB TRATAMENTO COM
CÁTION ORGÂNICO**

Dissertação apresentada por:

TATIANI DA LUZ SILVA

**BELÉM
2008**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Silva, Tatiani da Luz

S586s Sorção de Ni e azul de metileno em esmectita do Rio Branco-Acre sob tratamento com cátion orgânico / Tatiani da Luz Silva. – 2008

144 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

Orientador, Vanda Porpino Lemos

1. Adsorção. 2. Esmectita. 3. Benziltrimetilamônio 4. Rio Branco-AC. I.Universidade Federal do Pará II. Lemos, Vanda Porpino, Orient. III. Título.

CDD 20º ed.:541.338112



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SORÇÃO DE NI E AZUL DE METILENO EM ESMECTITA
DE RIO BRANCO – ACRE SOB TRATAMENTO COM
CÁTION ORGÂNICO**

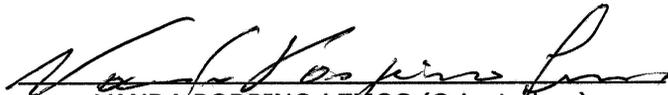
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

TATIANI DA LUZ SILVA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUIMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **19/03/2008**

Comitê de Dissertação:


VANDA PORPINO LEMOS (Orientadora)


ROBERTO DE FREITAS NEVES


CLAUDIO AIROLDI

Dedico esta dissertação de mestrado a todo o meu esforço e dedicação, pois sem eles, ninguém me faria chegar aonde cheguei. Esforço e dedicação que me foram concedidos por Deus que é a razão da minha existência.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por tão imensa ser sua misericórdia para comigo, por me fazer merecedora de tantas graças, por me dar força para superar meu cansaço, por todas as vezes que me animastes quando eu pensava em abandonar tudo não agüentando mais o fardo que carrego.

Á Universidade Federal do Pará por mais uma oportunidade de realizar um curso que permita a minha entrada no mercado de trabalho como profissional qualificado.

Ao Instituto de Geociências pela estrutura e pelo corpo docente.

Á prof^a. Dr^a. **Vanda Porpino Lemos**, pela orientação.

Aos funcionários: **Sr. Natalino Valente**, químico responsável pelo laboratório de análises químicas do IG, pelo auxílio nas análises químicas; **Sr. Lopes**, pelo auxílio no laboratório de sedimentologia; do Instituto de Geociências da UFPA pelo apoio técnico e amizade.

Ao prof^o. Dr. **Thomas Scheller**, pelo auxílio na obtenção dos espectros de FT-IR e curvas de ATD-ATG, pela dedicação nas interpretações desses dados e pela valiosíssima contribuição em minha formação.

Ao prof^o. Dr. **Marcondes Lima da Costa**, pela concessão da amostra e pela valiosa contribuição aos meus conhecimentos científicos.

Ao prof^o. Dr. **Cláudio Lamarão**, pela dedicação na obtenção das imagens de MEV.

Ao prof^o. Dr. **Roberto Neves** pelas valiosíssimas contribuições no desenvolvimento e conclusão desta dissertação de mestrado.

Aos demais professores do IG que contribuíram na minha formação de mestre em geoquímica.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de estudos.

Aos meus colegas de curso, pela troca de informações e experiências e pela amizade adquirida nestes vinte e quatro meses de convivência.

SUMÁRIO

	SUMÁRIO	vii
	LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xii
	LISTA DE TABELAS	xvii
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xviii
	RESUMO	20
	ABSTRACT	22
1	INTRODUÇÃO	24
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo Geral	26
1.2.2	Objetivos específicos	26
1.3	JUSTIFICATIVA	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	ARGILAS E SUAS APLICAÇÕES	28
2.2	INTERAÇÕES ORGANOFÍLICAS E HIDROFÍLICAS	30
2.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	35
2.4	SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41

3.1	MATERIAIS	41
3.1.1	Esmectita de Rio Branco	43
3.1.2	Esmectita de SM	45
3.1.3	Esmectita padrão SWy-2	45
3.1.4	Cátions Orgânicos	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA ORIGINAL	46
3.2.1	Métodos analíticos de separação granulométrica da argila	46
3.2.1.1	Separação granulométrica a seco da amostra de argila de Rio Branco	46
3.2.1.2	Separação a úmido da amostra de argila de Rio Branco	48
3.2.1.3	Separação a partir da fração F-Esmec	49
3.2.2	Descrição das análises químicas da argila	50
3.2.2.1	Determinação de Umidade (H_2O^-)	50
3.2.2.2	Determinação da Perda ao Fogo (H_2O^+) ou Determinação do Total de Voláteis	51
3.2.2.3	Abertura da amostra de argila por Fusão Alcalina	52
3.2.2.4	Determinação de Silício	53
3.2.2.5	Abertura ácida da amostra de argila	55
3.2.2.6	Determinação de alumínio por complexometria com EDTA	57
3.2.2.7	Determinação de ferro total por espectrofotometria pelo	59

	método da orto-fenantrolina	
3.2.2.8	Determinação de titânio por espectrofotometria através do método do peróxido de hidrogênio	61
3.2.2.9	Determinação de fósforo por espectrofotometria na forma de complexo com ácido ascórbico	63
3.2.2.10	Determinação de sódio, potássio, cálcio, magnésio e manganês por Absorção Atômica	65
3.2.2.11	Determinação de cobalto, cobre, níquel, cromo e zinco por AA	67
3.2.2.12	Determinação dos Elementos trocáveis	68
3.2.3	Difração de Raios - X (DRX)	70
3.2.3.1	Preparação das amostras pelo método do pó	71
3.2.3.2	Preparação da lâmina orientada da amostra F - Esmec	72
3.2.4	Fluorescência de Raios – X (FRX)	74
3.2.4.1	Condições de análise	74
3.2.4.2	Preparação da amostra	75
3.2.4.3	Análise qualitativa	75
3.2.4.4	Análise semi-quantitativa	76
3.2.5	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FT-IR)	77

3.2.6	Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD)	79
3.2.6.1	Condições de análise	79
3.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
3.2.8	Teste de Solubilidade com Ácido Diluído	83
3.2.9	Determinação do Parâmetro <i>b</i>	84
3.2.10	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) pelo Método de Righi	85
3.3	ARGILAS HIDROFÓBICAS	86
3.3.1	Tratamento com AM	86
3.3.2	Tratamento com BTMA	87
3.4	DESCRIÇÃO DOS TESTES DE ADSORÇÃO	88
3.4.1	Descrição do método utilizado na co-adsorção de Ni	88
3.4.2	Descrição do método utilizado na co-adsorção de AM	89
3.4.3	Descrição do método utilizado na co-adsorção de Ni	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	90
4.1.1	Separação granulométrica	90
4.1.2	Composição Química	91
4.1.3	Composição Mineralógica	93

4.1.3.1	DRX	93
4.1.3.1.1	Teste de Solubilidade com Ácido Diluído	98
4.1.3.1.2	Argila Hidrofóbica	100
4.1.3.2	FT-IR	102
4.1.3.3	ATD – ATG	108
4.1.3.4	FRX	114
4.1.3.5	MEV	116
4.1.4	CTC	124
4.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	125
4.2.1	Adsorção de AM	125
4.2.2	Adsorção de Ni pela amostra F-Esmec	130
4.2.3	Co-adsorção de Ni pelas argilas - BTMA	133
4.2.4	Co-adsorção de AM pelas argilas – BTMA	136
5	CONCLUSÕES	138
	REFERÊNCIAS	139

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura de uma esmectita 2:1	28
Figura 2	Estruturas molecular e espacial do benziltrimetilamônio (BTMA)	32
Figura 3	Estruturas molecular e espacial do azul de metileno (AM)	32
Figura 4	Mapa da localização de coleta da amostra na cidade de Rio Branco no Estado do Acre.	44
Figura 5	Separação granulométrica.	47
Figura 6	Análise de Fe_2O_3 nas amostras FT-SE, F-Esmec e SM (análises realizadas em quadruplicata)	60
Figura 7	Análise de Titânio, análises realizadas em quadruplicata	62
Figura 8	Análise de Fósforo, análises realizadas em quadruplicata	64
Figura 9	Aparelho de Difração de Raios-X do laboratório de difração de raios-X do IG	70
Figura 10	Porta - amostras utilizados na análise das duas amostras pelo método do pó	71
Figura 11	Lâmina orientada para análise de argilominerais	72
Figura 12	Aparelho de Fluorescência de Raios-X utilizados nas análises	74
Figura 13	Espectrômetro de Infravermelho tipo Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1760y	78
Figura 14	Analisador térmico simultâneo ATD – ATG marca PHILIPS	80

Figura 15	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO 1430	82
Figura 16	Teste da adsorção de Ni pela amostra F-Esmec	88
Figura 17	Difratograma das amostras F-Esmec, F-Esmec-SQ1 e F-Esmec-SQ2	94
Figura 18	Difratograma das amostras F-Esmec e FT-SE	95
Figura 19	Difratogramas obtidos da amostra F-Esmec (orientada, glicolada e aquecida)	96
Figura 20	Difratograma das amostras: F-Esmec tratada com HCl e da amostra FT-SE tratada com H ₂ SO ₄	99
Figura 21	Difratogramas da amostra FT-SE, FT-SE/AM e FT-SE/BTMA	100
Figura 22	Difratograma das amostras FT-SE, F-Esmec, SM e SWy-2 sob tratamento com BTMA	101
Figura 23	Espectro de FT-IR das amostras FT-SE e F-Esmec	104
Figura 24	Espectro de FT-IR da amostra F-Esmec submetida a tratamento com AM	105
Figura 25	Espectro de FT-IR das amostras F-Esmec e FT-SE submetidas ao tratamento com BTMA	105
Figura 26	Espectro de FT-IR da amostra SWy-2 submetida a tratamento com AM e BTMA	106
Figura 27	Espectro de FT-IR da amostra SM submetida a tratamento com AM e BTMA	106
Figura 28	Curva de ATD – ATG das amostras F-ESMEC e FT-SE	111

Figura 29	Curva de ATD – ATG das amostras F-ESMEC/BTMA e FT-SE/BTMA	111
Figura 30	Curva de ATD – ATG da amostra F-ESMEC/AM	112
Figura 31	Curva de ATD – ATG da amostra SM	112
Figura 32	Curva de ATD – ATG da amostra SWy-2	113
Figura 33	Espectro de fluorescência analisado com o cristal 2 e tubo de molibdênio para a amostra FT-SE	114
Figura 34	Espectro de fluorescência analisado com o cristal 2 e tubo de molibdênio para a amostra F-Esmec	114
Figura 35	Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista geral com aumento de 50 X	117
Figura 36	Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista com aumento de 478 X	117
Figura 37	Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista com aumento de 1.21K X	1188
Figura 38	Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista com aumento de 4.00 K X	118
Figura 39	Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 4.08 K X	119
Figura 40	Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 5.00 K X	119
Figura 41	Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 8.00 K X	120

Figura 42	Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 368 X	120
Figura 43	Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 832 X	121
Figura 44	Imagem de MEV / EDS da amostra FT-SE, vista com aumento de 766 X	122
Figura 45	Espectro EDS dos pontos 1, 2 e 3 da figura 44	122
Figura 46	Imagem de MEV – RE da amostra F-Esmec, vista com aumento de 238 X	123
Figura 47	Espectro EDS dos pontos 1 e 2 da figura 46	123
Figura 48	Isotermas de adsorção do AM pelas amostras F-Esmec, FT-SE, SWy - 2 e SM	126
Figura 49	Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec	126
Figura 50	Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra FT-SE	127
Figura 51	Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra SWy-2	129
Figura 52	Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra SM	129
Figura 53	Isotermas de adsorção de níquel pela amostra F-Esmec sob 1, 12 e 24 hs de agitação	131
Figura 54	Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela	131

	amostra F-Esmec (amostra submetida a agitação por 1h)	
Figura 55	Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec (amostra submetida a agitação por 12h)	132
Figura 56	Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec (amostra submetida a agitação por 24h)	132
Figura 57	Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec / BTMA	134
Figura 58	Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra FT-SE / BTMA	134
Figura 59	Comparativo das Isotermas de adsorção de níquel pelas amostras F-Esmec / BTMA e F-Esmec	135
Figura 60	Comparativo das Isotermas de adsorção de níquel pelas amostras F-Esmec/BTMA e FT-SE / BTMA	135
Figura 61	Esquema ilustrativo das possíveis possibilidades de interação entre as moléculas de AM e as amostras tratadas com BTMA.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados da composição química das amostras FT-SE e F-Esmec, e de dados encontrados na literatura para algumas esmectitas.	92
Tabela 2	Elementos trocáveis das amostras FT-SE e F-Esmec, e de dados encontrados na literatura para algumas esmectitas.	92
Tabela 3	Elementos trocáveis das amostras FT-SE e F-Esmec, e de dados encontrados na literatura para algumas esmectitas.	97
Tabela 4	Transformações ocorridas nas análises térmicas.	110
Tabela 5	Valores de CTC obtidos a partir de tratamentos com cloreto, sulfato e acetato de magnésio empregando-se o método de Righi (1988) E determinando-se o Mg por complexometria com EDTA.	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção Atômica
AM	Azul de Metileno
ATD	Análise Termica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BTEA	Benziltriethylamônio
BTMA	Benziltrimetilamônio
CC	Concentração Comum
CT	Centro Tecnológico
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de Raios - X
EDS	Energy dispersive spectroscopy
EDTA	Etilenodiaminotetramônio
ES	Eletrons Secundários
FRX	Fluorescência de Raios-X
FT-IR	Espectrometria de absorção molecular na região infravermelha com transformada de Fourier
IG	Instituto de Geociências

IV	Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho
M	Molaridade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ppm	Partes por Milhão
RE	Retroespalhado
SQ	Sem Quartzzo
UV	Ultravioleta

RESUMO

A interação entre cátions orgânicos, como o azul de metileno (AM), benziltrimetilamônio (BTMA) e minerais argilosos do grupo da esmectita resultam na formação de materiais aplicados na adsorção de poluentes orgânicos presentes em águas e solos. Neste trabalho foram preparados os adsorventes (organo – argilas) esmectita - AM e esmectita – BTMA, com os seguintes objetivos: a utilização da cobertura argilosa observada em vários locais do município de Rio Branco – Acre, como material precursor de organo-argila, com aplicabilidade de sorção de metais pesados e substâncias orgânicas; a determinação dos principais atributos químicos e mineralógicos da argila precursora, que são requisitos necessários a interpretação dos mecanismos de interação argila/cátion orgânico e organo-argila/cátion metálico; o estudo dos processos de adsorção das organo-argilas; a avaliação da eficiência das organo - argilas na adsorção de níquel. A amostra precursora de esmectita foi coletada em Rio Branco – Acre, sendo utilizada nos testes de adsorção e no tratamento com os cátions orgânicos a fração argilomineral (F-Esmec) e a fração total (FT-SE) da amostra. Também foi utilizada uma amostra de esmectita coletada em Sena Madureira (SM) – Acre já caracterizada em trabalho anterior e uma amostra de esmectita padrão Swy-2-Na-Montmorillonite (SWy-2) de Wymong - EUA. Os agentes orgânicos selecionados para este estudo foram: Azul de Metileno, denominado AM e Benziltrimetilamônio, denominado BTMA. Após classificação, as amostras foram submetidas ao tratamento com os cátions AM e BTMA. Os processos de interação entre argila e cátions orgânicos foram investigados através de dados obtidos por espectroscopia molecular na região do IV, ATD-ATG, MEV e DRX. Os adsorventes foram aplicados na adsorção de AM e Ni em matrizes aquosas (concentrações variando de 1 a 10 ppm). As concentrações de AM e Ni antes e após a adsorção foram determinadas por espectrofotometria na região UV para o AM ($\lambda = 670 \text{ nm}$) e por absorção atômica para determinação da concentração de Ni ($\lambda = 232 \text{ nm}$). A amostra de argila coletada em Rio Branco – Acre é constituída principalmente por quartzo, o mais abundante, esmectita, illita e caulinita, sendo que dos argilominerais as esmectitas são as predominantes na amostra de

argila. Os espaçamentos basais das amostras não mudaram significativamente com a adsorção do AM e do BTMA, como observado em trabalhos encontrados na literatura. Foram avaliadas as capacidades adsorptivas das amostras tratadas com BTMA utilizando-se o AM e Ni como adsorvatos. Os resultados destas avaliações detectaram que ocorreu adsorção total do AM (concentrações variando de 1 a 10 ppm) pelas amostras tratadas com BTMA, sendo este comportamento também verificado em experiências realizadas por: Gersti and Mingelgrin (1979), Mortland (1979), Boyd *et al* (1988), Margulies *et al* (1988), que em seus estudos evidenciam as interações organofílicas. Assim sendo, as amostras apresentaram resultados plausíveis quanto a adsorção de BTMA e AM, sendo as argilas do Acre boas precursoras das organo-argilas: esmectita – AM e esmectita – BTMA. Nos testes de adsorção realizadas com soluções Ni^{2+} a quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$) ocorreu na seguinte ordem: F-Esmec-BTMA > F-Esmec. O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do AM do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal. Para se avaliar o tempo que a amostra F-Esmec deveria ficar em contato sob agitação com a solução de Ni, foram realizadas três isotermas de adsorção, onde o tempo de agitação da solução de Ni em contato com a argila variou em 1h, 12hs e 24 hs. Os experimentos mostraram que 1h foi o tempo suficiente que a amostra deve ficar sob agitação com a solução de Ni para se obter bons resultados de adsorção, pois o valor de Q, em mg/g, de Ni adsorvido após 24 h de agitação da solução foi praticamente o mesmo obtido sob agitação por 1h. O tratamento das argilas com o BTMA aumentou a quantidade adsorvida do níquel presente em soluções aquosas, assim como o ocorrido nos testes de adsorção com o AM. Isto se deve as interações específicas existentes entre adsorvente e adsorvato, como previsto por Gersti and Mingelgrin (1979). Em todos os testes de adsorção, a fração F-Esmec foi a que apresentou melhor resultado de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção. Esmectita. Benziltrimetilamônio. Rio Branco – AC.

ABSTRACT

The interaction among organic cations, as the methylene blue (AM), benzyltrimethylammonium (BTMA) and clay minerals of the group of the smectites they result in the formation of applied materials in the adsorption of organic pollutant presents in waters, soils and you cultivate. In this work they were prepared the adsorbents (organic-clays) smectite - AM and smectite-BTMA, with the following objectives: the use of the clay minerals covering observed at several places of the municipal district of Rio Branco – Acre, as organic-clay precursor, with applicability of absorption of heavy metals and organic substances; the principal chemical and mineralogical attributes of the precursory clay determination, that are necessary requirements the interpretation of the mechanisms of interaction organic clay/cation and metallic organic-clay/cation; the study of the processes of adsorption of the organic-clays; the evaluation of the efficiency of the organic - clays in the nickel adsorption. The precursory sample of smectite was collected in Rio Branco-Acre, being used in the tests of adsorption and in the treatment with the organic cations the fraction clay mineral (F-Esmec) and the total fraction (FT-IR) of the sample. They were also used an smectite sample collected in Sena Madureira (SM)-Acre already characterized in previous work and a sample of standard smectite Swy-2-Na-Montmorillonite (SWy-2) of Wymong - USA. The mineralogical analysis was accomplished with base in the data of diffraction of DRX, to FT-IR, MEV and ATD-ATG. The organic agents selected for this study they were: Methylene Blue, denominated AM and Benzyltrimethylammonium, denominated BTMA. The interaction processes between clay and organic cations were investigated through data obtained by molecular spectroscopy in the area of IV, ATD-ATG, MEV and DRX. The adsorbents were applied in the adsorption of AM and Ni in aqueous head offices (concentrations varying from 1 to 10 ppm). The concentrations of AM and Ni before and after the adsorption they were certain for spectrophotometry in the area UV for AM ($\lambda = 670$ nm) and for atomic absorption for determination of the concentration of Ni ($\lambda = 232$ nm). The clay sample collected in Rio Branco-Acre is constituted mainly by quartz, the most abundant, smectite, illita and caulinita, and of the clay minerals the smectites are the predominant

ones in the clay sample. The basal spacings of the samples didn't change significantly with the adsorption of AM and of BTMA, as observed in works found in the literature. They were appraised the capacities adsorptive of the treated samples with BTMA being used AM as adsorbate. The results of these evaluations detected that ran total adsorption of AM (concentrations varying from 1 to 10 ppm) for the treated samples with BTMA, being also this behavior verified in experiences accomplished for: Gersti and Mingelgrin (1979), Mortland (1979), Boyd et al (1988), Margulies et al (1988), that in your studies evidence the organophilic interactions. Like this being, the samples presented plausible results as the adsorption of Ni and AM, being the clays of precursory of the organic-clays good Acre: smectite-AM and smectite-BTMA. In the tests of adsorption accomplished with solutions Ni^{2+} the amount adsorbed ($mg.g^{-1}$) it happened in the following order: F-Esmec-BTMA > F-Esmec. The organic cation, BTMA, interacting with the surfaces of the natural clay was more efficient in the adsorption of AM than the clay without the previous treatment with this salt. To evaluate the time that the sample F-Esmec should be in contact under agitation with the solution of Ni, three isotherms of adsorption were accomplished, where the time of agitation of the solution of Ni in contact with the clay varied in 1h, 12hs and 24 hs. The experiments showed that 1h are the enough time that the sample should be under agitation with the solution of Ni to obtain good results of adsorption because the value of Q, in mg/g, of Ni adsorbed after 24 h of agitation of the solution was practically the same obtained under agitation by 1h. The treatment of the clay with BTMA increased an amount adsorbed of the present nickel in aqueous solutions, as well as happened him in the tests of adsorption with AM. This is due the existent specific interactions between adsorbent and adsorbate, as foreseen by Gersti and Mingelgrin (1979). In all the tests of adsorption, the fraction F-Esmec was the one that it presented better result of adsorption.

Keywords: Adsorption. Smectite. Benzyltrimethylammonium. Rio Branco – AC.

1 INTRODUÇÃO

A interação entre cátions orgânicos e minerais argilosos do grupo da esmectita resulta na formação de materiais aplicados na adsorção de pesticidas presentes em águas e solos (GERSTI; MINGELGRIN, 1979; MICHOT; PINNAVAIA, 1991; RYTWO *et al*, 1991; ZIELKE; PINNAVAIA, 1988).

Os mecanismos de interação entre a argila e os cátions orgânicos envolvem troca iônica, coordenação íon-dipolo, ligações de hidrogênios e forças de Van der Waals. A superfície da argila do grupo da esmectita antes do tratamento com os cátions orgânicos de amônio quaternário, como o benziltrimetilamônio, é hidrofílica e após o tratamento torna-se mais hidrofóbica (POLUBESOVA *et al*, 1997). Os conceitos preliminares de interações organofílica e hidrofílica foram dados por Mills e Biggar (1969) e Mortland (1979), respectivamente. Novos conceitos surgiram para complementar às informações sobre estes tipos de interações.

As interações dependem dos sítios de adsorção na superfície e da estrutura molécula adsorvente. Efeito estérico e/ou entropia devem ser considerados nestes casos.

Embora moléculas organofílicas geralmente sejam atraídas para superfícies organofílicas, estudos realizados por Gersti and Mingelgrin (1979) indicam que a previsão de adsorção baseada na natureza organofílica da superfície adsorvente leva a conclusões precipitadas sob tais interações.

Eles explicam que alguns casos são resultados de interações específicas entre adsorvente e adsorbato, embora vários autores descartarem a importância dessas interações específicas (GERSTI; MINGELGRIN, *op. cit.*).

Gersti and Mingelgrin (1979) consideram o uso dos termos “organofílico” e “hidrofílico” como não justificado em adsorção simplesmente pela natureza do adsorvente e adsorbato.

Moléculas de pesticidas contêm grupos que podem interagir especificamente com diferentes sítios na superfície da argila. A complexidade das interações de muitas moléculas orgânicas com o solvente ou com a área superficial impede previsões gerais

relativas à força dessas interações. Algumas interações possíveis entre substâncias orgânicas e superfícies de argilas foram revisadas por Mortland (1979).

Os cátions orgânicos que têm sido utilizados nas interações organofílicas são: tioflavina T (MARGULIES *et al*, 1988b; RYTWO *et al*, 1991), verde de metila (MARGULIES *et al*, 1988a), azul de metileno (RYTWO *et al*, op. cit.), violeta cristal (RYTWO *et al*, op. cit.), benziltrimetilamônio (POLUBESOVA *et al*, 1997), benziltriethylamônio (POLUBESOVA *et al*, op. cit.), dioctodecildimetilamônio, hexadeciltrimetilamônio, hexadecilpiridina, trimetilfenilamônio, tetrametilamônio, 4-mercaptopiridina (BOYD *et al*, 1988).

Dos argilominerais, as esmectitas tem sido as mais utilizadas nos processos de adsorção. Dentre as esmectitas, a montmorilonita é a mais utilizada em adsorção (MARGULIES *et al*, op. cit.; MARGULIES *et al*, op. cit.; ZIELKE; PINNAVAIA, 1988; RYTWO *et al*, op. cit.; POLUBESOVA *et al*, op. cit.; BUSSETTI *et al*, 1980; BOYD *et al*, op. cit.; MICHOT; PINNAVAIA, 1991).

As esmectitas apresentam maior ou menor capacidade de expansão interlamelar. Essa propriedade depende de muitos fatores: carga lamelar, natureza dos sítios geradores de carga, natureza do cátion interplanar, interestratificação e a presença de contaminantes (substâncias orgânicas, sais solúveis, etc.) (DA LUZ *et al*, 2003).

As diferenças nesta propriedade são causadas pelas diferentes composições químicas das esmectitas e a natureza de seus cátions trocáveis.

Segundo Díaz e Santos (2001), a ativação ácida de argilas, esmectitas, mostra melhor eficiência na adsorção, por serem mais eficientes na reação com superfícies externas, com o aumento do número de sítios ácidos.

No presente trabalho foram estudados os processos de adsorção de amostras de argila (hidrofílica) com azul de metileno (AM) e níquel (Ni) e os processos de adsorção das argilas tratadas com AM e com benziltrimetilamônio (BTMA) (organo argilas) na adsorção de Ni. A argila in natura e a argila tratada com os cátions orgânicos foram investigadas por difração de raios X (DRX), ATD-ATG, espectroscopia UV-visível e IV.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Utilização de argilas encontradas em vários locais do município de Rio Branco – Acre, como material precursor de argila hidrofóbica, com aplicabilidade de sorção de metais pesados e substâncias orgânicas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinação dos principais atributos químicos e mineralógicos da argila precursora, que são requisitos necessários a interpretação dos mecanismos de interação argila / cátion orgânico e argila hidrofóbica / cátion metálico;
- Estudo dos processos de adsorção das argilas hidrofóbicas FT-SE/AM, F-Esmec/AM, FT-SE/BTMA e F-Esmec/BTMA;
- Utilização da argila esmectítica de Rio Branco como exemplo de material precursor na preparação de materiais micro porosos;
- Avaliação da eficiência das argilas hidrofóbicas na adsorção de níquel.

1.3 JUSTIFICATIVA

As esmectitas organofílicas são argilominerais que apresentam grande eficiência em processos de adsorção, atuando como removedoras de impurezas. Essa eficiência é devida às interações entre cátions orgânicos e as argilas desse grupo, resultando na formação de materiais com área superficial hidrofóbica que podem ser aplicadas na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILAS E SUAS APLICAÇÕES

As argilas desempenham várias funções, tais como: são usadas, montmorillonitas, como catalisadoras em vários tipos de reações (MARGULIES *et al*, 1988; LEITE *et al*, 2001), descoloramento em processos industriais (DÍAZ e SANTOS, 2001), são utilizadas em ração animal para combater males como diarreia, protegem a mucosa, limitam a perda de água e podem atuar adsorvendo certas toxinas (Os benefícios das argilas), componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo, impermeabilizante de solos, agente plastificante para produtos cerâmicos, composição de cimentos, entre outros (DA LUZ *et al*, 2003).

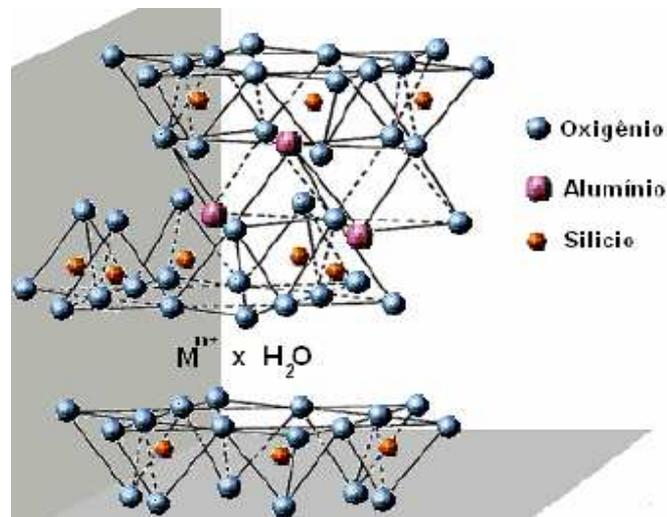


Figura 1: Estrutura de uma esmectita 2:1.

Tem sido demonstrado grande interesse na interação de compostos orgânicos com argilas (NEUMANN *et al*, 2000), principalmente em moléculas de corantes orgânicos (MARGULIES, (1988); NEUMANN *et al* (2000), RYTWO *et al* (1991)), fotoestabilização de complexos pesticidas-argilas (MARGULIES, *op. cit.*), no comportamento de herbicidas catiônicos, e modificação hidrofóbica das superfícies de argilas (NEUMANN *et al*, *op. cit.*; FROST *et al*, 2007).

A crescente ameaça da poluição do meio ambiente por poluentes orgânicos e por metais pesados, vem estimulando investigações no uso de argila hidrofóbicas como sorvente para moléculas orgânicas.

2.2 INTERAÇÕES ORGANOFÍLICAS E HIDROFÍLICAS

Quando argilominerais tem cátion metálico ocupando local de troca catiônica, sua superfície é hidrofílica, porque as moléculas de água de hidratação devem solvatar o cátion. Tais superfícies não devem ser bons adsorventes para remoção de compostos hidrofóbicos. Se determinado cátion orgânico é trocado para formar íons complexos, contudo, a superfície vem a ser hidrofóbica e, por sua vez, organofílico. Cátions orgânicos que possuem longas cadeias de grupos alquila são particularmente capazes de dar qualidade hidrofóbica à superfície do mineral. Tais complexos argila hidrofóbica são capazes de sorver moléculas hidrofóbicas. Esses processos são essencialmente uma interação apolar entre a fase orgânica do complexo argila hidrofóbica e a molécula orgânica hidrofóbica (BOYD *et al*, 1988).

A superfície da argila do grupo da esmectita antes do tratamento com os cátions orgânicos é hidrofílica e após o tratamento torna-se mais hidrofóbica. A modificação na superfície da argila pode adsorver moléculas orgânicas de baixa solubilidade em água.

O monitoramento das variações espectrais em função do tempo de moléculas de corantes catiônicos e argilas em solução aquosa tornou possível a criação de um modelo geral que serve para descrever os processos que ocorrem entre estas espécies (NEUMANN *et al*, 2000).

O trabalho desenvolvido por Neumann *et al* (2000) foi de muita importância para o entendimento do comportamento das argilas na adsorção de corantes em solução aquosa. Eles observaram que quando o corante é adicionado à suspensão de argilas, as moléculas inicialmente são adsorvidas e se agregam na superfície externa das partículas. A partir desse momento começam a ocorrer rearranjos com as moléculas do corante indo ocupar espaços interlamelares, onde são protonados devido à presença de sítios ácidos.

Os agregados de corante na superfície externa se transformam em monômeros e agregados menores. Para tempos longos, a agregação das partículas de argila torna-se um processo importante, levando a mudanças no sistema.

Eles evidenciaram que estes processos dependem tanto da natureza do corante como da argila. Da argila dependem propriedades como estado de agregação na

superfície, se é expansível ou não, disponibilidade dos espaços interlamelares, existência de sítios ácidos e tendência das partículas a se agregarem. Os corantes influenciam os processos através de sua geometria molecular e tamanho, bem como por sua tendência à auto-agregação.

Observaram ainda que a adição de sais a estes sistemas levam a modificações nos espectros de absorção acelerando os processos de agregação das partículas de argila. No caso de sais orgânicos, não só os processos de agregação das partículas de argila são acelerados como também ocorre uma adsorção competitiva entre as moléculas de corante e os cátions destes sais.

Polubesova et al (1997) fizeram um estudo em função da força iônica e da concentração de cátions orgânicos, verificaram que um crescimento na força iônica resultava em redução da quantidade dos cátions orgânicos benziltrimetilamônio (BTMA) e benziltriethylamônio (BTEA) na adsorção de argilas. Verificaram que o espaçamento basal de Na-montmorilonitas não muda com a adsorção de BTEA e BTMA nem com o aumento da concentração destes e que o tipo de ânion não afeta a adsorção do cátion orgânico.

Boyd et al (1988) estudaram as interações de cátions orgânicos com argilas e verificaram que com o aumento da hidrofobicidade a adsorção do pesticida pentaclorofenol é crescente. Eles estudaram a variedade dos complexos argila hidrofóbicas trocando os cátions orgânicos na argila, sete cátions orgânicos sendo a maioria de amônio quaternário, para avaliar a eficiência destes na remoção do poluente orgânico pentaclorofenol.

Michot and Pinnavaia (1991) obtiveram várias isotermas de adsorção para vários poluentes orgânicos em vários complexos argila hidrofóbica.

BTMA (figura 2) e MA (figura 3) são cátions monovalentes que podem ser efetivos na modificação da superfície de argilas para realçar a adsorção de moléculas orgânicas apolares de água.

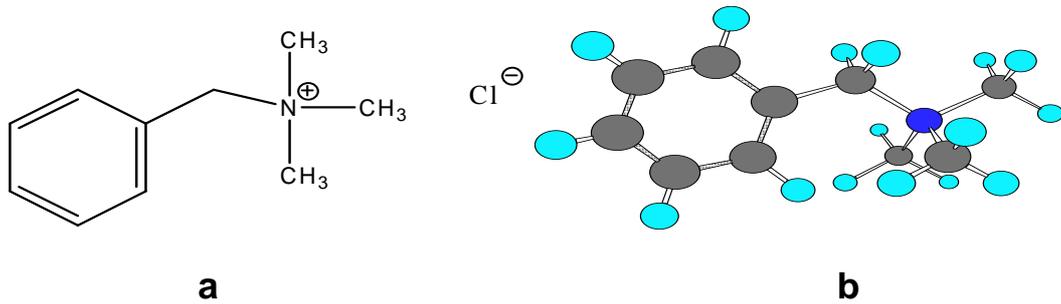


Figura 2: Estruturas, a) molecular e b) espacial do benziltrimetilamônio (BTMA).

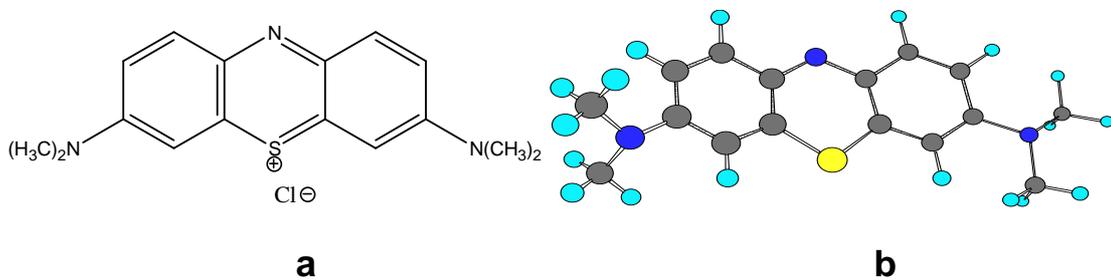


Figura 3: Estruturas a) molecular e b) espacial do azul de metileno (AM).

No trabalho de Smith *et al* (1990), apud Polubesova *et al* (1997), foi sugerido um mecanismo para o entendimento da sorção de tetraclorometano em solução aquosa por montmorilonitas tratadas com BTEA e BTMA. Segundo eles, estes cátions existem como discretas entidades de grupos siloxano na superfície de argilas.

Boyd and Jaynes (1992), apud Polubesova *et al* (1997), propuseram a divisão das argila hidrofóbicas em: organofílicas e adsortivas. As argila hidrofóbicas organofílicas são formadas quando a argila é saturada com cátion de amônio quaternário grande, sendo esta troca estequiométrica. As argila hidrofóbicas adsortivas são formadas quando pequenos cátions de amônio quaternário são usados para saturar a argila.

O AM já vem sendo utilizado desde 1881, data das primeiras publicações, na identificação de argilominerais (LAGALY, 1981).

Os experimentos de Hang and Brindley (1970) e Brindley and Thompson (1970), apud Lagaly (1981), mostraram que o AM poderia ser usado tanto para determinar a área superficial quanto a capacidade de troca de cátions de argilominerais.

Também foi observado por Lagaly (1981) que a sorção de AM por argilominerais na presença de sais de sódio (Na) aumenta devido a reações alcalinas destes sais.

A quantidade de AM adsorvido ou trocado pela argila em solução aquosa é medido usualmente por colorimetria. Esta medida é complicada devido à dimerização do AM quando a concentração excede 7×10^{-6} mol/L, pois muda a curva espectral (Hang and Brindley, 1979).

Segundo Lagaly (1981), íons alquilamônio são utilizados na identificação de esmectitas através da troca do íon inorgânico pelo íon alquilamônio. Assim, pequenas quantidades de esmectitas não identificáveis por difração de raios – X (DRX) são detectadas após tratamento com tais íons, e a sensibilidade aumenta quando o derivado alquilamônio é umedecido com álcool.

Outros materiais atuam como adsorvente, tais como: carvão ativo, polímeros, zeólitas, argilas pilarizadas. O Carvão ativado é extremamente poroso e possui grande área superficial, porém é sensível a umidade. Os polímeros possuem uma faixa de macro a micro poros e não é sensível à água, assim como as zeólitas, que possuem estrutura cristalina regular com microporos. As argilas pilarizadas são eficazes na adsorção de cátions de metais pesados (ARRUDA, 2005).

Compostos hidrofílicos mostram atração em relação a moléculas de água, e compostos organofílicos tem atração por moléculas de compostos apolares.

Os termos organofílico e hidrofílico são utilizados para explicar as diferenças na adsorção de adsorventes orgânicos na superfície das argilas.

Mortland (1979) verificou que pesticidas com caráter organofílico, não são fortemente adsorvidos por argilas (caráter hidrofílico) em matriz aquosa. Gersti and Mingelgrin (1979), também observaram este fato e destacaram que complexos de cátions argila hidrofóbica adsorvem mais alguns polímeros do que quando a argila é parcialmente saturada com cátions inorgânicos.

Gersti and Mingelgrin (1979), citaram que a extensão da adsorção em água a baixa concentração de um éster organofosfato em Na- e Ca-montmorilonita é

inversamente proporcional a solubilidade do éster na água. Foi observado também, que a adsorção de parathion em TMA⁺-atapulgita foi menor que em Ca²⁺-atapulgita em suspensão aquosa.

Gersti and Mingelgrin (1979) mencionaram que esse fato não é correto experimentalmente, logo considerar uma superfície hidrofílica ou organofílica na adsorção de moléculas orgânicas, pode conduzir a conclusões erradas.

Embora moléculas organofílicas geralmente sejam atraídas para superfícies organofílicas, há exceções.

Algumas interações possíveis entre substâncias orgânicas e superfícies de argilas foram observadas por Mortland (1979) e Gersti and Mingelgrin (1979), tais como interações específicas entre os adsorventes e os adsorbatos. Porém, vários autores já descartaram a importância das interações estudadas por Mortland (1979).

Vários modelos matemáticos vêm sendo criados para prever a quantidade adsorvida de cátions orgânicos como o AM e entre outros (MARGULIES *et al*, 1988; POLUBESOVA *et al*, 1997; NEUMANN *et al*, 2000).

2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A literatura define de diversas maneiras o fenômeno da adsorção. Um conceito mais abrangente define adsorção como sendo um fenômeno em que as moléculas de uma fase fluida entram em contato e aderem à superfície de uma fase sólida (RUTHVEN, 1984). A adsorção ocorre apenas em superfície, não acontecendo nada no interior do material (CASTELLAN, 1986).

No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (ATKIS, 1999).

Nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como fase termodinamicamente diferente (CASTELLAN, op. cit.).

Existem dois tipos principais de adsorção: a adsorção física, também chamada fisissorção, que não é específica, é rápida e reversível, ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido; e a adsorção química, também chamada quimissorção, é específica envolvendo a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (ATKIS, op. cit.).

Na adsorção, quando a constante é favorável em relação ao equilíbrio, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo um processo espontâneo, isto é, o ΔG é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, ou seja, o ΔS também é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico (CASTELLAN, op. cit.).

O método de se avaliar quantitativamente a adsorção é a construção das isotermas de adsorção que é um procedimento experimental simples onde basta colocar em contato a solução contendo a substância a ser adsorvida com diferentes massas do adsorvente (ou vice-versa) até ser atingido o equilíbrio.

Assim, os gráficos obtidos são as isotermas de adsorção podendo se apresentar de várias formas fornecendo informações importantes sobre este mecanismo. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma dada temperatura.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis pois grandes quantidades de adsorvato podem ser obtidas com baixas concentrações (RUTHVEN, 1984).

As isotermas teóricas são representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida (Q) em função da concentração de equilíbrio (Ce).

As mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes:

- a) Langmuir: apresenta-se como a mais importante em catálise heterogênea, porque ela faz parte, principalmente, de todas as expressões cinéticas das reações catalisadas;
- b) BET: permite entrar em mais detalhes no fenômeno da adsorção física e ela é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisadores;
- c) Freundlich: a adsorção ocorre com a formação de multicamadas.

Equação de Langmuir (linearizada):

$$\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)}$$

Equação de Freundlich (linearizada):

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log b + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

Onde:

$$\left(\frac{x}{m}\right) = Q, \quad Q = \text{Quantidade adsorvida em mg/g};$$

$$\left(\frac{1}{n}\right) = \text{Constante};$$

a = Constante Adsorção Máxima

b = Constante de Afinidade;

Ce = Concentração de equilíbrio.

2.4 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

De acordo com Suguio (1973), todos os sedimentos sofrem secagem antes de qualquer tratamento, exceto no caso se amostras totalmente secas. A temperatura depende das propriedades do material e do tipo de análise que se pretende fazer. No caso de sedimentos contendo muita argila, a temperatura usada deve ser entre 50° e 60°C para que não ocorra modificação na estrutura dos argilominerais que são sensíveis à temperaturas acima de 60°C.

A maioria dos sedimentos apresenta-se heterogênea em relação à sua constituição granulométrica, existindo freqüentemente partículas argilosas até areias grosseiras e muito grosseiras ou, ainda, grânulos e seixos. Este fato é verificado não somente com os sedimentos modernos ou antigos em trabalhos geológicos, mas também com os solos examinados durante os ensaios de trabalhos pedológicos ou de mecânica de solos. Então, quase sempre é necessário combinar os métodos de análises de maneira que os sedimentos grosseiros sejam realmente peneirados e os mais finos separados geralmente pelos diversos processos que são baseados na lei de Stokes:

$$v = \frac{d^2 (\rho_S - \rho_F) g}{18 \eta}$$

Onde:

v = velocidade de queda das partículas (cm s^{-1});

g = aceleração da gravidade (980 cm s^{-1});

ρ_S = densidade da esfera em queda (g cm^{-3});

ρ_F = densidade do meio líquido ou gás ($\text{g cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

d = diâmetro da partícula;

η = viscosidade do Fluido.

Por conveniências práticas usa-se como limite das frações grossa e fina, a granulação 1/16 mm (equivalente a 0,062 mm). Esta granulação corresponde ao extremo inferior (areia muito fina) de granulação. Além disso, esta granulação está próxima do limite de aplicabilidade da lei de Stokes (SUGUIO, 1973).

Em contraste com a ampla variedade de métodos disponíveis para os sedimentos mais finos, o processo do peneiramento permaneceu até hoje como método universal e absoluto na análise das frações arenosas, apesar de alguns autores preferirem usar elutriadores e tubos de sedimentação, em substituição as peneiras, para evitar dados compostos baseados em princípios completamente diferentes, ou seja, parcialmente do peneiramento e parcialmente de processos de sedimentação.

Normalmente, granulações menores que dois microns não são analisadas pelo processo normal de sedimentação devido a demora desse processo e risco de grandes imprecisões por influência de vibrações, correntes de convecção, etc (SUGUIO, op. cit.). Quando se usa a sedimentação por centrifugação, a força que age sobre as partículas pode ser aumentada até mais de 750000 vezes maior do que a força da gravidade, com o uso de ultracentrífugas (SVERDBERG e PEDERSEN, 1940; in MULLER, 1967). Neste caso, foi a lei de Stokes modificada e, de acordo com Sverdberg, toma a seguinte forma:

$$d = \frac{6}{w} \sqrt{\frac{\eta \ln(s_2 / s_1)}{2(d_1 - d_2)t}}$$

Onde:

d = diâmetro da partícula (cm);

w = velocidade angular = 2π rotações / segundo;

η = viscosidade ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$);

s_2 = distância do eixo de rotação a partir do fundo dos “frascos” centrifugadores (cm);

s_1 = distância entre o eixo de rotação e o nível superior da suspensão (cm);

d_1 = densidade das partículas (g cm^{-3});

d_2 = densidade do líquido (g cm^{-3});

t = tempo (s).

Portanto, de acordo com esta fórmula e sabendo-se o diâmetro das frações areia, argila e silte, obtém-se o tempo e a velocidade de centrifugação destas frações (SVERDBERG e PEDERSEN, 1940; in MULLER, op. cit.):

- Areia – separada através de peneiramento
- Silte – separada por centrifugação, onde a velocidade de centrifugação é de 1000rpm / 2min.
- Argila – concentrada por centrifugação, onde a velocidade de centrifugação é de 2500rpm / 10min.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os processos de adsorção entre argila e cátions orgânicos foram investigados por DRX, espectroscopia de absorção molecular nas regiões do UV – visível e IV. Os adsorventes serão aplicados na adsorção de AM e Ni presentes em solução aquosa.

3.1 MATERIAIS

Primeiramente foram realizadas pesquisas bibliográficas para seleção de métodos de análises, bem como atualização da revisão bibliográfica.

Durante a realização das análises os seguintes materiais e equipamentos foram utilizados:

- Moinho de facas modelo Marconi 880, laboratório de ensaios cerâmicos (CT);
- Peneira de 230 mesh e 0,062 mm;
- Balança semi-analítica, Bosch P 115 (CT);
- Balança analítica tipo: SARTORIUS BP221S, laboratório de análises químicas (IG);
- Estufa: FABBE – PRIMAR mod. 219, laboratório de análises químicas (IG);
- Mufla: Quimis LMF mod. Q318.24, laboratório de análises químicas (IG);
- Chapa aquecedora: NOVA TÉCNICA MOD. 41.348, laboratório de análises químicas (IG);
- Espectrofotômetro: Beckman modelo DU-6, laboratório de análises químicas (IG);
- Centrífuga: Heraeus Christ, 220V, laboratório de sedimentologia (IG);
- Centrífuga: Quimis Q – 222F108, 110V, laboratório de análises químicas (IG);
- Ultra-som: Thorton, laboratório de sedimentologia (IG);
- Agitador magnético: Fisatom mod. 752 30W, nº 61390 (IG);
- Agitador horizontal: Nova Ética, mod. 109 (IG);
- Infravermelho: Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1760y (IG);

- Aparelho de fluorescência de raios γ , mod. PHILIPS PW 1390 (IG);
- Difratorômetro de raios γ da marca Panalytical XPERT-PRO PW3050/60, goniômetro (Theta/Theta) equipado com X – Celerator (IG);
- ATD – ATG marca PHILIPS;
- Microscópio Eletrônico de Varredura mod. LEO 1430
- Além de vidrarias e utensílios básicos de laboratório: bécker, erlenmeyer, balão volumétrico, pipeta, bureta, bastão de vidro, espátula, vidro de relógio, lâmina de vidro, cadinho de teflon, cadinho de platina, cadinho de porcelana, gral de ágata, frascos de polietileno, suporte universal, dessecador.

3.1.1 Esmectita de Rio Branco

A amostra de argila contendo esmectita utilizada neste estudo foi coletada em Agosto de 2006 à margem esquerda do Rio Acre abaixo da 3ª ponte, na cidade de Rio Branco no Estado do Acre (Figura 4) sendo cedida pelo profº. Dr. Marcondes Lima da Costa do Instituto de Geociências da UFPA, sendo localizada por GPS segundo as seguintes coordenadas: 10°00' 40.5" e 67°50' 34.8' '.

As seguintes análises químicas foram realizadas na amostra: umidade (gravimetria), perda ao fogo ou total de voláteis (gravimetria), fusão alcalina para a determinação de silício (gravimetria), abertura ácida para a determinação de: alumínio (complexometria com EDTA), ferro (espectrofotometria através de um complexo com a orto-fenantrolina), titânio (espectrofotometria através do método do peróxido de hidrogênio), fósforo (espectrofotometria empregando-se o método do molibdato de amônio), sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês, cobalto, cobre, níquel, cromo e zinco (espectrometria de absorção atômica).

Foram ainda determinados o parâmetro b (DRX) e capacidade de troca catiônica (CTC) (determinada através do método de RIGHI *et al*, 1993).

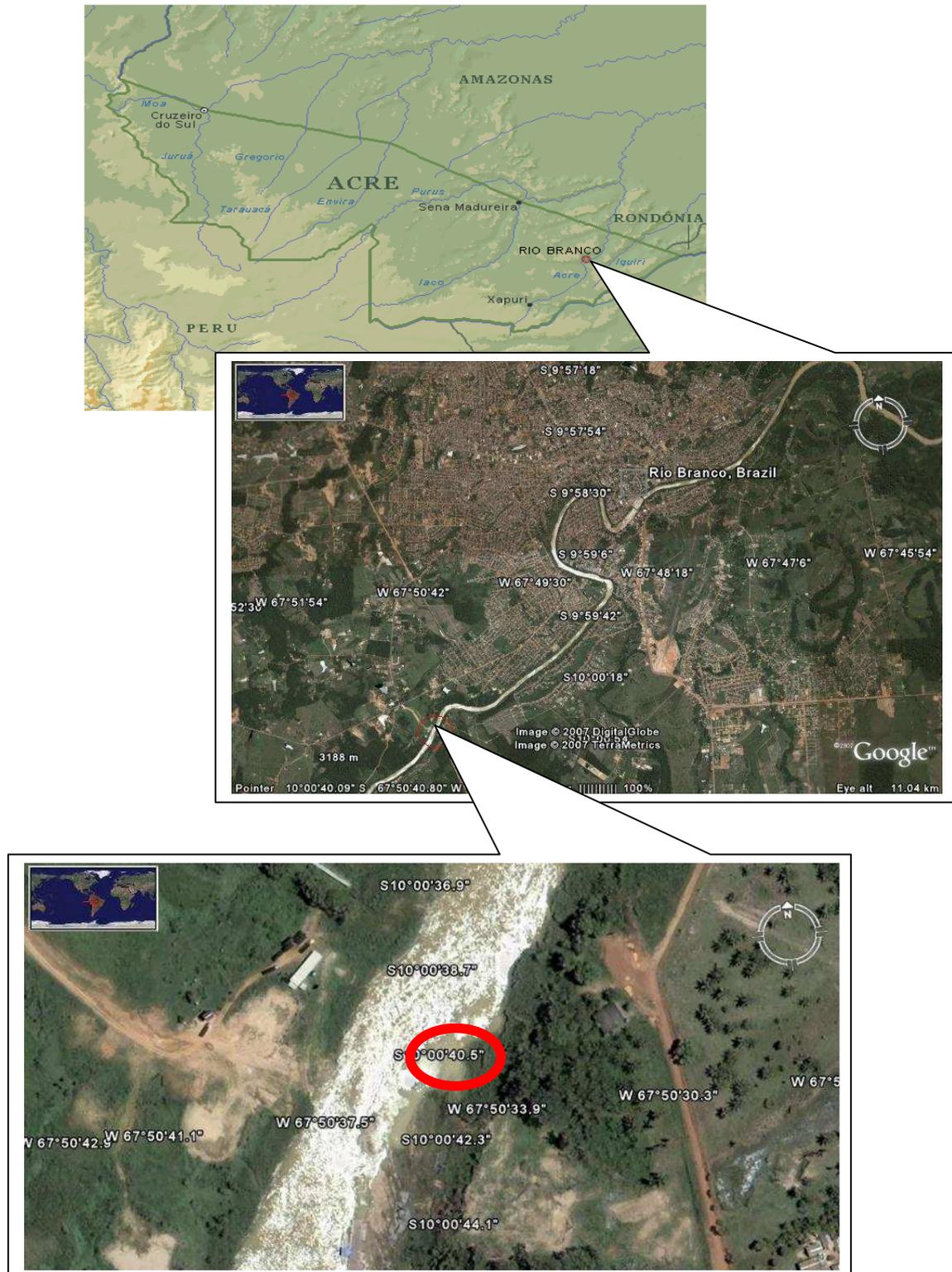


Figura 4: Mapa da localização de coleta da amostra na cidade de Rio Branco no Estado do Acre. Fonte: Google Earth.

3.1.2. Esmectita SM

Uma amostra coletada em Sena Madureira já caracterizada anteriormente por Fernandes (2006) foi submetida a tratamentos com os cátions orgânicos BTMA e AM.

3.1.3 Esmectita padrão SWy-2

A esmectita padrão SWy-2 (Na – rich montmorilonita Crook Country, Wyoming, USA) foi utilizada para se avaliar os resultados obtidos das esmectitas contidas nas amostras coletadas no Acre com uma montmorilonita padrão. Cujas composição química é: 62,9 % de SiO₂; 19,6 % Al₂O₃; 3,35 % Fe₂O₃; 3,05 % MgO; 1,68 % CaO; 1,53 % Na₂O; e CTC = 76,4 meq / 100 g (FROST et al, 2007).

3.1.4. Cátions Orgânicos

Azul de metileno (PM = 284,407 g) e benziltrimetilamônio (PM = 105,245 g).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA ORIGINAL

3.2.1. Métodos analíticos de separação granulométrica da argila.

3.2.1.1 Separação granulométrica a seco da amostra de argila de Rio Branco

A amostra foi pesada em balança semi-analítica (Bosch P 115). Uma peneira de 230 mesh (0,062 mm) de abertura foi utilizada para a separação da fração areia. Dessa forma a amostra foi transferida para a peneira e separava-se a fração areia da fração silte e argila que passam através da peneira devido as suas baixas granulometrias.

A fração silte + argila foi diluída com água destilada e colocada em ultra-som (Thorton) para que houvesse a dispersão de suas partículas e sua homogeneização, depois foram separadas por centrifugação (centrífuga: Heraeus mod. 780), onde a velocidade e o tempo de separação da fração silte são, respectivamente, 1000 rpm e 2 min. Nessa fração foram adicionados cerca de 50 mg de pirofosfato de sódio, pois foi observado que passados alguns min, a fração silte + argila começava a flocular. Após esse tempo, pode-se notar que houve precipitação da fração silte nos tubos de ensaio da centrífuga e um líquido sobrenadante de cor amarelada, que é a fração argila, onde a mesma foi despejada em bécker de 2 dm³. A fração argila foi concentrada na centrífuga em uma velocidade de 2500 rpm durante 10 min. As frações areia e silte foram descartadas. A argila separada foi colocada em estufa a 50°C e logo após pulverizada em gral de ágata no laboratório de sedimentologia do IG. A metodologia está descrita de acordo com a figura 5.

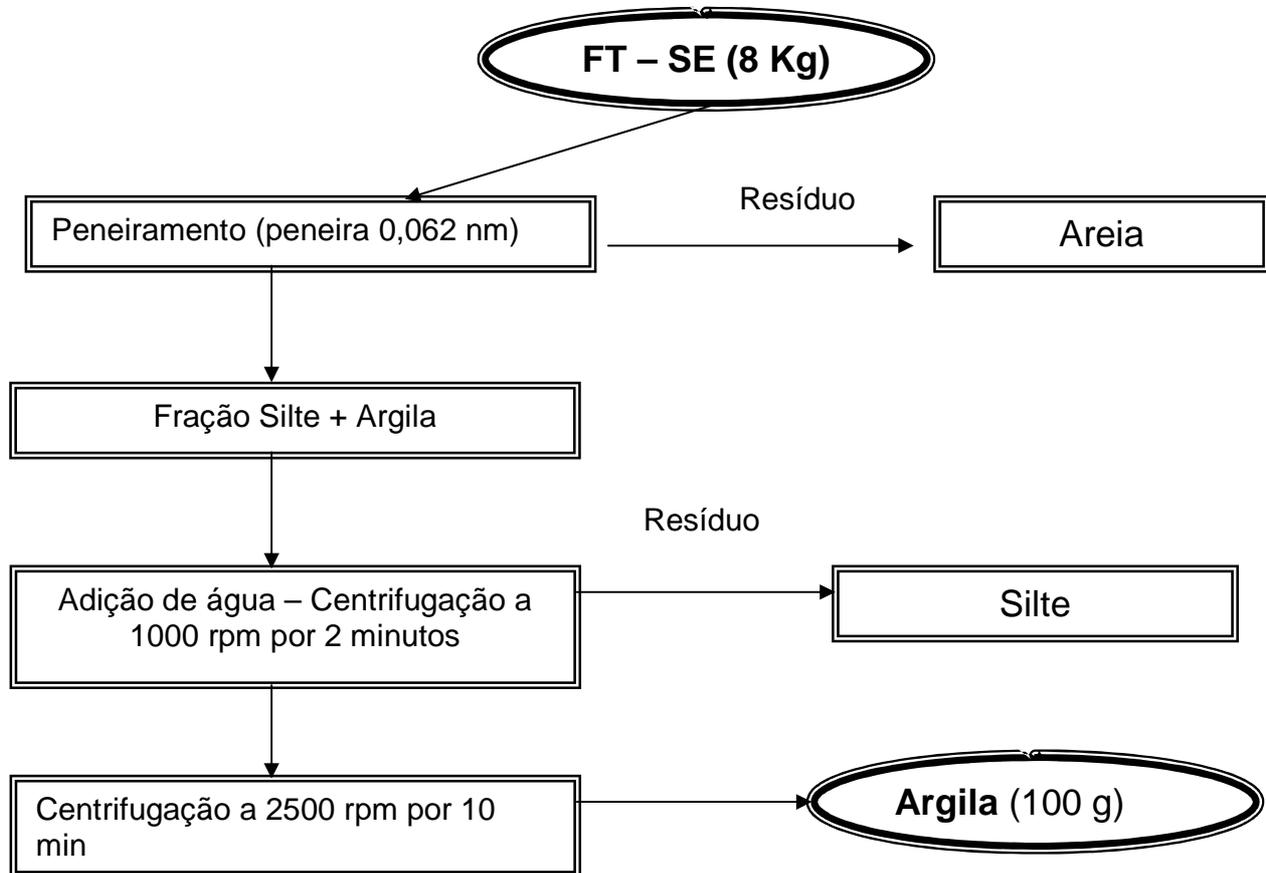


Figura 5: Separação granulométrica.
 Fonte: Baseado na metodologia de Suguio (1973).

Após separação granulométrica, a amostra original teve suas frações de areia, silte e argila, identificadas da seguinte forma:

FT: amostra original natural;

FT-SE: amostra original seca em estufa;

FA: fração areia da amostra original;

FS: fração silte da amostra original;

F-Esmec: fração argila da amostra original.

Cerca de 500 g da amostra original seca em estufa (FT-SE) foi separada para ser analisada e cerca de 8 Kg da amostra foram submetidos primeiramente à separação granulométrica a seco e o resíduo seco resultante desta separação foi ressubmetido a separação granulométrica.

De acordo com os dados de difração de raios - X obtidos da fração FT-SE/P e com o baixo rendimento obtido pela separação a seco, a fração FT-SE/P foi submetida à separação granulométrica via úmido, de onde se obteve uma melhor separação das frações areia/silte/argila.

3.2.1.2 Separação a úmido da amostra de argila de Rio Branco

Todo o resíduo resultante da separação granulométrica a seco foi identificado como FT-SE/P. Foi pesado deste resíduo 200 g de amostra em um bécker de 2 dm³ e foi adicionado 1 dm³ de água deionizada. Misturou-se bastante sendo adicionado cerca de 1 g de pirofosfato de sódio e esta suspensão foi mantida sob agitações periódicas durante uma semana.

Passado uma semana, a suspensão foi passada por uma peneira de 230 mesh onde apenas a fração areia grossa ficou retida. Para eliminar todo o resíduo de silte e argila que ainda poderiam estar presente, foi adicionado mais 200 cm³ de água para lavar o resíduo de areia grossa. O resíduo resultante desta fase foi transferido para um cadinho de porcelana e deixado em estufa a 60°C para a secagem.

Mesmo após passagem pela peneira, ainda foi verificado que muito resíduo ainda se depositava no fundo do bécker e este foi separado do sobrenadante. Aparentemente o resíduo ainda apresentava silte e neste foi adicionado 50 cm³ de água deionizada, logo após foi agitado com bastão de vidro e deixado decantar por alguns min. Este procedimento foi repetido por mais 3 vezes a fim de separar bem a fração silte. O resíduo foi colocado em cadinho de porcelana e deixado em estufa para secar.

Toda a água das lavagens foi reunida e centrifugada a 1000 rpm por 2 min. O precipitado (fração silte) foi transferido para um cadinho de porcelana e deixado em estufa a 60°C, o sobrenadante foi agora centrifugado a 2500 rpm por 10 min.

O resíduo agora contendo apenas a fração argila foi lavado por três vezes para eliminar o pirofosfato adicionado anteriormente. O resíduo foi colocado em estufa a 60°C em cadinho de porcelana e identificado como SQ -2.

3.2.1.3 Separação a partir da fração F-Esmec

Uma separação posterior foi realizada com a fração F-Esmec a fim de obter somente a fração argilomineral sem o mineral quartzo, onde 15 g da fração F-Esmec foi misturada a 100 cm³ de água destilada em um bécker e foi levado ao ultrason por 2 min sendo logo após levado a centrifuga a 2500 rpm por 10 min. O resíduo resultante foi descartado e o sobrenadante foi levado a estufa em cadinho de porcelana a 60 °C até sua completa secagem. O resíduo seco (chamado SQ-1) foi pulverizado e guardado em frasco de vidro para posterior análise.

3.2.2 Descrição das análises químicas da argila

3.2.2.1 Determinação de Umidade (H_2O^-)

As argilas normalmente contêm um teor variável de umidade, porém a apreciação dos resultados da análise química deve sempre ser feita sobre o material seco, daí a importância dessa determinação. Por outro lado, as argilas contendo argilominerais dos grupos da montmorilonita e da sepiolita-paligorsquita não perdem totalmente a água intercalada entre as camadas e de coordenação e também a água adsorvida nos poros estruturais, a não ser entre 200°C e 250°C; desta forma, dificilmente se conseguem valores constantes para a umidade dessas argilas, sendo conveniente determinações até peso constante em várias temperaturas até 250°C, se for necessário (SANTOS, 1975).

➤ Descrição do método

Pesou-se em balança analítica (SARTORIUS GMBH GÖTTINGEN MOD.A200S) cerca de 0,1g das amostras F-Esmec e FT-SE em cadinhos de porcelana de 30 cm³, previamente calcinados e pesados. Colocaram-se os cadinhos em uma estufa de esterilização universal (FABBE-PRIMAR MOD.219) a uma temperatura de 110°C durante 1 h. Após esse tempo transferiu-se os cadinhos a um dessecador, e deixou-os esfriar durante 25 min e em seguida foi efetuado a pesagem dos cadinhos. Após a primeira pesagem os cadinhos foram levados a estufa e efetuou-se as pesagens até massa constante.

3.2.2.2 Determinação da Perda ao Fogo (H_2O^+) ou Determinação do Total de Voláteis

A perda ao fogo é, principalmente, devido às águas intercaladas, de coordenação, hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Todavia, os componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos sulfatos e carbonatos, quando presentes, são incluídos nesta determinação. A perda ao fogo é determinada em mufla a 1000°C , de preferência a 1100°C (SANTOS, 1975).

✓ Descrição do método

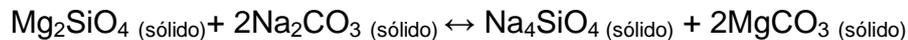
Em balança analítica pesaram-se em cadinhos de porcelana cerca de 0,1g das amostras F-Esmec e FT-SE. Tais cadinhos foram colocados em uma mufla (HERAEUS MOD. 780) aumentando-se vagarosamente a temperatura desta até alcançar 800°C . Atingindo este valor de temperatura, o cadinho foi deixado em aquecimento por 30 min. Após este tempo, o cadinho foi removido da mufla e colocado sobre um tijolo refratário durante 2 min, isto é feito para poder esfriá-lo e também para que o mesmo não seja colocado diretamente sobre a bancada do laboratório ou diretamente no dessecador para não danificá-los. Então, após este tempo, o cadinho foi colocado no dessecador durante 25 min e pesado posteriormente em balança analítica. Este procedimento foi repetido até massa constante.

3.2.2.3 Abertura da amostra de argila por Fusão Alcalina

A abertura da amostra de argila por fusão alcalina se faz necessária para que se possa determinar a quantidade de sílica presente em tal amostra. Como se trata de uma amostra de argila e, portanto, um silicato, utiliza-se o método gravimétrico clássico para a determinação de sílica em silicatos baseando-se na separação do ácido silícico seguida da desidratação deste mediante tratamento com ácido e, finalmente, pesagem como SiO₂. O método é trabalhoso e os seus resultados dependem das variações consideráveis.

A abertura com carbonato de sódio e carbonato de potássio para todos os silicatos é feita aproveitando-se uma mistura destes carbonatos em face do baixo ponto de fusão dessa mistura. O ácido carbônico (H₂CO₃) é um ácido mais forte do que os ácidos silícicos. As reações que ocorrem são as seguintes:

a) Formação de silicatos solúveis



Silicato Solúvel

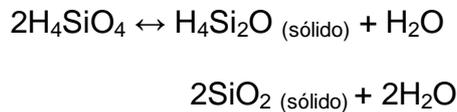


Além dos ortosilicatos formam-se sempre gás carbônico.

b) Os silicatos solúveis e os carbonatos insolúveis podem ser decompostos pelo ácido clorídrico.



c) O ácido ortosilícico (H_4SiO_4) pode ser desidratado a temperatura elevada em meio ácido.



Após a dissolução do material fundido com ácido clorídrico e depois da evaporação, todos os cátions estarão sob a forma de cloretos e os silicatos sob a forma de sílica SiO_2 podendo então ser facilmente separados por filtração.

Os álcalis são determinados após tratamento de uma porção da amostra com HF, HNO_3 e H_2SO_4 , que geralmente decompõe completamente o material. O resíduo é dissolvido em água com aquecimento e a solução aferida a um volume conhecido. Outras alíquotas da solução amostra podem ser usadas para a determinação de Al, Fe, Ti, Mn, P, Ca e Mg (VOGEL, 1981).

3.2.2.4 Determinação de Silício.

A quantidade de SiO_2 obtido através da análise química é devido aos silicatos presentes nos argilominerais, feldspatos, micas e a sílica livre proveniente do quartzo principalmente.

✓ Descrição do método

Pesou-se em balança analítica cerca de 0,25g de amostra em um cadinho de platina de 30 cm^3 , previamente calcinado (a 500°C por 30 min) e pesado (25,4145g). Sustentou-se o cadinho, coberto com uma tampa de platina, sobre um bico de gás e aqueceu-se o mesmo com uma chama baixa (eliminação de H_2O). Aumentou-se a altura da chama até o fundo do cadinho se tornar vermelho escuro, afastou-se ligeiramente a tampa (acesso de ar) e manteve-se a base do cadinho vermelho opaco

por 5 min (oxidação das substâncias redutoras que atacam o cadinho durante a fusão). Cobriu-se o cadinho e deixou-o esfriar.

Transferiu-se aproximadamente 1,5g de tetraborato de lítio ao cadinho de platina, misturando-se a amostra com a ajuda de leves batidas dos dedos ao redor do cadinho. Retornou-se o cadinho coberto ao aquecimento com uma chama baixa no bico de gás. Após 2 a 3 min aumentou-se a altura da chama de modo que o fundo do cadinho fica-se meio avermelhado, e manteve-se nesta temperatura por 5 min. Então ajustou-se a altura da chama para obter aquecimento máximo e deixou-se aquecendo por mais 5 min. Finalmente transferiu-se o cadinho para uma mufla (QUIMIS MOD. Q.318.24) e continuou-se a fusão a 1000°C durante 45 min. Após este tempo, com o auxílio de luvas e um tenaz, retirou-se o cadinho da mufla, que estava ao rubro com a elevada temperatura, colocando-se a parte externa do cadinho em contato com aproximadamente 100 cm³ de água destilada contida em um bécker de 400 cm³, girando-o para que a fusão solidifica-se nas paredes do cadinho e deixando o mesmo dentro do bécker. Este choque térmico que o cadinho recebe, é necessário para que a pastilha que se forma em seu interior se desprenda de suas paredes. Contudo, para que esse desprendimento se torne eficaz, adicionou-se HCl 1:1 ao cadinho até a metade. O bécker que continha o cadinho, foi tampado com um vidro de relógio e deixado em repouso por uma noite.

No dia seguinte, verteu-se a amostra e a água destilada que estavam no cadinho, para dentro do bécker, lavou-se o resíduo de amostra no cadinho dentro do bécker, adicionou-se ao bécker aproximadamente 20 cm³ de HCl concentrado, deixando o bécker coberto com um vidro de relógio e um bastão de vidro dentro do mesmo, em uma chapa aquecedora (NOVA TÉCNICA MOD. 41.348) com aquecimento inferior a 300°C até secagem completa da solução de amostra. O cadinho foi guardado em um dessecador para ser utilizado posteriormente. Dessa forma, obteve-se um resíduo (tipo "farofa") dentro do bécker, no qual foi adicionado 10 cm³ de HCl 12 mol dm³ umedecendo todo o resíduo com o ácido misturando-o com um bastão de vidro. Adicionou-se aproximadamente 50 cm³ de água deionizada quente aquecendo-se na chapa durante 10 min para dissolver os sais e então se filtrou através de papel de filtro de filtração média de 11cm, previamente lavado com HCl (1:19) quente, coletando o

filtrado em balão volumétrico de 250 cm³. Transferiu-se a sílica ao filtro com um jato de HCl (1:19) quente. Lavou-se o bastão de vidro e o bécker com HCl (1:19) vertendo-se as lavagens no funil. Finalmente, lavou-se o resíduo 5 vezes com HCl (1:19) quente e então com água quente até ausência de cloretos (observa-se tal ausência pela diminuição de coloração de amarelo ouro, que indica HCl livre, até seu completo desaparecimento).

Dobrou-se cuidadosamente o papel de filtro com o resíduo no funil e transferiu-o para um cadinho de platina previamente calcinado e pesado. Limpou-se o funil com um pedaço de papel de filtro e adicionou-se ao cadinho, seguido de 4 gotas de H₂SO₄ (1:1). Colocou-se o cadinho com o auxílio de um tenaz em uma chama baixa do bico de gás, queimando-se assim o papel sem deixá-lo incendiar. Após a carbonização do papel transferiu-se o cadinho para uma mufla e calcinou-se a 1000°C por 30 min. Esfriou-se o cadinho no dessecador por 25 min e pesou-se. Repetiu-se a operação de calcinação, esfriamento e pesagem até ser obtido peso constante. O peso final é o da sílica impura.

Misturou-se o resíduo com 10 gotas de água, 10 gotas de HNO₃ (1:1) e 10 cm³ de HF concentrado. Transferiu-se o cadinho para um banho de areia na chapa aquecedora e evaporou-se vagarosamente até secura, numa capela. Aqueceu-se o cadinho ao rubro em um bico de gás para que houvesse a decomposição de sulfatos. Deixou-o esfriar, limpou-se o fundo do cadinho para remover partículas de areia e calcinou-se por 5 min a 1000°C na mufla. Deixou-se o cadinho esfriar no dessecador por 25 min e pesou-o. Subtraiu-se o peso deste resíduo do peso da sílica impura para obter o peso da sílica pura na amostra. Se o resíduo pesar mais de 5 mg, repete-se o tratamento com HNO₃ (1:1) e HF para assegurar que toda a sílica foi removida.

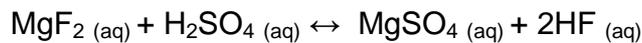
3.2.2.5 Abertura ácida da amostra de argila

A abertura ácida da amostra foi feita com ácido fluorídrico, onde ela é mais usual, quando somente os cátions existentes na amostra devem ser analisados. É também, aplicável para silicatos insolúveis em ácido clorídrico (SCHWAB, 1980).

Reação:



Esta reação é reversível. A água liberada deve ser retida pelo ácido sulfúrico ou perclórico como água de hidratação, por outro lado o ácido sulfúrico ou perclórico transformam os fluoretos em sais solúveis de acordo com as reações:



Facilmente solúvel para determinar o Mg^{2+} (ou outros cátions).

✓ Descrição do método

Pesou-se em balança analítica cerca de 0,2g das amostras em cadinhos de teflon. Adicionaram-se 10 cm³ de HClO₄:HF (1:10) aos cadinhos de teflon levando-os em chapa aquecedora com aquecimento inferior a 300°C até secagem completa (não deixando queimar). Adicionaram-se mais 10 cm³ de HClO₄:HF (1:10) e repetiu-se o processo de aquecimento até secagem completa. Ainda em aquecimento, os resíduos foram dissolvidos em 5 cm³ de HCl concentrado e esperou-se esfriar. Adicionaram-se mais 5 cm³ de HCl concentrado e aqueceram-se novamente, verificando se as soluções estavam transparentes, estando as mesmas transparentes, então, transferiram-se as mesmas para balões volumétricos de 250 cm³ completando os volumes com água destilada e as identificando-as como solução estoque. Caso as soluções não estejam transparentes, deve-se adicionar novamente mais 5 cm³ de HCl concentrado e refazer o processo de aquecimento, verificando se as mesmas tornam-se transparentes o que indica que as amostras sofreram abertura completa não havendo dessa forma turbidez.

3.2.2.6 Determinação de alumínio por complexometria com EDTA

O alumínio existente numa argila está em sua maior parte combinado formando os argilominerais. Algumas argilas apresentam teor de Al_2O_3 superior ao da caulinita teórica que é de 39,8% provenientes também de boemita, gibsita, diásporo ou cliaquita (hidróxido de alumínio amorfo), sendo, portanto, altamente aluminosas e de interesse na fabricação de materiais refratários. Alguns caulins primários costumam ter teores de Al_2O_3 superiores a 39,8% devido à remoção de sílica da caulinita por águas alcalinas de intemperismo. Segundo a ABNT quando o teor de Al_2O_3 de um material refratário sílico-aluminoso é superior a 46%, ele é classificado como aluminoso ou altamente aluminoso; se inferior a 46%, é chamado sílico-aluminoso. Essa classificação se baseia no fato de a caulinita ser o argilomineral mais rico em Al_2O_3 e é o constituinte essencial de argilas refratárias; o maior teor de Al_2O_3 possível de ser obtido em um refratário feito apenas de caulinita é de 46%, o que justifica o nome de sílico-aluminoso para refratários feitos com argilas contendo teores de Al_2O_3 inferiores a 39,8% no estado cru (SANTOS, 1975). Dessa forma determinou-se o teor de Al_2O_3 na amostra de argila por análise complexométrica do Al com EDTA. O EDTA forma com o alumínio, a pH = 4,5, um complexo solúvel na proporção 1:1. Como a reação entre alumínio e EDTA é lenta, deve ser conduzida a quente e a titulação efetuada por retorno. Fe e Ti, se presentes, interferem na titulação e devem ser separados.

Na determinação complexométrica do alumínio uma alíquota da solução amostra é tratada com KOH em excesso e os hidróxidos de ferro e titânio precipitados são separados do alumínio por filtração. A solução filtrada é então neutralizada com HCl, excesso de EDTA é adicionado e a mistura tamponada. A solução é levada a ebulição para assegurar a complexação de todo o alumínio, esfriada e o excesso de EDTA titulado com solução padrão de zinco usando ditizona como indicador na presença de álcool (VOGEL, 1981).

✓ Descrição do método

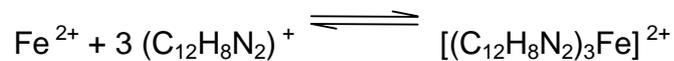
Transferiu-se 10 cm³ das soluções estoque a béckeres de 100 cm³, aqueceram-se as soluções próximo a ebulição, adicionando-se 2 gotas do indicador azul de bromofenol e NaOH 25% gota a gota, a cada bécker, até viragem das colorações para azul, seguido de adições de 5 cm³ da base em excesso. Agitaram-se e aqueceram-se as soluções a ebulição por 5 min, deixando-se os precipitados decantar. Filtraram-se as soluções com papéis de filtro de filtração média previamente lavado com NaOH 5%, recebendo-se os filtrados em balões volumétricos de 25 cm³. Lavaram-se os precipitados no filtro com NaOH 5% e deixou-se os filtrados esfriarem. Aferiram-se os volumes dos balões volumétricos. Transferiram-se as soluções dos balões volumétricos de 25 cm³ para erlenmeyers de 125 cm³. A cada alíquota adicionou-se uma gota de azul de bromofenol e HCl concentrado gota a gota até viragem de coloração para amarelo, seguido de 5 gotas do ácido em excesso.

Adicionou-se 10 cm³ da solução padrão de EDTA 0,05 mol.dm³ em cada erlenmeyer, seguido de solução de NH₄OH 1:1 gota a gota até mudança na coloração das soluções, então 10 cm³ da solução de acetato de amônio. Levaram-se as soluções a ebulição por 10 min em chapa com banho de areia e esfriaram-se rapidamente as soluções colocando os erlenmeyers sobre recipiente com gelo. Adicionou-se um volume igual de etanol 95% (cerca de 50 cm³) e 2 cm³ do indicador ditizona, e titulou-se com a solução padrão de zinco 0,05 mol.dm³ de azul / verde até o primeiro aparecimento de uma cor rosa.

3.2.2.7 Determinação de ferro total por espectrofotometria pelo método da orto-fenantrolina

Embora vários minerais constituídos de ferro serem encontrados em argilas, os argilominerais illita e nontronita apresentam ferro fazendo parte do retículo cristalino.

O ferro II reage com a 1,10-fenantrolina (orto-fenantrolina) para formar um complexo de cor vermelho-alaranjado (orto-fenantrolina ferrosa), conforme a reação:



A intensidade da cor é independente da acidez no intervalo de pH de 2-9 e é estável por longos períodos. O ferro (III) pode ser reduzido com cloreto de hidroxilamônio ou com hidroquinona. A solução levemente ácida por adição de ácido sulfúrico, é tratada com ortofenantrolina e tamponada com hidrogenoftalato de potássio em pH de 3,9 ou com uma solução de ácido acético:acetato de sódio (1:1) nessa mesma faixa de pH. A leitura em 396 nm dá o ferro total e em 510 nm dá o ferro (II) (VOGEL, 1981).

✓ Descrição do método

Duas etapas são envolvidas nesta determinação: a) Curva de Calibração e b) Análise da amostra.

a) Curva de Calibração:

Transferiu-se 0, 1, 2, 3, 4 e 5 cm³ da solução padrão de ferro (100ppm Fe₂O₃) a balões volumétricos de 100cm³. Adicionou-se a cada um 5 cm³ de cloridrato de hidroxilamina 10%, agitou-se e deixou-se em repouso por 10 min. Adicionou-se a cada balão, seguido de agitação, 10 cm³ de o-fenantrolina 0,1% e 10 cm³ de citrato de sódio

10%. Aferiu-se cada volume dos balões, homogeneizando-os e deixando-os em repouso por 1 h.

Mediu-se a absorvância da solução (vermelho-alaranjado) contra o branco dos reagentes em célula de 1cm a 510 nm. A cor é estável por mais de 24 h. Com os resultados obtidos construiu-se um gráfico da curva de calibração de absorvância versus concentração.

b) Análise da amostra:

Transferiu-se uma alíquota de 2 cm³ da solução estoque para um balão volumétrico de 50 cm³. Adicionou-se 5 cm³ de cloridrato de hidroxilamina 10% e agitou-se, deixando-se em repouso por 10 min. Adicionou-se, seguido de agitação, 10 cm³ de o-fenantrolina 0,1% e 10 cm³ de citrato de sódio 10%. Aferiu-se o volume do balão, homogeneizando-o e deixando-o em repouso por 1 h.

Após a preparação das soluções padrões e da amostra (figura 6), foram feitas as medidas de suas absorvâncias em espectrofotômetro no comprimento de onda de 510 nm em célula de 1cm, construindo-se a curva de calibração e determinando-se dessa forma o teor de Fe₂O₃ na amostra.



Figura 6: Análise de Fe₂O₃ nas amostras FT-SE, F-Esmec e SM (análises realizadas em quadruplicata).

3.2.2.8 Determinação de titânio por espectrofotometria através do método do peróxido de hidrogênio

O óxido de titânio ocorre em quase todas as argilas, sendo o rutilo, ilmenita e anatásio os minerais mais comuns.

Com uma solução de titânio IV ácida, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) produz uma coloração amarela de intensidade proporcional a quantidade do elemento presente. A comparação é feita com soluções padrões de sulfato de titânio IV. A solução de peróxido de hidrogênio deve ter 3% de força (10 volumes) e a solução final deve conter ácido sulfúrico (H_2SO_4) numa concentração de $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ a $1,75 \text{ mol dm}^{-3}$, a fim de evitar a hidrólise que resulta na formação de sulfato básico e evitar a condensação que resultaria em ácido metatitânico. Devido o aumento da intensidade da cor com a elevação da temperatura, as soluções devem estar na mesma temperatura de preferência a $20 - 25^\circ\text{C}$ na ocasião da comparação. A adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) em quantidades idênticas, ao desconhecido e ao padrão, é para garantir a remoção de grandes quantidades de ferro presentes (VOGEL, 1981). A análise é efetuada em meio sulfúrico em soluções de titânio contendo 2 a 60 ppm para que a lei de Beer seja obedecida. Sob essas condições, obtém-se o complexo de titânio peróxido:



A concentração de titânio é dada através da curva de calibração que é feita logo após a leitura das absorvâncias dos padrões e da amostra.

✓ Descrição do método

A metodologia está dividida em duas etapas: a) Curva de Calibração e b) Análise da amostra.

a) Curva de Calibração:

Prepararam-se padrões sob a forma de $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_n^{4+}$ nas seguintes concentrações: 0; 5; 10; 15 e 20 ppm. Para essas concentrações foram adicionados em balões volumétricos de 25 cm^3 , os seguintes volumes de TiO_2 ($C = 100 \text{ ppm}$): 0; 0,25; 0,5; 0,7; 1 e $1,25 \text{ cm}^3$ respectivamente. Também foram adicionados $7,5 \text{ cm}^3$ de ácido sulfúrico 5 N, 5 cm^3 de ácido fosfórico 1:1 e 5 cm^3 de peróxido de hidrogênio 3%, completando o volume dos balões volumétricos com água destilada.

b) Análise da amostra:

Tirou-se uma alíquota de 25 cm^3 da solução de abertura por fusão alcalina 5 cm^3 e da solução de abertura ácida da amostra F-Esmec, colocando em balão volumétrico de 50 cm^3 e adicionando $7,5 \text{ cm}^3$ de ácido sulfúrico $2,5 \text{ mol.dm}^3$, 5 cm^3 de ácido fosfórico 1:1 e 5 cm^3 de peróxido de hidrogênio 3%, completando o volume com água destilada.

Após a preparação das soluções padrões e da amostra (figura 7), foram feitas as medidas de suas absorvâncias em espectrofotômetro no comprimento de onda de 410 nm em célula de 1cm, sendo construída a curva de calibração que determinou o teor de TiO_2 na amostra.



Figura 7: Análise de Titânio, análises realizadas em quadruplicata.

3.2.2.9 Determinação de fósforo por espectrofotometria na forma de complexo com ácido ascórbico

De um modo geral pode-se afirmar que o teor de fósforo presente nos solos é baixo. Este fato pode ser explicado através da composição química da rocha pobre em fósforo, ou através da perda de fósforo por lixiviação do solo. Porém, com a incorporação e decomposição dos resíduos da planta ao solo, observa-se um pequeno aumento no teor do fósforo do solo (GUIMARÃES *et al*, 1970). Este método baseia-se na medição da intensidade da coloração azul desenvolvida pelo produto de redução heteropoliácido molibdofosfórico, formado por reação dos fosfatos do solo com molibdato de amônio. Como agente redutor é empregado o ácido ascórbico. A redução processa-se à temperatura ambiente. Este método foi idealizado por J.M. Marcel e oferece as seguintes vantagens: grande estabilidade de cor azul, boa sensibilidade, reproduz com fidelidade os resultados e fornece estreita relação linear entre a concentração do fósforo na amostra e a absorvância da solução (GUIMARÃES *et al*, op. cit.).

✓ Descrição do método

A metodologia está dividida em duas etapas: a) Curva de Calibração e b) Análise da amostra.

a) Curva de Calibração:

Prepararam-se padrões de P_2O_5 nas seguintes concentrações: 0; 0,5; 1; 1,5 e 2 ppm a partir de uma solução diluída de fosfato (5 ppm P_2O_5) adicionando-se os seguintes volumes: 0; 5; 10; 15 e 20 cm^3 , respectivamente, em balões volumétricos de 50 cm^3 cada. Adicionou-se 20 cm^3 de solução redutora (mistura de 125 cm^3 de ácido sulfúrico 1,5 mol dm^{-3} , 38 cm^3 de molibdato de amônio 2% e 60 cm^3 de ácido ascórbico 0,1 mol

dm³ com água deionizada para balão volumétrico de 250 cm³) a cada balão volumétrico e diluiu-se o volume com água deionizada homogeneizando. Deixou-se a solução em repouso por uma noite antes da medida da absorvância da solução a 830 nm em célula de 1 cm contra o branco dos reagentes. A cor azul de molibdênio é estável por cerca de uma semana.

Com os resultados obtidos construiu-se um gráfico de calibração de absorvância versus a concentração.

b) Análise da amostra:

Transferiu-se uma alíquota de 5 cm³ da solução de abertura ácida da amostra F - Esmec para um balão volumétrico de 50 cm³ e adicionou-se 20 cm³ da solução redutora aferindo-se o balão com água deionizada e homogeneizando a solução, sendo a mesma deixada em repouso por uma noite e medindo-se a absorvância no dia seguinte em célula de 1 cm a 830 nm. Desta forma, determinou-se o teor de P₂O₅ na amostra (figura 8) por meio da curva de calibração.



Figura 8: Análise de Fósforo, análises realizadas em quadruplicata.

3.2.2.10 Determinação de sódio, potássio, cálcio, magnésio e manganês por Absorção Atômica

Os álcalis (Na_2O e K_2O) encontrados nas argilas são quase que totalmente devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca. Geralmente o teor de K_2O nas argilas é bem mais elevado do que o de Na_2O , porque minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo (SANTOS, 1975).

Os óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) são agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade das argilas. São geralmente provenientes de calcita, dolomita, gipsita e são raramente encontrados nas argilas caulínicas do tipo refratário. A presença de cálcio, principalmente em argilas montmoriloníticas, é, geralmente, na forma de cátion trocável, se não estiverem presentes os minerais mencionados anteriormente.

Se a argila não contiver calcário, dolomita, magnesita, serpentina, talco, e a análise química indicar teores de MgO não-trocável como cátion até 10%, deve-se sempre pensar em grande possibilidade da presença de argilomineral montmorilonítico ou do grupo sepiolita-paligorskita (SANTOS, op. cit.).

Descrição do método para Na_2O e K_2O :

Retirou-se uma alíquota de 10 cm^3 da solução de abertura ácida das amostras e adicionou-se em um balão volumétrico de 100 cm^3 diluindo-se a este volume com água deionizada. Retirou-se uma alíquota de 10 cm^3 do balão volumétrico e adicionou-se em um frasco onde no mesmo foi adicionado 1 cm^3 de Cs 1000 ppm para eliminar os interferentes da amostra. Então, mediu-se a absorvância desta solução em absorção atômica (AA) (Perkin Elmer MOD. 3300) no comprimento de onda de 589 nm para sódio e 766,49 nm para potássio. A curva de calibração foi construída através das medidas

das absorvâncias das concentrações de 0; 1; 2; 3 e 4 ppm para sódio e potássio. Com a curva de calibração determinou-se o teor de sódio e potássio na amostra.

Descrição do método para CaO e MgO:

Retirou-se uma alíquota de 10 cm³ da solução de abertura ácidas da amostras e adicionou-se em um balão volumétrico de 100 cm³ diluindo-se a este volume com água deionizada. Retirou-se uma alíquota de 10 cm³ do balão volumétrico e adicionou-se em um frasco onde no mesmo foi adicionado 1cm³ de Sr 5000 ppm para eliminar os interferentes da amostra. Então, mediu-se a absorvância desta solução em AA no comprimento de onda de 422,67 nm para cálcio e 285,21 nm para magnésio. A curva de calibração foi construída através das medidas das absorvâncias das concentrações de 0; 1; 2; 3 e 4 ppm para cálcio e 0; 0,5; 1; 1,5 e 2 ppm para magnésio. Com a curva de calibração determinou-se o teor de cálcio e magnésio na amostra.

Descrição do método para MnO:

Para a determinação dos elementos traço foi necessário fazer uma nova abertura ácida para que o fator de diluição da amostra fosse 50 para que se pudesse medir a absorvância das mesmas.

Desta forma, pesou-se cerca de 0,5 g de amostra em balança analítica em um cadinho de teflon. Adicionou-se 10cm³ de HClO₄:HF (1:10) ao cadinho de teflon levando-o em chapa aquecedora com aquecimento inferior à 300°C até secagem completa (não deixando queimar). Adicionou-se mais 10 cm³ de HClO₄:HF (1:10) e repetiu-se o processo de aquecimento até secagem completa. Ainda em aquecimento, o resíduo foi dissolvido em 5 cm³ de HCl concentrado e esperou-se esfriar. Adicionou-se mais 5 cm³ de HCl concentrado e aqueceu-se novamente, verificando se a solução está transparente, estando a mesma transparente, então, transferiu-se a mesma para balão volumétrico de 25 cm³ completando o volume com água destilada e a identificando-a como solução estoque. Caso a solução não esteja transparente, deve-se

adicionar novamente mais 5 cm³ de HCl concentrado e refazer o processo de aquecimento, verificando se a mesma torna-se transparente o que indica que a amostra sofreu uma abertura completa não havendo dessa forma turbidez.

A medida da absorvância da amostra foi lida pelo aparelho de AA no comprimento de onda de 279,48 nm diretamente da solução estoque. A curva de calibração foi construída a partir das medidas das absorvâncias dos padrões de manganês com as seguintes concentrações: 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ppm. De acordo com a curva de calibração, determinou-se o teor de MnO na amostra.

3.2.2.11 Determinação de cobalto, cobre, níquel, cromo e zinco por AA

Os elementos cobalto, cobre, níquel, cromo e zinco foram determinados a partir da solução de abertura ácida em que o fator de diluição foi de 50 para que se pudesse determinar tais elementos traços.

Desta forma, a metodologia utilizada para determinar estes elementos é a mesma que foi utilizada para a determinação do manganês, sendo que as concentrações dos padrões de cobalto, cobre, níquel e zinco foram: 0; 1; 2; 3 e 4 ppm e as concentrações para o cromo foram: 0; 2; 4; 6 e 8 ppm. A medida da absorvância da amostra foi lida por AA nos comprimentos de onda: 240,72 nm para cobalto; 324,75 nm para cobre; 232 nm para níquel; 213,86 nm para zinco e 357,87 nm para cromo. A curva de calibração foi construída a partir das medidas das absorvâncias dos padrões destes elementos em suas respectivas concentrações. De acordo com a curva de calibração, determinou-se o teor de cada elemento na amostra.

3.2.2.12 Determinação dos Elementos trocáveis

Para a análise dos elementos trocáveis foi necessário fazer extração com soluções de acordo com os elementos a serem determinados.

- ✓ Descrição do método para Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis.

Pesou-se cerca de 10 g de amostra em erlenmeyer de 250 cm^3 e adicionou-se 100 cm^3 da solução extratora (KCl 1 mol dm^3). Agitou-se por 30 min, depois a solução foi deixada em repouso por 1 noite e no outro dia filtrada. O resíduo foi descartado.

- Determinação de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

Foi pipetado 10 cm^3 do extrato límpido e transferido para erlenmeyer de 125 cm^3 . Depois foi adicionado 4 cm^3 do coquetel constituído por cianeto de potássio, trietanolamina e solução tampão pH = 10, e adicionado cerca de 20 mg do indicador eriocromo T (EBT).

Titular com solução 0,05 mol dm^3 de EDTA, até viragem de róseo para azul.

- Determinação de Ca^{2+} .

Foi pipetado 10 cm^3 do extrato límpido e transferido para erlenmeyer de 125 cm^3 . Adicionar 2 cm^3 do coquetel constituído por cianeto de potássio, trietanolamina e solução tampão pH = 10, adicionar 3 cm^3 de KOH a 10% e adicionado cerca de 20 mg do indicador Calcon.

Depois foi titulado com solução 0,05 mol dm^3 de EDTA, até viragem de róseo para azul.

- Descrição do método para determinação de Al^{3+} .

Também foi pipetado 10 cm^3 do extrato e transferido para erlenmeyer de 125 cm^3 . Foi adicionado 3 gotas de fenolftaleína a 1% e logo após titulado com solução NaOH $0,02 \text{ mol dm}^3$.

- ✓ Descrição do método para Na e K.

Para os elementos Na e K, foi realizada nova extração utilizando uma mistura dos ácidos HCl $0,5 \text{ mol dm}^3$ e H_2SO_4 $0,125 \text{ mol dm}^3$. Onde foi pesado cerca de 3 g de amostra em erlenmeyer de 125 cm^3 e foi adicionado 30 cm^3 da solução em cada erlenmeyer. Esta solução foi agitada por 30 min e deixada em repouso por uma noite. No outro dia, a solução foi filtrada.

Uma alíquota de 1 cm^3 de cada amostra foi transferida para balão de 100 cm^3 e este foi aferido. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 10 cm^3 de cada amostra e adicionado 1 cm^3 da solução de Cs a 10000 ppm.

Os teores de Na e K foram determinados por AA.

3.2.3 Difração de Raios - X (DRX)

Os raios - X são formados quando um átomo é bombardeado por um feixe de elétrons ou por raios - X primários, sendo estes capazes de expulsar um elétron da camada mais interna deste átomo. Assim, outro elétron de uma camada mais externa ocupa esta vacância e assim sucessivamente. Esta emissão de luz na região do espectro eletromagnético corresponde aos raios-X (0,1-100 nm).

As radiações produzidas são usadas para fins de identificação (DRX) e estimativa de concentração de elementos (FRX).

A utilização de raios-X é, basicamente, uma aplicação direta da lei de Bragg apresentada na equação: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ onde, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-X, λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes e das distâncias entre os planos cristalinos. Como os comprimentos de onda da radiação X são da mesma ordem de grandeza dos raios atômicos que constituem o retículo cristalino, ocorrerá a difração da radiação durante a sua interação com o cristal. Esta difração resultará em interferência aditiva da radiação, que será detectada por um dispositivo apropriado. A DRX é usada comumente na análise de materiais cristalinos, onde os átomos estão ordenados segundo planos e com espaçamentos característicos bem definidos.

As análises foram realizadas no difratômetro da figura 9.



Figura 9: Aparelho de Difração de Raios-X do laboratório de difração de raios-X do IG.

3.2.3.1 Preparação das amostras pelo método do pó.

Para cada análise foi utilizado o porta amostras da figura 10. Este tipo de porta amostra recebe cerca de 1g de amostra. A amostra é prensada manualmente até que sua superfície fique lisa e plana, depois é analisada no difratômetro Panalitycal XPERT-PRO com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), do Instituto de Geociências da UFPA, equipado com o acelerador X – Celerator, com anodo de cobre ($\lambda \text{ CuK}\alpha_1 = 1,54060 \text{ nm}$), com gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA, com fenda divergente fixa medindo $0,4785^\circ$. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de $5,0084^\circ$ a $74,9804^\circ 2 \theta$ para a amostra FT-SE, de $3,0064^\circ$ a $34,9834^\circ 2 \theta$ e o tamanho da fenda divergente utilizado é de $0,1196^\circ$ para a amostra F-Esmec orientada/glicolada/aquecida, e de 2° a $10^\circ 2 \theta$ para as argilas organofílicas. A identificação dos minerais foi feita com auxílio do software X-pert High Score.

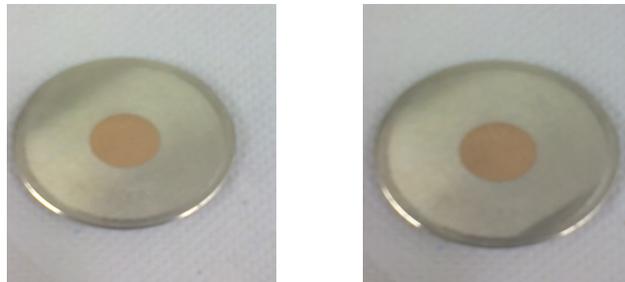


Figura 10: Porta - amostras utilizados na análise das duas amostras pelo método do pó.

3.2.3.2 Preparação da lâmina orientada da amostra F - Esmec.

Pesou-se em balança analítica 15 g da amostra F-Esmec. A amostra foi diluída em 50 cm³ de água destilada em bécker de 250 cm³. A amostra foi levada por 5 min ao ultra-som e logo após a centrífuga a 1000 rpm por 2 min. O sobrenadante é a fração argila. Dois cm³ de amostra foram retiradas e colocadas sobre a lâmina de vidro até o seu completo preenchimento e deixado por 24 h para secar.

A lâmina seca (figura 11) foi analisada por difração de raios – X (DRX) sob as mesmas condições que para o método do pó, exceto nos parâmetros:

Após a análise da lâmina por DRX, a mesma foi exposta a uma atmosfera saturada de vapor de etilenoglicol em um dessecador durante 12 h. Em seguida a lâmina glicolada foi analisada por DRX.

Após a análise da lâmina por DRX, a mesma foi aquecida em mufla, onde se aumentou gradativamente a temperatura até 400°C mantendo-se neste valor durante 2h. Após este tempo, a mufla é desligada e somente no dia seguinte é que poderá ser aberta para a retirada da lâmina aquecida a 400°C. Dessa forma, tal lâmina foi colocada em dessecador e analisada por DRX. Após a análise da lâmina aquecida a 400°C por difração de raios X, a mesma lâmina sofreu novamente outro aquecimento conforme descrito anteriormente, só que desta vez a temperatura de aquecimento foi de 550°C.



Figura 11: Lâmina orientada para análise de argilominerais.

A análise da amostra orientada (glicolada e aquecida) foi feita por comparação dos espaçamentos basais (d) das suas reflexões de primeira ordem nos difratogramas entre si e sua posição 2θ .

3.2.4 Fluorescência de Raios – X (FRX)

A excitação obtida por fluorescência (FRX) é por irradiação com raios - X de comprimento de onda mais curtos, onde apenas estarão presentes as linhas características. Nesta técnica a amostra sofre irradiação de um feixe primário emanado de um tubo de raios - X.

3.2.4.1 Condições de análise.

As análises foram realizadas no aparelho de fluorescência PHILIPS PW 1390 (figura 12). Tensão aplicada é de 60 kV e 30 mA.



Figura 12: Aparelho de Fluorescência de Raios-X utilizados nas análises.

O tubo de Molibdênio, que apresenta grande sensibilidade para as linhas K dos elementos Zr, Y, Rb, Sr e as linhas L dos elementos U e Pb, baixa sensibilidade para os elementos leves, foi o utilizado.

O cristal utilizado para a determinação e quantificação dos metais pesados foi o LiF(200), $d=2,014\text{nm}$, usado para registro de rotina dos elementos pesados no laboratório de DRX.

3.2.4.2 Preparação da amostra

Pesou-se cerca de 2g da amostra, 2g de parafina e foram transferidos para um bécker de 10 cm^3 para homogeneização. Depois a mistura foi prensada a 8 toneladas por alguns segundos.

Para análise quantitativa foi usado diafragma de Tungstênio que é necessário para detectar os picos de alumínio (pequena lâmina em forma de disco introduzida no porta-amostra).

Para análise quantitativa dos elementos menores foi necessário utilizar pastilhas feitas por fusão alcalina da amostra, onde foram pesados 0,5 g de amostra, 1,5 g do fundente metaborato de lítio e 1,5 g do outro fundente tetraborato de lítio, a mistura foi homogeneizada e transferida para cadinho feito de uma liga de platina (necessário para que haja desprendimento rápido da amostra das paredes do cadinho sem que haja rachaduras na pastilha) e levado a mufla a 1000°C por 15 min. A análise foi feita sob atmosfera gasosa (mistura de 90 % de Argônio e 10 % de metano).

3.2.4.3 Análise qualitativa

O espectro de raios-X produzido é muito simples. É portador de pequeno número de linhas. As amostras são excitadas pela fonte de raios-X com as radiações fluorescentes dispersas por meio de cristal analisador no intervalo de 0,2 a 18 nm. A varredura completa do espectro formado é feita pelo detector em 20 min, registrando todos os picos ou linhas em função da distância angular (2θ) percorrida pelo goniômetro.

3.2.4.4 Análise semi-quantitativa

Uma análise semi-quantitativa pode ser processada pela simples comparação das alturas dos picos com os espectros-padrão previamente preparados ou, então, por meio de curvas analíticas.

No caso dos elementos traços a análise quantitativa foi realizada comparando as alturas dos picos das amostras com os picos dos padrões, sendo que o programa diminui o valor da altura do pico compton. Para a análise quantitativa dos elementos menores foi feito através de curvas analíticas.

3.2.5 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FT-IR)

Quase todos os compostos contendo ligações covalentes absorvem várias frequências da radiação eletromagnética na região do infravermelho no espectro eletromagnético. A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10000 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.

As bandas de vibração mais observadas são aquelas que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A espectrometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresenta as seguintes vantagens: a) sensibilidade, pequenas quantidades de amostras podem ser examinadas, b) resolução, que não depende de propriedades ópticas, fendas e prismas, c) tempo, os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são obtidos em fração de segundos e os dados são guardados em um computador acoplado ao espectrômetro.

Podem-se obter espectros de infravermelho de gases, líquidos e sólidos. Como as amostras analisadas são sólidas, para sólidos existem pelo menos três métodos comuns de preparação de amostras para análise: solução, pastilha de KBr e emulsão.

Neste caso, foi utilizado pastilha de KBr.

Utiliza-se KBr porque é totalmente transparente na região do infravermelho. Prepara-se a pastilha misturando-se cerca de 1,0 mg da amostra com 200 mg de KBr (grau espectroscópico) seco e pulverizado. A mistura foi feita por moagem em um gral de ágata liso. Depois a mistura foi prensada por alguns min a 8 toneladas.

Como o KBr é higroscópico, o espectro geralmente mostra absorção relativa ao estiramento da ligação OH.

O aparelho de Infravermelho utilizado nas análises é o Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1760y (IG), figura 13.



Figura 13: Espectrômetro de Infravermelho tipo Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1760y.

3.2.6 ATG e ATD

Nesta técnica de análise é possível observar as mudanças que ocorrem na amostra durante tratamento térmico e mede algumas propriedades do sistema como função da temperatura.

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica utilizada para acompanhar transições de fases ou reações químicas, observadas pelo calor absorvido ou liberado durante a reação.

Como o aquecimento é constante, qualquer reação induzida termicamente na amostra será registrada como um pico na linha que de outro modo seria reta. Graficamente, se costuma representar um evento exotérmico para cima e um evento endotérmico para baixo.

No ATD a amostra é aquecida juntamente com um material inerte. Logo que começa uma reação endotérmica ou exotérmica, o aquecimento da amostra (e do bloco do porta-amostra), ou permanece abaixo ou fica acima da temperatura do forno. A amostra permanece mais fria (através do uso do calor fornecido como calor de reação) ou fica mais quente (através do calor liberado por uma reação exotérmica) do que o material inerte de referência. O potencial é medido nas extremidades livres das ligações diferenciais dos termopares, e o desvio da linha zero na curva de ATD é então obtido.

No ATG é possível acompanhar a mudança de peso e energia que a amostra sofre variando-se a sua temperatura. A temperatura do pico é a principal característica da ATD. (EWING, 1972)

O termoanalisador utilizado na análise é o Stanton Redcroft que permite a realização simultânea de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica.

3.2.6.1 Condições de análise.

As análises do presente estudo foram feitas no aparelho ATD – ATG marca PHILIPS (figura 14), com ar ambiente como atmosfera do forno, termopares feitos de Pt-Pt/Rh, o porta amostra utilizado foi o de cerâmica, a massa de amostra considerada ideal para

análise está entre 10 e 20 mg e taxa de aquecimento de 10° C por minuto de 25° C a 1100°C.

O uso de porta amostras de cerâmica resulta em picos de ATD especialmente claros e especialmente grandes atrasos dos picos, isto é, temperaturas mais altas do que com porta amostras de platina ou níquel.



Figura 14: Analisador térmico simultâneo ATD – ATG marca PHILIPS.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento versátil utilizado para analisar a microestrutura de materiais sólidos. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação a de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 nm) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 nm) - enquanto que no ótico é de 0,5 mm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

✓ Descrição das análises

As análises foram realizadas com as amostras pulverizadas e com os grãos da fração FT seca. As amostras foram colocadas em um suporte de alumínio e foram metalizadas com ouro sob auxílio do metalizador EMITEC mod. K550X, sob vácuo de

3×10^{-1} bar e corrente de 25 mA. Para a amostra F-Esmec, foi realizada a seguinte preparação: sobre o suporte de alumínio foi colocada uma gota de solução da argila em suspensão aquosa e este ficou secando a temperatura ambiente por 24 h para posterior metalização.

Após metalização as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 1430 (figura 15), voltagem de 10 (ES) e 20 (RE) Kv, distância de trabalho igual a 15 mm e corrente do feixe de elétrons igual a 90 mA, controlado via software, para obtenção das imagens e análises químicas semi-quantitativas com o auxílio de um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED 500 DP).



Figura 15: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO 1430.

3.2.8 Teste de Solubilidade das amostras FT-SE e F-Esmec com Ácido Diluído

O teste de solubilidade foi realizado a partir de duas soluções ácidas, HCl 6 mol dm³ e H₂SO₄ 2,5 mol dm³. Pesou-se em balança analítica cerca de 0,2g de amostra e adicionou-se 50 cm³ da solução ácida (a amostra F-Esmec foi tratada com HCl 6 mol dm³ e a amostra FT-SE foi tratada com H₂SO₄ 5N). Efetuou-se agitação magnética (agitador magnético Fisatom mod. 752 30W, nº 61390) na suspensão de amostra durante 3h em temperatura ambiente. Após agitação magnética, a suspensão de amostra foi centrifugada e lavada com água deionizada, numa velocidade de centrifugação de 3200rpm durante 5 min. Após a terceira lavagem, a amostra sofreu secagem em estufa a uma temperatura de 70°C. A amostra, depois de seca, foi pulverizada em gral de ágata, colocada em um frasquinho, identificada e analisada por difração de raios-X ($2\theta = 4 - 70^\circ$) pelo difratômetro (Panalytical X-Pert Pro Tubo de anodo de Cu, 45Kv, 35mA, $\lambda = 1,54060$ nm) pelo método do pó.

3.2.9 Determinação do Parâmetro b

O parâmetro b é determinado por difração de raios X, a partir da leitura dos difratogramas do método do pó da máxima intensidade da reflexão '060', onde $b = d(060) \times 6$ (DESPRAIRIES, 1983). Dessa forma, a amostra F-Esmec foi misturada com quartzo em proporção 1:9 (quartzo:amostra) e depois analisada por DRX ($2\theta = 4 - 70^\circ$) pelo difratômetro (PW 3710 Tubo de anodo de Cu, 45 Kv, 35 mA, $\lambda = 1,54060$ nm) pelo método do pó.

3.2.10 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) pelo Método de Righi

A capacidade de troca catiônica foi determinada através do método de Righi (RIGHI et al, 1993) onde 0,2g de amostra foi tratada com 50 cm³ de solução de um sal de magnésio. Para avaliar a eficácia do método utilizado nesta análise foram utilizados os seguintes sais: acetato de magnésio [(CH₃COO)₂Mg.4H₂O] 3 mol dm³, cloreto de magnésio [MgCl₂.6H₂O] 3 mol dm³ e sulfato de magnésio [MgSO₄.7H₂O] 3 mol dm³. A suspensão de amostra sofreu agitação magnética durante 24h em temperatura ambiente e depois foi submetida a centrifugação, onde desprezou-se o seu sobrenadante. Efetuaram-se duas lavagens do resíduo com álcool etílico. O resíduo foi tratado com 50cm³ de acetato de amônio, sofrendo agitação magnética durante 24h em temperatura ambiente. Efetuou-se novamente centrifugação e três lavagens com água deionizada, juntando-se os sobrenadantes e evaporando-os até a secura. O resíduo, resultante da evaporação dos sobrenadantes até secura, foi diluído com água deionizada em balão volumétrico de 100 cm³.

Foi retirada uma alíquota de 5 cm³ do balão volumétrico e diluída em uma solução de HCl (C = 2% v/v) até um volume de 100 cm³ aferido em balão volumétrico. Foi retirada uma alíquota de 5 cm³ deste balão volumétrico e adicionou-se 1cm³ de solução tampão de Sr (10 g/L) para eliminar os interferentes que poderiam estar presentes na amostra. Determinou-se a concentração de magnésio (C_{Mg}) por espectrometria de absorção atômica.

3.3 ARGILA HIDROFÓBICAS

3.3.1 Tratamento com AM

Foi verificado por Castro (2003) que a concentração de AM mais adequada para ser utilizada é a solução a 6 ppm, pois em soluções mais concentradas, a banda de absorção referente ao monômero do AM decresce.

Dez porções pesando cerca de 50 mg de argila foram transferidas para erlenmeyer de 250 cm³ contendo 50 cm³ de água deionizada sendo agitados durante 1 h em agitador horizontal.

Após agitação, foram adicionados nos erlenmeyers contendo as suspensões aquosas volumes de solução de AM para se obter soluções de 1 a 10 ppm. Cada suspensão foi novamente agitada por 1 h. As suspensões, após agitação, foram deixadas em repouso por 24h em temperatura ambiente. No dia seguinte as suspensões foram centrifugadas e as frações do resíduo foram reservados para análises por DRX e espectroscopia IV e para os testes de aplicação. A seleção dos métodos de separação das fases foi realizada de acordo com Castro (2003), onde foi observado que somente a centrifugação não era suficiente para separar a argila da solução aquosa.

A solução sobrenadante foi analisada para determinação da concentração de equilíbrio do AM em espectrofotômetro com $\lambda = 670$ nm.

Devido a diferenças na acidez das amostras, foi necessário utilizar dois comprimentos de onda para realizar as análises (585 nm), pois a coloração quando a amostra apresenta maior acidez passa de azul para roxo, isto ocorreu nas amostras FT-SE e SM.

A partir da determinação da concentração de equilíbrio foi possível determinar a quantidade de AM adsorvido pelas amostras.

3.3.2 Tratamento com BTMA

Este tratamento foi efetuado de acordo com os procedimentos descritos nos itens **a** e **b**.

a) Neste tratamento seguiu-se o método descrito por Barbosa *et al* (2006): Foi transferido para um frasco de polietileno de 100 cm³, 40 cm³ de água deionizada. Logo após, foi adicionado cerca de 1,94 g de amostra de argila sob agitação concomitante. Cerca de 1,23 g do BTMA foi solubilizado em 2 cm³ de água deionizada e adicionada lentamente no frasco de polietileno onde se encontra a suspensão da argila sob agitação.

A suspensão aquosa foi agitada por 20 min e deixada em repouso por 24 h para posterior filtração simples em papel de filtro de filtração média. O papel de filtro contendo a amostra foi deixado a temperatura ambiente por 48 h para secar.

A amostra foi pulverizada e guardada em frasco de polietileno para posterior caracterização e aplicação.

b) Neste método, Ferreira *et al* (2006), foram preparados previamente suspensões aquosas de argilas a 4,86 % (4,86g de argila em 100 cm³ de água deionizada). Em seguida foi adicionado o BTMA de maneira que sua concentração na suspensão aquosa estivesse a 13 %.

Para este método, as quatro amostras foram saturadas previamente com NaCl. As seguintes etapas foram seguidas: a) foram pesadas porções de 0,55 g de cada amostra; b) foram adicionadas em cada porção 20 cm³ de água deionizada; c) as suspensões foram agitadas por 20 min; d) em cada porção foram adicionados cerca de 1,2 g de NaCl; e) após agitação as porções são deixadas em repouso por 24 hs; f) o sobrenadante descartado após centrifugação e o resíduo foi lavado e centrifugado para eliminar o excesso do sal e do cloreto disponível em solução; g) em cada porção foram adicionados 20 cm³ de água deionizada e logo após submetidos a agitação por 20 min; h) foram adicionadas em cada suspensão quantidade de BTMA para satisfazer a relação 1:4; i) as suspensões foram agitadas por 24 h; j) no outro dia, as amostras foram centrifugadas (2500 rpms por 5 min), lavadas para eliminar o excesso do sal e levadas a estufa a 60°C.

3.4 DESCRIÇÃO DOS TESTES DE ADSORÇÃO

3.4.1 Descrição do método utilizado na adsorção de Níquel

Dez amostras pesando 50 mg da amostra F-Esmec foram transferidas para erlenmeyers de 250 cm³ contendo 50 cm³ de água deionizada sendo agitados durante 1 h em agitador horizontal.

Após agitação, foi adicionado nos erlenmeyers contendo as suspensões aquosas os seguintes volumes da solução padrão de Ni a 100 ppm: 0,5 a 5,0 cm³.

Para avaliar a eficiência da adsorção, foi avaliado o fator tempo de agitação das amostras. Assim, foram realizadas três análises onde as suspensões foram agitadas pelos períodos de 1 h, 12 h e 24 h. As suspensões (figura 16), após agitação, foram deixadas por 24h em temperatura ambiente. No dia seguinte as suspensões foram centrifugadas e as frações do resíduo foram reservados para análises por DRX e FTIR e para os testes de aplicação. A solução sobrenadante foi analisada para determinação da concentração de equilíbrio do Ni.



Figura 16: Teste da adsorção de Ni com a amostra F-Esmec.

3.4.2 Descrição do método utilizado na co-adsorção de AM

Os testes de co-adsorção com o AM seguiram os mesmos procedimentos realizados na seção 3.3.1.

3.4.3 Descrição do método utilizado na co-adsorção de Ni

Os testes de co-adsorção com o Ni seguiram os mesmos procedimentos realizados na seção 3.4.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

4.1.1 Separação granulométrica

O difratograma do resíduo resultante da peneiração (FT-SE/P) apresentou intensos picos de quartzo (3,33 nm/ $26^\circ 2\theta$ e 4,27 nm / $20^\circ 2\theta$), porém, apresentou ainda picos significativos de argilominerais (picos referentes a d_{001} em 15 nm, 10 nm e 7nm).

Dos 8 Kg da fração FT-SE, obteve-se apenas 100 g de argilominerais, ou seja, da fração F-Esmec.

Com o procedimento de separação a úmido foi possível obter os seguintes rendimentos de areia, silte e argila: 33% de areia grossa, 20% de areia fina, 34% de silte, 8% de areia fina + silte e 5% de argilominerais.

4.1.2 Composição Química

Na Tabela 1 estão ilustrados os teores dos elementos maiores em percentagem, dos elementos traços também em percentagem e dos elementos Zr, Sr, Ba, Rb e S em ppm determinados por FRX.

Os resultados da análise química mostram que o material do Acre apresenta alto teor de Fe, dificultando possível aplicação em catálise, e alto teor de K, sendo que este íon não hidrata facilmente não permitindo assim a separação das camadas.

Quando as lamelas tem suas cargas compensadas pelo íon Sódio elas ficam mais afastadas, pois como o íon sódio é monovalente a energia de interação é menor permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço interlamelar. (DA LUZ *et al*, 2003).

A análise química indica que a esmectita contém significativo teor de Fe, Ca e Mg, sugerindo que estas sejam do tipo montmorilonita – nontronita (CARROL, 70).

Na tabela 2 são ilustrados os teores dos elementos trocáveis, ou seja aqueles nutrientes que estão disponíveis para absorção pelas plantas, determinados nas amostras FT-SE e F-Esmec.

Tabela 1: Dados da composição química das amostras FT-SE e F-Esmec, e de dados encontrados na literatura para algumas esmectitas.

Elementos	F-Esmec	FT-SE	Rf1	Rf2	Rf3	Rf4
H ₂ O ⁻	6,6	9,6	6,9	ND	ND	ND
H ₂ O ⁺	17,7	13,5	14,7	ND	ND	19,9
SiO ₂	51,3	62,9	51,8	58,6	58,7	41,4
Al ₂ O ₃	26,2	19,0	16,9	20,4	25,6	5,5
Fe ₂ O ₃	6,5	5,5	5,7	3,4	2,4	29,9
TiO ₂	0,4	0,3	0,5	0,3	ND	<0,1
P ₂ O ₅	0,7	0,1	0,1	ND	ND	ND
Na ₂ O	0,8	0,6	0,3	3,1	1,6	<0,1
K ₂ O	2,4	3,1	1,9	0,2	0,9	<0,1
MgO	1,3	0,9	1,6	1,9	3,0	0,6
CaO	1,3	1,2	1,9	ND	0,7	2,0
Cu (ppm)	1,4	0,8	0,0035	ND	ND	ND
Zn (ppm)	3,2	2,5	0,0120	ND	ND	ND
Co (ppm)	1,4	1,0	0,0062	ND	ND	ND
Ni (ppm)	0,4	0,3	0,0057	ND	ND	ND
MnO	9,2	6,4	0,03	ND	ND	ND
Cr (ppm)	2,1	1,6	0,0070	ND	ND	ND
Zr (ppm)	106.2	149.8	ND	ND	ND	ND
Sr (ppm)	132.2	95.8	ND	ND	ND	ND
Rb (ppm)	172.7	131.7	ND	ND	ND	ND
Ba (ppm)	445.1	449.3	ND	ND	ND	ND
S (ppm)	43.3	45.6	ND	ND	ND	ND

Rf₁ = Montmorilonita de Sena Madureira; Rf₂ = Montmorilonita; Rf₃ = Beidelita; Rf₄ = Nontronita, ND = Não determinado.

Tabela 2: Elementos trocáveis das amostras FT-SE e F-Esmec.

Elementos Trocáveis	Amostra FT-SE	Amostra F-Esmec
Ca ²⁺	114 mmol/L	167 mmol/L
Mg ²⁺	22 mmol/L	75 mmol/L
Na ⁺	7 mmol/L	10,5 mmol/L
K ⁺	13 mmol/L	22 mmol/L
Al ³⁺	30 mmol/L	30 mmol/L

4.1.3 Composição Mineralógica

4.1.3.1 DRX

A figura 17 ilustra os difratogramas da amostra F-Esmec após três processos de separação granulométrica. Como visto, os processos não alteraram significativamente a quantidade de quartzo presente na amostra.

Os difratogramas das amostras FT-SE e F-Esmec pelo método do pó (figura 18), mostraram que as duas amostras apresentam a mesma composição mineralógica, visto que os difratogramas são praticamente idênticos diferindo apenas nas intensidades dos picos referentes às reflexões do quartzo, que são muito mais intensos na amostra FT-SE.

As reflexões referentes aos espaçamentos basais d_{001} em 15 nm, 10 nm e 7 nm indicam a presença dos argilominerais esmectita, illita (muscovita) e caulinita respectivamente, além dos picos característicos do quartzo, que é o mineral mais abundante.

Dos argilominerais as esmectitas são as mais abundantes. Segundo Almeida (2005), as esmectitas ocorrem bastante na região central do Acre, mais precisamente entre os rios Purus e Juruá, as illitas apresentam ocorrência maior nos sedimentos dos rios Iaco e Caeté, e a caulinita é de menor ocorrência nestes sedimentos.

Estes minerais são frequentemente observados em argilas coletadas em território acreano, tendo sempre o quartzo como mineral mais abundante (FERNANDES, 2006; ALMEIDA, op. cit.).

O pico em 10 nm pode corresponder a illita ou a muscovita. Segundo a literatura (SANTOS, 1975) para distinguir estes dois minerais é necessário uma análise granulométrica dos argilominerais da amostra, mas devido às características geológicas do local de coleta (margem esquerda do rio Acre) os geólogos do IG afirmam se tratar do argilomineral illita.

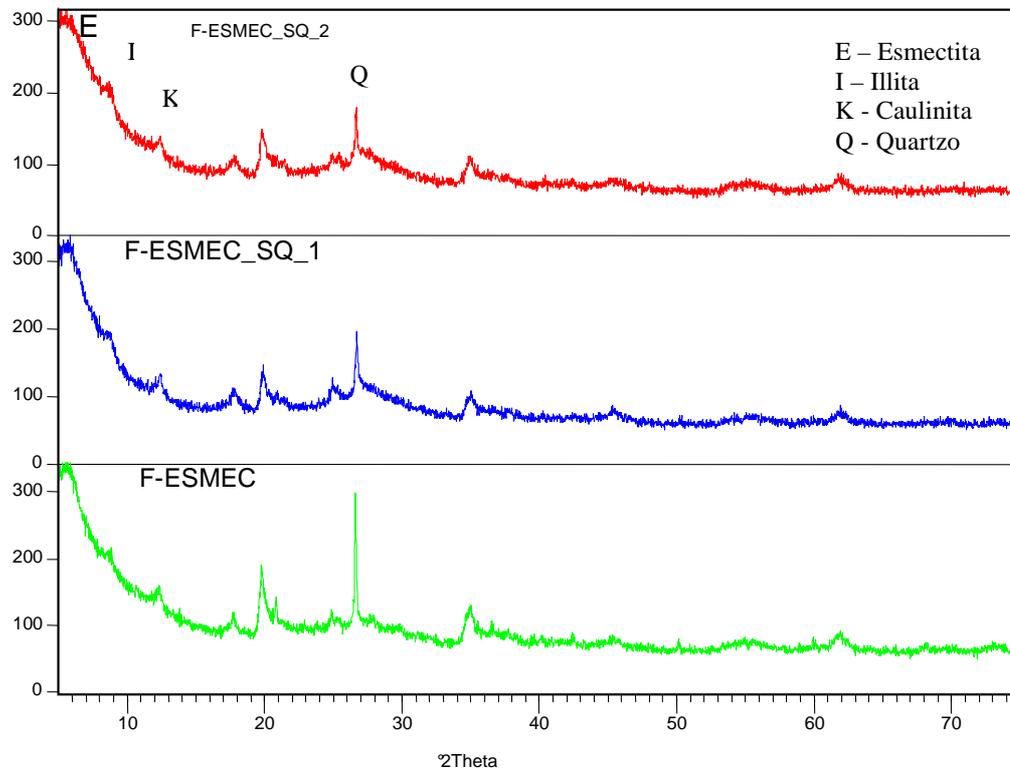


Figura 17: Difratoograma das amostras F-Esmec, F-Esmec-SQ1 e F-Esmec-SQ2.

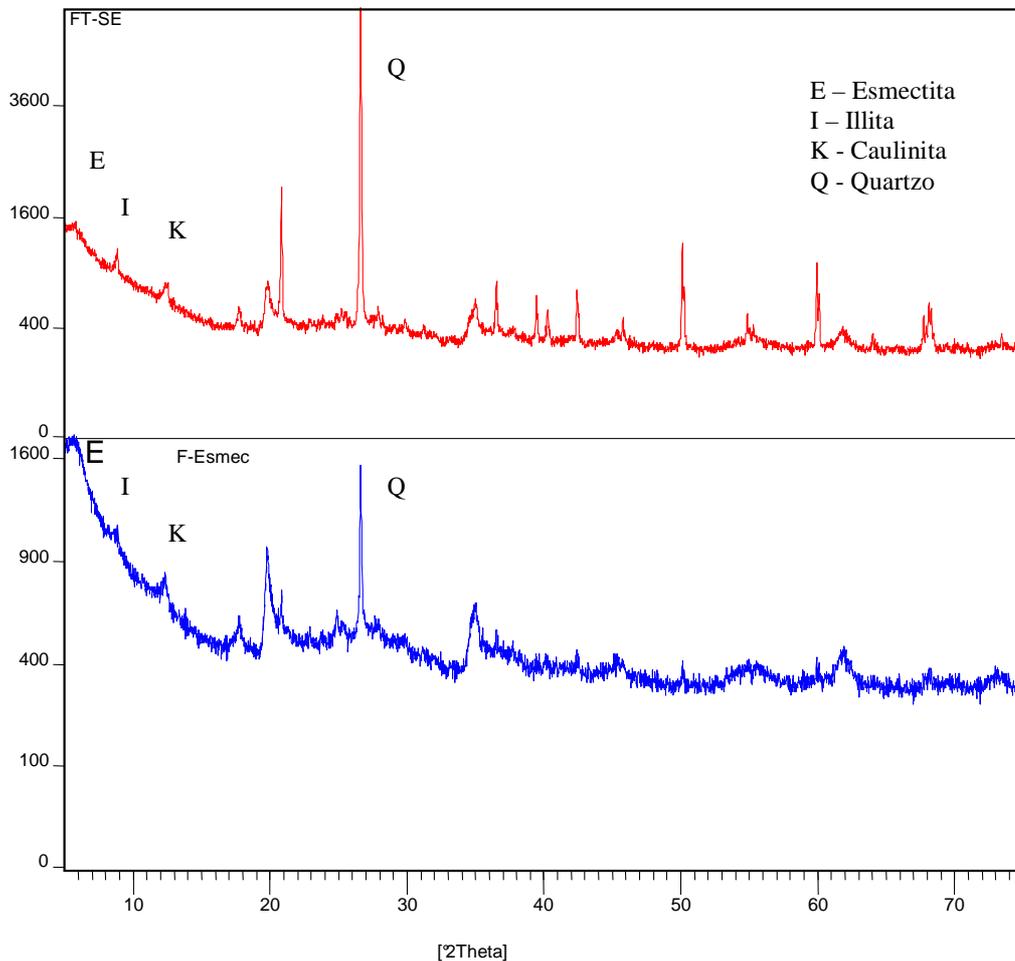


Figura 18: Difratoograma das amostras F-Esmec e FT-SE.

Para uma análise mais completa dos argilominerais, é necessário preparar uma lâmina onde os argilominerais se dispõem orientados na posição d_{001} , para que os picos sejam mais intensos (figura 19).

A análise da lâmina orientada mostrou picos em 15 nm, 10 nm e 7 nm mais intensos como esperado.

A lâmina orientada após análise em DRX foi submetida a tratamento com etilenoglicol, que no caso das esmectitas houve expansão do espaçamento basal d_{001} de 15 nm para 17 nm. As reflexões d_{001} de illita e caulinita após tratamento com etilenoglicol não sofrem alterações.

Após análise da amostra glicolada por DRX, a lâmina foi levada a mufla para aquecimento a 400°C e outra lâmina da mesma amostra foi aquecida a 550°C.

Com o aquecimento a 400°C os picos da caulinita (7 nm e 3,5 nm) ainda não sofreram desintegração.

Já com aquecimento a 550°C os picos de caulinita não estão mais presentes, apenas os correspondentes ao da illita.

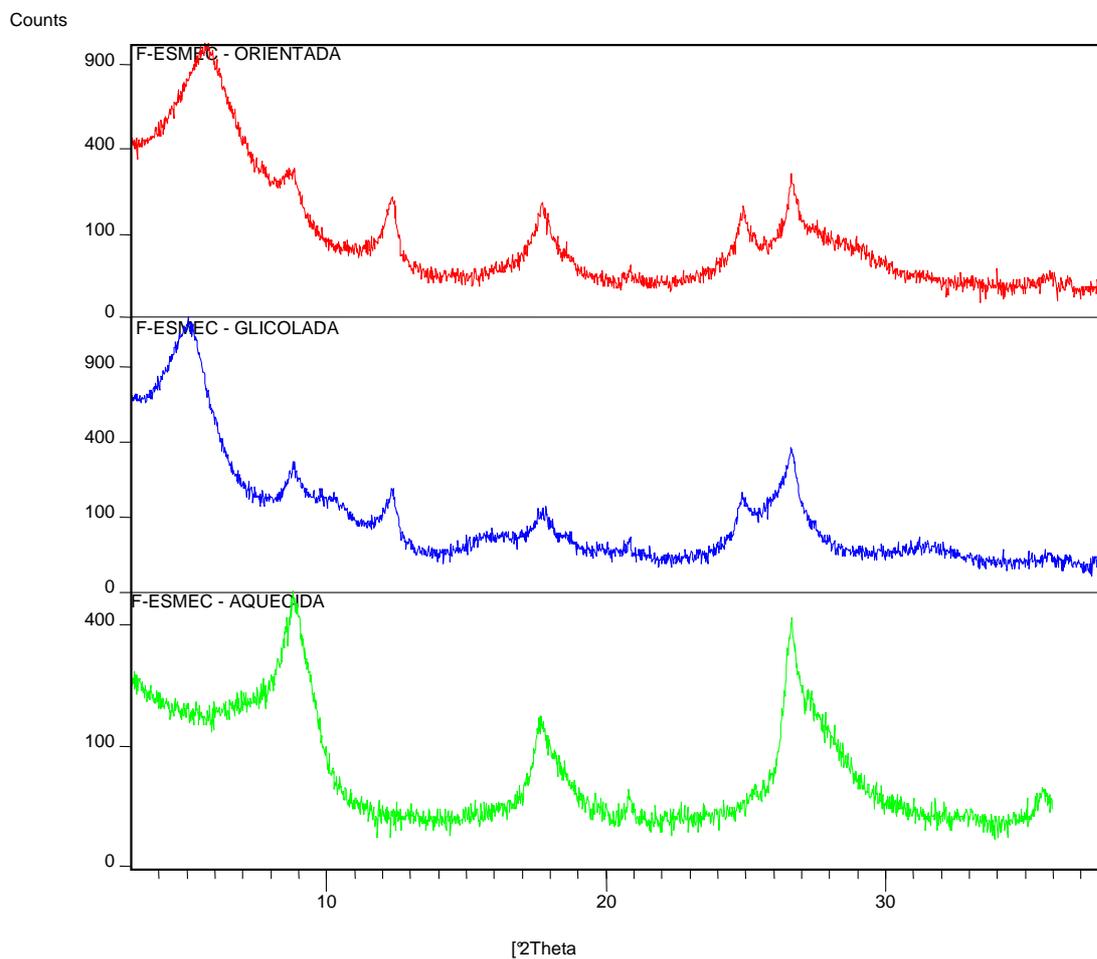


Figura 19: Difratogramas obtidos da amostra F-Esmec (orientada, glicolada e aquecida a 550 °C).

As reflexões (060) permitem distinguir se o argilomineral é dioctaédrico ou trioctaédrico, pois o eixo b da cela unitária é sensível ao tamanho dos cátions e ao fator de ocupação na folha octaédrica (MOORE e REYNOLDS, 1979).

A intensidade do pico 060 na amostra F-Esmec foi $d(060) = 1,49912$ nm em $61,8391 2\theta$; $d(060) = 1,49912$ nm em $62,0097 2\theta$ e $d(060) = 1,54152$ nm em $60,0154 2\theta$.

Comparando-se os dados obtidos das análises com os dados obtidos na literatura, conclui-se que os argilominerais esmectita, illita e caulinita são dioctaédricos.

Tabela 3: Reflexões (060) citadas na literatura para alguns argilominerais (Fonte: MOORE e REYNOLDS, op. cit.).

Mineral	d(060)	2 θ
Caulinita	1,490 Å	62,31
Montmorilonita	1,492 – 1,504 Å	62,22 – 61,67
Illita	1,499 Å	61,90
Nontronita	1,521 Å	60,91
Sepiolita	1,540 – 1,550 Å	60,07 – 59,65
Vermiculita	1,541 Å	60,03

4.1.3.1.1 Teste de Solubilidade com Ácido Diluído

O que foi observado nos difratogramas das amostras F-Esmec e FT-SE (Figura 20) após o tratamento ácido é que os picos ficaram mais arredondados evidenciando perda de cristalinidade da amostra e que houve decréscimo na posição dos picos das duas amostras, isto devido à lixiviação causada pelo ácido na amostra.

Estes dados estão coerentes com os dados encontrados na literatura. No estudo de Tavani e Volzone (1999), em que foi realizada a adsorção de ácido sulfúrico diluído ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$) por uma esmectita, foi verificado que durante o tratamento ácido da esmectita foi produzido um dano progressivo da sua estrutura cristalina, evidenciado pelos dados da amplitude e espaçamento d_{001} obtidos por DRX.

Dombrowsky e Henderson, apud Díaz e Santos (2001), evidenciaram que as esmectitas após tratamento com ácido apresentam as seguintes modificações: a borda do cristal se rompe e os cátions da folha octaédrica (Al^{3+} ou Mg^{2+}) são expostos ao ácido e se tornam solúveis; o diâmetro superficial dos poros expande; o “grau de cristalinidade” do argilomineral, avaliado pela medida do espaçamento d_{001} e amplitude, é reduzido; a área específica superficial da esmectita aumenta ao máximo, mas se submetida a tratamento adicional esta é reduzida.

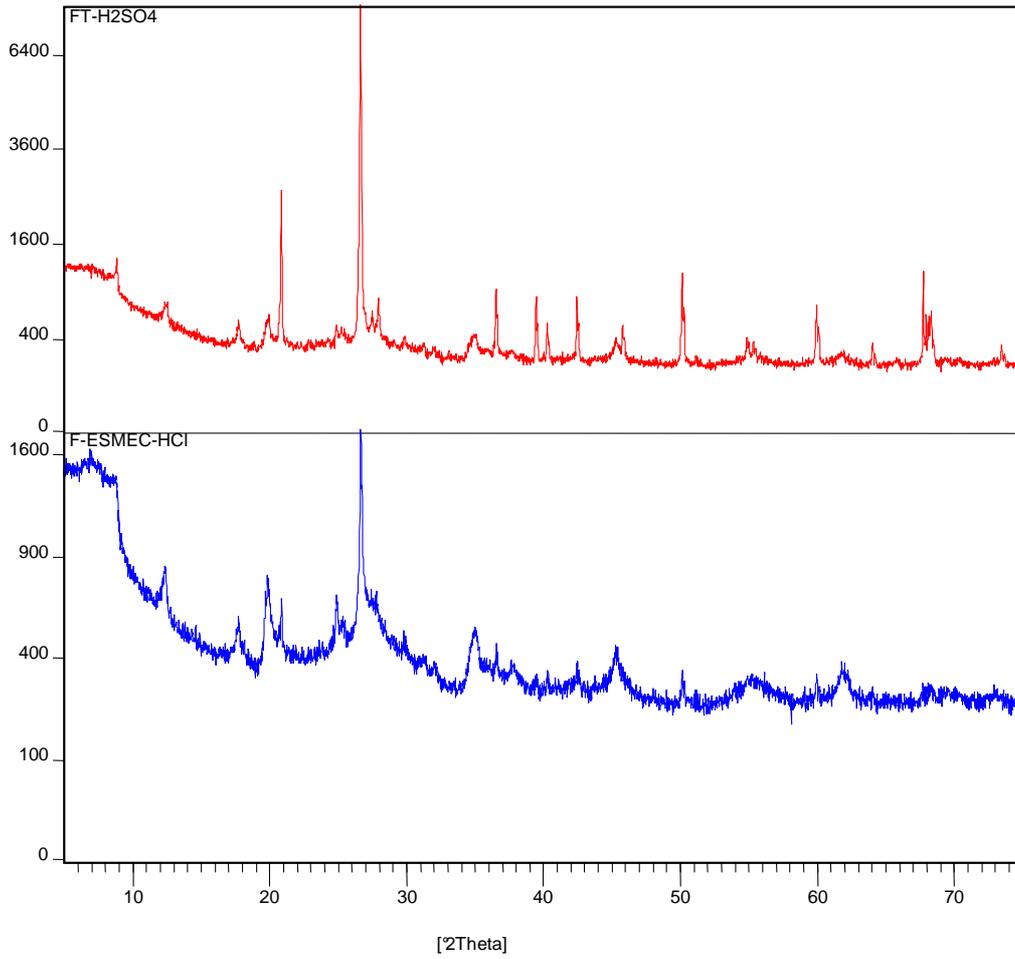


Figura 20: Difratoograma das amostras: F-Esmec tratada com HCl e da amostra FT-SE tratada com H₂SO₄.

4.1.3.1.2 Argila hidrofóbica

Assim como para o AM, não ocorreu alteração no espaçamento basal das amostras de argila após adsorção do BTMA, como descrito por Polubesova *et al* (1997).

Segundo Polubesova *et al* (1997), a espessura molecular do BTMA é 0,46 nm que corresponde ao espaço interlamelar das esmectitas montmoriloníticas.

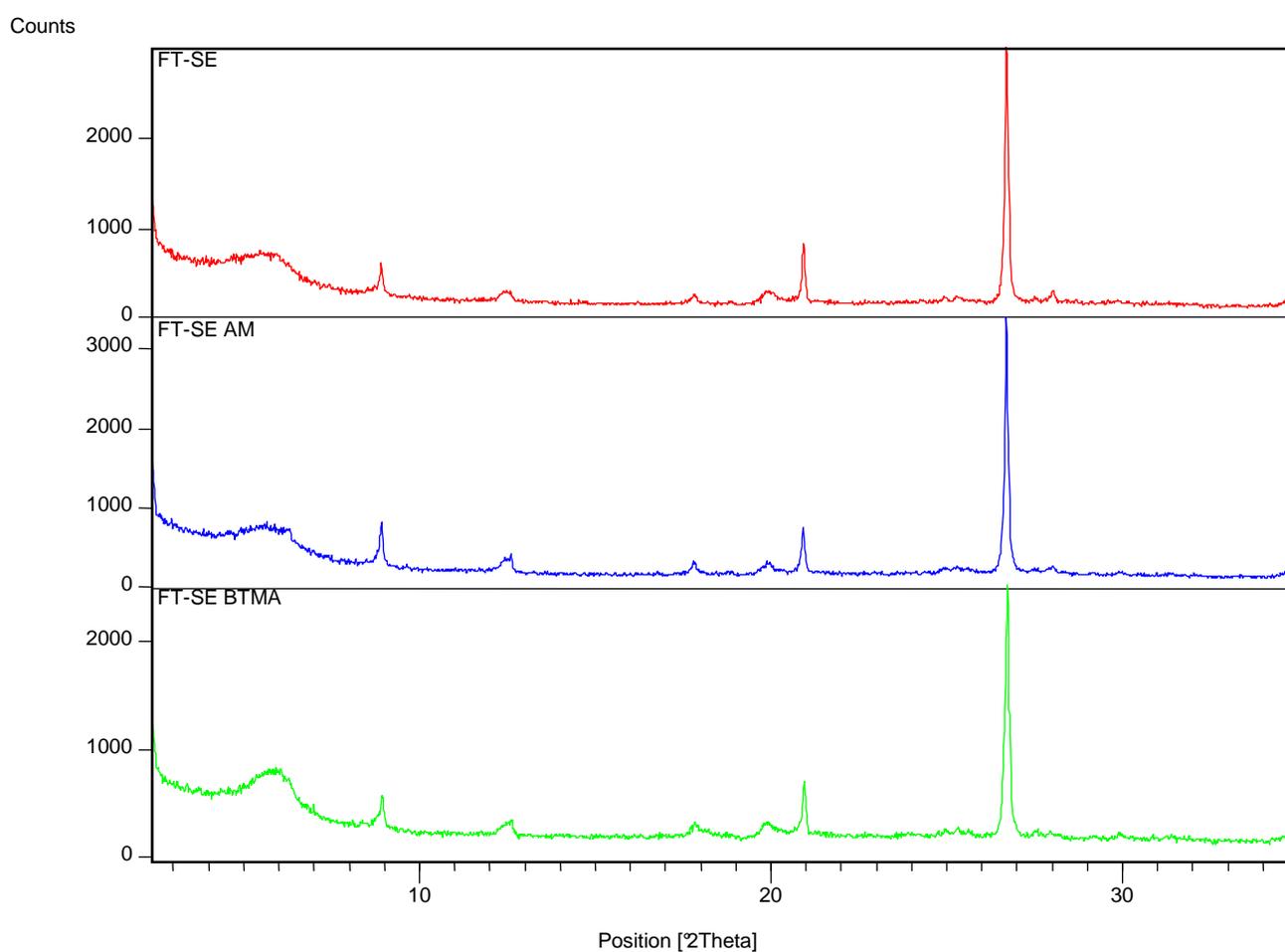


Figura 21: Difractogramas da amostra FT-SE, FT-SE/AM e FT-SE/BTMA.

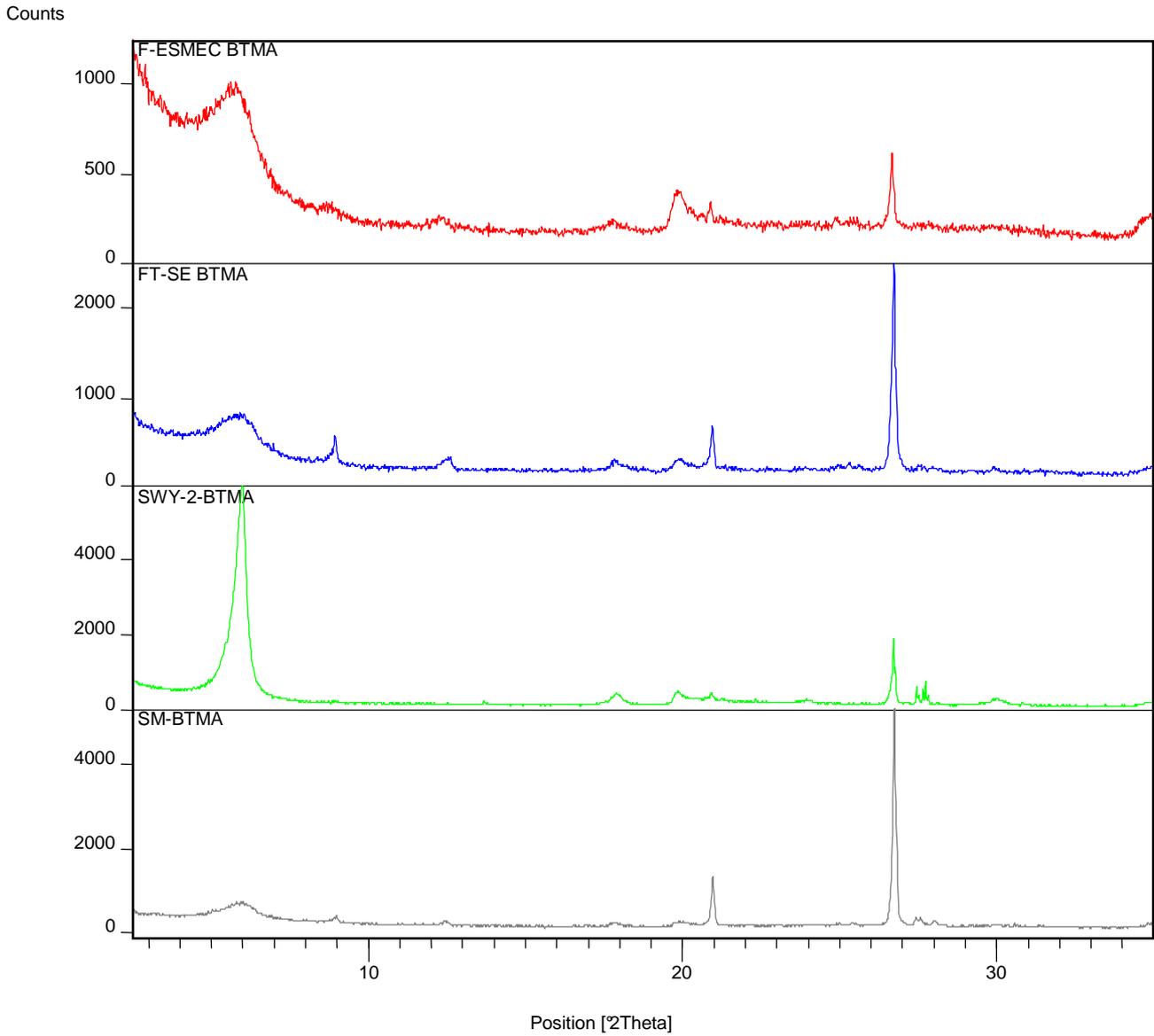


Figura 22: Difratoograma das amostras FT-SE, F-Esmec, SM e SWy-2 sob tratamento com BTMA.

4.1.3.2 FT-IR

Os espectros de infravermelho para as duas amostras (F-Esmec e FT-SE) se mostraram bastantes semelhantes em relação aos estiramentos observados, diferindo apenas na intensidade de algumas bandas. As bandas localizadas no intervalo 4000 – 3000 cm^{-1} apresentam a mesma intensidade nas duas amostras, nas demais, as bandas da amostra FT-SE apresentam maior intensidade e as bandas estão mais bem definidas em alguns intervalos.

Para a análise dos dados obtidos dos espectros de FT-IR foram consultados diversos dados encontrados na literatura, sendo que muitos deles divergiam em relação às atribuições dos estiramentos das bandas.

Na região de 400 – 800 cm^{-1} podem ser observados as deformações angulares (Si – O – M) das ligações nos tetraédros, fornecendo informações de substituições isomórficas tetraédricas (GADSDEN, 1975; FOLLETO *et al*, 2001; RODRIGUES 2003; MADEJOVÁ *et al*, 1994; MADEJOVÁ *et al*, 1996). Nas duas amostras foram observados duas banda, um em 778 cm^{-1} evidenciando que parte do silício foi substituído por alumínio na folha tetraédrica, outra banda em 530 cm^{-1} referente à frequência da ligação Si – O – Al, no qual o silício pertence à folha tetraédrica e o alumínio pertence à folha octaédrica, segundo Srasra *et al*, 1994.

De acordo com Chourabi *et al* (1981) e Serratosa *et al* (1968), na região compreendida entre 900 – 1100 cm^{-1} ocorrem às frequências de vibração angular da ligação Al – OH – Al da folha octaédrica, e os estiramentos das ligações Si – O no plano e fora do plano.

Outra região, entre 1620 – 1650 cm^{-1} está relacionada com a deformação da ligação da água de hidratação.

A última região situada entre 3400 – 3700 cm^{-1} também está relacionada com estiramentos da ligação da água de hidratação e dos estiramentos das ligações na folha octaédrica como observado por: Madejová *et al*, 1996; Tavani *et al*, 1999; Srasra *et al*, 1994; Folleto *et al*, 2001; Gadsden 1975; Van der Marel and Beutelspacher 1976.

Segundo Srasra *et al* (1994), as bandas em 3626 cm^{-1} e 915 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação Al – OH – Al podem caracterizar a argila como dioctaédrica ou

mais precisamente, como uma esmectita dioctaédrica. A fraca intensidade das bandas em 3695 cm^{-1} e 965 cm^{-1} sugerem que a presença de caulinita na amostra é inferior a 5%.

A intensidade da banda em 470 cm^{-1} é maior que a observada normalmente para esmectita dioctaédrica pobre em Mg. (Isto pode ser devido à presença de Mg como cátion trocável ou fazendo parte da estrutura cristalina).

A figura 23 mostra os espectros das amostras FT-SE e F-Esmec sobrepostas.

Os espectros de FT-IR (figuras 24, 25, 26 e 27) das amostras após tratamento com AM e BTMA, respectivamente, além das bandas referentes às argilas, mostram bandas referentes a estiramentos característicos de compostos orgânicos, tais como:

- Bandas em 3000 cm^{-1} – 2900 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C – H (C sp^2) do anel aromático e as ligações C – H (C sp^3) do grupo metil.
- Bandas na região de 1500 – 1000 cm^{-1} : nesta região são observados os estiramentos referentes as deformações das ligações C – N (N terciário) em 1350 cm^{-1} ; os grupos CH_3 tem torção com absorção característica em 1375 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} ; em 1450 cm^{-1} são observadas as deformações angulares do grupo CH_2 no plano; e dois picos largos em 1500 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} são observados referentes ao estiramento da ligação C = C.
- São observadas bandas de estiramentos na região de 2000 cm^{-1} – 1660 cm^{-1} característicos de anel aromático monossubstituído.
- Outras bandas também são características dos estiramentos das ligações C = C, nas regiões de 1600 cm^{-1} – 1475 cm^{-1} e 900 cm^{-1} – 690 cm^{-1} . (Silverstein *et al*, 1991).

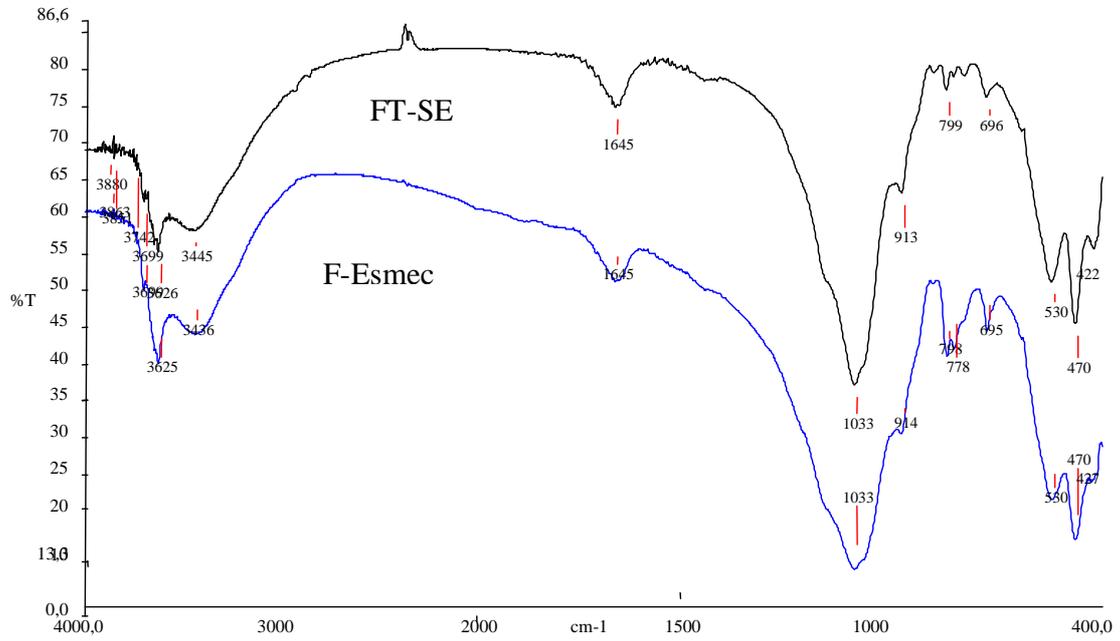


Figura 23: Espectro de FT-IR das amostras FT-SE e F-Esmec.

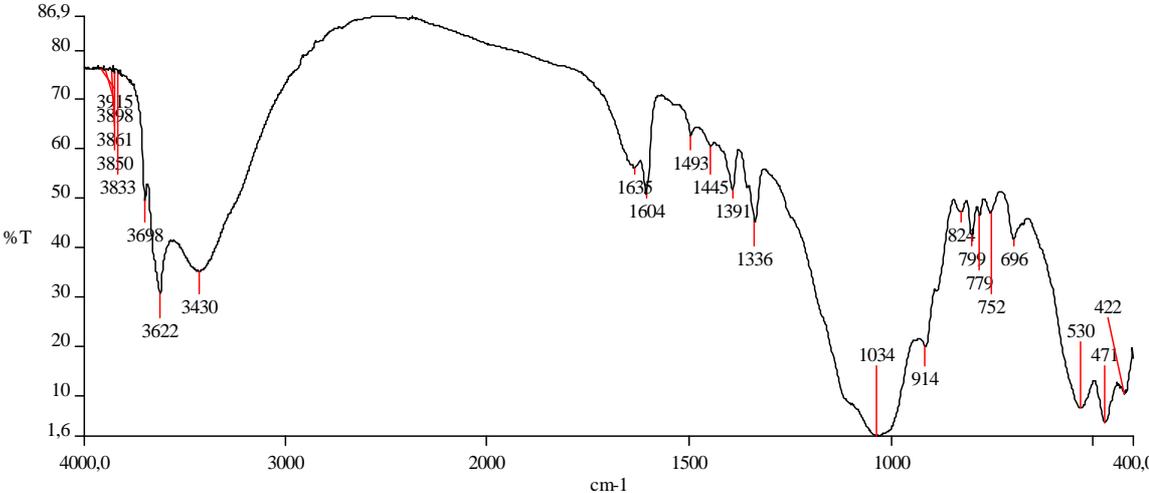


Figura 24: Espectro de FT-IR da amostra F-Esmec submetida a tratamento com AM.

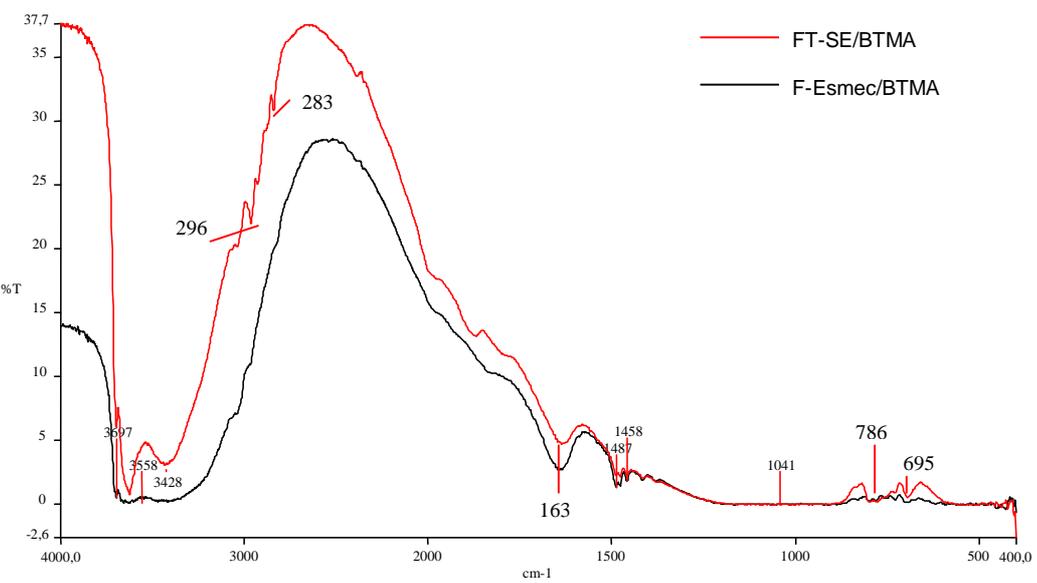


Figura 25: Espectro de FT-IR das amostras F-Esmec e FT-SE submetidas ao tratamento com BTMA.

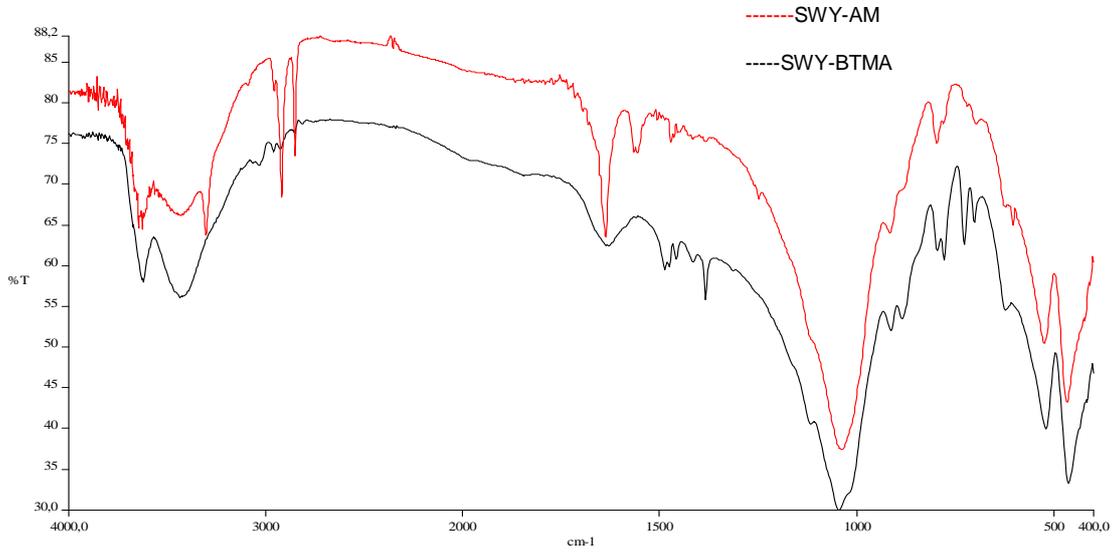


Figura 26: Espectro de FT-IR da amostra SWy-2 submetida a tratamento com AM e BTMA.

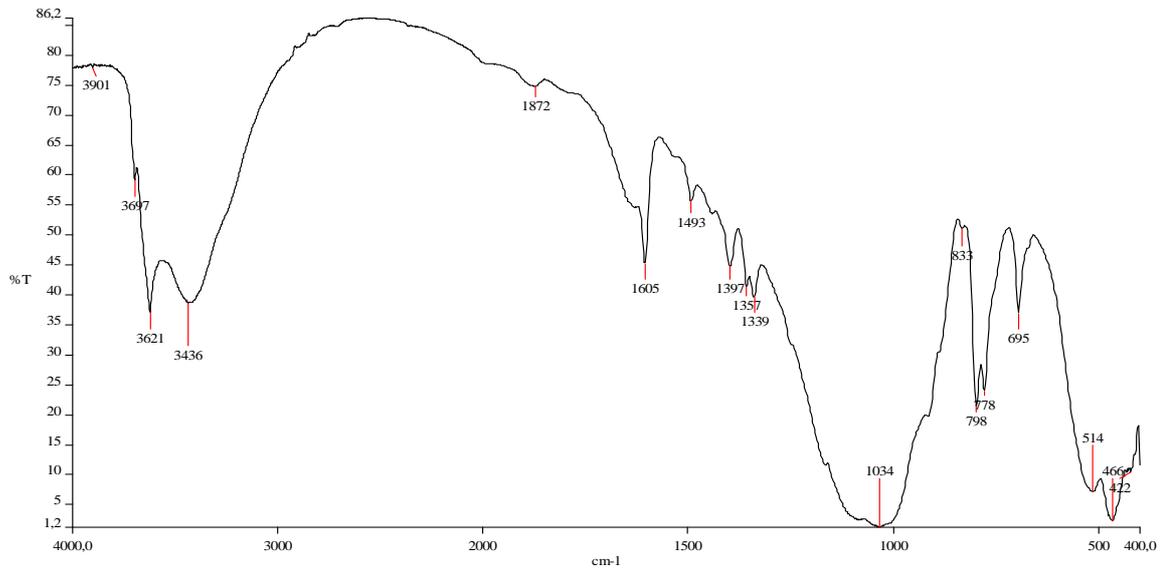


Figura 27: Espectro de FT-IR da amostra SM submetida a tratamento com BTMA.

As figuras 23 e 24 ilustram os espectros de FT-IR das amostras FT-SE/BTMA e F-Esmec/BTMA. Como o BTMA se trata de um composto orgânico, as principais bandas referentes aos estiramentos de suas ligações que permitem caracterizá-las, são equivalentes as discussões atribuídas aos espectros de FT-IR para o AM.

4.1.3.3 ATD – ATG

A curva ATD para a amostra F-Esmec apresenta cinco picos bem definidas e dois pouco definidas. O pico em 609 °C só é visível usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, não sendo visível com taxa de 20 °C/min, enquanto que o pico em 890 °C só é perceptível a 20 °C/min. A 10 °C/min os picos são mais intensos e mais estreitos que a análise feita a 20 °C/min, onde os picos são mais largos e curtos.

A figura 28 mostra as curvas de análise simultânea ATD – ATG para as amostras F-EMEC e FT-SE. Na amostra FT-SE, a curva de ATD mostrou comportamento um pouco diferente da amostra F-Esmec, apresentando dois picos não observados na curva da amostra F-Esmec e não sendo perceptível o pico em 890 °C.

Em ambas curvas de ATG houve duas grandes perdas de massa (Figura 28, Tabela 4). Entre 0 - 200 °C ocorre a maior perda de massa e está relacionada provavelmente a perda da água adsorvida na superfície das argilas. Observa-se que para a faixa de temperatura entre 400 - 600 °C onde ocorre perda de água, carbonização de matéria orgânica de acordo com Gomes (1984) e Tan et al (1986).

Dois picos intensos de reação endotérmica foram observados nas duas amostras, um abaixo de 100°C (em 70°C para a amostra total e 83°C para a amostra F-Esmec) e outro pico em 150°C. O primeiro pico corresponde à perda da água de umidade adsorvida na superfície da argila, é característico de caulinita. O segundo pico refere-se à perda da água adsorvida intercalada entre as camadas, principalmente de esmectitas e illitas (VIEIRA *et al*, 2003; TAN *et al op. cit.*).

Um outro pico de reação endotérmica foi observado em 510°C, que corresponde ao processo de desidroxilação dos argilominerais caulinita, illita e esmectita. De acordo com Rodrigues (2003), no caso da caulinita a desidroxilação inicia em 400°C e termina em 600°C, quando começa a formação da metacaulinita. Para illita e esmectita, a desidroxilação ocorre entre 400°C e 700°C, sendo que para dioctaédricos, a desidroxilação não destrói a estrutura cristalina que só começa a ser destruída com temperatura acima de 800°C. Mas se estes argilominerais forem trioctaédricos, a desidroxilação destruirá a estrutura cristalina.

No caso de amostra rica em ferro ocorre pico entre 500°C – 550°C, essa temperatura de perda de hidroxila caracteriza a amostra como rica em ferro (DA LUZ *et al*, 2003), não ocorrendo nas curvas da amostra SWy-2 devido esta conter pouco Fe.

O pico observado a cerca de 330° C corresponde a decomposição da matéria orgânica contida na amostra (FOLLETO *et al*, 2001). Este pico se apresentou em todas as amostras, exceto na amostra SWy-2.

Dois picos endotérmicos de baixa intensidade foram observados a 580°C e 600°C na amostra total. O primeiro corresponde à transformação do quartzo – α em quartzo – β . O segundo pico deve ser ao correspondente à perda de hidroxila da illita que ocorre geralmente nesta temperatura, de acordo com dados obtidos por Vieira *et al* (2000).

Na amostra esmec, nesta faixa ocorre apenas uma pequena banda em 609°C, que deve corresponder a illita.

A amostra F-Esmec teve 14,75% de perda de massa e a amostra FT-SE perdeu 15,38%.

Tabela 4: Temperaturas onde ocorreram transformações nas amostras: FT-SE, F-ESMEC, FT-SE/BTMA, FT-SE/AM, F-ESMEC/BTMA, F-ESMEC/AM, SM/BTMA E SWY-2/BTMA, ocorridas em ATD – ATG.

AMOSTRAS	TEMPERATURAS EM °C						
	< 200	≈ 250	350 - 400	≈ 500	≈ 600	≈ 700	900
F-ESMEC	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
FT-SE	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
F-ESMEC/BTMA	sim	sim	sim	sim	sim	não	não
FT-SE/BTMA	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
SM/BTMA	sim	sim	sim	sim	sim	sim	não
SWY/BTMA	sim	sim	sim	não	sim	sim	sim
F-ESMEC/AM	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
FT-SE/AM	sim	sim	sim	sim	não	sim	não
Perda de Massa	sim	sim	sim	sim	sim	não	não

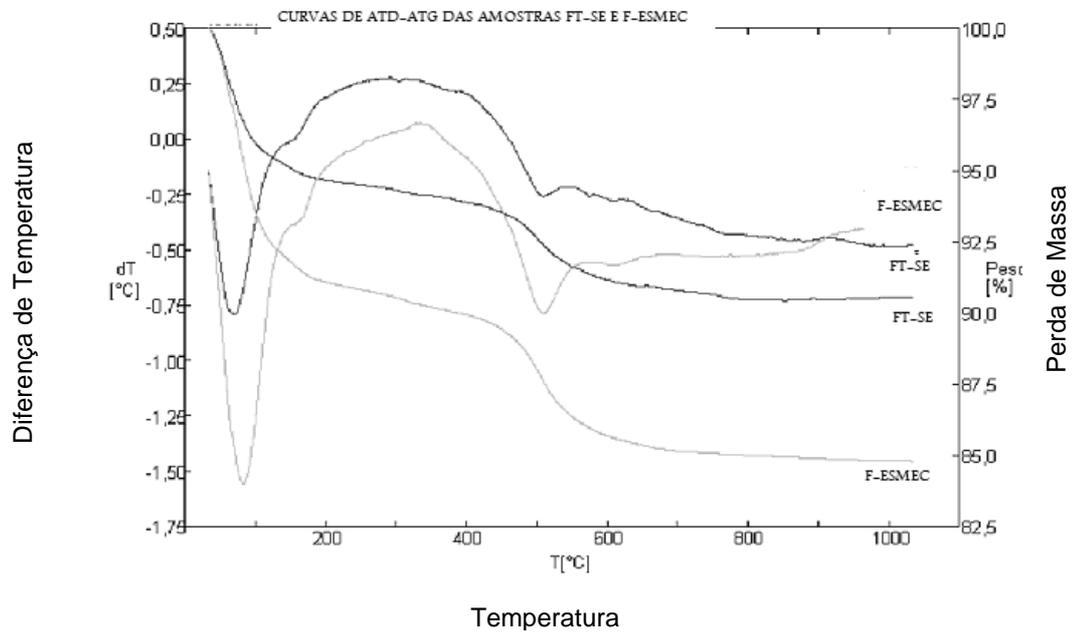


Figura 28: Curva de ATD – ATG das amostras F-ESMEC e FT-SE.

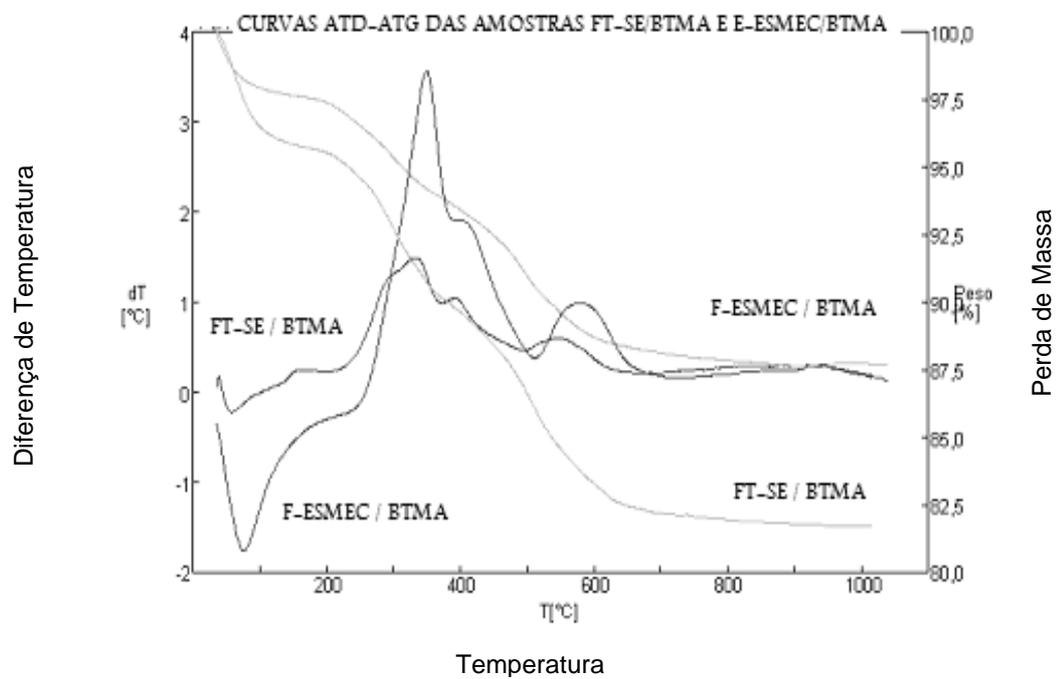


Figura 29: Curva de ATD – ATG das amostras F-ESMEC/BTMA e FT-SE/BTMA.

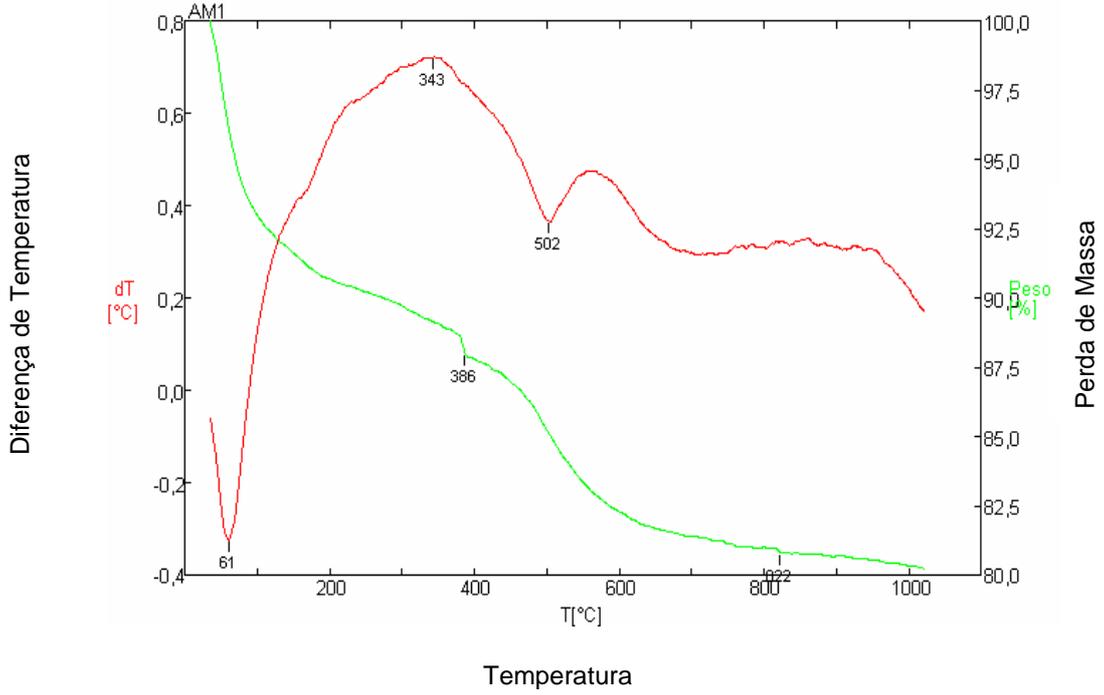


Figura 30: Curva de ATD – ATG da amostra F-ESMEC/AM.

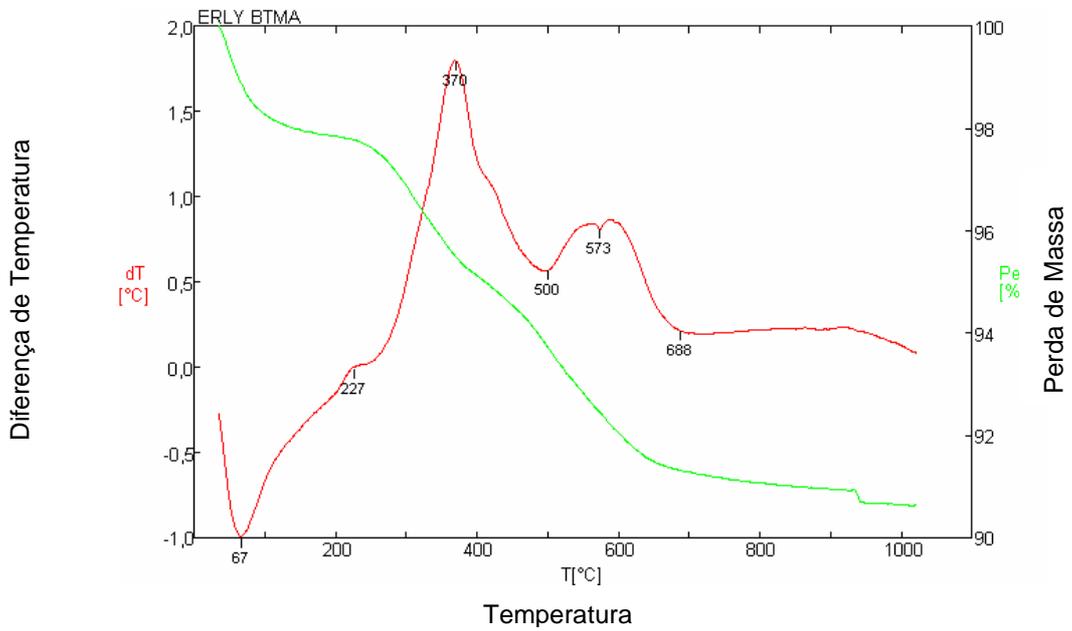


Figura 31: Curva de ATD – ATG da amostra SM.

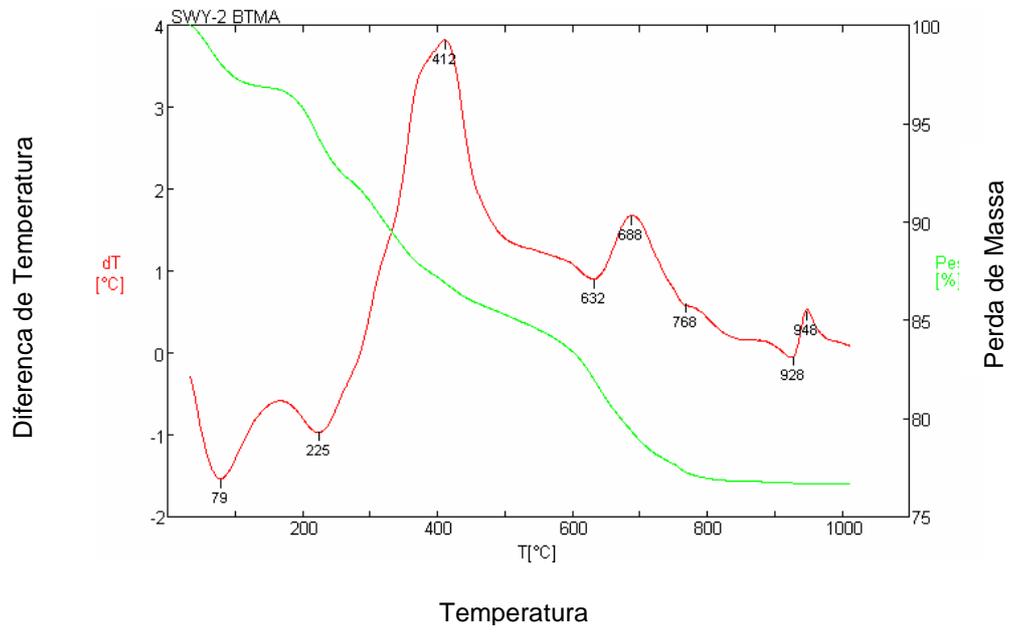


Figura 32: Curva de ATD – ATG da amostra SWy-2.

4.1.3.4 FRX

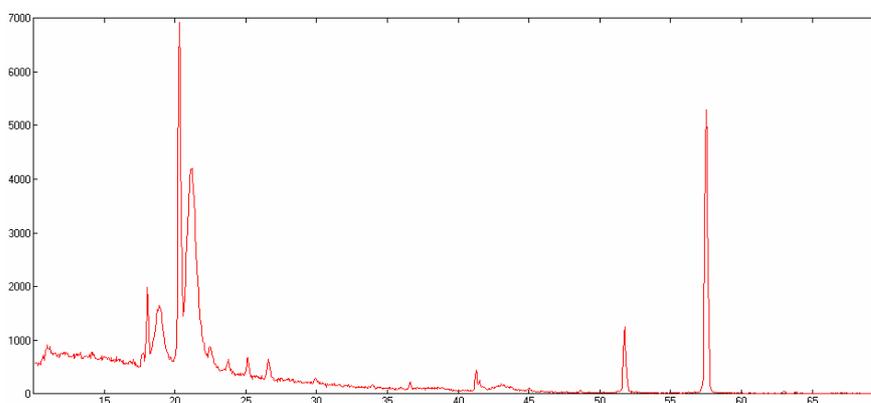


Figura 33: Espectro de fluorescência analisado com o cristal 2 e tubo de molibdênio para a amostra FT-SE.

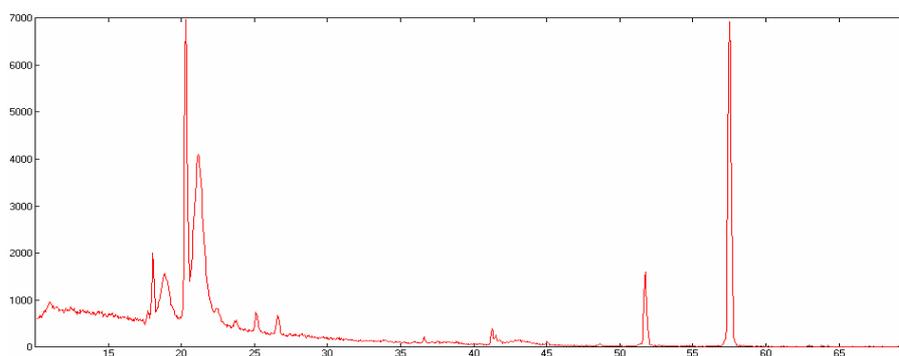


Figura 34: Espectro de fluorescência analisado com o cristal 2 e tubo de molibdênio para a amostra F-Esmec.

Os picos das duas amostras analisadas pelo tubo de molibdênio apresentam quase a mesma intensidade e apresentam os mesmos picos correspondendo aos mesmos elementos químicos nas duas amostras. A diferença mais notável são as intensidades dos picos do elemento ferro na amostra F-Esmec que são mais intensos (não serão discutidos aqui os resultados apresentados pelas amostras referentes aos demais

elementos químicos, visto que foi dado maior importância aos resultados referentes aos minerais pesados contidos nas amostras).

4.1.3.5 MEV

As imagens geradas em MEV com detector de elétrons secundários (SE), e condições de média resolução mostram que tanto a amostra FT-SE quanto a amostra F-Esmec apresentam a mesma textura: superfície rugosa com grãos muito evidentes que parecem ser aglomerados de grãos menores (figura 35).

Em condições de alta resolução, mais detalhes das estruturas das amostras foram observadas (figuras 38 e 43). Para a amostra F-Esmec, foi realizada imagens da amostra orientada, onde se pode observar melhor a textura do material (figuras 39 a 41). Esta amostra se assemelha muito com as imagens obtidas em MEV para a amostra SWy-2 obtidos por Da Luz (2003) onde a amostra apresenta-se de aspecto retorcido e emaranhado, de acordo com a descrição de Sousa Santos (1975).

As análises semiquantitativas MEV/EDS estão ilustradas nas figuras 44 – 47 e nelas foi evidenciado, como obtido nas análises químicas, composição compatível com argilominerais, apresentando picos intensos de Si (o mais intenso), Al, Mg, K e Fe.

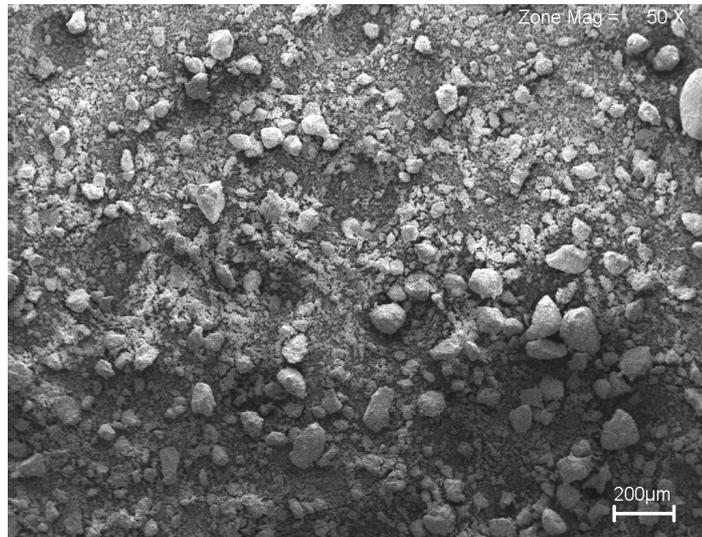


Figura 35: Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista geral com aumento de 50 X.

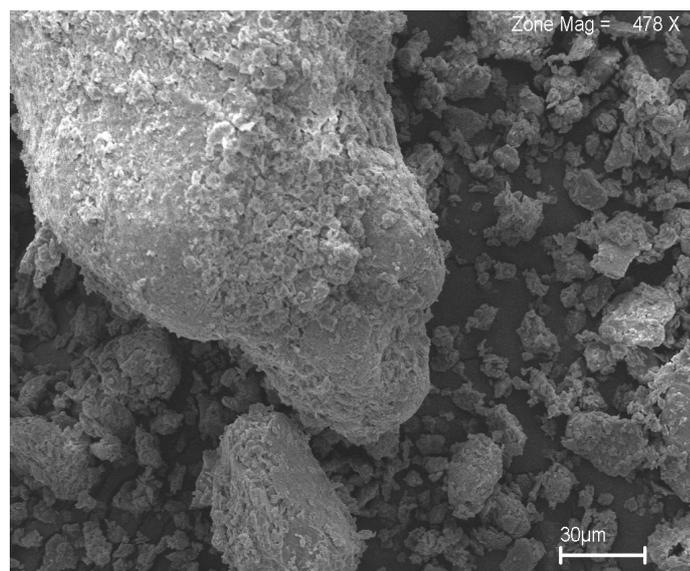


Figura 36: Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista com aumento de 478 X.

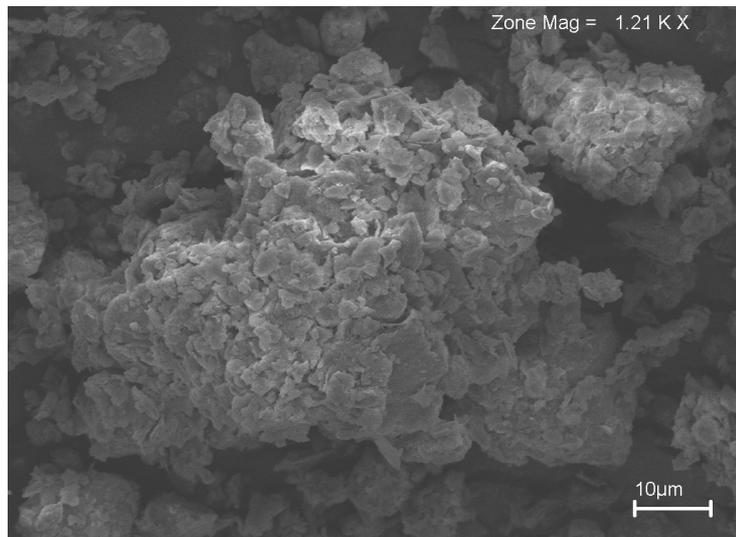


Figura 37: Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista com aumento de 1.21K X.

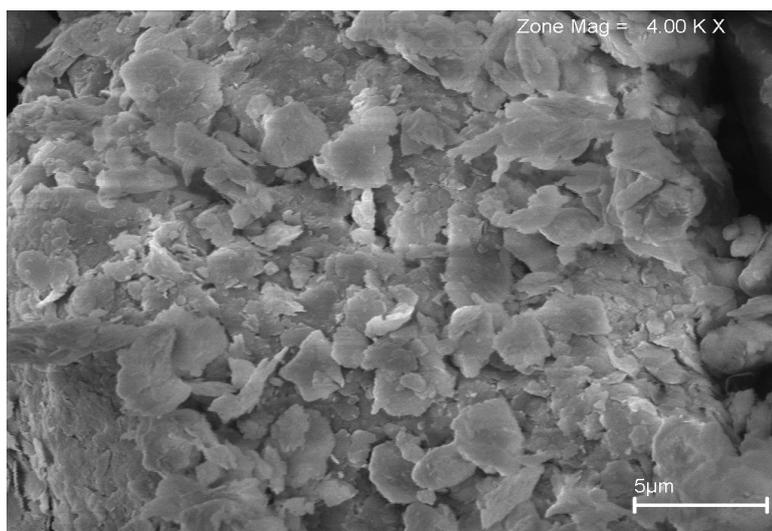


Figura 38: Imagem de MEV – ES da amostra FT-SE, vista com aumento de 4.00 K X.

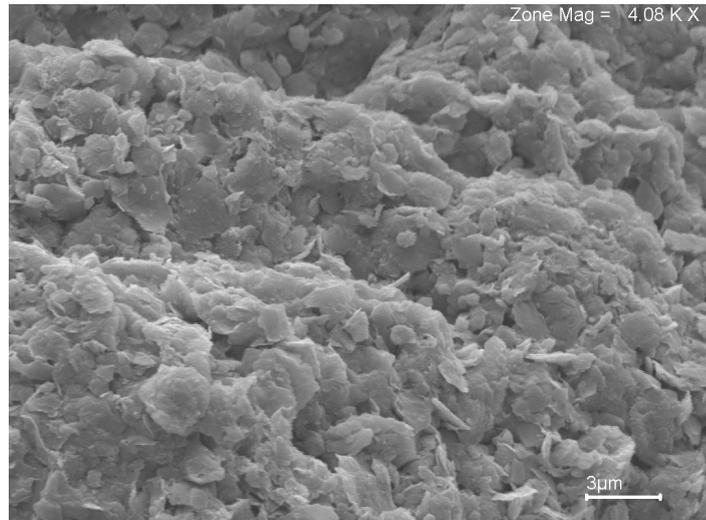


Figura 39: Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 4.08 K X.

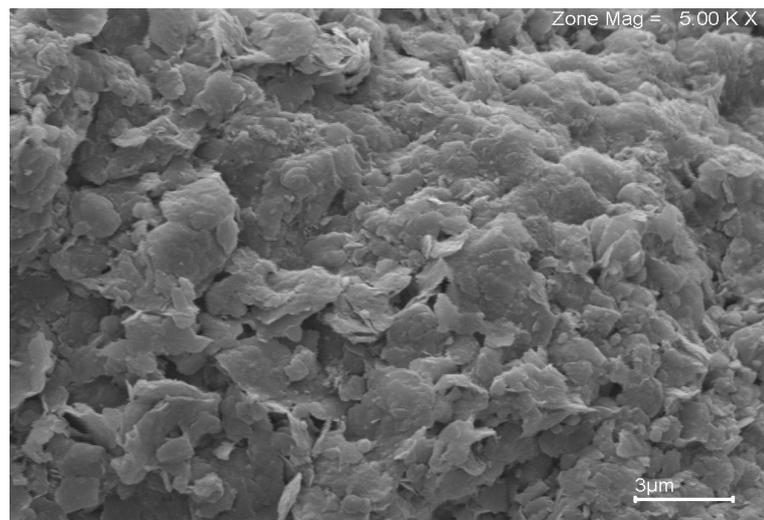


Figura 40: Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 5.00 K X.

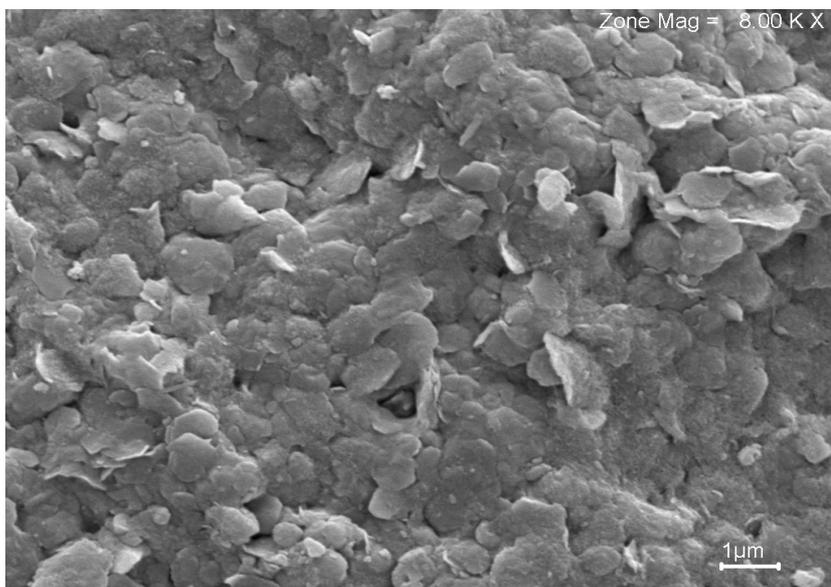


Figura 41: Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 8.00 K X.

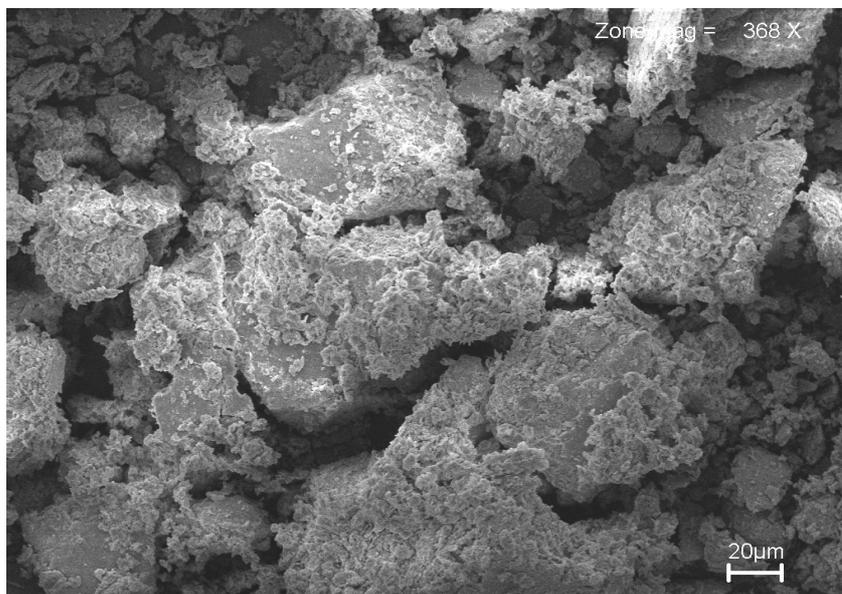


Figura 42: Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 368 X.

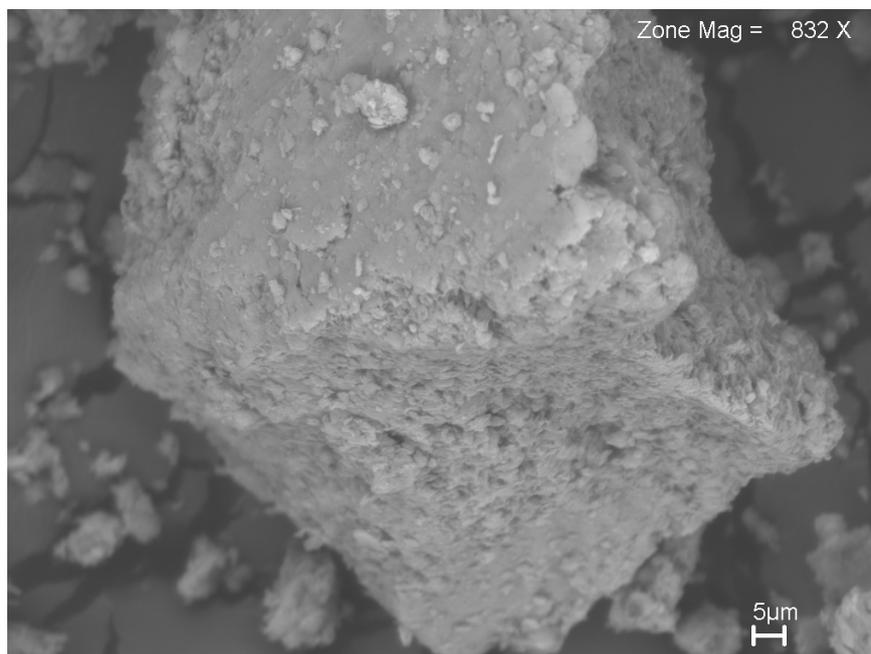


Figura 43: Imagem de MEV – ES da amostra F-Esmec, vista com aumento de 832 X.

As imagens capturadas com o detector de elétrons retro-espalhados (EDS) mostraram grãos claros, tendo composição química compatível com a composição de argilominerais.

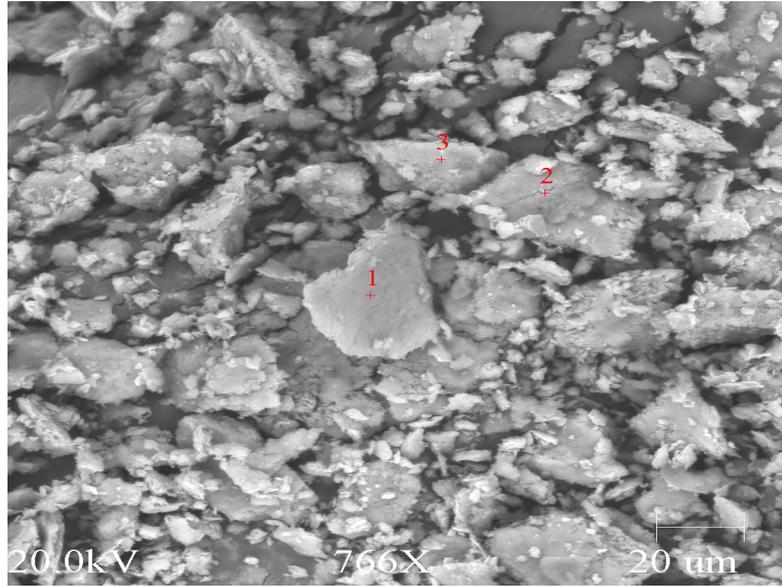


Figura 44: Imagem de MEV / EDS da amostra FT-SE, vista com aumento de 766 X.

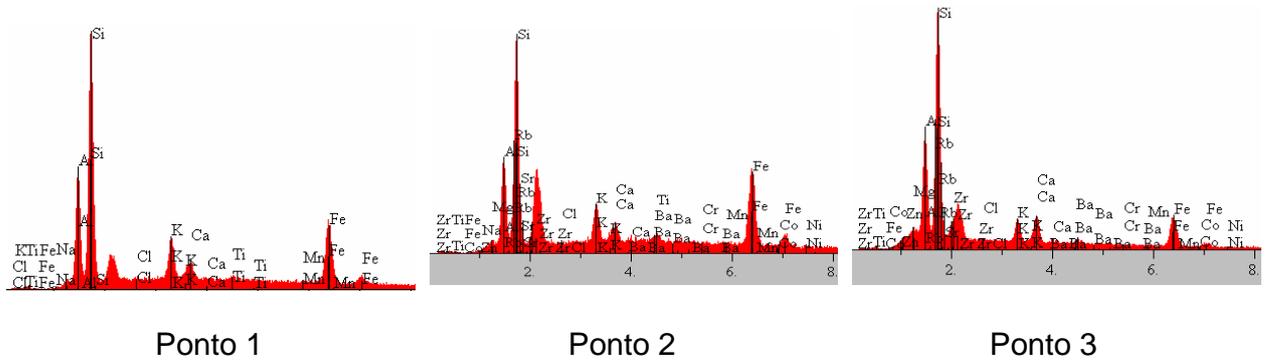


Figura 45: Espectro EDS dos pontos 1, 2 e 3 da figura 44.

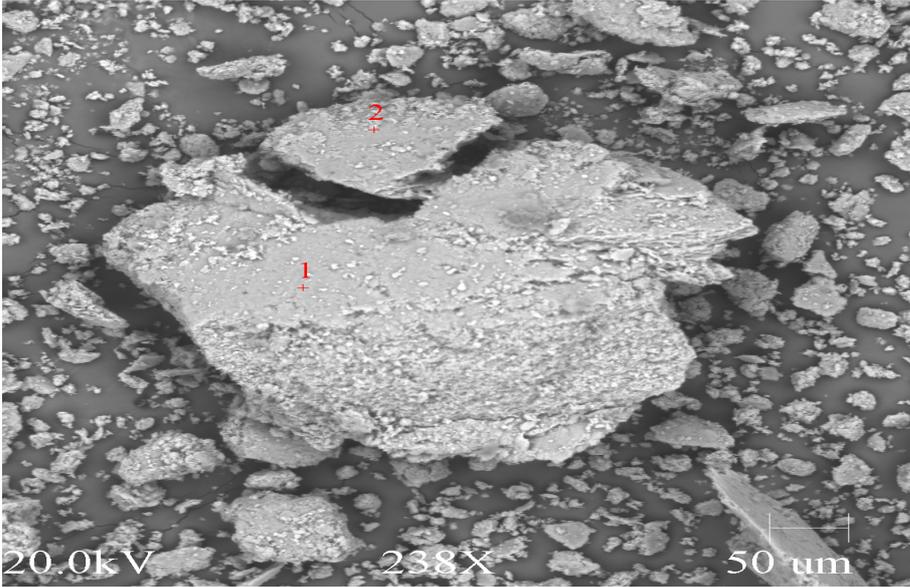


Figura 46: Imagem de MEV – RE da amostra F-Esmec, vista com aumento de 238 X.

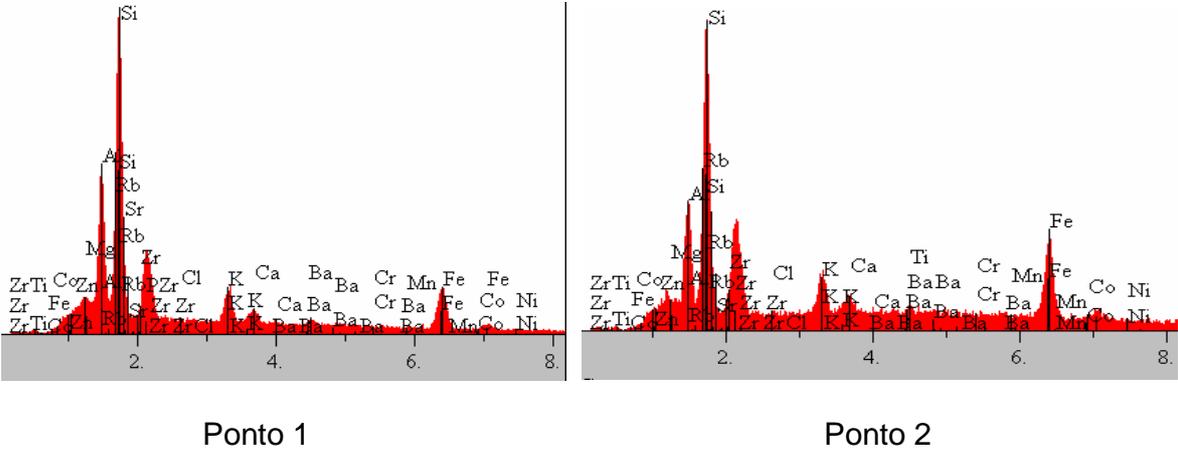


Figura 47: Espectro EDS dos pontos 1 e 2 da figura 46.

4.1.4 CTC

Os resultados de CTC obtidos por complexometria com EDTA foram melhores que os obtidos por AA. Na tabela 5 estão ilustrados os valores da CTC por complexometria com EDTA para as amostras FT-SE e F-Esmec em cmol/Kg.

Estes resultados estão um pouco acima da média encontrada para amostras naturais na literatura que é de 150 cmol/Kg.

Tabela 5: Valores de CTC obtidos a partir de tratamentos com cloreto, sulfato e acetato de magnésio empregando-se o método de Righi (1988) e determinando-se o Mg por complexometria com EDTA.

Amostra/unidade	EDTA/CTC/MgCl ₂	EDTA/CTC/Mg ₂ SO ₄	EDTA/CTC/(CH ₃ COO) ₂ Mg
F-Esmec(cmol.Kg ⁻¹)	177	186	173
FT-SE(cmol.Kg ⁻¹)	87	95	98

4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Adsorção de AM

O trabalho desenvolvido por Neumann *et al* (2000) consiste de uma grande contribuição quanto ao entendimento dos processos de interação entre corantes orgânicos (principalmente o AM) e argilas em suspensão aquosa, descrevendo especificamente sobre os corantes catiônicos em solução homogênea, corantes em meio micro-heterogêneos, sobre a influência das argilas nos processos de agregação de corantes e do efeito da adição de NaCl nas suspensões de argila contendo corantes.

Nas isotermas de adsorção de AM, as amostras F-Esmec, FT-SE e SM (figuras 49, 50 e 52, respectivamente) apresentaram o mesmo comportamento: a isoterma começa crescente e a partir do sétimo ponto ela tende a se manter constante.

A isoterma da amostra SWy-2 (figura 51) com AM se mostrou bem mais regular que as demais amostras (seus pontos estão dispostos uniformemente) e só a partir do nono ponto que a isoterma começa a ficar constante.

A figura 48 ilustra as isotermas de adsorção do AM das quatro amostras. Como observado, as amostras F-Esmec e FT-SE apresentam comportamento praticamente idênticos, sendo que a amostra F-Esmec apresenta um discreto aumento no valor de Q.

Para se interpretar com mais precisão os dados experimentais de adsorção, geralmente são empregados modelos teóricos cujo objetivo é estimar graficamente os parâmetros dessas equações na forma linear.

O ajuste dos dados experimentais foram obtidos com os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Estes dois modelos foram escolhidos por serem modelos simples e de fácil entendimento e por estes reproduzirem bem os dados experimentais.

Em todas as isotermas teóricas de Langmuir, os valores de Q foram multiplicados por 10^{-3} , pois a mesma se distanciou bastante das isotermas experimentais e de Freundlich.

**Isotermas de adsorção de AM pelas amostras:
F-Esmec, FT-SE, SWy-2 e SM**

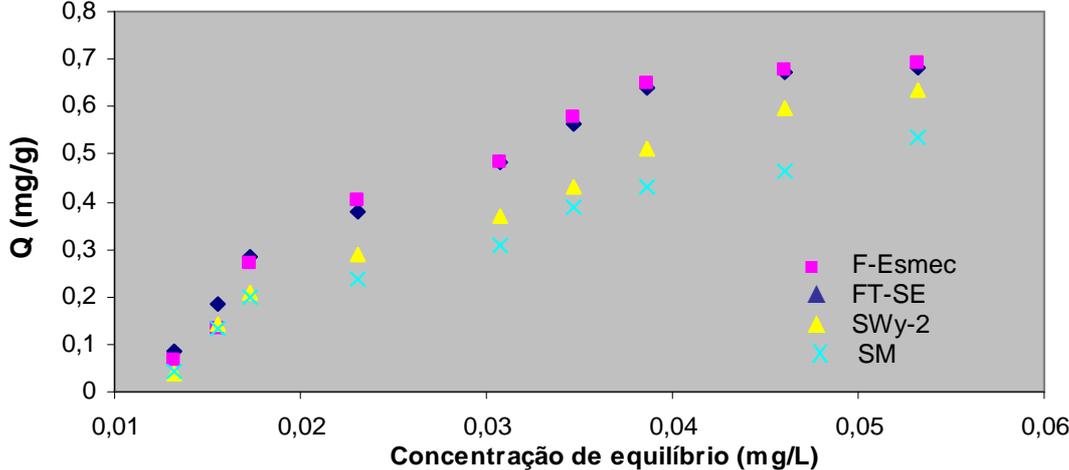


Figura 48: Isotermas de adsorção do AM pelas amostras F-Esmec, FT-SE, SWy-2e SM.

**ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AM PELA
AMOSTRA F-Esmec**

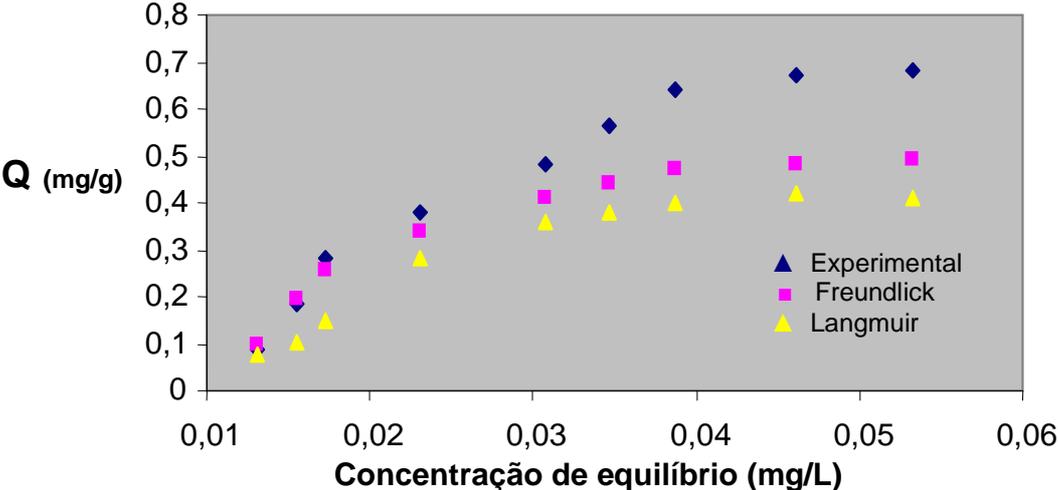


Figura 49: Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec.

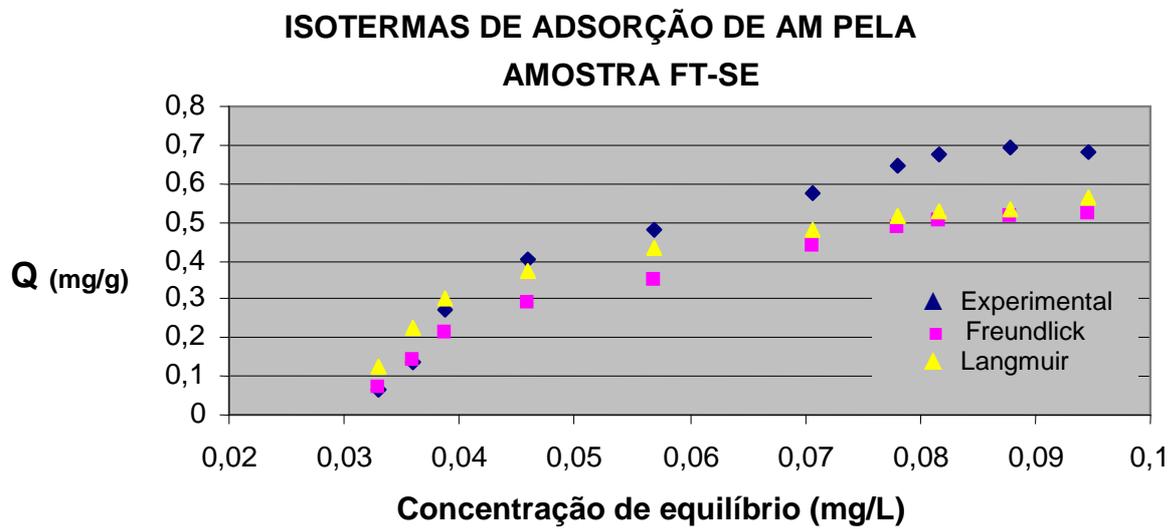


Figura 50: Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra FT-SE.

O comportamento apresentado pelas amostras FT-SE e F-Esmec foi bem semelhante.

A figura 50 mostra a isoterma de adsorção da amostra SWy-2 e as respectivas isotermas teóricas de Freundlich e Langmuir.

O resultado apresentado por esta amostra está de acordo com os dados apresentados por Hang e Brindley (1970), Rytwo *et al* (1991) e Margulies *et al* (1988). Nestes trabalhos são estudados os mecanismos de interação da montmorilonita padrão de Wyoming (SWy – 1) com o Azul de metileno e outros corantes orgânicos. O AM é utilizado principalmente para se determinar a área específica e a CTC da montmorilonita SWy-1.

Como esperado, a amostra coletada no Acre apresentou diferente comportamento em relação a montmorillonita SWy-2, devido ser uma amostra natural, com diferenças no pH, composição, impurezas, etc.

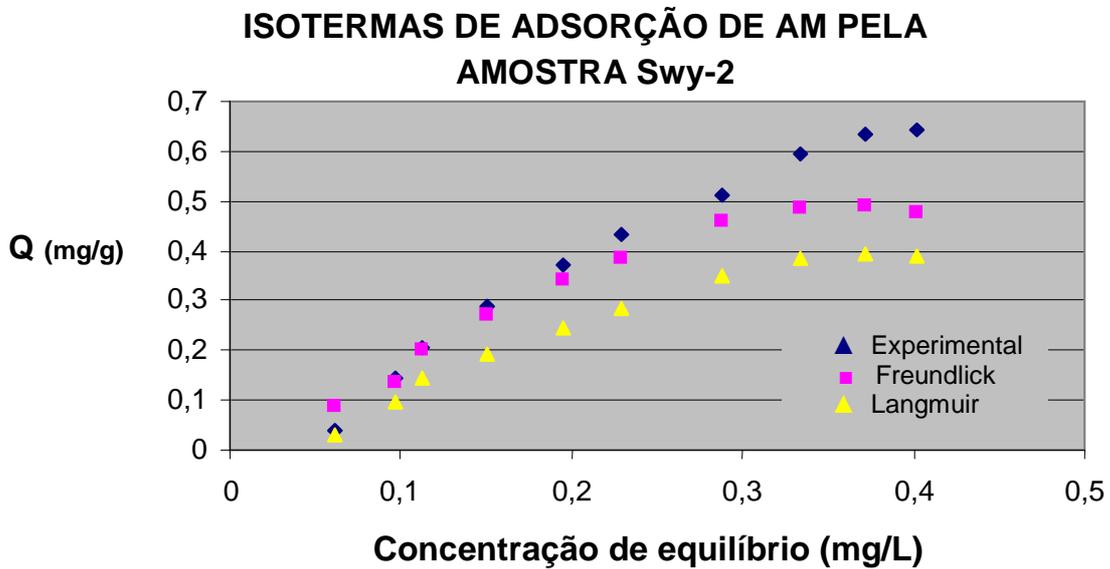


Figura 51: Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra SWy-2.

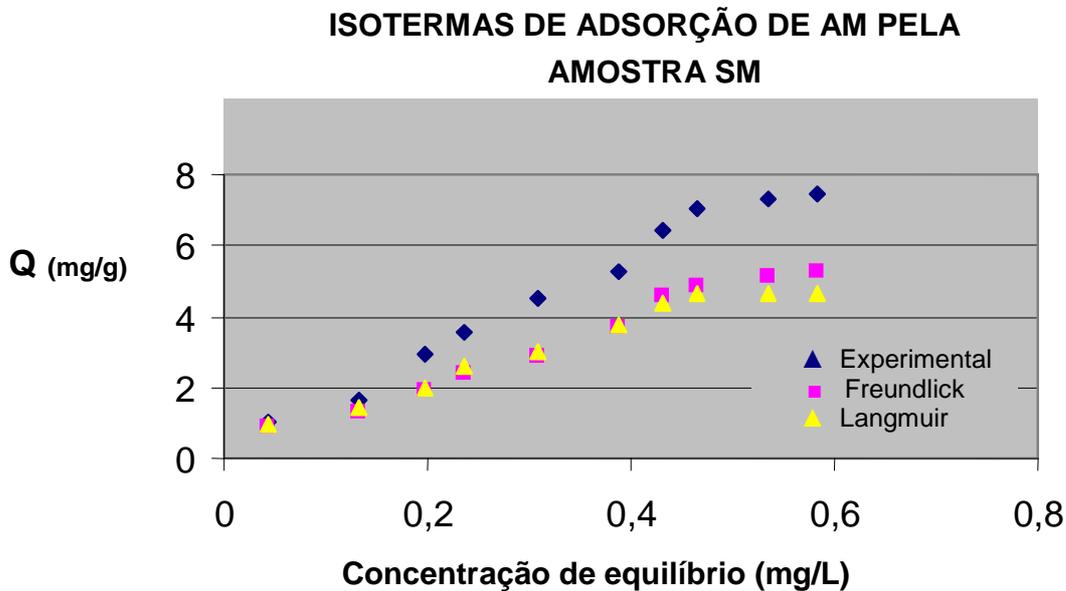


Figura 52: Isotermas de adsorção de AM (experimental e teóricas) pela amostra SM.

4.2.2 Adsorção de Ni pela amostra F-Esmec

O níquel (Ni), apesar de não ser considerado um poluente potencial, está presente no lixo doméstico e o seu acúmulo (aumento de concentração) nos lixões ou aterros sanitários pode contaminar o solo e os mananciais de abastecimento de água, estando presente em várias ligas metálicas, ímãs, misturadas em gesso, em aço inoxidável, alguns recipientes para uso em meio básico, turbinas e motores a jato, filamentos de radiadores elétricos, moedas, etc., além de ser eliminado como resíduo em efluentes (LEE, 1996; MAHAN e MYERS, 1995).

Os experimentos mostraram que 1h é o tempo suficiente que a amostra deve ficar sob agitação com a solução de Ni para se obter bons resultados de adsorção, pois o valor de Q, em mg/g, de Ni adsorvido após 24 h de agitação da solução foi praticamente o mesmo obtido sob agitação por 1h (figura 53).

As figuras 54, 55 e 56 mostram as isotermas de adsorção da amostra F-Esmec sob diferentes tempos de agitação da amostra F-Esmec em contato com a solução de Ni (1, 12 e 24 hs).

Os sete primeiros pontos também são suficientes para se observar uma boa isoterma.

A isoterma de Freundlick é a que mais se aproxima das isotermas experimentais para a adsorção de Ni pela amostra F-Esmec.

Isotermas de Adsorção de Ni pela amostra F-Esmec

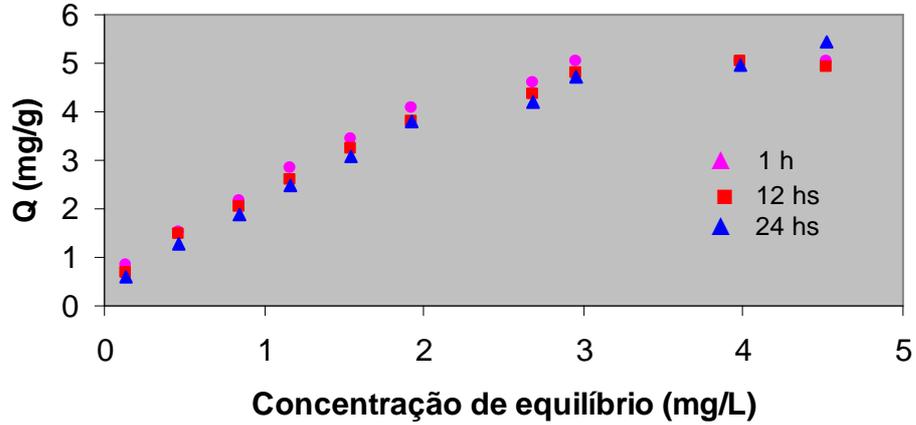


Figura 53: Isotermas de adsorção de níquel pela amostra F-Esmec sob 1, 12 e 24 hs de agitação.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Ni PELA AMOSTRA F-Esmec 1h

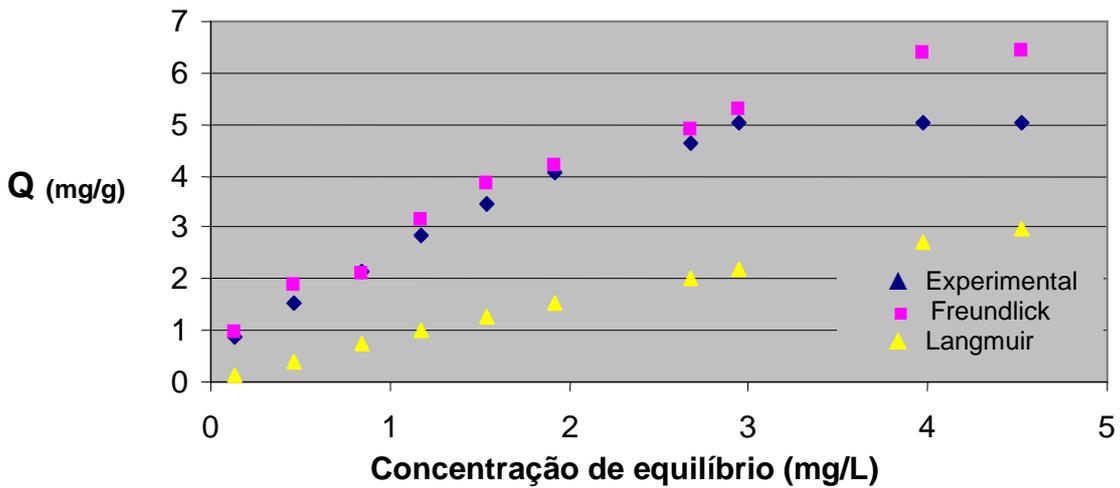


Figura 54: Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec (amostra submetida a agitação por 1h).

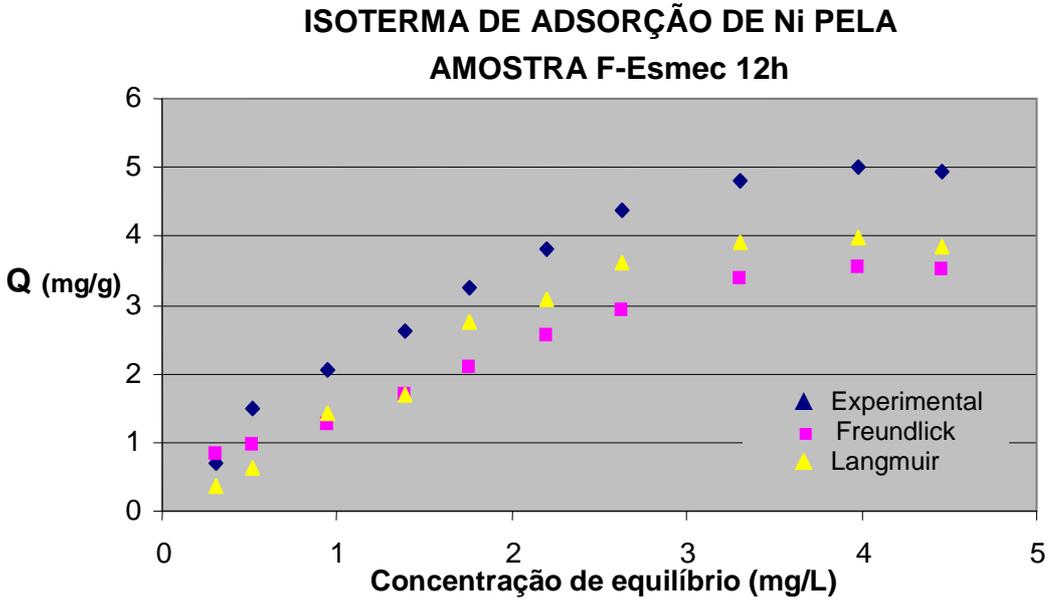


Figura 55: Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec (amostra submetida a agitação por 12h).

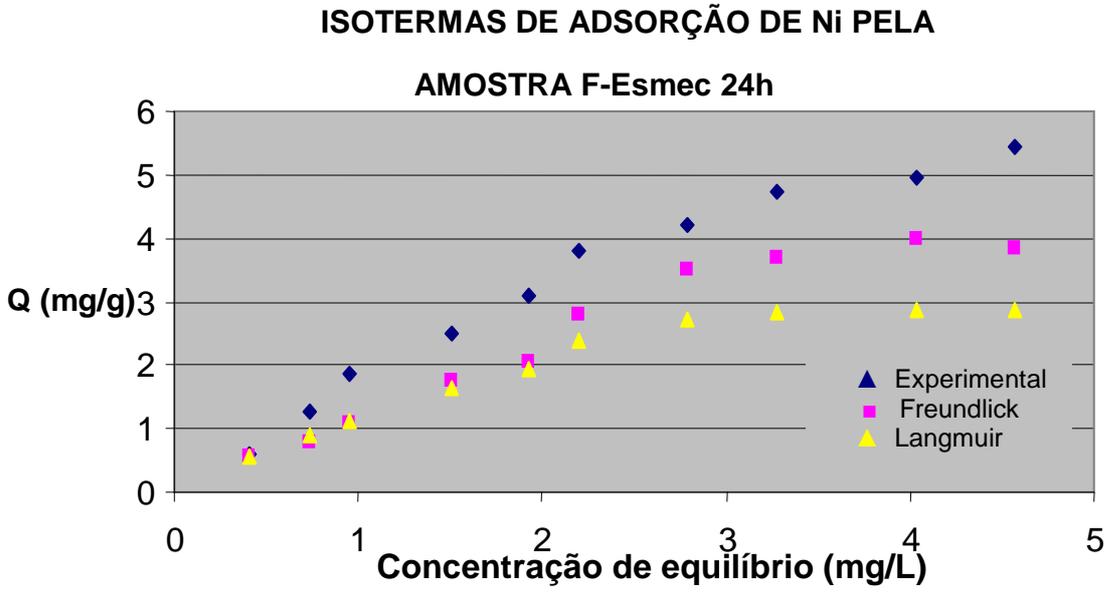


Figura 56: Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec (amostra submetida a agitação por 24h).

4.2.3 Co-adsorção de Ni pelas argilas - BTMA

Nas figuras 57 e 58 são ilustradas as isotermas experimentais e teóricas de adsorção de níquel pelas amostras FT-SE/BTMA e F-Esmec/BTMA.

Na adsorção de Ni pelas amostras FT-SE/BTMA e F-Esmec/BTMA, figura 60, as isotermas das amostras se assemelharam muito e se mostraram bem uniformes.

Não ocorreu, como esperado, uma diminuição na adsorção do Ni pelas amostras FT-SE e F-Esmec sob tratamento com o cátion de amônio quaternário. Isto se deve as interações específicas existentes entre adsorvente e adsorvato, como observado nos experimentos de Gersti and Mingelgrin (1979). Quando comparado os resultados de adsorção da amostra F-Esmec sem tratamento com o cátion orgânico e da amostra com o tratamento, figura 59, observa-se que a amostra F-Esmec/BTMA adsorve melhor o Ni.

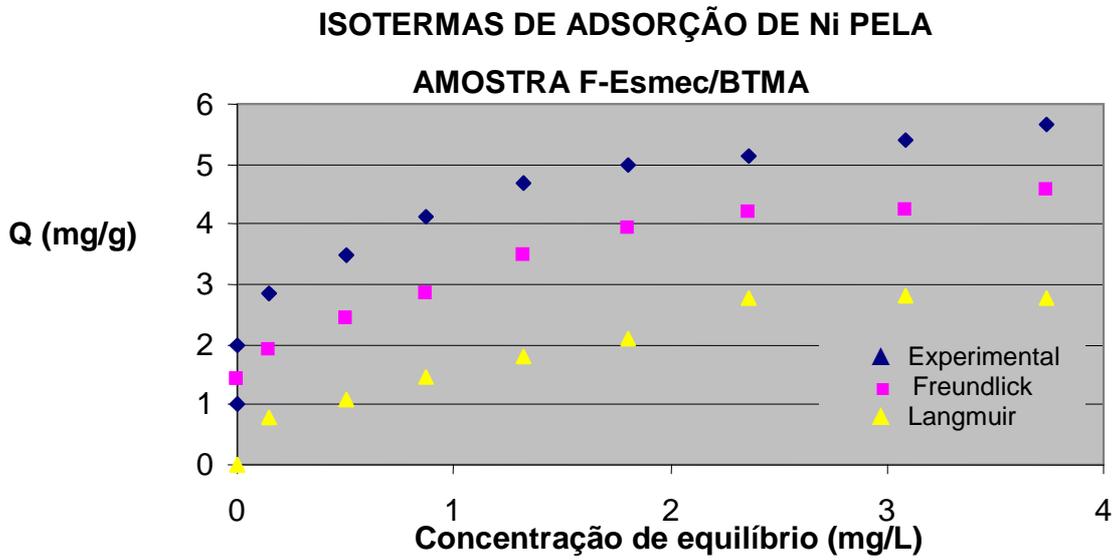


Figura 57: Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra F-Esmec / BTMA.

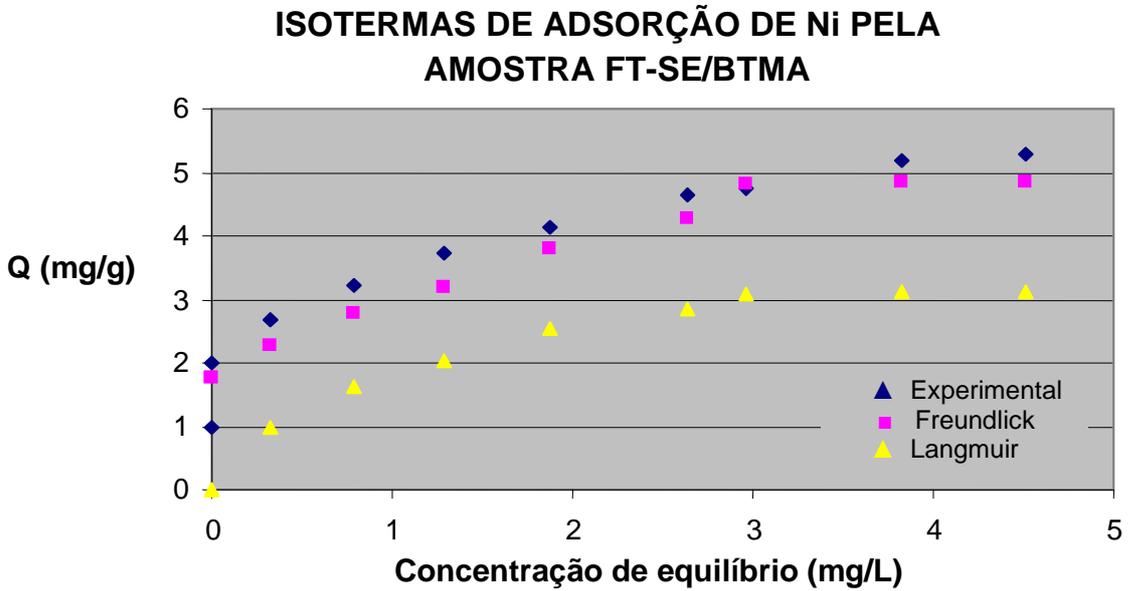


Figura 58: Isotermas de adsorção de níquel (experimental e teóricas) pela amostra FT-SE / BTMA.

**Isotermas de adsorção de Ni pelas amostras:
F-Esmec/BTMA e F-Esmec**

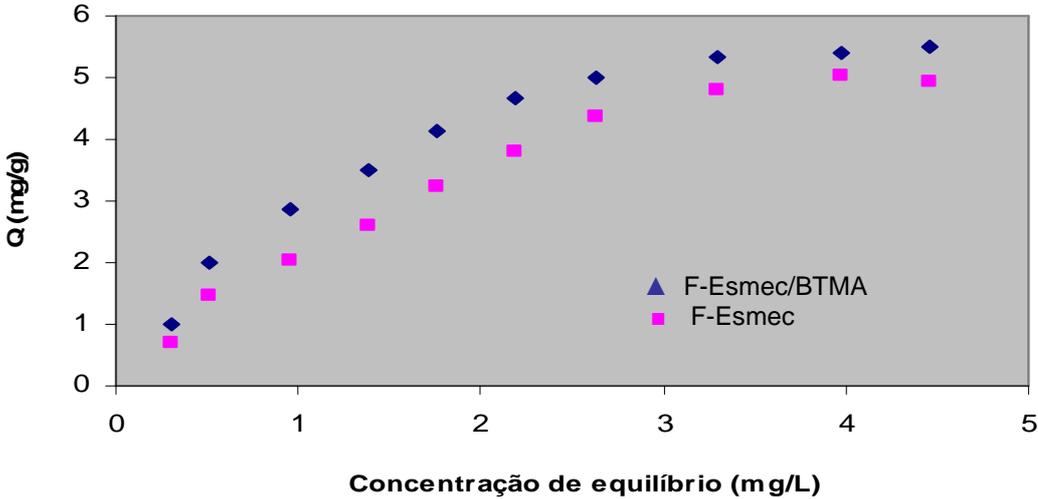


Figura 59: Comparativo das Isotermas de adsorção de níquel pelas amostras F-Esmec / BTMA e F-Esmec.

**Isotermas de adsorção de Ni pelas amostras:
F-Esmec/BTMA e FT-SE/BTMA**

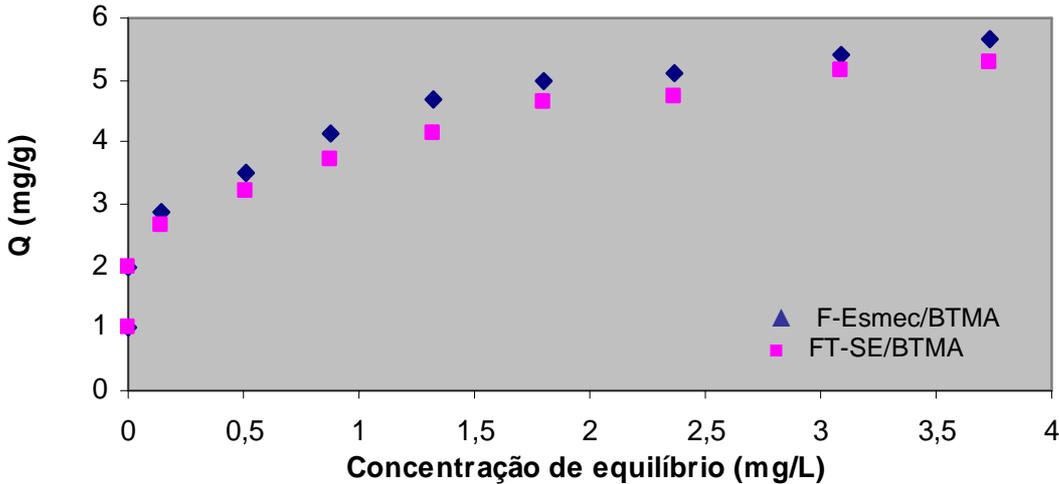


Figura 60: Comparativo das Isotermas de adsorção de níquel pelas amostras F-Esmec/BTMA e FT-SE / BTMA.

4.2.4 Co-adsorção de AM pelas argilas - BTMA

Foram avaliadas as capacidades adsorptivas das amostras F-Esmec/BTMA, FT-SE/BTMA, SM/BTMA e SWy-2/BTMA utilizando-se o AM como adsorvato.

Para as mesmas condições de análise realizada para a adsorção do AM pelas amostras sem tratamento prévio com o BTMA, ocorreu adsorção total do AM pelas respectivas amostras, como previsto por: Mills e Biggar (1969), Gersti e Mingelgrin (1979), Mortland (1979), Boyd *et al* (1988), Margulies *et al* (1988), que em seus estudos evidenciam as interações organofílicas.

O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do AM do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal.

Na figura 61 estão ilustradas as possíveis possibilidades de interação das moléculas de AM com a superfície das amostras tratadas com o BTMA apresentando também a possibilidade de as moléculas do AM intercalarem nos espaços interlamelares.

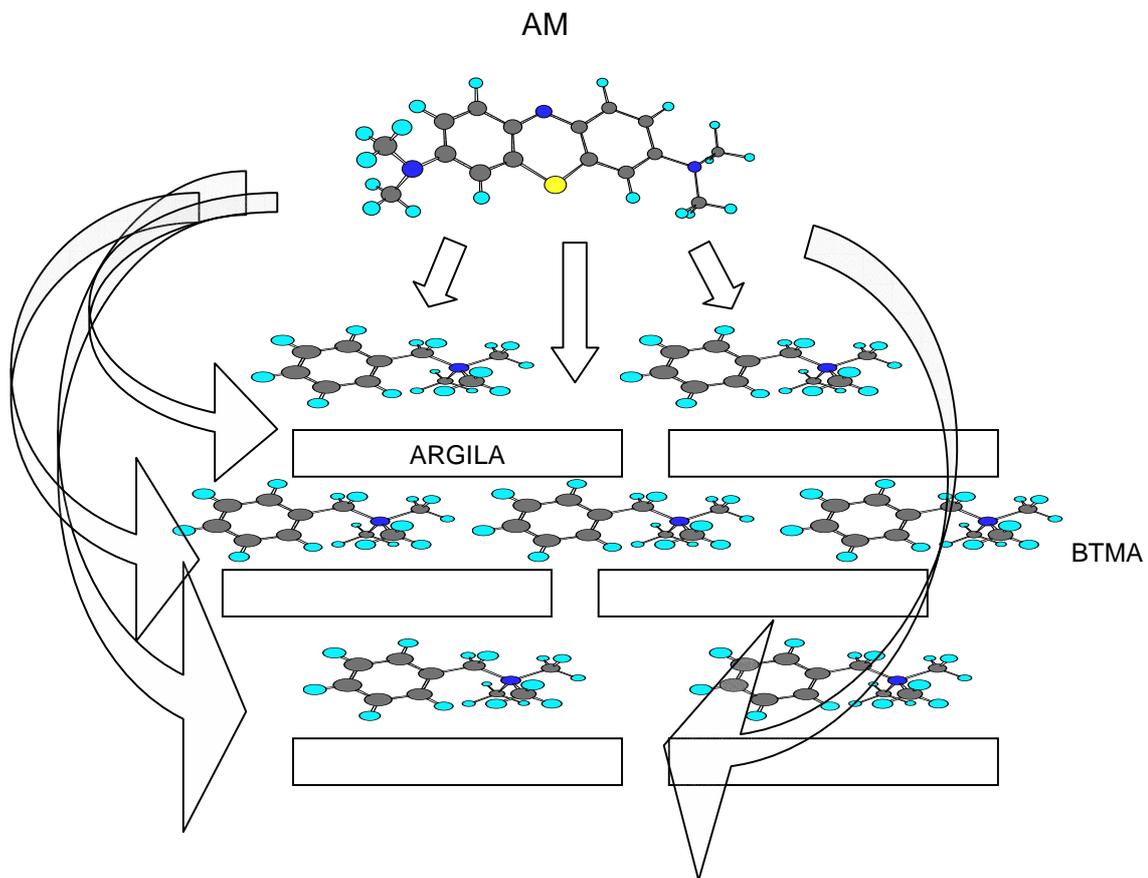


Figura 61: Esquema ilustrativo das possíveis possibilidades de interação entre as moléculas de AM e as amostras tratadas com BTMA.

5 CONCLUSÕES

A amostra de argila coletada em Rio Branco – Acre é constituída principalmente por quartzo, o mais abundante, esmectita, illita e caulinita, sendo que dos argilominerais as esmectitas são as mais abundantes na amostra.

O espaçamento basal das amostras não mudaram significativamente com a adsorção do AM e do BTMA, isto porque as dimensões do cátion orgânico apresenta-se na mesma ordem de grandeza do espaçamento interlamelar das esmectitas.

A isoterma teórica de Freundlick é a que melhor se ajusta dos valores experimentais.

Nos testes de adsorção realizadas com soluções AM a quantidade adsorvida (mg/g) ocorreu na seguinte ordem: F-Esmec>FT-SE>SWy-2>SM.

O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do AM do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal.

Para se avaliar o tempo que a amostra F-Esmec deveria ficar em contato sob agitação com a solução de Ni, foram realizadas três isotermas de adsorção, onde o tempo de agitação da solução de Ni em contato com a argila variou em 1h, 12hs e 24 hs. Os experimentos mostraram que 1h é o tempo suficiente que a amostra deve ficar sob agitação com a solução de Ni para se obter bons resultados de adsorção, pois o valor de Q, em mg/g, de Ni adsorvido após 24 h de agitação da solução foi praticamente o mesmo obtido sob agitação por 1h.

O tratamento das argilas com o BTMA aumentou a quantidade adsorvida do níquel presente em soluções aquosas, assim como o ocorrido nos testes de adsorção com o AM.

Em todos os testes de adsorção, a fração F-Esmec foi a que apresentou melhor resultado de adsorção.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, H. D. F.; **Mineralogia, geoquímica, fertilidade e origem dos sedimentos de praia (barra em pontal) das bacias dos rios Purus e Juruá no Estado do Acre**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará. 2005.
- ARRUDA, T. L. **Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. 2005.
- ATKIS, P.W.; **Físico-química**. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1999. v. 3.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N.; Morphology study of polyethylene and nylon 6 nanocomposites containing national clay. **Polímeros**, v. 16, n. 3. 2006.
- BOYD, S. A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.; MORTLAND, M. M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 2, p. 125-130. 1988.
- BUSSETTI, S. G. DE; FERREIRO, E. A.; HELMY, A. K. Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clays and oxides. **Clay and Clays Minerals**, v. 28, n. 2, p. 149-154. 1980.
- CARROL, D. **Clays minerals: A guide to their X-ray identification**. The geological Society of America. 1970.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: 1ª ed., Ed. Livros Técnicos e Científicos, 1986. v. 1, p. 461-463.
- CASTRO, E.; **Síntese, caracterização físico-química e aplicação de aluminossilicatos como adsorventes**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 2003.

- CHOURABI, B.; FRIPIAT, J. J.; Determination of tetrahedral substitutions and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium in smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 29, n. 4, p. 260-268. 1981.
- DA LUZ, A. B.; BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B.; **Comunicação Técnica elaborada para o CETEM: Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**. Cap.2; RJ. 2003.
- DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F. CASAGRANDE, J. C.; Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**. Campina Grande: v. 5, n. 2. 2001.
- DÍAZ, F. R. V.. SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, 345-353. 2001.
- EWING, G. W.; **Métodos instrumentais de análise química**. Tradução de Aurora Giora e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Ed. Edgar Blücher. v. 2. 1972.
- FERNANDES, E. F. **Síntese, caracterização e aplicação do poli-hidroxication de alumínio**. Dissertação de mestrado, programa de pós – graduação em química, UFPA, 2006.
- FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M.; Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal. **Mat. Res.** São Carlos: v.4 n.3. July 2001.
- FROST, L.R.; XI, Y.; HE, H.; Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**. 305 (1), 2007. Accessed from: <http://eprints.qut.edu.au>
- GADSDEN, J. A.; **Infrared Spectra of minerals and related inorganic compounds**. Butter Worths, 1975.
- GERSTI, Z.; MINGELGRIN, U. A note on the adsorption of organic molecules on clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 27. n. 4, p. 285-290. 1979.

- GOMES, C. B.; **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. –São Paulo: Edgar Blücher, Prominério, 1984.
- GUIMARÃES, G. A.; BASTOS, J. B.; LOPES, E. C. **Métodos de análise física, química e instrumental de solos**. Belém, IPEAN, p. 108. 1970.
- HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W.; Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). **Clays and Clay Minerals**, v. 18. [s.n.]: p. 203-212. 1970.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 4ª ed. Inglesa. Editora Edgard Blucher Ltda. 1996.
- LAGALY, G; Characterization of Clays by Organic Compounds. **Clays Clay Miner**, v. 16, 1-21. 1981.
- LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, R. A. S. S.; MENESES, S. M. C. de. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 149 – 154. 2000.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um Curso Universitário**. Tradução da 4ª ed. Americana. Editora Edgard Blucher Ltda. 1995.
- MARGULIES, L.; ROZEN, H.; COHEN, E. Photostabilization of a nitromethylene heterocycle insecticide on the surface of montmorillonite. **Clays Clay Miner**, v. 36, n. 2, 159-164. 1988a.
- MARGULIES, L.; ROZEN, H.; NIR, S. Model for competitive adsorption of organic cations on clays. **Clays Clay Miner**, v. 36, n. 3, 270-276. 1988b.
- MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, J.; GATES, W.P; KOMADEL, P.; Preparation and Infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various L_1 contents. **Clay Minerals**, v. 31, p. 233-241. 1996.

- MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P.; CICEL, B.; Infrared study of octahedral site populations in smectites. **Clay Minerals**, v. 29, p. 319-326. 1994.
- MICHOT, L. J.; PINNAVAIA, T. J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 6, 634-641. 1991.
- MILLS, A. C.; BIGGAR, J. W.; Solubility temperature effect on the adsorption of gamma and beta – BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. **Soil Science Society Am. Proc.** v. 33, p. 181-187. 1969.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C.; **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University Press. 1989.
- MORTLAND, M. M.; Surface reactions of low-molecular weight organic with soil components: in A. Banin, **Agrochemicals in Soil**. Berlin: Ed. Springer Verlag, 1979. 1.CD.ROM.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, 818-824. 2000.
- POLUBESOVA, T.; RYTWO, G.; NIR, S.; SERBAN, C.; MARGULIES, L. Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: experimental studies and model calculations. **Clays Clay Miner**, v. 45, n. 6, 834-841. 1997.
- RIGHI, D.; PETIT, S.; BOUCHET, A. Characterization of hidroxy-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. **Clay and Clays Minerals**, v. 41, p. 484-495. 1993.
- RODRIGUES, M. G. F.; Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**. v.49, n.311 São Paulo jul./set. 2003.
- RUTHVEN, D.M.; **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: Ed. John Wiley and Sons, 1984.

- RYTWO, G.; SERBAN, C.; NIR, S.; MARGULIES, L.; Use of methylene blue and crystal Violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite. **Clays Clay Miner.** v. 39. n. 5, 551-555. 1991.
- SANTOS, P. de S. **Tecnologia das Argilas:** aplicadas às argilas brasileiras. São Paulo: v. 1, Edgar Blücher. 1975.
- SCHWAB, R. G. **Análise de rochas.** 1980. Apostila do curso de métodos clássicos de química analítica I.
- SERRATOSA, J. M.; Infrared study of the orientation of chlorobenzene sorbed on pyridinium-montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 16, p. 93-97. 1968.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5ª Ed., by John Wiley & Sons, Inc. 1991.
- SRASRA, E.; BERGAYA, F.; FRIPIAT, J. J.; Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 3, p. 237-241. 1994.
- SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia.** São Paulo: Ed. Edgar Blücher Ltda, p. 317. 1973.
- TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I.; **Thermal analysis techniques.** [s.l.]: American Society of Agronomy – Soil Science Society of America. 1986.
- TAVANI, E. L.; VOLZONE, C.; Adsorção de ácido sulfúrico em esmectitas de soluções aquosas. **Cerâmica**, v. 45, nº295. São Paulo. Ago/Out. 1999.
- VAN DER MAREL, H. W. AND BEUTELSPACHER, H.; **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures.** [s.l.]: Elsevier Scientific Publishing Company. 1976.
- VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F. DE; PINATTI, D. G.; Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. **Cerâmica** v.46, n.297 São Paulo ene./feb./mar. 2000.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; MONTEIRO, S. N.; Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. **Cerâmica**. v.49, n.312 São Paulo out./dez. 2003.

VOGEL, A.; Colorimetria e Espectrofotometria. In: __, **Análise Inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois SA. 4 ed. 1981. Cap. 18, p. 552.

ZIELKE, R. C.; PINNAVAIA, T. J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 36. n. 5, 403-408. 1988.