



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GIOVANNI AUGUSTO GRASSO

SORÇÃO-DESSORÇÃO DE COBRE E CROMO EM
ARGILOMINERAIS DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

GIOVANNI AUGUSTO GRASSO

SORÇÃO-DESSORÇÃO DE COBRE E CROMO EM
ARGILOMINERAIS DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em química.

Orientadora: Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Coorientador: Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Grasso, Giovanni Augusto.

Sorção-Dessorção de Cobre e Cromo em Argilominerais do Estado do Paraná, Brasil / Giovanni Augusto Grasso. - Londrina, 2017.
66 f. : il.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.

Coorientador: Bruno Luiz Santana Vicentin.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Argilomineral - Tese. 2. Caracterização - Tese. 3. Sorção-dessorção de metal - Tese. 4. Modelagem matemática - Tese. I. Yabe, Maria Josefa Santos. II. Vicentin, Bruno Luiz Santana. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

GIOVANNI AUGUSTO GRASSO

SORÇÃO-DESSORÇÃO DE COBRE E CROMO EM
ARGILOMINERAIS DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Dr. Eduardo Di Mauro
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 2 de maio de 2017.

Aos meus pais...

*A perfeição é uma montanha impossível de escalar
que deve ser escalada um pouco a cada dia.*

Código Samurai

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João Grasso e Maria Elizabete da Costa Grasso, pela oportunidade e incentivo em continuar os estudos e todo o suporte.

À Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, por todo o conhecimento transmitido, pela paciência e pelas conversas.

Ao coorientador e amigo Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin, por todo conhecimento transmitido, pela paciência e pelas conversas.

Ao meu irmão Thiago Giuseppe Grasso, pela ajuda e suporte.

À minha namorada Desirré Correia Silva, por toda a compreensão, paciência e suporte.

Aos professores, amigos, colegas e todas as pessoas que influenciaram direta ou indiretamente na minha caminhada.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A poluição ambiental por íons metálicos trazem problemas para a sociedade, como diversas doenças e esgotamento dos recursos. Alternativas para a redução da contaminação ambiental têm sido propostas com a finalidade de diminuir o impacto gerado por esses contaminantes. Dentre essas alternativas, os argilominerais têm se mostrado interessantes no tratamento de resíduos industriais por conta de seu baixo custo e eficiência. No presente trabalho foram coletadas três amostras de argilominerais da cidade de Castro, Paraná, Brasil, nomeadas FSDB, JEAC01 e TALCO01. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X por energia dispersiva, termogravimetria, espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier e Ressonância Paramagnética Eletrônica e quanto às suas propriedades físico-químicas (capacidade de troca catiônica, área superficial e pH). Também foi realizado um estudo quanto às suas capacidades em reter os íons metálicos cobre (II), cromo (III) e dicromato, aplicando o modelo duplo de sorção de Langmuir-Freundlich. Entre as amostras estudadas, a FSDB e JEAC01 apresentaram uma maior eficiência em reter estes íons do que a TALCO01 e, apesar dos argilominerais apresentarem a predominância de carga superficial negativa, as amostras FSDB e JEAC01 também foram capazes de reter o ânion dicromato. A eficiência de sorção dos íons variaram de valores superiores a 90%, para concentrações próximas a $0,1 \text{ meq L}^{-1}$, até 5-15% nas concentrações máximas de $10,0 \text{ meq L}^{-1}$, dependendo da espécie. O fator de mobilização foi determinado para a avaliação da reversibilidade dos íons retidos na fase sólida se mobilizarem para a fase aquosa, constatando que estes podem ser dessorvidos eficientemente com adição de força iônica e, portanto, demonstrando que os materiais em estudo possuem uma vasta aplicabilidade em dispositivos de pré-concentração.

Palavras-chave: Argilominerais, caracterização, sorção-dessorção de metal, EDXRF, RPE, modelagem matemática.

GRASSO, Giovanni Augusto. **SORPTION-DESORPTION OF COPPER AND CHROMIUM IN CLAY MINERALS FROM PARANA STATE, BRAZIL**. 66p. Dissertation of Master's degree - State University of Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

The environmental pollution by metallic ions brings problems to the society such as various diseases and resource depletion. Alternatives for the control of environmental contamination have been proposed in order to reduce the impact generated by these contaminants. Among these alternatives, clay minerals have shown interesting to the treatment of industrial residues due of their low cost and efficiency. In this present work, three samples of clay minerals were collected from Parana State, Brazil, named FSDB, JEAC01 and TALCO01. The samples were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray fluorescence, thermogravimetry, Fourier Transform infrared spectroscopy, Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy and their physicochemical characteristics (cation exchange capacity, surface area and pH). A study was also carried out on their ability to retain copper (II), chromium (III) and dichromate metal ions, applying Langmuir-Freundlich double sorption model. Among the studied samples, FDSB and JEAC01 showed a higher efficiency in retaining these ions than TALCO01 and, although the clay minerals presents a predominance of negative surface charge, FSDB and JEAC01 were also able to retain the dichromate anion. The sorption's efficiency of the ions varied from greater than 90%, at concentrations of 0.1 meq L^{-1} . The mobilization factor was adjusted to evaluate the retained ion reversibility from the solid phase to the aqueous phase, noting that these can be efficiently desorbed with ionic strength increase and therefore demonstrating that the materials under study have a wide applicability in pre-concentration devices.

Keywords: Clay minerals, characterization, metal sorption-desorption, EDXRF, EPR, mathematical modeling.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviações e siglas

1	Introdução	16
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Metais de interesse	18
2.1.1	Cobre	18
2.1.2	Cromo	19
2.2	Argilominerais	20
2.3	Técnicas de análise	22
2.3.1	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)	22
2.3.2	Espectroscopia de difração de raios X (DRX)	23
2.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)	24
2.3.4	Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica derivada (DTG)	24
2.3.5	Absorção atômica por chama (FAAS)	25
2.3.6	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	25
2.4	Sorção-Dessorção	27
2.4.1	Modelo de Langmuir	28
2.4.2	Modelo de Freundlich	28
2.4.3	Modelo Duplo de Langmuir-Freundlich (SIPS)	28

2.4.4	Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	29
2.4.5	Parâmetros das isotermas de sorção-dessorção e histerese	31
2.5	Objetivos	32
2.5.1	Objetivo Geral	32
2.5.2	Objetivos Específicos	32
3	Materiais e Métodos	34
3.1	Amostragem	34
3.2	Preparo de amostra	35
3.3	Caracterização das amostras	35
3.3.1	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva	35
3.3.2	Espectroscopia de difração de raios X	35
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	35
3.3.4	Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada	36
3.3.5	Caracterização físico-química	36
3.4	Experimento de sorção e dessorção	36
3.4.1	Sorção	36
3.4.2	Dessorção	36
3.5	Caracterização pós-sorção e pós-dessorção	37
3.5.1	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	37
3.6	Quantificação dos íons metálicos	37
3.7	Tratamento dos dados	38
4	Resultados e Discussão	39
4.1	Fluorescência e difração de raios X	39
4.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio	41
4.3	Termogravimetria	43
4.4	Caracterização físico-química	44
4.5	Comportamento das isotermas de sorção-dessorção	47

4.6	Ajuste das isotermas de sorção e dessorção usando o modelo Langmuir-Freundlich	49
4.7	Caracterização pós-sorção-dessorção	51
4.7.1	Difração e fluorescência de raios X	51
4.7.2	Ressonância Paramagnética Eletrônica	54
5	Conclusão	58
	Apêndice A	59
	Referências	62

Lista de Figuras

2.1	Estruturas dos argilominerais 1:1 e 2:1.	20
2.2	Representação do modelo atômico de Bohr e transições eletrônicas entre as camadas.	22
2.3	Diagrama esquemático de um difratômetro e fenômeno de difração das ondas de raios X incidentes em uma estrutura cristalina. T: fonte de raios X; S: amostra; C: detector; O: é eixo no qual a amostra e o detector rotacionam. . .	23
2.4	Representação dos modos vibracionais das moléculas por absorção na região do infravermelho.	24
2.5	a) Efeito <i>Zeeman</i> (separação dos níveis de energia em relação ao campo magnético) e condição de ressonância; b) absorção de radiação de microonda em relação ao campo magnético e c) espectro (primeira derivada da curva de absorção). .	26
2.6	Tipos de isothermas de fisiosorção.	30
3.1	Localização dos sítios de coleta das amostras, realizada nas proximidades da cidade de Castro, Paraná, Brasil.	34
4.1	Difratograma das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01. Q: pico relativo ao mineral quartzo; M: pico relativo ao mineral muscovita; C: pico relativo ao mineral caolinita; T: pico relativo ao mineral talco.	40
4.2	Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01.	42
4.3	Termograma e termograma derivado das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01.	44
4.4	Espectro de atenuação acústica das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01.	46
4.5	Isothermas de sorção-dessorção: a) FSDB com Cu^{2+} ; b) JEAC01 com Cu^{2+} ; c) TALCO com Cu^{2+} ; d) FSDB com Cr^{3+} ; e) JEAC01 com Cr^{3+} ; f) TALCO01 com Cr^{3+} ; g) FSDB com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e h) JEAC01 com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	48
4.6	Espectros de fluorescência de raios X dos sólidos pós-sorção e pós-dessorção das amostras: FSDB com a) Cu^{2+} , b) Cr^{3+} e c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; JEAC01 com d) Cu^{2+} , e) Cr^{3+} e f) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; TALCO01 com g) Cu^{2+} e h) Cr^{3+}	52

4.7	Difratograma dos sólidos pós-sorção das amostras a) FSDB; b) JEAC01 e c) TALCO01.	53
4.8	Espectros de RPE das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01.	54
4.9	Espectros de RPE das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01: a) pura, b) pós-sorção e c) pós-dessorção do cobre.	55
4.10	Espectros de RPE das amostras FSDB e JEAC01: a) pura e b) pós-sorção do dicromato. O espectro pós-sorção da amostra TALCO01 com o íon metálico dicromato está ausente pois a mesma não demonstrou sorção.	56
4.11	Espectros de RPE das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01: a) pura e b) pós-sorção do cromo.	56
A.1	Isoterma de adsorção pelo método de BET da amostra FSDB.	59
A.2	Isoterma de adsorção pelo método de BET da amostra JEAC01.	60
A.3	Isoterma de adsorção pelo método de BET da amostra TALCO01.	61

Lista de Tabelas

4.1	Porcentagem em massa dos elementos presentes nas amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01 obtidos por EDXRF.	40
4.2	Ângulos, distâncias interplanares, planos cristalinos e minerais atribuídos pelo programa PANalytical X'Pert HighScore Plus aos difratogramas das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01.	41
4.3	Atribuições vibracionais dos espectros de absorção no infravermelho médio das amostras.	42
4.4	Parâmetros físico-químicos analisados das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01.	45
4.5	Resultados da análise superficial pelo método BET.	46
4.6	Intervalos de sorção e dessorção dos metais com $C_{in} \text{ (min)} \approx 0,1 \text{ meq L}^{-1}$ e $C_{in} \text{ (máx)} \approx 10,0 \text{ meq L}^{-1}$	49
4.7	Parâmetros ajustáveis a partir das isotermas de sorção.	50
4.8	Parâmetros obtidos a partir das isotermas de dessorção; K_f constante de Freundlich (L kg^{-1}); IH índice de histerese; FM fator de mobilização.	51

Lista de abreviações e siglas

DEFRA *Department for Environment, Food and Rural Affairs*

OMS Organização Mundial da Saúde

USEPA *United States Environment Protection Agency*

CTC capacidade de troca catiônica

EDXRF *energy dispersive X-ray fluorescence*

FT-IR *Fourier transform infrared spectroscopy*

DRX difração de raios X

TGA análise termogravimétrica

DTG termogravimetria derivada

u.a. unidades arbitrárias

cps contagem por segundo

BET Brunauer, Emmett e Teller

RPE Ressonância Paramagnética Eletrônica

IH índice de histerese

FM fator de mobilização

1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico é de fundamental importância na melhoria da qualidade de vida humana. Equipamentos eletrônicos mais eficientes e novos medicamentos e materiais, trazem associados impactos ambientais, na maioria das vezes, negativos. Dentre os impactos mais preocupantes estão a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação, tanto do ambiente quanto da saúde da população, decorrente dos resíduos gerados na produção industrial (POLIAKOFF et al., 2002).

O estabelecimento de um destino adequado para os resíduos fez surgir a ideia de desenvolvimento sustentável e tem sido aceita pelos governos, pela indústria, e pelo público como necessário para alcançar os objetivos sociais, econômicos e ambientais (CLARK, 1999). A definição de desenvolvimento sustentável mais aceita atualmente é a que surgiu da *World Commission on Environment and Development (1987)*: “é um desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações”. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro. Com um maior controle da poluição ambiental e a preocupação com os recursos no futuro, o conceito denominado “ecomaterial” passou a ser disseminado, e está relacionado a materiais capazes de reduzir o impacto ambiental danoso ou com aplicações voltadas à despoluição, tratamento de resíduos, ou sua estabilização pela incorporação em fases sólidas (PRADO, 2003). Dentre os ecomateriais funcionais para a proteção ambiental, capazes de remover poluentes já liberados no ambiente, podem ser destacados os diversos tipos de materiais porosos (vidros e cerâmicas), carvões ativados e argilominerais (FERREIRA; ALVES, 2007).

Os argilominerais têm ganhado cada vez mais espaço por suas aplicações tecnológicas como precursoras de materiais ativos, capazes de sorver espécies contaminantes. As superfícies de grupos funcionais presentes podem ser carregadas (positiva ou negativamente) ou neutras e são responsáveis pela retenção de todas as classes de substâncias: iônica, não-iônica, polar e não-polar. A reatividade é determinada pelo tipo de mineral no qual a substância está ligada ou, no caso de moléculas orgânicas, ao grupo funcional e a cadeia à qual está ligada (ESSINGTON, 2004). As partículas de argila do solo possuem cargas predominantemente negativas e, conseqüentemente, são capazes de atrair cátions presentes no sistema coloidal enquanto os ânions são repelidos (ALLEONI; CAMARGO, 1994). Dentre os metais

que possuem interesse de aplicação dos argilominerais, pode-se citar o cobre, proveniente de atividade de mineração (BIDONE; LAYBAUER; CASTILHOS, 2001), e o cromo, proveniente de curtumes (FUCK et al., 2011).

Diversas técnicas têm sido aplicadas na análise de íons metálicos em processos de sorção e dessorção, como espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica, fluorescência de raios X, difração de raios X, além de outras como a espectroscopia atômica induzida por laser. A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) pode ser empregada para caracterizar íons metálicos paramagnéticos, como Fe(III), Cu(II) e Cr(III), em superfícies sorventes pré- e pós-sorção, sendo as linhas do espectro relacionadas com a estrutura das espécies pela natureza da superfície de complexação. Por ser uma técnica não destrutiva, ela é considerada bastante valiosa nas áreas de Química, Física, Biofísica e campos relacionados à pesquisa (RIBEIRO, 2002). Wu et al. (2011) sugeriram que a sorção pode afetar marcadamente o espectro de RPE devido à mudança no ambiente de coordenação e na estrutura do complexo metálico sorvido. Assim, diferentes formas de linhas de RPE significam que outro modo de sorção pode ter ocorrido. Estes autores chegaram a propor mecanismos de formação de complexos ternários de superfície, com uma proporção maior de atração eletrostática e troca iônica na sorção de Cu-EDTA em montmorilonita em meio ácido e domínio de complexação de esfera interna em meio básico. Cai e Xue (2008) também demonstraram que o espectro de RPE de um argilomineral se altera devido à presença de um metal paramagnético e sugeriram que esse metal, no caso o cobre, está ligado em um sítio octaédrico ou no fundo de uma cavidade hexagonal. Sun Kou et al. (2002) estudaram a sorção do cobre (II) em montmorilonita modificada e fazendo uso da técnica de RPE em diferentes temperaturas, observaram uma mudança nos espectros e sugeriram uma mudança na geometria de coordenação do complexo de cobre com o aumento da temperatura.

O uso de argilominerais de origem natural poderá vir a contribuir para o controle de resíduos industriais, uma vez conhecidos os mecanismos de interação da superfície mineral com espécies químicas de interesse. A partir de estudos de difusão e de sorção-dessorção de íons metálicos em argilominerais, e do acompanhamento com técnicas de análise que permitem estabelecer a vizinhança, é possível descrever mecanismos de interação das espécies em estudo com a superfície e oferecer opções de tratamento e controle de resíduos com a aplicação de argilominerais mais dedicados e, portanto, otimizados.

2 Revisão Bibliográfica

Estudos recentes demonstram que a aplicação dos argilominerais é uma alternativa interessante para tratamento de resíduos metálicos ou remediação de ambientes. Araujo e Melo (2012) estudaram a sorção do herbicida Diuron em minerais da fração argila e constataram que a baixa capacidade de sorção da fração argila favorece a lixiviação dessa substância e, conseqüentemente, a contaminação do lençol freático em solos com baixos teores de matéria orgânica. Gu, Sun e Evans (2014) estudaram a sorção de Cd(II) e Pb(II) em três tipos de solo com diferentes valores de pH e força iônica, comparando a aplicação entre modelos de sorção simples e duplo. Concluíram que o modelo simples pode ser aplicado, sendo que a força iônica ideal deve ser superior a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e além disso, o meio muito ácido ou muito alcalino pode causar interferência na sorção. Glatstein e Francisca (2015) estudaram a influência do pH e da força iônica na sorção do Cd(II), Cu(II) e Pb(II) em bentonita sódica e concluíram que a força iônica possui um papel fundamental na estrutura do argilomineral enquanto o pH afeta a sorção apenas com baixas concentrações de sal. Além disso, estes autores concluíram que a bentonita pode remover eficientemente esses metais do sistema coloidal por mecanismos de adsorção. Chen et al. (2016) investigaram a influência dos argilominerais de fração fina na sorção de metais pesados. Esses autores chegaram à conclusão que a área superficial e os volumes de poro estão relacionados à capacidade de sorção dos metais e que os metais estavam presentes em maior concentração na fração mais fina enquanto a fração mais grossa possuía menor concentração. A literatura ainda é pobre em tentar explicar como os metais estão interagindo com as superfícies destes materiais.

2.1 Metais de interesse

2.1.1 Cobre

O cobre é um elemento essencial para a saúde humana e animal dentro em um limite desejável, sendo que o corpo humano possui aproximadamente 75-100 mg (National Research Council, 1989; BOST et al., 2016). Anemia e diarreia, entre outras, podem ser causa da deficiência do cobre, enquanto o excesso pode levar a problemas neurológicos, hipertensão e disfunção renal (LAROCQUE; RASMUSSEN, 1998; KRISHNA; GOVIL, 2004). Segundo a *EFSA*

Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) (2015), é recomendada a ingestão diária de: 0,4 mg para crianças de 7 a 11 meses; 0,7 mg para crianças de 1 a 3 anos; 1,0 mg para crianças de 3 a 10 anos; 1,1 mg para pessoas do sexo feminino de 10 a 18 anos e 1,3 mg para pessoas do sexo masculino nesta mesma faixa etária; 1,3 mg para mulheres maiores que 18 anos e 1,6 mg para homens nesta mesma faixa etária; 1,5 mg para grávidas e lactantes. A ANVISA (BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005), órgão regulador brasileiro, recomenda a ingestão diária de: 0,2 mg para crianças com até 6 meses; 0,22 mg para crianças de 7 a 11 meses; 0,34 mg para crianças de 1 a 3 anos; 0,44 mg para crianças de 4 a 10 anos; 0,9 mg para adultos; 1,0 e 1,3 mg para gestante e lactante, respectivamente. Segundo a Organização Mundial da Saúde (2017), a água potável não deve ter concentração superior a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. A *United States Environment Protection Agency (2017)* considera que a concentração limite do cobre na água potável é de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$. O íon Cu(II) é paramagnético e apresenta sinal de RPE.

2.1.2 Cromo

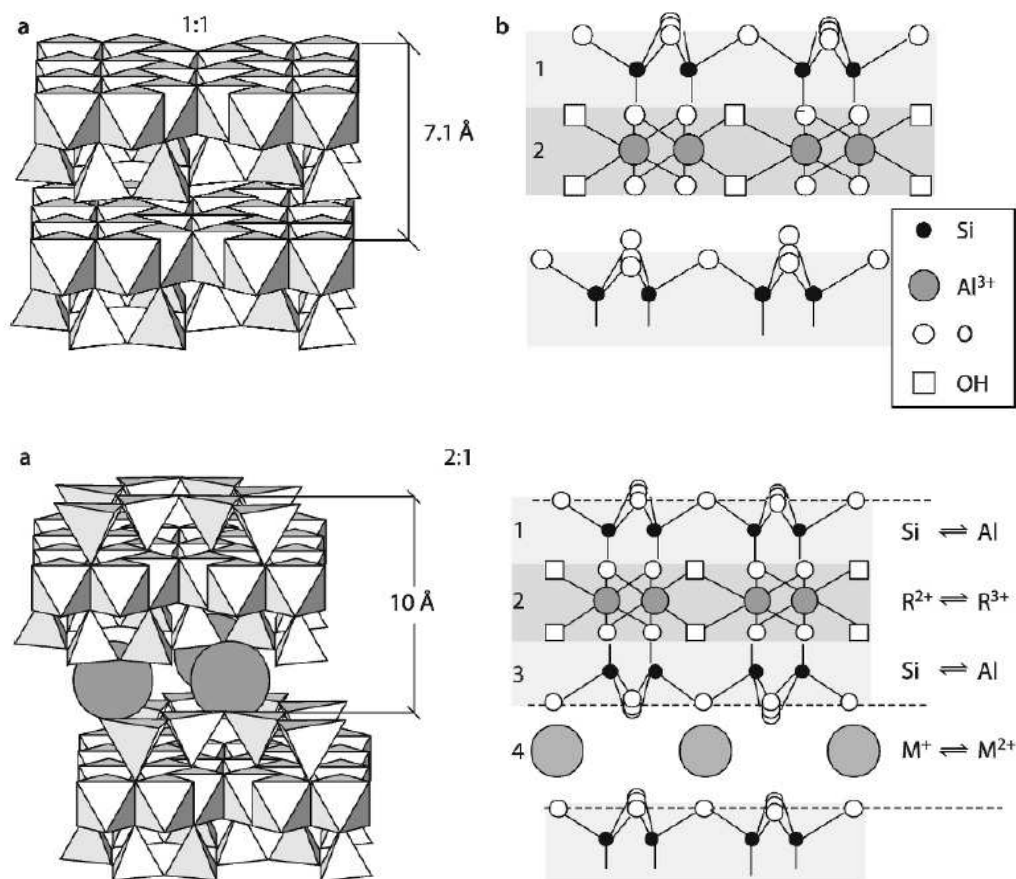
As formas mais comuns do cromo no ambiente natural são trivalente e hexavalente. O cromo trivalente é essencial na dieta humana e pode ser encontrado em vegetais, frutas, carnes, grãos e fermento, enquanto a forma hexavalente ocorre por erosão de depósitos de cromo e também pode ser produzido por atividade industrial (United States Environment Protection Agency, 2017). A elevada concentração de cromo nos humanos é altamente tóxica, mutagênica e carcinogênica (KOLOMAZNIK et al., 2008). O consumo diário tolerável segundo o *Department for Environment, Food and Rural Affairs (2008)* é de $3 \mu\text{g kg pc}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ para o Cr(VI) . Segundo este mesmo órgão, o consumo diário médio é de $13 \mu\text{g dia}^{-1}$ e o índice de inalação é de $0,001 \mu\text{g kg pc}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2008). Já a ANVISA considera o consumo diário de: $0,2 \mu\text{g}$ para crianças de até 6 meses; $5,5 \mu\text{g}$ para crianças de 7 a 11 meses; $11 \mu\text{g}$ para crianças de 1 a 3 anos; $15 \mu\text{g}$ para crianças de 4 a 10 anos; $35 \mu\text{g}$ em adultos; 30 e $45 \mu\text{g}$ para gestante e lactante, respectivamente (BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005). A USEPA considera que a concentração limite em água potável para o cromo é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e, segundo a OMS e o DEFRA, o limite em água potável é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (United States Environment Protection Agency, 2017; Organização Mundial da Saúde, 2017; Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2008). Da mesma forma que os íons cobre, íons Cr(III) também apresentam sinal de RPE por serem paramagnéticos.

pc: peso corporal

2.2 Argilominerais

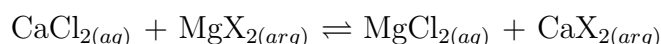
Os argilominerais são classificados quanto à proporção das estruturas geométricas em sua composição: 1:1 na qual uma camada octaédrica está ligada a uma camada tetraédrica e 2:1 na qual uma camada octaédrica está ligada a duas camadas tetraédricas (ESSINGTON, 2004; VELDE; MEUNIER, 2008). Estas estruturas de coordenação são uma combinação de ânions O^{2-} com vários cátions (Fig. 2.1), sendo que as folhas tetraédricas dos silicatos são compostas principalmente por SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-} tetraédricos que estão ligados entre si compartilhando 3 dos 4 vértices: três oxigênios na base e o quarto oxigênio no topo. Cada oxigênio basal está conectado com um par de $Si^{4+}-Si^{4+}$ ou $Si^{4+}-Al^{3+}$. Quando uma ligação ocorre entre $Al^{3+}-Al^{3+}$, um oxigênio é excluído e isto é conhecido como regra de Löwenstein (VELDE; MEUNIER, 2008). A folha octaédrica é composta por cátions Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} e exibem hexacoordenação com o cátion no centro da geometria, quando esses cátions estão ligados com os ânions oxigênio ou hidroxila. Os octaedros formados estão conectados entre si pelos 6 vértices; cada ânion está ligado a três cátions em um tipo trioctaedro. Se estiver ligado apenas a dois cátions no tipo dioctaedro, o terceiro sítio será com vacância (VELDE; MEUNIER, 2008).

Figura 2.1 – Estruturas dos argilominerais 1:1 e 2:1.



Fonte: Velde e Meunier (2008).

Alguns silicatos são capazes de ajustar a reversibilidade da composição das áreas interlamelares em função da solução. Esta propriedade é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC) e normalmente é medida por quantidade de cátions trocáveis, em meq 100 g⁻¹, ou mais recentemente, cmol_c kg⁻¹ (ESSINGTON, 2004; VELDE; MEUNIER, 2008). Os cátions estão ligados fracamente às superfícies externas ou internas. Conseqüentemente, a CTC depende em grande parte da carga permanente das espécies de argilominerais. A CTC está relacionada com o tamanho do cristal: quanto menor o cristal, maior será a área superficial externa e, conseqüentemente, maior a CTC. Se os sítios trocáveis dos argilominerais estão saturados com Mg²⁺ e este material é disperso em solução de CaCl₂, os íons Ca²⁺ tomam o lugar do Mg²⁺ seguindo a reação de balanço de massa (McBRIDE, 1994):



Outra propriedade interessante dos argilominerais é que existe um pH no qual a capacidade de troca interna e externa do filosilicato é minimizada, e este ponto é chamado de ponto de carga zero (PCZ), no qual as forças eletrostáticas repulsivas também são minimizadas (VELDE; MEUNIER, 2008). Para valores de pH abaixo do pH_{PCZ}, a superfície do mineral é carregada negativamente e, portanto, é favorável que retenha cátions; por outro lado, para valores de pH acima do pH_{PCZ}, a superfície é carregada positivamente, sendo favorável a retenção de ânions (ESSINGTON, 2004).

O pequeno tamanho das partículas dos argilominerais, entre 10 nm e 10 μm, aumenta significativamente a área superficial e faz com que o número de sítios Si–O ou R²⁺–OH ou R³⁺–OH aumente devido à interrupção da estrutura cristalina. Essas interfaces de sítios são eletricamente carregadas e a neutralidade é obtida apenas por sorção de íons presentes na solução. No caso da caulinita, duas funções químicas aparecem: os grupos silanol (Si–OH) e o aluminol (Al–OH). As propriedades desses grupos mudam conforme o pH da solução: em pH baixo, o aluminol fixa os prótons resultando em grupos Al(III)–H₂O que são sítios ácidos de Lewis; em pH elevado, a molécula de água é substituída por grupos hidroxila, OH⁻ (STUMM, 1992).

As interrupções das estruturas cristalinas nas camadas tetraédricas fazem com que os íons oxigênio ligados ao Si⁴⁺ possuam valência disponível a ser compensada pela ligação com o próton. Devido à alta valência do íon Si⁴⁺, o grupo OH que se forma é fortemente ligado à estrutura do cristal e pode apenas complexar ânions hidróxido e, conseqüentemente, não é capaz de reter os prótons (VELDE; MEUNIER, 2008).

cmol_c: centimol de carga

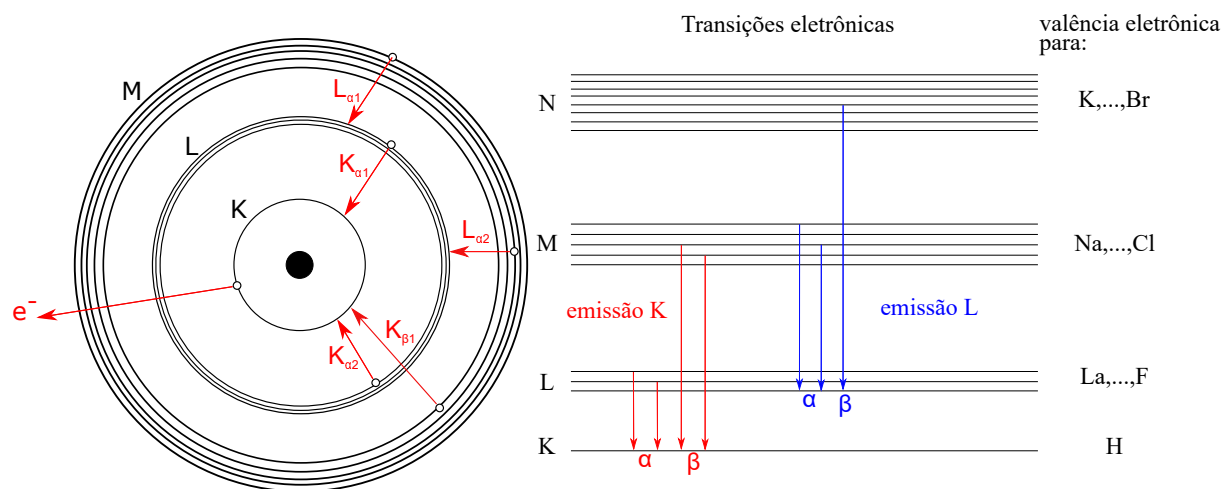
2.3 Técnicas de análise

As próximas seções trazem uma breve revisão bibliográfica das técnicas de análise utilizadas no presente trabalho. Nesta revisão serão abordadas as técnicas de: fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF, Seção 2.3.1), difração de raios X (DRX, Seção 2.3.2), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR, Seção 2.3.3), termogravimetria e termogravimetria derivada (TG e DTG, Seção 2.3.4), absorção atômica por chama (FAAS, Seção 2.3.5) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE, Seção 2.3.6).

2.3.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)

A fluorescência de raios X (EDXRF) é utilizada na determinação da composição elementar das amostras. É uma técnica baseada na energia liberada quando um elétron salta de uma camada mais externa para um “buraco” localizado em uma camada mais interna do átomo (SCHLOTZ; UHLIG, 2000; BROUWER, 2010) (Fig. 2.2). Este buraco é formado após o elétron ser ejetado do átomo pela incidência de um fóton. A energia da transição eletrônica pode ser emitida de duas maneiras: em forma de raios X ou transferindo-se para outra camada eletrônica, fenômeno conhecido como efeito Auger. A probabilidade de raios X resultante deste processo é chamada de campo de fluorescência, ω , e depende do número atômico e da camada na qual é formada o buraco (SCHLOTZ; UHLIG, 2000). Como a radiação emitida é característica de cada elemento, esta técnica se torna fundamental na análise elementar das amostras.

Figura 2.2 – Representação do modelo atômico de Bohr e transições eletrônicas entre as camadas.



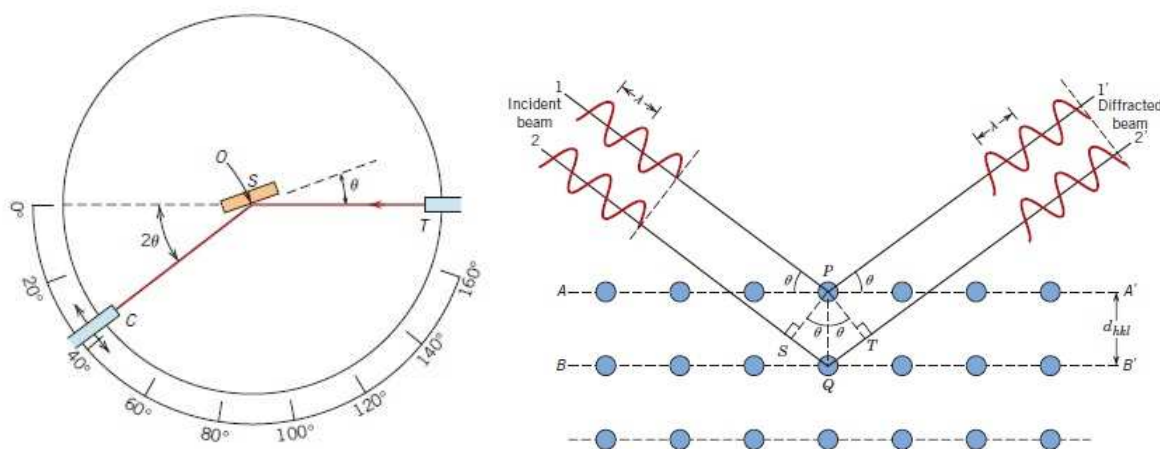
2.3.2 Espectroscopia de difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é utilizada na determinação da estrutura cristalina da amostra sólida. Os raios X incidentes são difratados pela estrutura cristalina do material e os ângulos de difração são dependentes do comprimento de onda dos raios X e das distâncias interplanares do material (VAN VLACK, 2000; CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2009). A Eq. (2.1) é conhecida como lei de Bragg e é utilizada para determinar a distância interplanar, d_{hkl} , pela diferença das distâncias nas quais as ondas construtivas são difratadas, Fig. 2.3. A lei de Bragg não é satisfeita quando ocorre a difração destrutiva das ondas, ocasionando uma baixa intensidade do sinal difratado.

$$n\lambda = 2.d_{hkl}.\text{sen}\theta \quad (2.1)$$

na qual n é a ordem de reflexão, sendo um número inteiro (1,2,3...); λ é o comprimento de onda; θ é o ângulo de incidência.

Figura 2.3 – Diagrama esquemático de um difratômetro e fenômeno de difração das ondas de raios X incidentes em uma estrutura cristalina. T: fonte de raios X; S: amostra; C: detector; O: é eixo no qual a amostra e o detector rotacionam.



Fonte: Callister Jr. e Rethwisch (2009).

A partir das distâncias interplanares é possível determinar os índices de Miller, conhecidos como h, k, l , pela Eq. (2.2). Os índices de Miller são definidos como uma notação utilizada em cristalografia para definir famílias de planos em uma rede de Bravais (VAN VLACK, 2000).

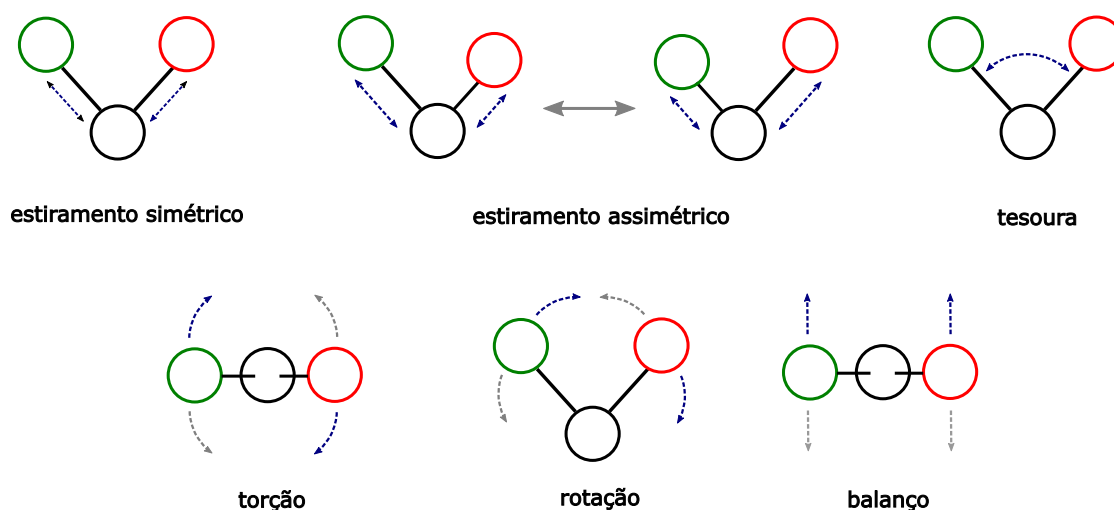
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

na qual a é o parâmetro de cela, dependente da estrutura da cela unitária do cristal.

2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é utilizada na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos e é baseada no fenômeno de absorção da onda eletromagnética na região do infravermelho pelos átomos (STUART, 2004; SKOOG et al., 2012). O espectro de infravermelho é dividido em três regiões: próximo, na região de $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$; médio, na região de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, e distante, na região $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. Essa radiação pode excitar os átomos, fazendo-os vibrar em determinadas frequências quantizadas e são insuficientes para que ocorra a transição eletrônica (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). As vibrações podem ser em estiramento simples, quando há apenas dois átomos envolvidos; estiramento simétrico e assimétrico, quando há três átomos envolvidos; vibração de deformação no plano (tesoura) e fora do plano (torção), quando também há três átomos envolvidos (STUART, 2004).

Figura 2.4 – Representação dos modos vibracionais das moléculas por absorção na região do infravermelho.

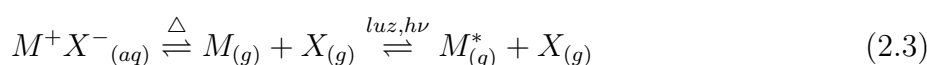


2.3.4 Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica derivada (DTG)

A termogravimetria é utilizada para investigar detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar nas amostras, como decomposição, desidratação, oxidação, entre outras, e consiste em acompanhar a massa da amostra enquanto ela é submetida a aquecimento (IONASHIRO, 2005). A termogravimetria derivada faz uso da derivada do termograma e oferece algumas vantagens, como indicar com maior exatidão as temperaturas correspondentes ao início da reação e ao instante no qual a velocidade da reação analisada é máxima; os picos permitem distinguir uma sucessão de reações que muitas vezes são difíceis de visualizar nas curvas de TG e as áreas dos picos correspondem à perda ou ganho de massa, podendo ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO, 2005).

2.3.5 Absorção atômica por chama (FAAS)

A absorção atômica por chama é utilizada para determinar cerca de 60 a 70 elementos. Entretanto, é limitada em analisar apenas um elemento por vez. É baseada na atomização da amostra por uma chama, convertendo átomos em solução para átomos em fase gasosa, Eq. (2.3), capazes de absorver a radiação eletromagnética gerada por uma fonte, em proporções relativas às concentrações dos mesmos em solução (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SKOOG et al., 2012; MENDHAM et al., 2012). A dependência da absorção com relação à concentração do elemento é conhecida como lei de Beer e para a quantização dos elementos é necessário o preparo de uma curva de calibração com padrões externos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SKOOG et al., 2012).



na qual M^* é o metal excitado pela absorção de radiação eletromagnética.

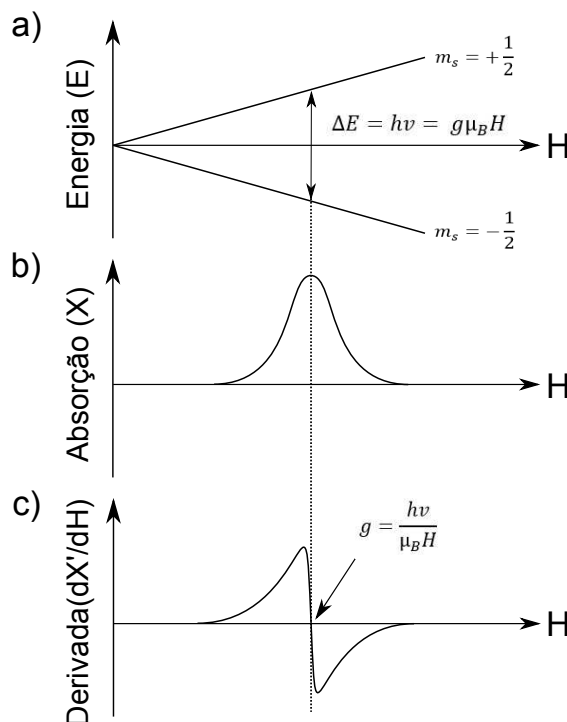
2.3.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é utilizada nos estudos de substâncias paramagnéticas, como: radicais, formados no processo de reações químicas ou por radiação; radicais que atuam como sonda em estruturas biológicas; muitos complexos de metais d , como cobre (II) e cromo (III), e moléculas no estado tripleto (ATKINS; PAULA, 2013). A técnica RPE de onda contínua (*CW EPR, Continuous Wave Electron Paramagnetic Resonance*) é baseada na monitoração de uma radiação de microondas constante incidindo em uma amostra enquanto o campo magnético varia; existe também a técnica de RPE de onda pulsada (*Pulse EPR*), na qual o campo magnético é constante e a radiação de microondas varia; por questões experimentais, a primeira é mais utilizada. As espécies paramagnéticas absorvem a radiação eletromagnética quando estão submetidas a um campo magnético. Isto ocorre pois o elétron livre, que possui spin $S = 1/2$, na ausência de um campo magnético está orientado aleatoriamente. A presença de um campo magnético faz com que os níveis de energia deste elétron se separem e este possa se orientar paralelamente ou antiparalelamente ao campo magnético (SCHOSSELER, 1998). A separação dos níveis de energia é conhecida como efeito *Zeeman* e é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado, Fig. 2.5. Quando a diferença de energia entre esses dois estados for igual à energia da radiação de microondas incidida, o elétron absorve essa energia, passando para o estado mais energético e alterando seu spin; isso é conhecido como condição de ressonância e é representado pela Eq. (2.4) (SCHOSSELER, 1998; ATKINS; PAULA, 2013).

$$\Delta E = h\nu = \vec{\mu}_B \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (2.4)$$

na qual ΔE é a diferença de energia entre os níveis ou equivalente à energia da microondas incididas; h é a constante de Planck, $6,62608 \times 10^{-34}$ J s; ν é a frequência de microondas; g é o fator espectroscópico; μ_B é o magnéton de Bohr, $9,27401 \times 10^{-24}$ J T⁻¹ e H é o campo magnético.

Figura 2.5 – a) Efeito Zeeman (separação dos níveis de energia em relação ao campo magnético) e condição de ressonância; b) absorção de radiação de microonda em relação ao campo magnético e c) espectro (primeira derivada da curva de absorção).



A condição de ressonância é escrita em termos do fator g que corresponde à interação spin-spin e está relacionada tanto à população de elétrons desemparelhados quanto à proximidade da condição de elétron livre, refletindo a natureza dos orbitais, incluindo sua simetria. O elétron livre possui um valor de g de $\approx 2,0023$ e no caso do radical analisado possuir simetria esférica ou cúbica, apenas um valor de g será obtido, o que é conhecido como isotropia. Para radicais de menor simetria, o fator g pode variar de acordo com a orientação do orbital contendo o elétron desemparelhado em relação ao campo magnético externo, conhecido como anisotropia. O valor medido de g para um monocristal (com anisotropia em g) será independente da orientação de seus eixos em relação ao campo magnético externo. Portanto, são obtidos três valores característicos do tensor g : g_x , g_y e g_z . Estes valores fornecem as informações a respeito dos eixos principais de simetria do orbital contendo o elétron desemparelhado (SCHOSSELER, 1998). O fator espectroscópico g de uma amostra pode ser determinado igualando-se a condição de ressonância do padrão e da amostra, resultando na Eq. 2.5.

$$g_1 H_1 = g_2 H_2 \Rightarrow g_2 = g_1 \frac{H_1}{H_2} \quad (2.5)$$

na qual g_2 é o fator espectroscópico e H_2 o campo magnético da amostra; g_1 é o fator espectroscópico e H_1 o campo magnético de um padrão conhecido.

O espectro nem sempre será de apenas uma linha: quando o elétron possui uma interação com um núcleo com spin nuclear $I > 0$, como prótons com $I = 1/2$ ou nitrogênio com $I = 1$, haverá um desdobramento das linhas, conhecido como estrutura hiperfina. A estrutura hiperfina é a interação magnética do spin do elétron com os momentos de dipolo magnético dos núcleos próximos com spin nuclear diferente de zero (SCHOSSELER, 1998; ATKINS; PAULA, 2013). Em analogia com o spin eletrônico, o spin nuclear I é quantizado em um campo magnético resultando em um efeito *Zeeman* dividido em estados de spin nucleares. O número de linhas hiperfinas de um dado núcleo depende de seu spin nuclear, que pode assumir valores inteiros e semi-inteiros. A componente do spin nuclear no eixo de coordenada z é quantizada e caracterizada pelo número quântico m_I . Desta maneira, se o spin nuclear é I , existem $2I + 1$ níveis de energia observados. Para a interação do elétron com o nitrogênio, com $I = 1$, cada spin nuclear é quantizado em três orientações possíveis igualmente prováveis, correspondentes às projeções do spin $I_z = +1$, 0 ou -1 (SCHOSSELER, 1998).

A partir da análise da estrutura hiperfina, é possível compreender a vizinhança da espécie paramagnética, uma vez desvendados os parâmetros de interação hiperfina, ordem das interações entre outros parâmetros, e associados a cálculos de simulação computacional, pode-se propor o que está gerando o sinal de RPE e, portanto, caracterizar a amostra. O espectro de RPE deve ser interpretado levando-se em conta a interação dos elétrons desemparelhados com o ambiente, característica do orbital ocupado pelo elétron ou a natureza do movimento molecular. As informações possíveis de serem obtidas de um espectro de RPE são: forma, intensidade, posição, largura a meia altura, largura pico a pico, intensidade de linha pico a pico, multiplicidade, e número e separação das linhas de estrutura hiperfina (FONTES, 2009).

2.4 Sorção-Dessorção

A sorção é, de maneira geral, um processo fisico-químico no qual uma substância, sorvato, fica retida em outra, sorvente, e em alguns casos pode ser mais específico, como a absorção, adsorção, quimisorção ou fisiosorção. O processo reverso, no qual o sorvato é retirado do sorvente, é chamado dessorção. Diversos modelos foram propostos para tentar explicar os processos de sorção. Dentre eles pode-se citar Freundlich (1906), Hill (1910), Langmuir (1918), BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), Dubinin-Radushkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947; DUBININ, 1960), Khan (KHAN; ATAULLAH; AL-HADDAD, 1997), Tóth (2000), entre outros. Os modelos mais utilizados são os de Freundlich, de Langmuir e

de BET e, portanto, os que foram utilizados neste estudo.

2.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (1918), Eq. (2.6), considera que a superfície dos sítios de sorção é homogênea, perfeitamente plana e sem ondulações; a sorção ocorre em uma monocamada ideal com os sítios possuindo afinidade igual pelo sorvato; a sorção máxima ocorre com o preenchimento de todos os sítios pelo sorvato e este pode ocupar apenas um sítio; as espécies sorvidas não interagem entre si; o volume da monocamada e a energia de sorção são independentes da temperatura (LANGMUIR, 1918; ESSINGTON, 2004).

$$C_{sorb} = \frac{K_L \cdot b \cdot C_{eq}}{(1 + K_L \cdot C_{eq})} \quad (2.6)$$

na qual K_L ($L \text{ kg}^{-1}$) é a afinidade de interação entre o sorvente e o sorvato; b (unidades de C_{sorb} , meq kg^{-1}) é a capacidade máxima de sorção; C_{eq} é a concentração em equilíbrio.

2.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich (1906), Eq. (2.7), considera que a sorção ocorre em multicamadas com uma distribuição não uniforme de afinidade entre os sítios e o sorvato, que os sítios de maior afinidade são ocupados primeiro e os de menor afinidade ocupados em seguida (FREUNDLICH, 1906; ESSINGTON, 2004).

$$C_{sorb} = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (2.7)$$

na qual K_F é uma estimativa do coeficiente de distribuição da concentração entre as fases sólida e líquida na sorção; n é a heterogeneidade da superfície, mais heterogêneo quando se aproxima de 0 e mais homogêneo quando se aproxima de 1; C_{eq} é a concentração em equilíbrio.

2.4.3 Modelo Duplo de Langmuir-Freundlich (SIPS)

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo SIPS, Eq. (2.8), supera algumas limitações dos modelos originais de Freundlich e de Langmuir, como a heterogeneidade da fase sólida envolvida nos processos de sorção, e descreve as formas de interação dos compostos sorvidos considerando os sítios com diferentes afinidades, desde que os parâmetros sejam melhor ajustados (SHARMA; AGARWAL, 2001; KOOPAL et al., 1994; SIPS, 1950).

$$C_{sorb} = \sum_{i=1}^J \frac{b_i (K_i C_{eq})^{n_i}}{1 + (K_i C_{eq})^{n_i}} \quad (2.8)$$

na qual K_i ($L \text{ meq}^{-1}$) é uma constante relacionada à afinidade do metal com o sítio, com a constante dependente do pH; b_i (unidades de C_{sorb} , meq kg^{-1}) é a capacidade máxima de sorção determinada pela superfície de sítios reativos em uma monocamada ideal; n_i ($L \text{ kg}^{-1}$) é o grau de heterogeneidade do sítio.

Neste estudo será utilizado o modelo de Freundlich e o modelo duplo Langmuir-Freundlich com a finalidade de verificar os tipos de sítios presentes nas amostras bem como as afinidades dos mesmos com o sorvato.

2.4.4 Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método BET é o mais utilizado para o cálculo aproximado de área superficial dos materiais sólidos porosos, sendo o gás nitrogênio o adsorvato mais empregado. O modelo BET é uma derivação do modelo de Langmuir, e considera a formação de multicamadas na adsorção (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A Eq. (2.9) representa o modelo BET para infinitas camadas.

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)(p/p_0)]} \quad (2.9)$$

na qual v é o volume total de gás adsorvido; v_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada; c é a constante de BET; p é a pressão medida no estado de equilíbrio; p_0 é a pressão inicial do sistema.

Se o número de camadas adsorvidas não puder ser superior a n camadas, então a Eq. (2.9) deve ser revista para n camadas, resultando na Eq. (2.10).

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot x}{(1 - x)} \left(\frac{1 - (n + 1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}}{1 + (c - 1) \cdot x - c \cdot x^{n+1}} \right) \quad (2.10)$$

na qual $x = p/p_0$.

A Eq. (2.10) possui duas limitantes: quando $n = 1$ ela é reduzida ao modelo de Langmuir, Eq. (2.6), e quando $n = \infty$ ela se reduz à Eq. (2.9).

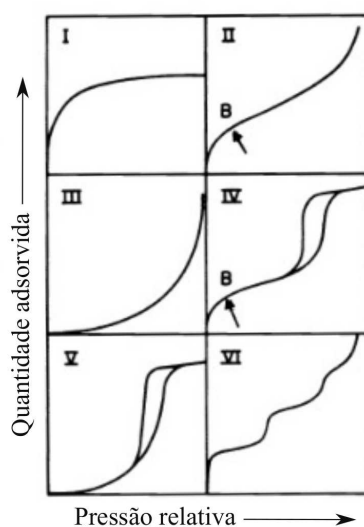
As formas das isotermas de adsorção podem ser utilizadas para descrever as características do material, como o tamanho dos poros e área superficial. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) há seis tipos de isotermas de fisissorção (SING et al., 1985) (Figura 2.6), e são descritas como:

- Tipo I: são isotermas obtidas por materiais sólidos microporosos com superfície externa

relativamente pequena; a adsorção é limitada pelo volume do microporo acessível e não pela área da superfície interna;

- Tipo II: isotermas obtidas por materiais adsorventes não-porosos ou macroporosos; este tipo de isoterma representa a adsorção monocamada-multicamada sem restrições e o ponto B indica que a cobertura da monocamada está completa e a adsorção multicamada está prestes a começar;
- Tipo III: isotermas que não exibem o ponto B e o gás adsorvido aumenta sem um limite relativo aproximado;
- Tipo IV: isotermas caracterizadas por histerese positiva, indicando uma condensação capilar nos mesoporos, e limitadas à uma alta pressão relativa; inicialmente, a isoterma é atribuída à adsorção monocamada-multicamada e segue parcialmente o mesmo caminho da isoterma do tipo II, com o adsorvato ocupando a área superficial do adsorvente em uma forma não-porosa; essa isoterma está relacionada a materiais adsorventes com mesoporos;
- Tipo V: isotermas relacionadas à do tipo III na qual as interações adsorvente-adsorvato são fracas; as isotermas deste tipo não são muito comuns;
- Tipo VI: isotermas nas quais a nitidez dos degraus depende do sistema e da temperatura, representando passo a passo a adsorção multicamada em uma superfície uniforme não-porosa; a altura de cada passo representa a capacidade de adsorção de uma monocamada para cada camada adsorvida.

Figura 2.6 – Tipos de isotermas de fisiosorção.



Fonte: adaptado de Sing et al. (1985)

2.4.5 Parâmetros das isotermas de sorção-dessorção e histerese

A concentração inicial em solução, C_{in} , meq L⁻¹, bem como em equilíbrio após a sorção e após a dessorção, C_{eq} e $C_{eq,d}$, respectivamente, em meq L⁻¹, são utilizadas no cálculo da concentração do íon sorvido, C_{sorb} , pela Eq. (2.11).

$$C_{sorb} = (C_{in} - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad (2.11)$$

na qual V é o volume na fase líquida (L); m é a massa da amostra em kg.

Considerando a Eq. (2.11) pode-se determinar o coeficiente de distribuição de sorção, K_d , L kg⁻¹, pela Eq. (2.12). Valores elevados do coeficiente de distribuição de sorção indicam uma grande quantidade do íon metálico retido na fase sólida, enquanto valores baixos, uma pequena quantidade (REDDY; DUNN, 1986).

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (2.12)$$

A eficiência de sorção (ES, %) pode ser estimada com base na diferença entre a concentração inicial, C_{in} , e a concentração no equilíbrio, C_{eq} , nas soluções.

A concentração de íons presentes em solução após N ($N - 1, \dots, 10$) etapas de dessorção, $C_{sorb,D(N)}$; meq kg⁻¹, pode ser calculada por balanço de massas pela Eq. (2.13).

$$C_{sorb,D(N)} = (C_{in,D(N-1)} - C_{in,D(N)} - C_{eq,D(N)}) \frac{V}{m} \quad (2.13)$$

na qual $C_{in,D(N-1)} - C_{in,D(N)}$ é a concentração inicial do íon metálico em solução na etapa N e na etapa anterior $N - 1$, respectivamente; $C_{eq,D(N)}$ é a concentração do íon em equilíbrio na etapa N ; em meq L⁻¹.

Com base na Eq. (2.13), o coeficiente de distribuição de sorção na etapa N da dessorção ($K_{d,N}$, L kg⁻¹) pode ser determinado segundo a Eq. (2.14).

$$K_{d,(N)} = \frac{C_{sorb,D(N)}}{C_{eq,D(N)}} \quad (2.14)$$

As curvas de dessorção nas isotermas de sorção de íons metálicos em solução podem exibir um comportamento histerético, quando a concentração no equilíbrio, C_{eq} , e concentração sorvida, C_{sorb} , se sobrepõem à isoterma de sorção, ou não-histerético, quando C_{eq} e C_{sorb} não se sobrepõem à isoterma de sorção. O comportamento histerético é útil para descrever a mobilidade e avaliar os riscos ambientais. Uma vez que o argilomineral tem mostrado sua capacidade máxima de sorção, a fase sólida pode continuar a reter o metal já sorvido, mesmo

quando a C_{eq} tende a zero, com uma histerese positiva e dessorção virtualmente ausente, ou a fase sólida pode não ser capaz de reter o metal sorvido, proporcionando um comportamento de histerese negativa. Índices de histerese, IH , têm sido determinados a partir do expoente de heterogeneidade de Freundlich, n , e do coeficiente de distribuição do íon metálico entre a fase sólida e a fase líquida no equilíbrio, K_d (SHIRVANI et al., 2006). Entretanto, o uso destes parâmetros de sorção leva a uma interpretação da média ou do mesmo ponto, em vez de efetuar uma avaliação integrada.

Os IH podem ser determinados de acordo com a Eq. (2.15), considerando as áreas de sorção, A , e dessorção, A_D , das isothermas construídas aplicando o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, tornando possível avaliar a reversibilidade de sorção dos íons metálicos de forma integrada. Os valores de IH variam de -1 a 1 , dependendo se há ou não dessorção.

$$IH = \frac{A - A_D}{A_D} \quad (2.15)$$

Outro parâmetro importante que pode ser extraído das isothermas de sorção-dessorção é o fator de mobilização, FM . O FM é calculado pela Eq. (2.16), fazendo uso da integração das áreas para auxiliar na interpretação do IH e da mobilização do íon da fase sólida em direção à líquida. Valores próximos a 0 indicam a tendência do íon ficar retido na fase sólida e valores próximos de 1 indicam a tendência do íon em se mobilizar para a solução.

$$FM = |(1 + \text{sign}(HI)) * 0.5 - HI| * B \quad (2.16)$$

na qual $\text{sign}(HI)$ é uma função: 1 se corresponde ao elemento $x > 0$, 0 se corresponde ao elemento $x = 0$ e -1 se corresponde ao elemento $x < 0$; $B = (1 - \text{Área da dessorção} / \text{Área da dessorção ideal})$.

2.5 Objetivos

2.5.1 Objetivo Geral

Caracterizar argilominerais provenientes de área de mineração do Estado do Paraná quanto aos processos de sorção e dessorção de íons metálicos.

2.5.2 Objetivos Específicos

1. Coletar argilominerais na região sul do Estado do Paraná e caracterizá-los por EDXRF, DRX, FT-IR, TG e DTG, RPE e quanto às características físico-químicas;
2. Realizar experimentos de sorção destes argilominerais com os íons metálicos Cu(II),

- Cr(III) e Cr(VI), aplicando o modelo de Langmuir, Freundlich ou SIPS que melhor se ajusta a cada isoterma;
3. Caracterizar os sólidos pós-sorção e pós-dessorção por EDXRF, DRX, RPE;
 4. Utilizar a técnica de RPE para investigar os argilominerais puros, sem os processos de sorção e dessorção, e após estes processos, buscando uma melhor compreensão da interação dos íons metálicos e suas vizinhanças.

3 Materiais e Métodos

3.1 Amostragem

Amostras de argilominerais foram coletadas nas proximidades da cidade de Castro, Paraná, Brasil, (Figura 3.1), uma região de exploração intensa de argilominerais. A escolha de trabalhar nesta região foi buscar materiais que pudessem ser extraídos do Estado do Paraná, ter uma boa relação custo-benefício e que fosse interessante para futuros estudos com aplicações voltadas ao tratamento de resíduos industriais e remediação de áreas contaminadas com metais tóxicos. Foram coletadas ao todo doze amostras. No entanto, no presente estudo foram utilizadas apenas três delas, por suas características iniciais como localização e composição elementar. As amostras foram coletadas em dois sítios distintos, sendo o primeiro na Fazenda São Daniel à beira da Rodovia Senador Flávio C. Guimarães, com localização geográfica em $24^{\circ}53'36.8''\text{S}$ $50^{\circ}03'55.9''\text{W}$, na qual foi coletada a amostra denominada FSDB (Fazenda São Daniel Branca). As amostras denominadas JEAC01 e TALCO01 foram cedidas pela empresa COBEMIL - Comércio e Beneficiamento de Minerais Ltda, próxima ao distrito de Abapã, com localização geográfica $24^{\circ}57'33.0''\text{S}$ $49^{\circ}48'57.9''\text{W}$.

Figura 3.1 – Localização dos sítios de coleta das amostras, realizada nas proximidades da cidade de Castro, Paraná, Brasil.



3.2 Preparo de amostra

As amostras coletadas foram trituradas e secas à temperatura ambiente. Posteriormente, foram maceradas, peneiradas em malha de 250 *mesh*, obtendo um tamanho de partícula inferior a 63 μm , e armazenadas em recipientes plásticos com tampa para evitar contaminação.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A análise elementar das amostras foi investigada pela técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva fazendo uso de um espectrômetro Shimadzu EDX-720 (Japão) com anodo de Rh em seu tubo de raios X. Foram usados metodologias de parâmetros fundamentais para quali-quantificação em dois canais, Ti-U a 50 kV, 13 μA com tempo de excitação de 100 segundos e Na-Sc a 15 kV, 202 μA por 200 segundos, com raio incidente tendo 10 mm de colimação. As amostras foram preparadas utilizando suportes de filmes finos de polyester com 2,5" e diâmetro de 63,5 mm (Chemplex, Palm City, USA).

3.3.2 Espectroscopia de difração de raios X

As fases cristalinas das amostras foram investigadas pela técnica de difração de raios X em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD (Holanda), usando radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com 40 kV de voltagem e 30 mA de corrente. Todos os ensaios foram realizados com rampa de $0,9^\circ/\text{min}$.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As interações interatômicas foram investigadas pela espectroscopia na região do infravermelho médio em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier Shimadzu IR PRESTIGE-21 (Japão), com resolução de 1 cm^{-1} e intervalo de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram misturadas com brometo de potássio e prensadas em forma de pastilha.

3.3.4 Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada

A estabilidade térmica das amostras foi investigada pela técnica de análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada em um analisador PerkinElmer TGA-4000 (EUA) com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 900°C sob vazão de gás nitrogênio 40 mL min^{-1} .

3.3.5 Caracterização físico-química

As amostras foram investigadas quanto às suas características físico-químicas considerando capacidade de troca catiônica (SARKAR; HALDAR, 2005), pH, distribuição do tamanho de partícula pela técnica de espectroscopia de atenuação acústica em um espectrômetro Matic Applied Sciences Zeta-APS (EUA), volume de poro, tamanho de poro e área superficial pelo método de BET.

3.4 Experimento de sorção e dessorção

3.4.1 Sorção

À massa de $1,0\text{ g}$ da amostra FSDB foram adicionados volumes de $0,1$; $0,2$; $0,5$; $0,8$; $1,0$; $2,5$; $5,0$; $7,5$ e $10,0\text{ mL}$ de solução 30 meq L^{-1} de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (BIOTEC), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (VETEC) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (VETEC). Em seguida foram adicionados $7,5\text{ mL}$ de NaNO_3 (MERCK) $0,01\text{ mol L}^{-1}$ em cada tubo e o volume completado para 30 mL com água MilliQ, produzindo concentrações finais de $0,1$; $0,2$; $0,5$; $0,8$; $1,0$; $2,5$; $5,0$; $7,5$ e $10,0\text{ meq L}^{-1}$. Os tubos foram submetidos à agitação *end-over-end*, a 120 rpm por 24 h .

As amostras foram centrifugadas a 1036 g (3000 rpm) por 5 min . Alíquotas de $15,0\text{ mL}$ do sobrenadante foram coletadas e filtradas em membranas de $0,20\text{ }\mu\text{m}$ (CHROMAFIL[®] Xtra PET-20/25). Foram preparadas amostras de controle utilizando o mesmo procedimento citado anteriormente, porém, sem a massa da argila. O experimento foi realizado em triplicata em temperatura controlada de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, e o pH inicial e final da sorção foi determinado.

O mesmo processo foi realizado para as demais amostras JEAC01 e TALCO01.

3.4.2 Dessorção

A partir da maior concentração inicial ($10,0\text{ meq L}^{-1}$) do experimento de sorção, realizou-se a etapa de dessorção, que consistiu em dez diluições consecutivas, a cada 24 h . As amostras foram centrifugadas a 1036 g (3000 rpm) por 5 min e $15,0\text{ mL}$ do sobrenadante foram coletados

e filtrados em membranas de $0,20 \mu\text{m}$ (CHROMAFIL[®] Xtra PET-20/25). Foram adicionados então $15,0 \text{ mL}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (NUCLEAR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,2 \text{ eq L}^{-1}$) nas amostras com Cu^{2+} ou com Cr^{3+} . Para as soluções contendo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi realizada dessorção com fosfato ou sulfato, adicionando $15,0 \text{ mL}$ de Na_3PO_4 (ANIDROL) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,3 \text{ eq L}^{-1}$) ou Na_2SO_4 (BIOTEC) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,2 \text{ eq L}^{-1}$). As amostras foram levadas à agitação *end-over-end* por 24 h. O pH inicial e final de cada etapa de dessorção foi determinado. Repetiu-se o procedimento por mais nove dias consecutivos. Os experimentos foram realizados em triplicata em temperatura controlada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.5 Caracterização pós-sorção e pós-dessorção

A fração sólida de maior concentração inicial ($10,0 \text{ meq L}^{-1}$) da sorção, e da dessorção após os dez dias consecutivos foram secos em estufa a 60°C por 24 h e caracterizados por DRX, EDXRF e RPE.

3.5.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O objetivo geral deste experimento foi obter espectros de RPE dos argilominerais utilizados antes e depois dos experimentos de sorção e de dessorção, com intuito de verificar se há alteração no sinal de ressonância após a inclusão dos metais nas amostras, e através disso verificar a estrutura na qual está incorporada a espécie paramagnética (no caso cobre (II) e cromo (III), uma vez que o dicromato é uma espécie diamagnética e não é esperado sinal de RPE para esta amostra). Desta forma, as amostras foram separadas em relação ao argilomineral (FSDB, JEAC01 e TALCO01), e então divididas conforme: pura, sorção e dessorção de cada um dos metais.

As amostras foram investigadas em um espectrômetro JEOL JES-PE-3X (Japão) operando em banda X ($\sim 9,5 \text{ GHz}$), com potência de irradiação de microondas ajustada para evitar saturação do sinal, amplitude de modulação 20 Gauss, frequência de modulação de 100 KHz. As amostras foram acomodadas em tubos de quartzo e analisadas em temperatura ambiente, com varredura de 0 a 10.000 Gauss. Os dados obtidos foram tratados com o software Origin 8.0.

3.6 Quantificação dos íons metálicos

A quantificação de íons metálicos nas alíquotas coletadas a partir dos experimentos de sorção e de dessorção após atingido o equilíbrio foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) (Varian AA-140, EUA). O espectrômetro AA-140 é equipado com

correção de fundo com lâmpada de deutério e uma lâmpada de catodo oco multielementar (*Photron*) operando em 7 mA para análise do cromo e 4 mA para análise do cobre, com comprimento de onda de 357 e 324,7 nm, respectivamente. O fluxo de gás foi 3,5 L min⁻¹ de ar/acetileno.

3.7 Tratamento dos dados

As isotermas de sorção-dessorção foram ajustadas pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich fazendo uso da ferramenta *cftool* (*Interactive Environmental for Fitting Curves to One-Dimensional Data*) do MATLAB 8.0.0.783. Os índices de histerese, *IH*, também foram calculados fazendo uso do MATLAB 8.0.0.783. Os coeficientes de determinação foram limitados por valores positivos com limites de confiança $\geq 99\%$ e calculados pelo método não-linear dos mínimos quadrados com a opção algoritmo *Trust-region*.

4 Resultados e Discussão

4.1 Fluorescência e difração de raios X

As técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva e de difração de raios X foram empregadas para caracterizar as amostras. A composição elementar das amostras foi obtida pela técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva e está disposta na Tabela 4.1. A amostra FSDB apresentou uma maior distribuição dos elementos, sendo o Fe (31,87%) majoritário, seguido por Si (26,60%), K (16,20%), Mg (14,92%) e Al (14,92%). A amostra JEAC01 apresentou o Si (48,20%) como elemento majoritário, seguido por K (26,10%), Al (9,83%) e Fe (6,90%). A amostra TALCO01 apresentou em sua composição Si (63,40%) majoritário, seguido de Mg (24,82%) e Fe (7,11%).

A composição elementar associada à técnica de difração de raios X é capaz de fornecer a composição mineralógica. Os difratogramas foram interpretados utilizando o programa PANalytical X'Pert HighScore Plus e estão dispostos na Figura 4.1. A amostra FSDB apresentou principalmente na sua composição os minerais: quartzo (62%) com picos em 2θ - 20,90°, 26,68° e 50,14°, muscovita (29%) com picos em 2θ - 8,76°, 40,30°, 42,46° e 54,88° e caulinita (9%) com pico em 2θ - 12,42°. A amostra JEAC01 apresentou principalmente na sua composição os minerais: quartzo (61%) com picos em 2θ - 20,89°, 26,67°, 39,49° e 50,14° e muscovita (39%) com picos em 2θ - 8,92°, 19,89°, 36,56°, 42,46° e 45,80°. A amostra TALCO01 apresentou principalmente na sua composição os minerais: talco (96%) com picos em 2θ - 9,49°, 19,04° e 28,67° e caulinita (4%) com picos em 2θ - 12,44°, 25,01° e 38,51°. A Tabela 4.2 apresenta os principais ângulos, distâncias interplanares, planos cristalinos e minerais atribuídos aos difratogramas das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01 utilizando a biblioteca do programa.

Tabela 4.1 – Porcentagem em massa dos elementos presentes nas amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01 obtidos por EDXRF.

Elementos (%)	Amostra		
	FSDB	JEAC01	TALCO01
Fe	31,87	6,90	7,11
Si	26,60	48,20	63,40
K	16,20	26,10	-
Al	14,92	9,83	1,65
Ti	5,57	4,60	0,56
Ba	2,20	3,10	-
Mg	14,92	-	24,82
Outros	2,64	1,27	2,46

Figura 4.1 – Difrátograma das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01. Q: pico relativo ao mineral quartzo; M: pico relativo ao mineral muscovita; C: pico relativo ao mineral caolinita; T: pico relativo ao mineral talco.

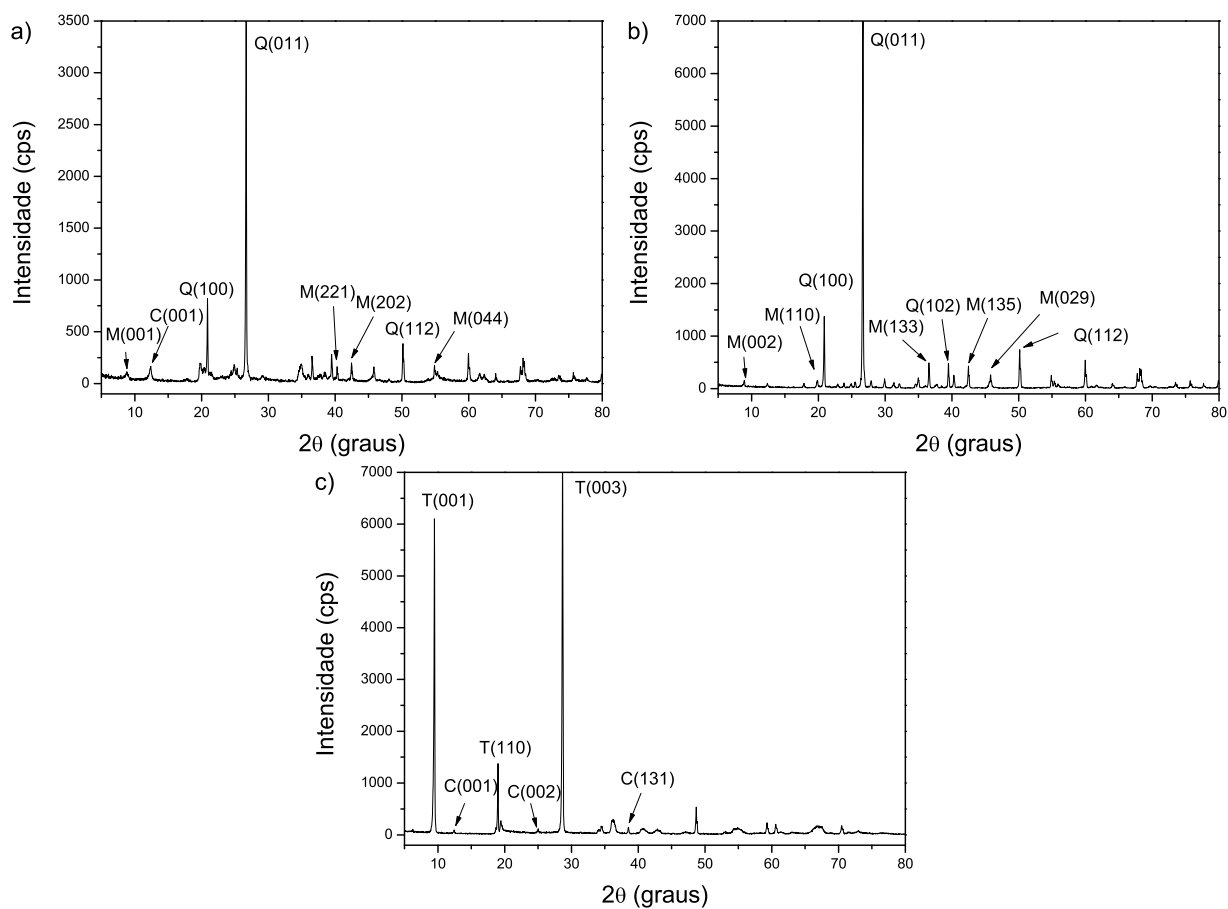


Tabela 4.2 – Ângulos, distâncias interplanares, planos cristalinos e minerais atribuídos pelo programa PANalytical X'Pert HighScore Plus aos difratogramas das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01.

Resultados		Dados da biblioteca do programa				
2θ	d(Å)	Planos (hkl)	Nome do mineral	2θ	d(Å)	I(%)
FSDB						
8,76	10,10	(0 0 1)	Muscovita	8,87	9,97	100
12,42	7,13	(0 0 1)	Caulinita	12,40	7,13	100
20,90	4,25	(1 0 0)	Quartzo	20,86	4,26	21,8
26,68	3,34	(1 0 1)	Quartzo	26,64	3,34	100
40,30	2,24	(2 2 1)	Muscovita	40,11	2,25	7,5
42,46	2,13	(2 0 2)	Muscovita	42,87	2,11	7,8
50,14	1,82	(1 1 2)	Quartzo	50,15	1,82	10,1
54,88	1,67	(0 4 4)	Muscovita	54,92	1,67	4,3
JEAC01						
8,92	9,91	(0 0 2)	Muscovita	8,85	9,98	95,9
19,89	4,46	(1 1 0)	Muscovita	19,89	4,46	79,6
20,89	4,25	(1 0 0)	Quartzo	20,87	4,25	21,5
26,67	3,34	(0 1 1)	Quartzo	26,65	3,34	100
36,56	2,46	(1 3 3)	Muscovita	36,40	2,46	19,5
39,49	2,28	(1 0 2)	Quartzo	39,49	2,28	6,6
42,46	2,13	(1 3 5)	Muscovita	42,42	2,13	33
45,80	1,98	(0 2 9)	Muscovita	45,53	1,99	13,4
50,14	1,82	(1 1 2)	Quartzo	50,16	1,82	11
TALCO01						
9,49	9,32	(0 0 1)	Talco	9,45	9,35	100
12,44	7,12	(0 0 1)	Caulinita	12,40	7,13	100
19,04	4,57	(0 2 0)	Talco	19,34	4,59	10,3
25,01	3,56	(0 0 2)	Caulinita	24,95	3,73	51,0
28,67	3,11	(0 0 3)	Talco	28,61	3,11	45,3
38,51	2,34	(1 3 1)	Caulinita	38,48	2,34	6,1

4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio

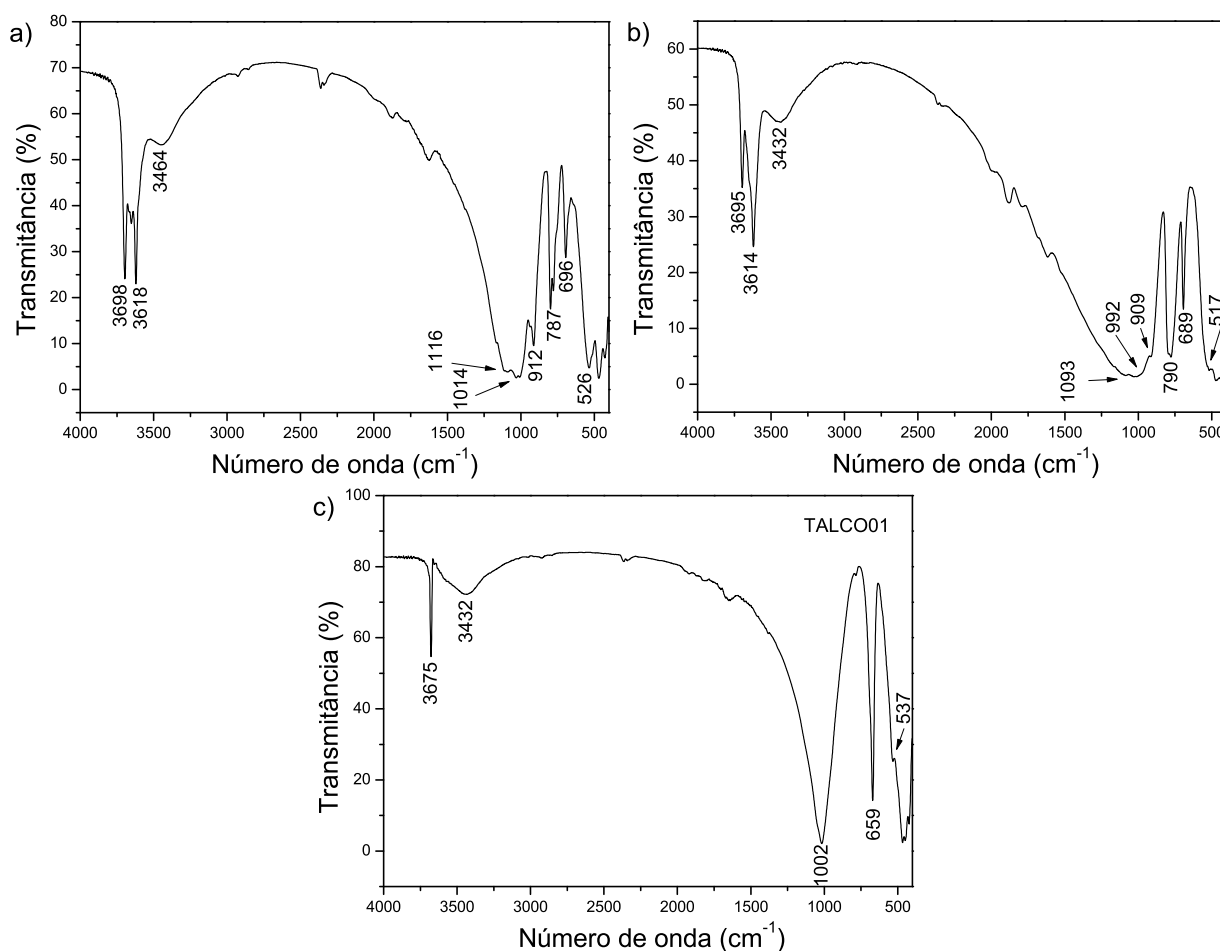
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra fazendo uso das frequências

vibracionais características de cada tipo de ligação. A Tabela 4.3 apresenta as principais bandas atribuídas aos espectros na região do infravermelho das amostras. Os espectros na região do infravermelho das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01 são apresentados na Figura 4.2.

Tabela 4.3 – Atribuições vibracionais dos espectros de absorção no infravermelho médio das amostras.

Frequência vibracional (cm ⁻¹)	Intensidade	Interação atribuída
3698-3695	médio-forte	estiramento simétrico O–H (Al ₂ O–H)
3675	médio	superfície interna livre de modos de estiramento antissimétricos da ligação O–H (Al ₂ O–H)
3618-3614	médio-forte	estiramento interno da ligação O–H(Al ₂ O–H)
3432	médio	estiramento da ligação O–H
1116 e 1093	médio-forte, largo	Si–O com estiramento do hidrogênio ligado a água
1014, 1002 e 992	forte	Si–O–Si estiramento simétrico
912-909	médio-forte	deformação da ligação Al ₂ O–H (superfície interna OH)
790-787 e 696-689	muito fraco	traço de quartzo
537, 526 e 517	médio-forte	deformação angular Si–O–Si

Figura 4.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01.



A amostra FSDB possui como principais bandas: estiramento simétrico da ligação O–H em 3698 cm⁻¹ e de estiramento interno da ligação O–H em 3618 cm⁻¹, ambos relativos a

ligação $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$; estiramento da ligação $\text{O}-\text{H}$ em 3464 cm^{-1} ; estiramento da ligação $\text{Si}-\text{O}$ com hidrogênio ligado a água em 1116 cm^{-1} ; estiramento simétrico da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em 1014 cm^{-1} ; deformação da ligação $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$ (com OH na superfície interna) em 912 cm^{-1} ; traços de quartzo em 787 e 696 cm^{-1} ; deformação angular da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em 526 cm^{-1} (QTAITAT; AL-TRAWNEH, 2005).

A amostra JEAC01 possui como principais bandas: estiramento simétrico da ligação $\text{O}-\text{H}$ em 3695 cm^{-1} e de estiramento interno da ligação $\text{O}-\text{H}$ em 3614 cm^{-1} , ambos relativos a ligação $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$; estiramento da ligação $\text{O}-\text{H}$ em 3432 cm^{-1} ; estiramento da ligação $\text{Si}-\text{O}$ com hidrogênio ligado a água em 1093 cm^{-1} ; estiramento simétrico da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em 992 cm^{-1} ; deformação da ligação $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$ (com OH na superfície interna) em 909 cm^{-1} ; traços de quartzo em 790 cm^{-1} e em 689 cm^{-1} ; deformação angular da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em 517 cm^{-1} (QTAITAT; AL-TRAWNEH, 2005).

A amostra TALCO01 possui como principais bandas: superfície interna livre de modos de estiramento antissimétricos da ligação $\text{O}-\text{H}$ ($\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$) em 3675 cm^{-1} ; estiramento da ligação $\text{O}-\text{H}$ em 3432 cm^{-1} ; estiramento simétrico da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em 1002 cm^{-1} ; traços de quartzo em 659 cm^{-1} ; deformação angular da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em 537 cm^{-1} (QTAITAT; AL-TRAWNEH, 2005).

4.3 Termogravimetria

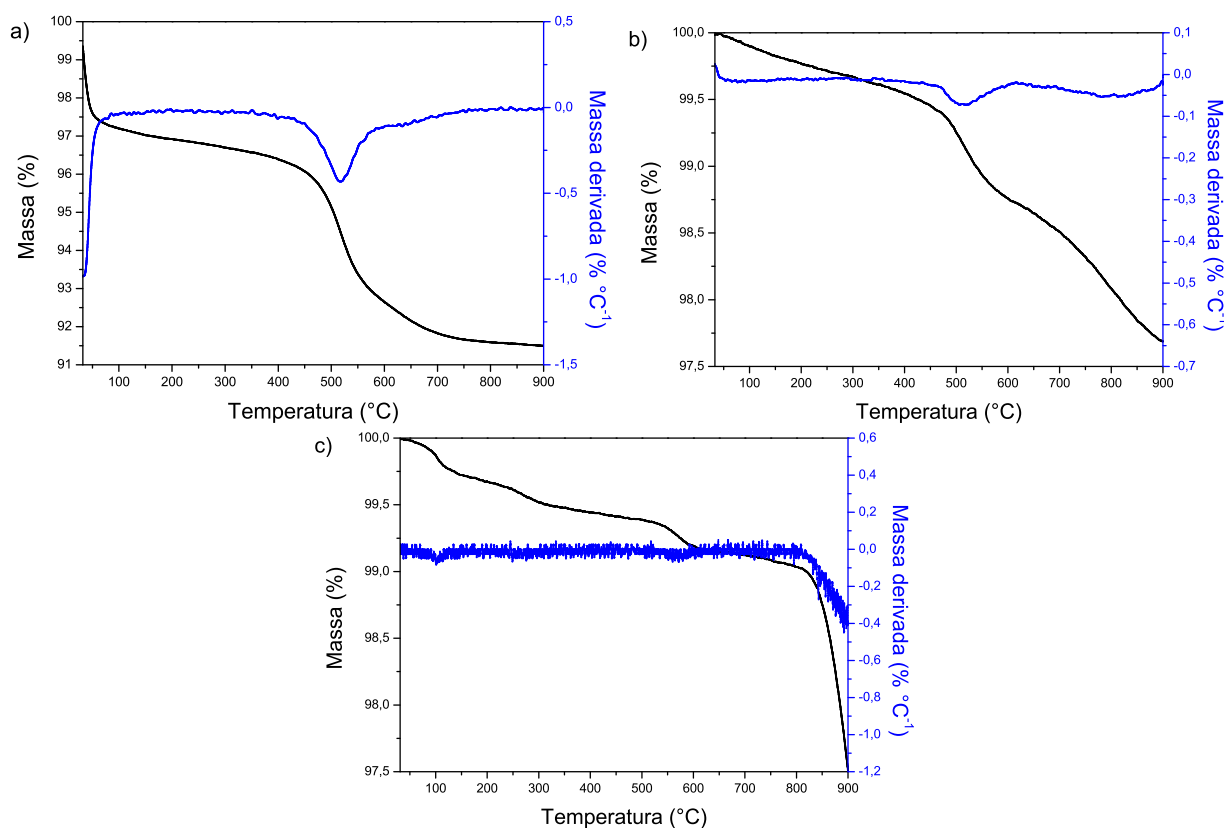
A termogravimetria fornece informações a respeito da estabilidade térmica do material, bem como a presença ou ausência de água na superfície ou na estrutura interna. O termograma da amostra FSDB, Figura 4.3, demonstra uma perda de massa de aproximadamente 2,84% até a temperatura de 100°C , referente a água adsorvida na superfície da amostra, evidenciada pela banda com intensidade média em 3464 cm^{-1} do espectro na região do infravermelho. O segundo evento ocorre entre 400 e 700°C com uma perda de massa de cerca de 4,64% referente à hidroxila estrutural da amostra. A variação total de massa do termograma foi de aproximadamente 8,49% para uma faixa de temperatura de 30 a 900°C .

O termograma da amostra JEAC01, Figura 4.3, não demonstra uma perda de massa significativa até 100°C , indicando que não há uma grande quantidade de água adsorvida na superfície da amostra, evidenciado pela banda com intensidade média em 3432 cm^{-1} do espectro na região do infravermelho. Um evento significativo de perda de massa começa a acontecer a partir de aproximadamente 400°C e se estende até cerca de 700°C , podendo ser atribuído à hidroxila estrutural da amostra. A variação total de massa do termograma foi de aproximadamente 2,25% para uma faixa de temperatura de 30 até 900°C .

O termograma da amostra TALCO01, Figura 4.3, demonstra uma pequena variação de

massa até 100°C, indicando que não há uma grande quantidade adsorvida na superfície da amostra, evidenciada pela banda com intensidade média em 3464 cm⁻¹ do espectro na região do infravermelho. Uma variação mais acentuada da perda de massa é observada na faixa de 500 até 700°C que pode ser atribuída à perda de hidroxila estrutural da amostra. Um terceiro evento pode ser observado a partir de 800°C e pode ser atribuído à transição de fase do material. A variação total de massa do termograma foi de aproximadamente 2,50% para uma faixa de temperatura de 30 a 900°C.

Figura 4.3 – Termograma e termograma derivado das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01.



4.4 Caracterização físico-química

As propriedades físico-química contribuem para a interpretação dos processos de sorção-dessorção das amostras e estão mostradas na Tabela 4.4. Os valores representam a média das medidas em triplicata. A amostra FSDB apresentou a maior CTC com um valor de 112,71 meq kg⁻¹, enquanto as amostras JEAC01 e TALCO01 apresentaram 63,07 e 55,18 meq kg⁻¹, respectivamente. A CTC orienta quanto à capacidade máxima de sorção dos íons pelo argilomineral.

As amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01 apresentaram pH em água 3,98; 4,64 e 7,19 e pH em KCl 3,50; 3,95 e 6,26, respectivamente. A predominância da carga positiva ou negativa de um solo pode ser determinada pelo ΔpH (diferença entre o pH em KCl e pH em água). Solos

com ΔpH negativo possuem uma predominância de carga negativa e, conseqüentemente, são melhores para reter cátions enquanto solos com ΔpH positivo possuem uma predominância de carga positiva e, por sua vez, são melhores para reter ânions (SCHULTE; RUHIYAT, 1998). Os valores de ΔpH foram negativos, indicando que as três amostras possuem predominância de carga negativa na superfície e, conseqüentemente, são melhor aplicáveis a estudos de sorção-dessorção com cátions.

Valores de pH em meio CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ permitem classificar argilominerais quanto à acidez. A amostra FSDB apresentou pH em CaCl_2 3,31, classificada como ultra ácida, enquanto a amostra JEAC01 apresentou pH 3,96, sendo classificada como extremamente ácida e a amostra TALCO01 pH 6,79, classificada como neutra. De acordo com o Departamento de Agricultura Americano valores de pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1} < 3,5$ classificam amostras como ultra-ácidas, entre 3,5 e 4,4 como extremamente ácidas e entre 6,6 e 7,3 como neutras (ESTADOS UNIDOS. United States Department of Agriculture, 1993.).

Tabela 4.4 – Parâmetros físico-químicos analisados das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01.

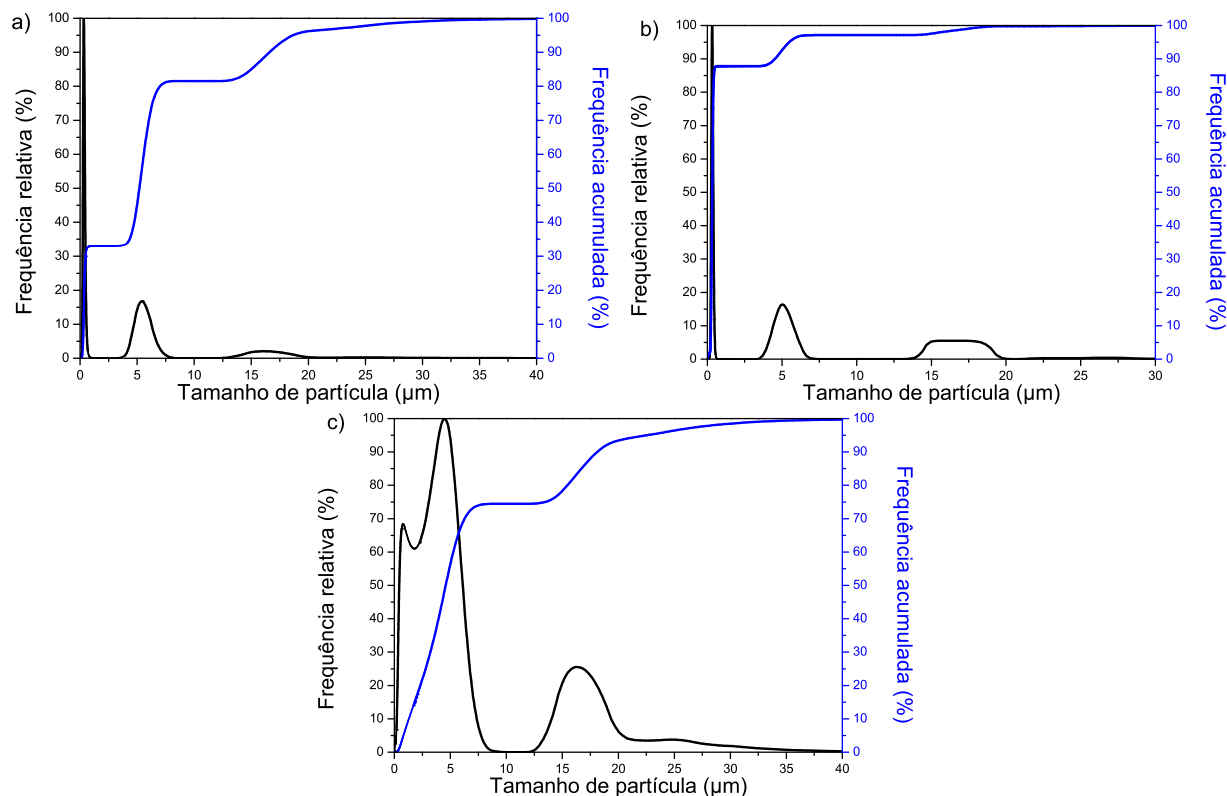
Amostra	CTC (meq kg^{-1})	pH(KCl)	pH(H_2O)	ΔpH	pH(CaCl_2)
FSDB	112,71	3,50	3,98	-0,48	3,31
JEAC01	63,07	3,95	4,64	-0,69	3,96
TALCO01	55,18	6,26	7,19	-0,93	6,79

CTC: capacidade de troca catiônica; $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

A espectroscopia de atenuação acústica fornece a distribuição do tamanho de partículas da amostra e os espectros estão dispostos na Figura 4.4. A amostra FSDB apresentou três tipos de tamanho de partícula diferentes. Um tamanho menor que $2 \mu\text{m}$, correspondendo a 37% das partículas, em torno de $6 \mu\text{m}$, correspondendo a cerca de 43% das partículas e um terceiro tamanho em torno de $16 \mu\text{m}$, correspondendo a 20% das partículas. O tamanho de partícula médio da amostra FSDB foi $6,23 \mu\text{m}$. A amostra JEAC01 apresentou três tamanhos de partícula distintos. O primeiro em torno menor que $2 \mu\text{m}$, correspondendo a 85% das partículas, um segundo em torno de $5 \mu\text{m}$, correspondendo a 10% e um terceiro em torno de $16 \mu\text{m}$, correspondendo a 5% das partículas. O tamanho de partícula médio da amostra JEAC01 foi $8,47 \mu\text{m}$. A amostra TALCO01 apresentou distribuição maior no tamanho de partículas. Tamanhos que variaram até cerca de $7,5 \mu\text{m}$ corresponderam a 75% das partículas, um segundo tamanho em torno de $16 \mu\text{m}$ correspondeu a cerca de 20% das partículas e um terceiro na faixa de 20 a $35 \mu\text{m}$, correspondeu a 5% das partículas. O tamanho de partícula médio da amostra TALCO01 foi $7,70 \mu\text{m}$.

Os resultados de área superficial, volume de poro (V_{poro}) e raio de poro (r_{poro}) pelo método BET são apresentados na Tabela 4.5. A amostra FSDB apresentou a maior área superficial

Figura 4.4 – Espectro de atenuação acústica das amostras a) FSDB, b) JEAC01 e c) TALCO01.



entre as três, com $18,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto a JEAC01 e a TALCO01 apresentaram 2,16 e $3,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os volumes de poro também foram maiores para a amostra FSDB, com um volume total de $0,076 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ enquanto as amostras JEAC01 e TALCO01 apresentaram 0,007 e $0,023 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os raios dos poros das amostras FSDB e JEAC01 foram próximos, $83,52 \text{ \AA}$ e $69,23 \text{ \AA}$, respectivamente, enquanto da amostra TALCO01 foi $144,0 \text{ \AA}$. As isotermas de adsorção (Apêndice A) se assemelham às do tipo III e estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro (de 2 a 50 nm) e mesoporos (de 50 a 7500 nm) (SING et al., 1985).

Tabela 4.5 – Resultados da análise superficial pelo método BET.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	r_{poro} (\AA)
FSDB	18,32	0,076	83,52
JEAC01	2,16	0,007	69,23
TALCO01	3,23	0,023	144,0

4.5 Comportamento das isotermas de sorção-dessorção

As isotermas de sorção-dessorção estão apresentadas na Figura 4.5 e os intervalos de C_{eq} , C_{sorb} , K_d e ES estão apresentados na Tabela 4.6. A quantidade de metal sorvido em cada amostra aumentou progressivamente com C_{in} (e com C_{eq}), indicando um decréscimo da capacidade de sorção, também confirmado pelo decréscimo dos valores de K_d , possivelmente pela saturação dos sítios de sorção das amostras (ABOLLINO et al., 2002). Os valores finais de pH foram menores que os iniciais para os cátions, indicando uma transferência dos prótons do sólido para a solução. O inverso ocorreu para o dicromato, com um aumento do pH, indicando transferência da hidroxila para a solução (JOBSTMANN; SINGH, 2001).

A amostra JEAC01 apresentou a maior capacidade de sorção para o cobre, com valor máximo de C_{sorb} de 46,31 meq kg⁻¹, retendo de 40,53% (na menor C_{in}) até 7,30% (na maior C_{in}) do íon, enquanto a amostra FSDB apresentou um C_{sorb} máximo de 40,82 meq kg⁻¹ retendo de 37,86% (na menor C_{in}) até 14,06% (na maior C_{in}) do metal. A amostra TALCO01 apresentou um C_{sorb} máximo de 28,61 meq kg⁻¹ retendo de 89,96% (na menor C_{in}) até 5,68% (na maior C_{in}) do íon.

A amostra FSDB apresentou a maior capacidade de sorção para o cromo, com valor máximo de C_{sorb} de 49,19 meq kg⁻¹, retendo de 93,97% (na menor C_{in}) até 12,72% (na maior C_{in}) do íon, enquanto a amostra JEAC01 apresentou um C_{sorb} máximo de 42,76 meq kg⁻¹ retendo de 90,12% (na menor C_{in}) até 14,94% (na maior C_{in}) do metal. A amostra TALCO01 apresentou um C_{sorb} máximo de 15,73 meq kg⁻¹ retendo de 77,38% (na menor C_{in}) até 5,46% (na maior C_{in}) do íon.

A amostra TALCO01 não apresentou sorção do dicromato, o que pôde ser confirmado pelo não aumento do pH. Entre a amostra FSDB e a JEAC01, a primeira demonstrou uma maior capacidade de sorção do dicromato com C_{sorb} máxima de 56,37 meq kg⁻¹, retendo de 39,79% (na menor C_{in}) até 18,57% (na maior C_{in}) do metal e a segunda demonstrou C_{sorb} máximo de 40,40 meq kg⁻¹, retendo de 16,37% (na menor C_{in}) até 5,28% (na maior C_{in}) do metal. Ambas as amostras, FSDB e JEAC01, apesar de terem apresentado superfície negativamente carregada, foram capazes de sorver o dicromato, demonstrando que também possuem capacidade de sorção de ânions e, adicionalmente, quando comparadas entre si, a amostra FSDB se mostrou mais eficiente na sorção do ânion dicromato.

Os valores de $C_{eq,D}$, $C_{sorb,D}$ e $K_{d,D}$, apresentados na Tabela 4.6, correspondem aos obtidos na dessorção nas etapas de 1 a 10. As isotermas demonstram que os íons dessorvem dos argilominerais por adição de força iônica.

Figura 4.5 – Isotermas de sorção-dessorção: a) FSDB com Cu^{2+} ; b) JEAC01 com Cu^{2+} ; c) TALCO com Cu^{2+} ; d) FSDB com Cr^{3+} ; e) JEAC01 com Cr^{3+} ; f) TALCO01 com Cr^{3+} ; g) FSDB com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e h) JEAC01 com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

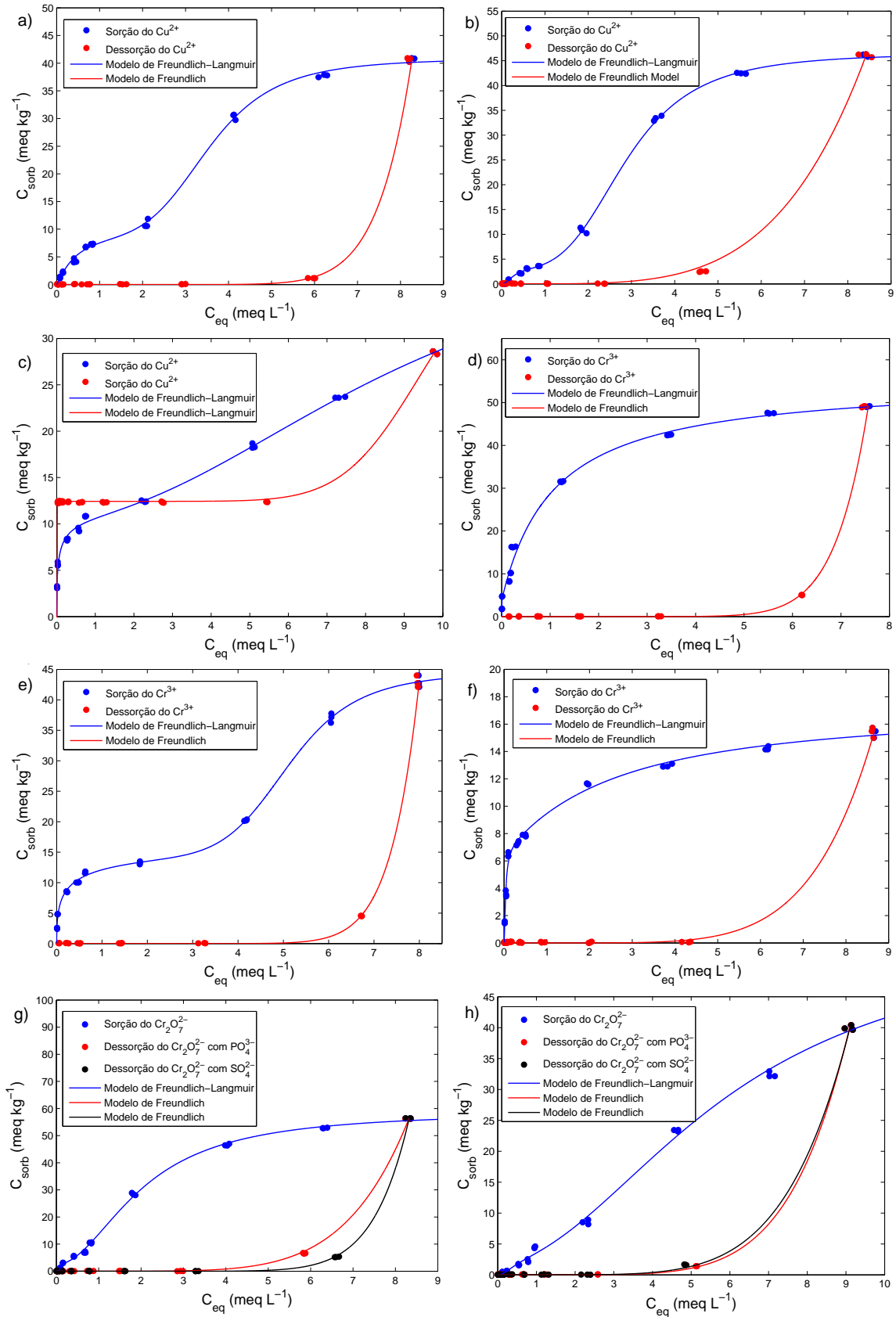


Tabela 4.6 – Intervalos de sorção e dessorção dos metais com C_{in} (min) $\approx 0,1$ meq L⁻¹ e C_{in} (máx) $\approx 10,0$ meq L⁻¹.

Amostra - metal		Intervalo dos dados		
Sorção	C_{eq} (meq L ⁻¹)	C_{sorb} (meq kg ⁻¹)	K_d^* (L kg ⁻¹)	ES^{**} (%)
FSDB - Cu ²⁺	0,078-8,32	1,12-40,82	18,23-4,91	37,86-14,06
FSDB - Cr ³⁺	0,005-7,52	1,74-49,19	527,39-6,49	93,17-12,72
FSDB - Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,10-8,36	1,26-56,37	19,83-6,74	39,79-18,57
JEAC01 - Cu ²⁺	0,07-8,46	0,004-46,31	9,40-0,05	40,53-7,30
JEAC01 - Cr ³⁺	0,01-7,99	2,39-42,76	272,55-5,26	90,12-14,94
JEAC01- Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,12-9,14	0,49-40,34	5,02-2,65	16,37-5,28
TALCO01 - Cu ²⁺	0,01-9,85	3,08-28,61	298,60-2,93	89,96-5,68
TALCO01 - Cr ³⁺	0,01-8,69	1,44-15,73	102,68-1,73	77,38-5,46
Dessorção	$C_{eq,D}$ (meq L ⁻¹)	$C_{sorb,D}$ (meq kg ⁻¹)	$K_{d,D}^*$ (L kg ⁻¹)	
FSDB - Cu ²⁺	8,32-0,01	40,82-0,001	5,01-0,03	
FSDB - Cr ³⁺	7,52-0,15	49,19-0,001	6,58-0,02	
FSDB - Cr ₂ O ₇ ²⁻ - SO ₄ ²⁻	8,36-0,01	56,37-0,001	6,84-0,02	
FSDB - Cr ₂ O ₇ ²⁻ - PO ₄ ³⁻			6,84-0,02	
JEAC01 - Cu ²⁺	8,46-0,01	46,31-0,001	5,61-0,03	
JEAC01 - Cr ³⁺	9,14-0,04	42,76-0,05	5,54-0,02	
JEAC01- Cr ₂ O ₇ ²⁻ - SO ₄ ²⁻	9,14-0,01	40,34-0,001	4,44-0,03	
JEAC01- Cr ₂ O ₇ ²⁻ - PO ₄ ³⁻			4,45-0,02	
TALCO01 - Cu ²⁺	9,85-0,03	28,61-0,001	2,87-459,55	
TALCO01 - Cr ³⁺	8,69-0,01	15,73-0,001	1,82-0,01	

* K_d : coeficiente de distribuição do metal entre a fase sólida e a fase líquida na sorção e na dessorção;

** ES : eficiência de sorção

4.6 Ajuste das isotermas de sorção e dessorção usando o modelo Langmuir-Freundlich

Para explicar o comportamento das isotermas de sorção do cobre (II), cromo (III) e dicromato foi utilizado o modelo duplo de Langmuir-Freundlich. Este modelo explica as diferenças entre os perfis de sorção dos metais baseado em coeficientes estimados considerando mais de um tipo de sítio de sorção e sua contribuição no processo, mas falha em explicar os mecanismos com mais detalhes (GALUNIN et al., 2014). Como a capacidade de sorção varia com o C_{eq} e $C_{eq,D}$ nos experimentos, diferentes sítios com diferentes afinidades de ligação entre o metal e os argilominerais podem ser considerados nos modelos matemáticos.

A forma das isotermas de sorção dos íons permite inferir sobre a existência de dois tipos de sítios de sorção para as amostras e a aplicação de um modelo duplo de ajuste. Assim, o modelo duplo de Langmuir-Freundlich foi ajustado com sucesso para os dados de sorção e resultou em $R^2 > 0,99$ (Tabela 4.7). Os valores de K_1 foram altos para o cromo e dicromato com a amostra FSDB e para o cobre e cromo com a amostra TALCO01. Valores elevados de K indicam uma alta afinidade entre o íon e a fase sólida para um dos dois sítios de sorção considerados. Íons de elevada densidade de carga, como o Cr³⁺ tendem a formar ligações mais intensas com os sítios de sorção. Os valores de K_2 foram baixos para todas as amostras

e, conseqüentemente, a afinidade entre os íons e a fase sólida do segundo sítio de sorção possui um caráter mais fraco. A somatória dos parâmetros b de uma isoterma indica que a C_{sorb} máxima é dependente dos dois tipos de sítio e este valor não deve ultrapassar a capacidade de troca catiônica do argilomineral, o que foi confirmado pelos resultados na Tabela 4.7.

As isotermas de dessorção foram ajustadas pelo modelo simples de Freundlich, Eq. (4.1), exceto a isoterma da amostra TALCO01 com íons cobre, que foi ajustada também pelo modelo duplo de Freundlich-Langmuir.

$$C_{sorb,D} = K.Ceq^n \quad (4.1)$$

Os índices de histerese (IH) e os parâmetros obtidos na modelagem estão dispostos nas Tabelas 4.7 e 4.8. Os valores negativos de IH variaram de -71,67 até -90,88%, demonstrando ocorrência de dessorção na mesma proporção que a sorção, exceto para íons cobre na amostra TALCO01, quando o IH resultou em -19,8% e fator de mobilização (FM) 0,3913, indicando uma tendência do íon cobre em não sair com facilidade da fase sólida para esta amostra. O FM para as demais amostras esteve acima de 0,58 e, portanto, indicando uma tendência dos íons metálicos em sair da fase sólida com mais facilidade pela adição de força iônica. O sulfato e o fosfato demonstraram ser capazes de dessorver o íon dicromato. Para a amostra FSDB houve um melhor resultado com o íon sulfato, evidenciado pelo menor IH e maior FM , enquanto para a amostra JEAC01, tanto o sulfato como o fosfato demonstraram comportamento semelhante na dessorção. Ainda, valores de n maiores que 1,0 indicam sinergismo dos sítios durante a sorção (PRAUS; TURICOVÁ, 2007). Valores de n tendendo a zero podem indicar uma maior homogeneidade dos sítios de sorção enquanto valores tendendo a 1,0 podem indicar maior heterogeneidade.

A concentração que permaneceu na fase sólida após a dessorção é representada pelo parâmetro K_F após o ajuste por Freundlich, como uma estimativa do coeficiente de distribuição entre a fase sólida e a líquida. Os valores foram muito baixos, demonstrando mais uma vez que muito pouco foi mantido na fase sólida pós-sorção.

Tabela 4.7 – Parâmetros ajustáveis a partir das isotermas de sorção.

Amostra	K_1 (L meq ⁻¹)	K_2 (L meq ⁻¹)	b_1 (meq kg ⁻¹)	b_2 (meq kg ⁻¹)	n_1	n_2	R^2
FSDB - Cu ²⁺	2,21	0,28	10,32	30,73	1,19	4,64	0,9987
FSDB - Cr ³⁺	223	0,93	3,84	51,62	5,89	0,10	0,9937
FSDB - Cr ₂ O ₇ ²⁻	10,35	0,49	2,48	56,41	8,09	1,96	0,9987
JEAC01 - Cu ²⁺	3,47	0,35	3,34	43,20	2,08	3,58	0,9984
JEAC01 - Cr ³⁺	3,35	0,20	18,91	28,55	0,48	6,98	0,9985
JEAC01- Cr ₂ O ₇ ²⁻	2,16	0,17	2,50	53,11	1,98	1,98	0,9973
TALCO01 - Cu ²⁺	16	0,11	12,63	31,1	0,54	2,15	0,9969
TALCO01 - Cr ³⁺	26,43	0,39	6,79	10,55	1,63	1,13	0,9930

Tabela 4.8 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de dessorção; K_f constante de Freundlich ($L\text{ kg}^{-1}$); IH índice de histerese; FM fator de mobilização.

Amostra	K_F ($L\text{ kg}^{-1}$)	IH	FM
FSDB - Cu^{2+}	$8,92 \times 10^{-9}$	-0,8655	0,7973
FSDB - Cr^{3+}	$8,49 \times 10^{-9}$	-0,9088	0,8324
FSDB - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com SO_4^{2-}	$3,575 \times 10^{-8}$	-0,8760	0,8024
FSDB - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com PO_4^{3-}	$2,739 \times 10^{-4}$	-0,7989	0,6833
JEAC01 - Cu^{2+}	$4,871 \times 10^{-3}$	-0,7188	0,5807
JEAC01 - Cr^{3+}	$1,074 \times 10^{-10}$	-0,8701	0,8169
JEAC01- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com SO_4^{2-}	$1,64 \times 10^{-4}$	-0,7167	0,6058
JEAC01- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com PO_4^{3-}	$6,355 \times 10^{-2}$	-0,7295	0,6261
TALCO01* - Cu^{2+}	-	-0,1980	0,3913
TALCO01 - Cr^{3+}	$2,912 \times 10^{-5}$	-0,8301	0,7120

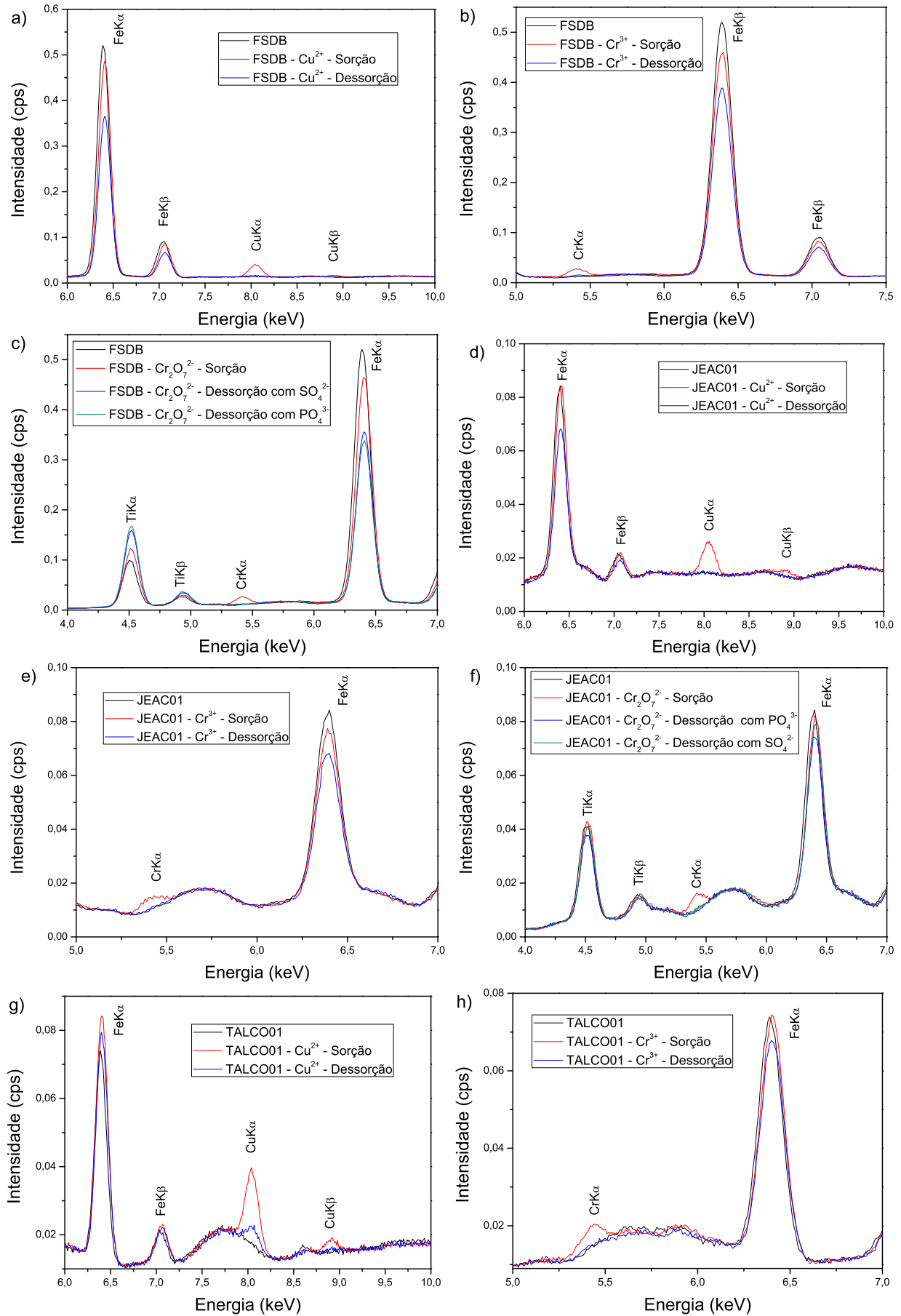
*modelo duplo F-L.

4.7 Caracterização pós-sorção-dessorção

4.7.1 Difração e fluorescência de raios X

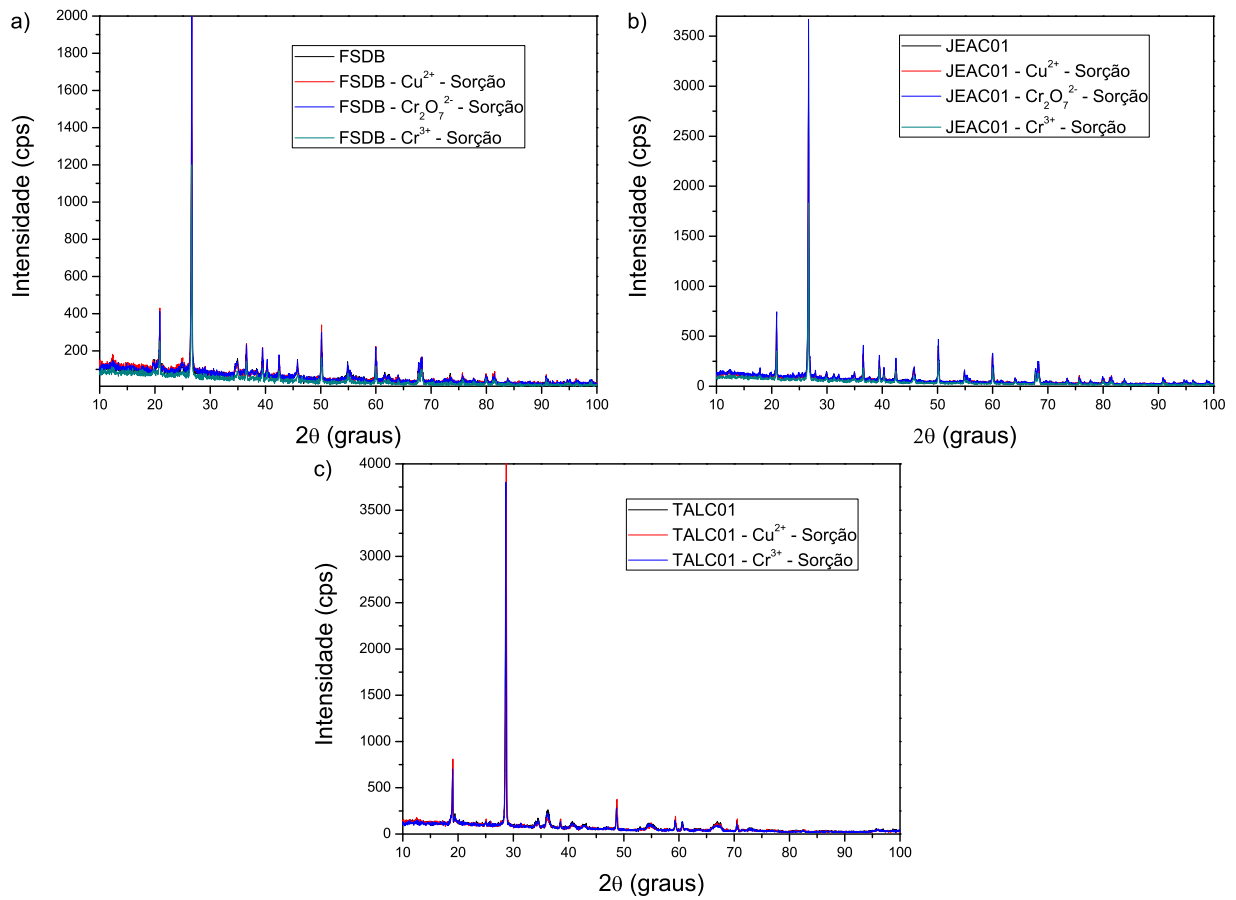
Os espectros de fluorescência de raios X pós-sorção-dessorção estão dispostos na Figura 4.6. As amostras pré-sorção não apresentaram picos relativos aos metais cobre, com $\text{Cu}K\alpha$ 8,03 e $\text{Cu}K\beta$ 8,87 keV, e cromo, com $\text{Cr}K\alpha$ 5,43 e $\text{Cr}K\beta$ 5,88 keV, como pode ser observado nos espectros FSDB, JEAC01 e TALCO01. Os espectros pós-sorção mostram a presença dos íons de cobre e cromo, com picos relativos às energias citadas anteriormente; e nos espectros pós-dessorção a ausência destes picos demonstra que houve a saída dos íons dos argilominerais, exceto na amostra TALCO01 com cobre, evidenciado por uma diminuição da intensidade dos picos $\text{Cu}K\alpha$ e $\text{Cu}K\beta$, reforçando o comportamento da isoterma de dessorção na qual uma quantidade do cobre ainda permanece na fase sólida.

Figura 4.6 – Espectros de fluorescência de raios X dos sólidos pós-sorção e pós-dessorção das amostras: FSDB com a) Cu^{2+} , b) Cr^{3+} e c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; JEAC01 com d) Cu^{2+} , e) Cr^{3+} e f) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; TALCO01 com g) Cu^{2+} e h) Cr^{3+} .



Os difratogramas dos sólidos pós-sorção, Figura 4.7, demonstram que não houve alteração da estrutura cristalina com a presença dos íons metálicos nos argilominerais.

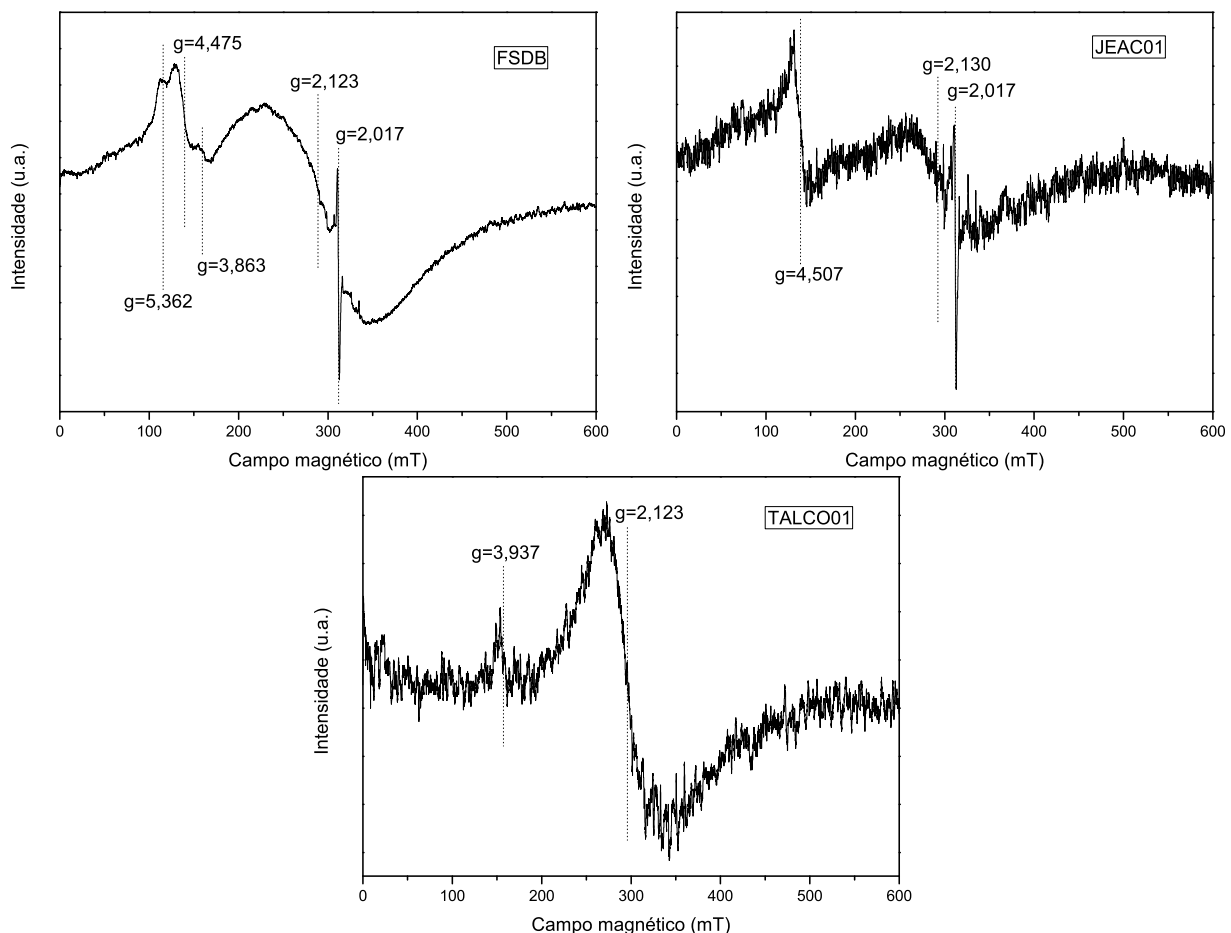
Figura 4.7 – Difratograma dos sólidos pós-sorção das amostras a) FSDB; b) JEAC01 e c) TALCO01.



4.7.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de RPE das amostras puras estão dispostos na Figura 4.8. Foi observado sinal mais evidenciado para a amostra FSDB devido à sua maior porcentagem de ferro (31,9%). A baixa porcentagem de ferro nas amostras JEAC01 e TALCO01, 6,9 e 7,1, respectivamente, Tabela 4.1, gerou uma relação sinal-ruído baixa. Siqueira et al. (2011) atribuem o g em 2,020 à caulinita e 2,1 à ressonância ferromagnética dos hidróxidos e óxidos de ferro, ambos observados nas amostras FSDB e JEAC01, enquanto a amostra TALCO01 apresentou sinal relativo aos hidróxidos e óxidos de ferro. A caracterização por difração de raios X não foi capaz de quantificar com clareza a caulinita na amostra JEAC01, embora tenha havido a presença de um pequeno pico em 2θ 12,42°, na mesma posição do pico caracterizado como caulinita na amostra FSDB (Figura 4.1). Entretanto, o sinal de caulinita para JEAC01 é evidente no espectro de RPE.

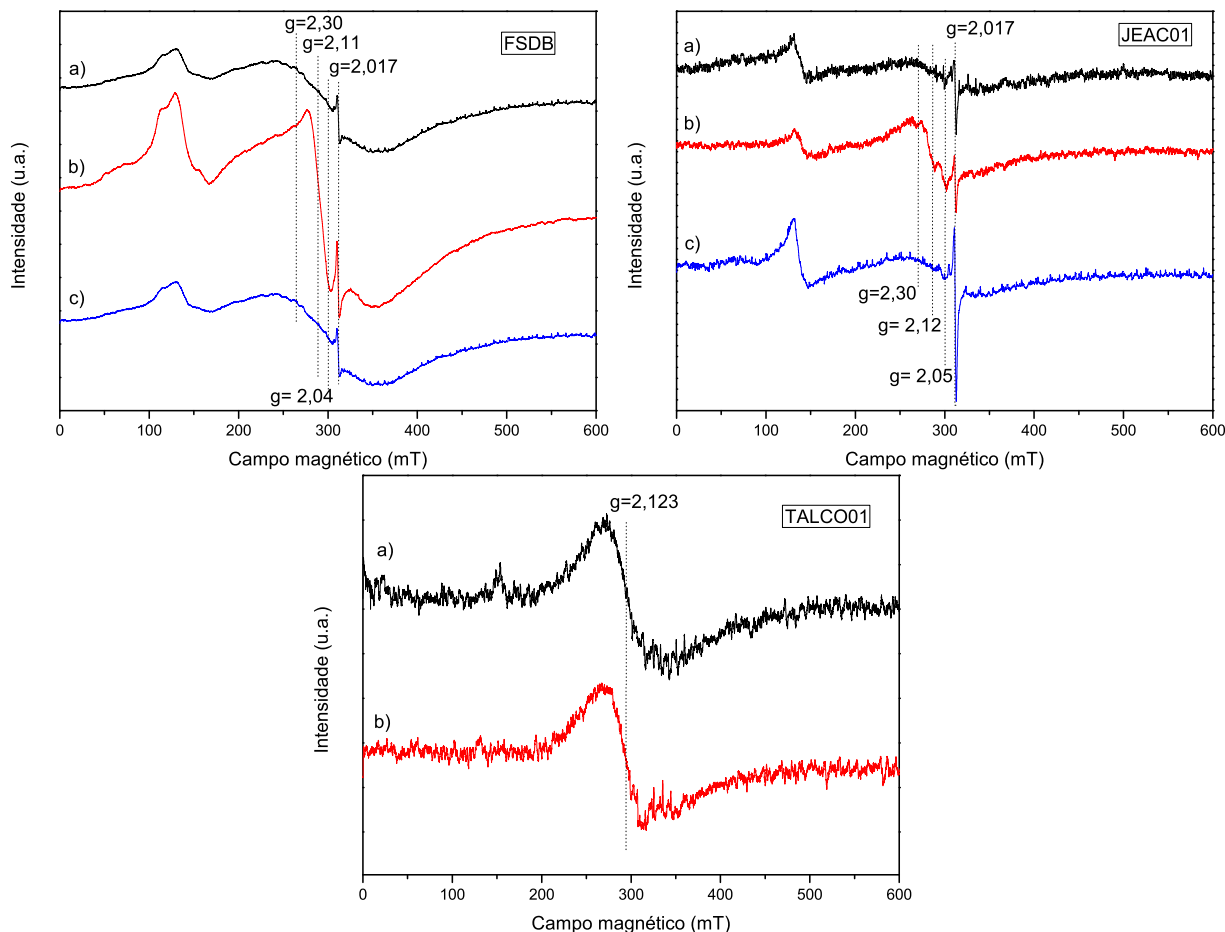
Figura 4.8 – Espectros de RPE das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01.



A Figura 4.9 mostra os espectros das amostras puras, pós-sorção e pós-dessorção do cobre. As amostras FSDB e JEAC01 apresentaram sinal relativo ao cobre enquanto a TALCO01 não, possivelmente pela pequena quantidade que ficou retida na fase sólida pós-sorção. A amostra FSDB apresentou sinal do cobre em $g=2,04$, 2,11 e 2,30 e a JEAC01 em $g=2,05$, 2,12 e 2,30. Sharma et al. (1988) estudaram o sinal de RPE do cobre na pedra turquesa, de composição

[CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈.4H₂O], em forma de pó e obtiveram valores de $g=2,034$, $2,112$ e $2,305$. Além disso, estes autores sugeriram que o formato do sinal de cobre nos espectros pode ser explicado pela configuração eletrônica do cobre (II) ser $3d^9$ e, conseqüentemente, ocorre uma distorção axial da estrutura octaédrica conhecida como efeito Jahn-Teller.

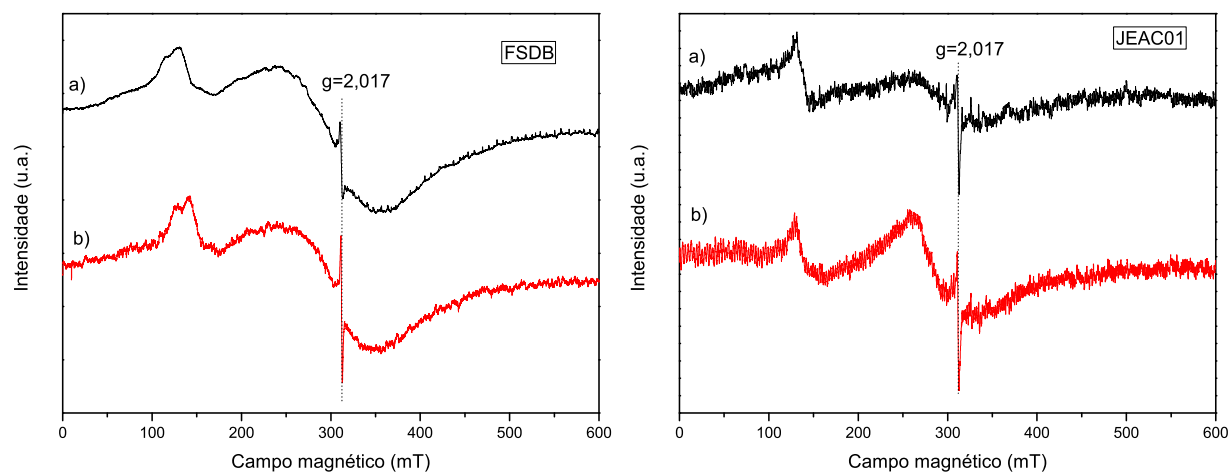
Figura 4.9 – Espectros de RPE das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01: a) pura, b) pós-sorção e c) pós-dessorção do cobre.



Os espectros de RPE para as amostras com o metal dicromato, Figura 4.10, não apresentaram sinal de ressonância como esperado, devido à espécie cromo (VI) ser diamagnética.

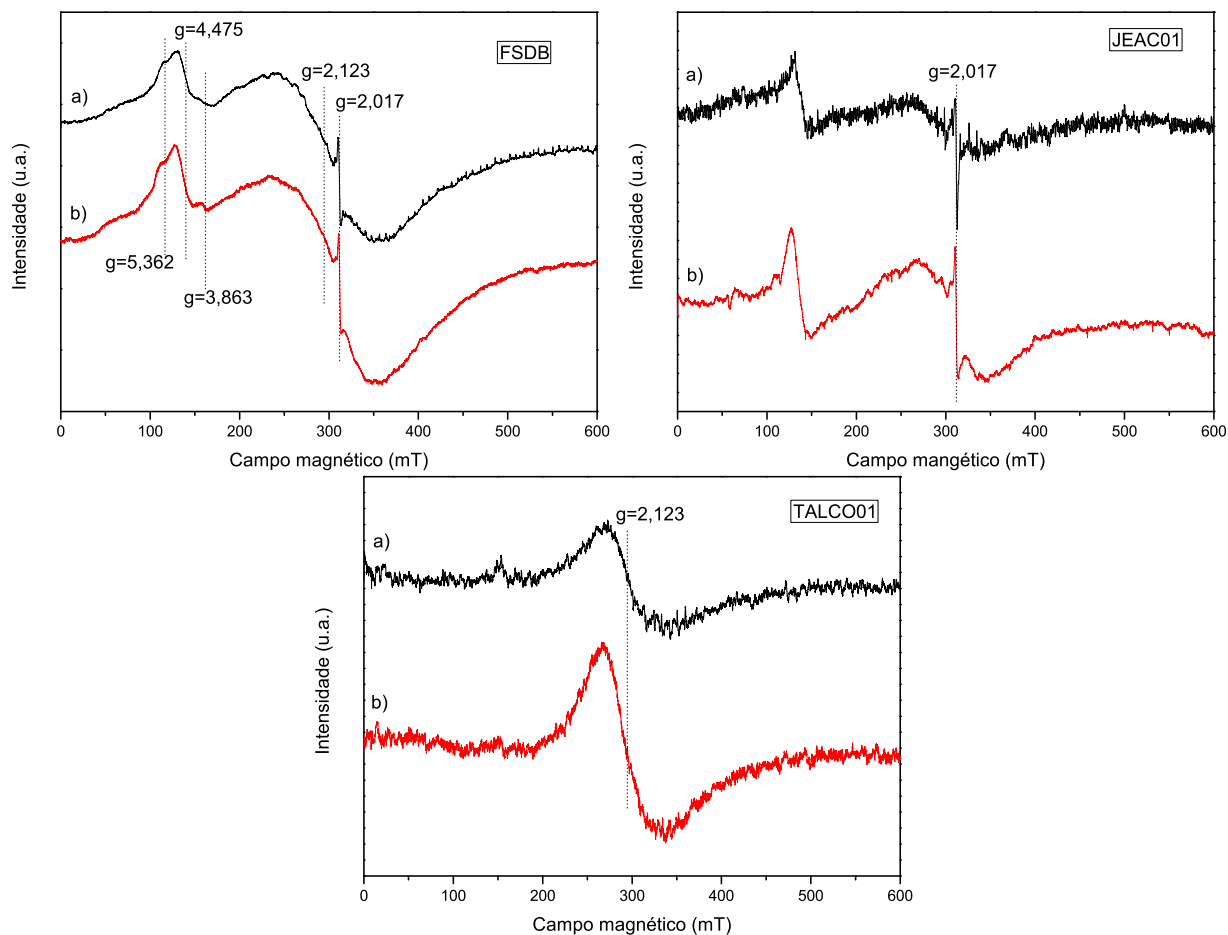
O íon cromo (III) é paramagnético e deveria apresentar sinal nos espectros de RPE. Entretanto, como observado na Figura 4.11, as amostras não apresentaram sinal deste metal pós-sorção. As análises de EDXRF, Figura 4.6, demonstraram que há presença do cromo nas amostras pós-sorção e que nas amostras pós-dessorção o metal não está mais presente. A baixa concentração do metal retido na fase sólida pode não ter sido suficiente para a técnica gerar um sinal; ou a oxidação do cromo, passando de cromo (III) para cromo (VI), que é diamagnético, também não gerou sinal no RPE, não permitindo portanto a detecção. Com a finalidade de investigar a oxidação do cromo, repetiu-se os experimentos na concentração de $10,0 \text{ meq L}^{-1}$, em duplicata, nas mesmas condições, medindo o pH e o potencial da solução pós-sorção. Comparando as medidas com diagrama de Pourbaix descrito por Beverskog e Puigdomenech (1996), no qual o número de oxidação do cromo é dependente do pH e do

Figura 4.10 – Espectros de RPE das amostras FSDB e JEAC01: a) pura e b) pós-sorção do dicromato. O espectro pós-sorção da amostra TALCO01 com o íon metálico dicromato está ausente pois a mesma não demonstrou sorção.



potencial, verificou-se que o cromo não deveria ter sofrido oxidação ou redução. Portanto, é provável que a quantidade do cromo retida na fase sólida foi insuficiente para detectar em RPE.

Figura 4.11 – Espectros de RPE das amostras FSDB, JEAC01 e TALCO01: a) pura e b) pós-sorção do cromo.



Os espectros pós-sorção e pós-dessorção apresentaram sinal apenas para o cobre, nos

quais não houve uma estrutura hiperfina definida. A ausência de uma estrutura hiperfina nos espectros RPE dificulta uma interpretação mais detalhada de como ocorre a interação entre os metais e os argilominerais, podendo-se inferir apenas que o íon metálico esteja sob a forma de aquacomplexos ou os mesmos estejam complexando com oxigênios presentes nas superfícies dos sítios de sorção.

5 Conclusão

Os argilominerais estudados mostraram ser uma alternativa interessante para a sorção de íons metálicos, por sua eficiência e serem materiais de fácil extração com uma elevada relação custo-benefício, podendo ser aplicados a tratamentos de resíduos industriais. Além disso, a caracterização dos materiais foi realizada e pode servir de base para futuras aplicações ou estudos. Com relação à melhor aplicabilidade, as amostras FSDB e JEAC01 possuem uma eficiência de sorção maior em relação a TALCO01 e, apesar de conterem superfície negativamente carregada, também demonstraram que são capazes de sorver ânions, como o dicromato. A eficiência na sorção os torna materiais potencialmente úteis, uma vez que o material sorvido poderá ser também eficientemente dessorvido. Tanto o material sorvente como o analito poderão ser recuperados a partir de processos de eluição controlada.

Diversas técnicas podem ser empregadas para a caracterização dos materiais. No presente estudo foram utilizadas a fluorescência de raios-X por energia dispersiva, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier, termogravimetria e Ressonância Paramagnética Eletrônica. A técnica de RPE não proporcionou a compreensão de como ocorre a interação dos íons metálicos com os sítios de sorção da superfície dos argilominerais devido à ausência de uma estrutura hiperfina. Entretanto, a técnica pode ser aplicada na identificação de compostos paramagnéticos em superfícies de sorção, desde que os mesmos estejam em quantidades significativas, e na caracterização dos argilominerais.

O fato dos materiais aqui estudados apresentarem capacidade de sorção associada a praticamente total dessorção, coloca estes materiais junto daqueles que podem ser usados em dispositivos de pré-concentração para análise de contaminantes em baixa concentração e controle ambiental. Estudos visando o controle desses contaminantes são de extrema importância para a saúde humana, economia e desenvolvimento tecnológico.

Apêndice A

Figura A.1 – Isotherma de adsorção pelo método de BET da amostra FSDB.

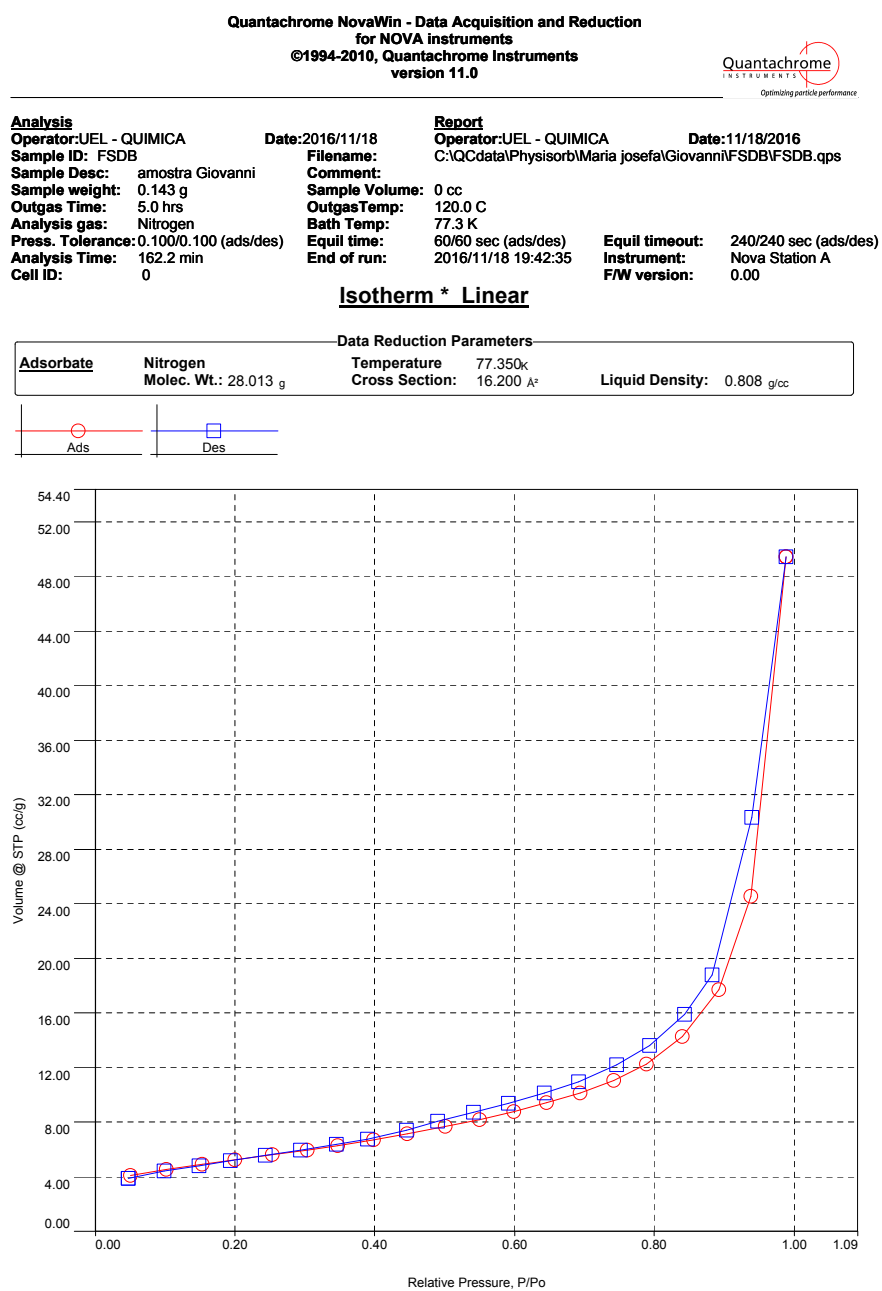



Figura A.2 – Isoterma de adsorção pelo método de BET da amostra JEAC01.

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0**


Optimizing particle performance

Analysis	Date: 2016/11/16	Report	Date: 11/17/2016
Operator: UEL - QUIMICA	Filename:	Operator: UEL - QUIMICA	
Sample ID: JEAC01	Comment:	C:\QC\data\Physiso\rb\Maria josefa\Giovanni\JEAC01.qps	
Sample Desc: amostra Giovanni	Sample Volume: 0 cc		
Sample weight: 0.2023 g	Outgas Temp: 120.0 C		
Outgas Time: 5.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	End of run: 2016/11/16 17:24:04	Instrument: Nova Station A	
Analysis Time: 109.8 min		FW version: 0.00	
Cell ID: 0			

Isotherm * Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

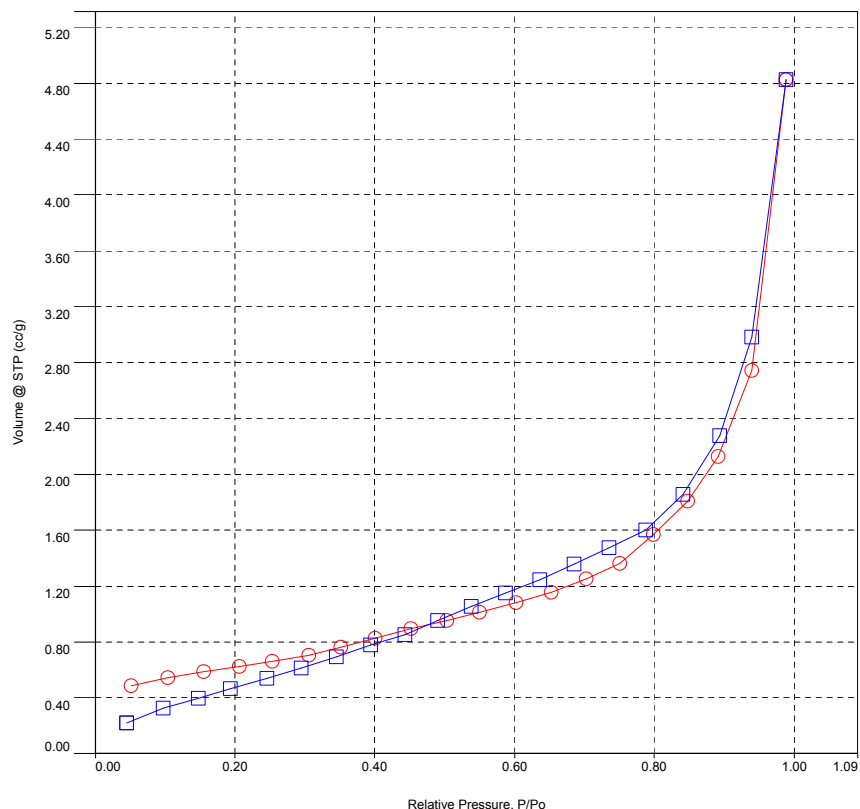
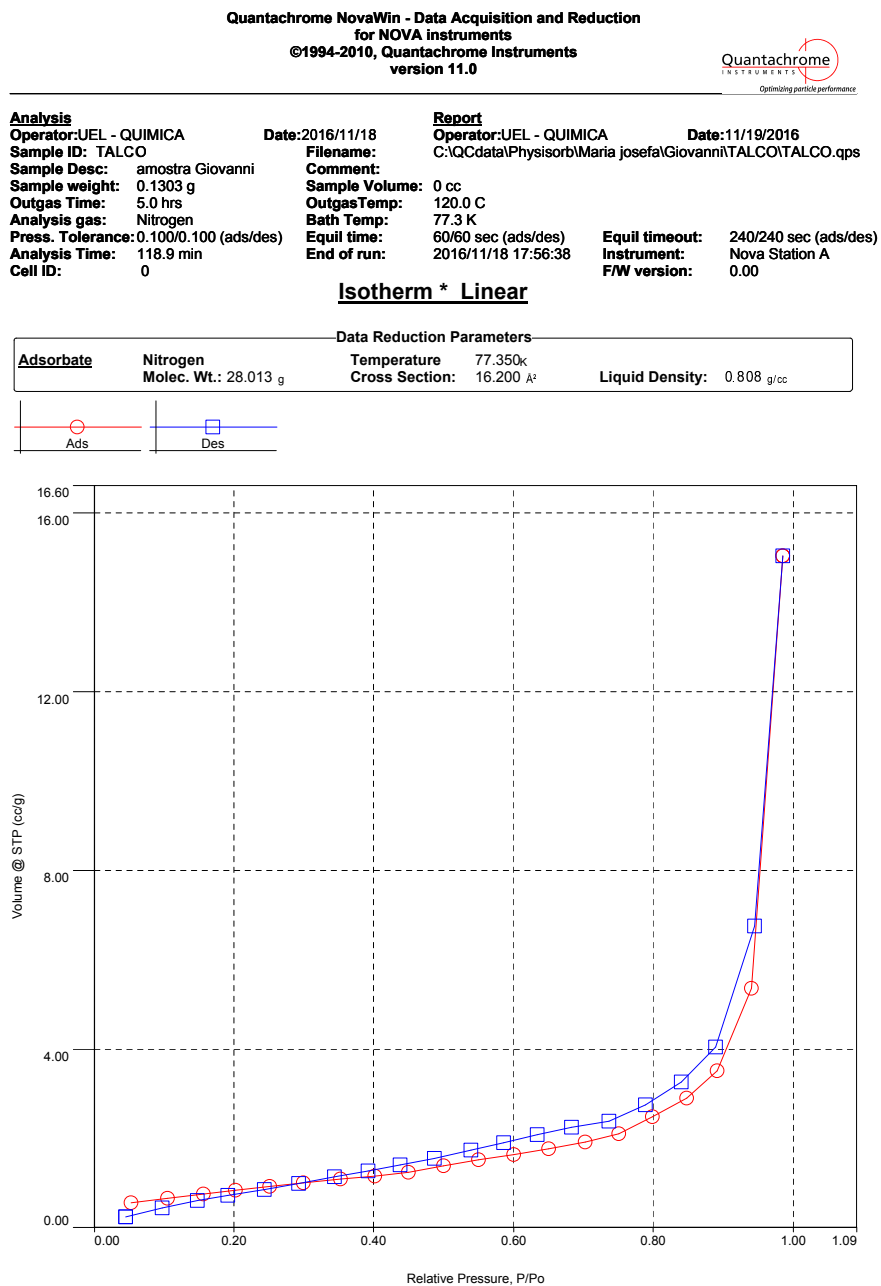


Figura A.3 – Isoterma de adsorção pelo método de BET da amostra TALCO01.



Referências

- ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C.; PETRELLA, F. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere*, v. 49, p. 545–557, jun. 2002.
- ALLEONI, L.; CAMARGO, O. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos agrícolas paulistas. *Scientia Agricola*, v. 51, n. 2, p. 315–320, maio 1994.
- ARAÚJO, I. C. L.; MELO, V. F. Sorção de Diuron em minerais da fração argila. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1312–1317, jun. 2012.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. *Físico Química*. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2013. 459 p.
- BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25–300°C. *Corrosion Science*, v. 39, n. 1, p. 43–57, fev. 1996.
- BIDONE, E.; LAYBAUER, L.; CASTILHOS, Z. C. Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.*, v. 73, n. 2, p. 277–286, fev. 2001.
- BOST, M.; HOUDART, S.; OBERLI, M.; KALONJI, E.; HUNEAU, J.-F.; MARGARITIS, I. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 35, p. 107–115, maio 2016.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 23 set. 2005. Seção 1, p. 372. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/27628>>. Acesso em: 25 fev. 2017.
- BROUWER, P. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. 3. ed. Holanda: PANalytical B. V., 2010. 62 p.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.
- CAI, Y. F.; XUE, J. Y. A study of adsorption and absorption mechanisms of copper in palygorskite. *Clay Minerals*, v. 43, n. 2, p. 195–203, jun. 2008.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 992 p.
- CHEN, Y.-M.; GAO, J. bo; YUAN, Y.-Q.; MA, J.; YU, S. Relationship between heavy metal contents and clay mineral properties in surface sediments: Implications for metal pollution assessment. *Continental Shelf Research*, v. 124, p. 125–133, jun. 2016.
- CLARK, J. H. Green chemistry: challenges and opportunities. *Green Chemistry*, v. 1, n. 1, p. 1–8, fev. 1999.

- Department for Environment, Food and Rural Affairs. *Consultation on guidelines for metals and metalloids in ambient air for the protection of human health*. [S.l.]: Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2008. 107 p. Disponível em: <https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat11/0805151602_Metals_and_Metalloids_Report.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2017.
- DUBININ, M.; RADUSHKEVICH, L. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.*, v. 55, p. 331–333, 1947.
- DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, v. 60, n. 2, p. 235–241, abr. 1960.
- EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for copper. *EFSA Journal*, v. 13, n. 10, p. 4253, out. 2015.
- ESSINGTON, M. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. 1. ed. [S.l.]: Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.
- ESTADOS UNIDOS. United States Department of Agriculture. *Soil Survey Manual: Chapter 3. Examination and Description of Soils*. [S.l.]: Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18., 1993.
- FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 464–467, abr. 2007.
- FONTES, A. d. S. *Aplicação da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e técnicas complementares no estudo dos compósitos restauradores fotopolimerizáveis*. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, n. A, p. 385–470, 1906.
- FUCK, W. F.; M., G.; MARCÍLIO, N. R.; BORDINGNON, S. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr (VI) in leather. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 2, p. 221–228, jun. 2011.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; AO, T. A.; SANTOS, M. J. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi river watershed: environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280–287, jan. 2014.
- GLATSTEIN, D. A.; FRANCISCA, F. M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. *Applied Clay Science*, v. 118, p. 61–67, set. 2015.
- GU, X.; SUN, J.; EVANS, L. J. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions. *Applied Geochemistry*, v. 47, p. 99–108, ago. 2014.
- HILL, A. V. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves. *The Journal of Physiology*, v. 40, p. iv–vii, jan. 1910.
- IONASHIRO, M. *Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo, SP: Giz Editorial, 2005.

- JOBSTMANN, H.; SINGH, B. Cadmium sorption by hydroxy-aluminium interlayered montmorillonite. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 131, n. 1, p. 203–215, out. 2001.
- KHAN, A.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 194, n. 1, p. 154 – 165, out. 1997.
- KOLOMAZNIK, K.; ADAMEK, M.; ANDEL, I.; UHLIROVA, M. Leather waste-Potential threat to human health and a new technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 2, p. 514–520, dez. 2008.
- KOOPAL, L.; RIEMDIJK, W. V.; WIT, J. de; BENEDETTI, M. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 166, n. 1, p. 51–60, ago. 1994.
- KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. Heavy metal contamination of soil around Pali Industrial Area, Rajasthan, India. *Environmental Geology*, v. 47, n. 1, p. 38–44, dez. 2004.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.
- LAROCQUE, A. C. L.; RASMUSSEN, P. E. An overview of trace metal in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, v. 33, n. 2, p. 85–91, fev. 1998.
- McBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. 1. ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. 488 p.
- National Research Council. *Recommended dietary allowances*. 10. ed. Washington, D.C.: National Academy Press, 1989.
- Organização Mundial da Saúde. *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum*. 4. ed. Geneva: World Health Organization, 2017. 631 p.
- POLIAKOFF, M.; FITZPATRICK, J. M.; FARREN, T. R.; ANASTAS, P. Green chemistry: Science and politics of change. *Science*, v. 297, n. 5582, p. 807–810, ago. 2002.
- PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 738–744, out. 2003.
- PRAUS, P.; TURICOVÁ, M. A physico-chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 2, p. 378–383, abr. 2007.
- QTAITAT, M.; AL-TRAWNEH, I. Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 7, p. 1519–1523, maio 2005.
- REDDY, M. R.; DUNN, S. J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, v. 11, n. 4, p. 303–313, dez. 1986.
- RIBEIRO, R. R. *Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua e pulsada em poli(o-metoxianilina)*. 2002. 111 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2002.

- SARKAR, D.; HALDAR, A. *Physical and chemical methods in soil analysis: fundamental concepts of analytical chemistry and instrumental techniques*. 1. ed. Nova Delhi: New Age International (P) Ltd., 2005.
- SCHLOTZ, R.; UHLIG, S. *Introduction to X-ray fluorescence (XRF)*. 1. ed. Karlsruhe: Bruker AXS, 2000. 62 p.
- SCHOSSELER, P. M. *Electron Paramagnetic Resonance Study of the Copper(II) Complexation with Carbonate Ligands in Aqueous Solution and at Calcium Carbonate Surfaces*. 1998. 180 f. Tese (Doutorado em Física) - Swiss Federal Institute of Technology, Zurique, 1998.
- SCHULTE, A.; RUHIYAT, D. *Soils of Tropical Forest Ecosystems: Characteristics, Ecology and Management*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 1998.
- SHARMA, K.; MOORTHY, L.; REDDY, B.; VEDANAND, S. EPR and electronic absorption spectra of copper bearing turquoise mineral. *Physics Letters A*, v. 132, n. 5, p. 293–297, out. 1988.
- SHARMA, S.; AGARWAL, G. P. Interactions of proteins with immobilized metal ions: A comparative analysis using various isotherm models. *Analytical Biochemistry*, v. 288, n. 2, p. 126–140, jan. 2001.
- SHIRVANI, M.; KALBASI, M.; SHARIATMADARI, H.; NOURBAKHS, F.; NAJAFI, B. Sorption-desorption of cadmium in aqueous polygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, v. 65, n. 11, p. 2178–2184, dez. 2006.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, jan. 1985.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface II. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 8, p. 1024–1026, ago. 1950.
- SIQUEIRA, R. E.; ANDRADE, M. M.; VALEZI, D. F.; CARNEIRO, C. E. A.; PINESE, J. P. P.; da COSTA, A. C. S.; ZAIA, D. A. M.; RALISCH, R.; PONTUSCHKA, W. M.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E. EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 42–47, maio 2011.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012. 999 p.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 675 p.
- STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2004. 244 p.
- STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. 1. ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1992. 448 p.

- Sun Kou, M. R.; MENDIOROZ, S.; SALERNO, P.; MUÑOZ, V. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies on copper (II) doped pillared clays. *Spectroscopic Letters*, v. 35, n. 4, p. 565–580, jul. 2002.
- TÓTH, J. Calculation of the BET-compatible surface area from any type II isotherms measured above the critical temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 225, p. 378–383, jan. 2000.
- United States Environment Protection Agency. *Ground Water and Drinking Water: Table of Regulated Drinking Water Contaminants*. 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants>>. Acesso em: 24 fev. 2017.
- VAN VLACK, L. H. *Princípios de ciência dos materiais*. 13. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 2000. 428 p.
- VELDE, B.; MEUNIER, A. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 406 p.
- World Commission on Environment and Development. *Our Common Future*. 1. ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 1987. 400 p.
- WU, P.; ZHOU, J.; WANG, X.; DAI, Y.; DANG, Z.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J. Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: Behaviors and mechanisms. *Desalination*, v. 277, n. 1, p. 288–295, ago. 2011.