

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**ADSORÇÃO DE COBRE EM MATRIZES
NATURAIS PROVENIENTES DE
DEPÓSITOS DO TIPO RAÑA**

Flávia Marina Serafim Maia

Mestrado em Geologia
(Geoquímica, Mineralogia e Petrologia)

2010

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**ADSORÇÃO DE COBRE EM MATRIZES
NATURAIS PROVENIENTES DE
DEPÓSITOS DO TIPO RAÑA**

Flávia Marina Serafim Maia

tese orientada pelo
Prof. Doutor Mário Abel Carreira Gonçalves

Mestrado em Geologia
(Geoquímica, Mineralogia e Petrologia)

2010

Índice

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Amostragem	2
1.2 Enquadramento Geológico	3
1.3 Propriedades dos Principais Constituintes das Matrizes Naturais	6
1.3.1 Minerais de Argila	6
1.3.2 Óxidos e Hidróxidos	12
1.3.3 Substâncias Orgânicas	14
2 MECANISMOS DE ADSORÇÃO EM SUPERFÍCIES	17
2.1 Comportamento das Matrizes Naturais na Presença de Iões Metálicos	17
2.2 Troca Catiônica	21
2.3 Adsorção	23
2.4 Coeficiente de Distribuição	26
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
3.1 Protocolos	27
3.1.1 Pré-Laboratorial	27
3.1.2 Determinação do pH	28
3.1.3 Teor de Carbono Orgânico	28
3.1.4 LOI – <i>Loss on Ignition</i>	29
3.1.5 Capacidade de Troca Catiônica	30

3.1.6	Purificação das Argilas	32
3.1.7	Ensaio de Extração de Ferro	33
3.1.8	Extração de Óxidos e Hidróxidos de Ferro	35
3.1.9	Extração da Matéria Orgânica	36
3.1.10	Extração da Matéria Orgânica e Óxidos e Hidróxidos de Ferro	36
3.1.11	Capacidade de Adsorção – Ensaio de <i>Batch</i> com Cobre	37
3.2	Técnicas Analíticas	39
3.2.1	Difração de raios-X	39
3.2.2	Espectrometria de Infravermelhos com Transformada de Fourier	40
3.2.3	BET-N ₂ – Área de Superfície	40
3.2.4	Espectrofotometria de Absorção Atômica	41
4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATRIZES NATURAIS	43
4.1	Análise de Química Total	43
4.2	Caracterização Mineralógica	44
4.3	Parâmetros analíticos	46
4.4	BET-N ₂ – Área de Superfície	48
4.5	Conclusões	48
5	ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA NAS MATRIZES NATURAIS	51
5.1	Tratamento de Extração de Óxidos e Hidróxidos de Ferro	51
5.2	Matrizes Naturais Sem Óxidos e Hidróxidos de Ferro	53
5.3	Matrizes Naturais Sem Matéria Orgânica	55
5.4	Matrizes Naturais Sem Óxidos e Hidróxidos de Ferro e sem Matéria Orgânica	57
5.5	Conclusões	59
6	COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO DE COBRE EM MATRIZES NATURAIS	63
6.1	Ensaio <i>Batch</i> com Cobre na Amostra M3R3b	64
6.2	Influência do pH na Adsorção de Cobre	65
6.3	Modelos de Ajuste de Isotérmica de Adsorção	66
6.4	Influência das Diferentes Componentes na Adsorção de Cobre	68
6.5	Distribuição do Cobre nas Matrizes Naturais	73
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
	BIBLIOGRAFIA	81
	ANEXOS	83

I – Tabelas de Resultados Experimentais da Amostra M3R3b	85
II – Gráficos de Resultados Experimentais da Amostra M3R3b	93
III – Gráficos de Ajuste dos Modelos Isotérmica de Adsorção de Freundlich e de Langmuir.	101
IV – Gráficos de Isotérmicas de Adsorção de Cobre de Freundlich e de Langmuir para a Amostra M3R3b	109

Lista de Figuras

1.1	Localização dos pontos de amostragem	5
1.2	Estrutura cristalina de filossilicatos	7
1.3	Estrutura dos principais minerais de argila	8
1.4	Padrão difractométrico da caulinite	9
1.5	Padrão difractométrico da illite	11
1.6	Espécies de superfície na ferrihidrite em função do pH	12
1.7	Principais vias de formação de óxidos de Fe	13
1.8	Goethite	13
1.9	Ferrihidrite	13
2.1	Complexos de esfera-externa e de esfera-interna	18
2.2	Modelo de Camada Eléctrica Dupla (CED)	19
2.3	Troca iónica entre catiões de valências diferentes	22
3.1	Esquema do Método de Kjeldhal	31
3.2	Difracção raios-X I	39
3.3	Difracção raios-X II	39
3.4	Equipamento de BET-N ₂	41
3.5	Espectrofotometria de Absorção Atómica (AAS)	41
4.1	Difractogramas das amostras M2R1, M3R1, M3R2, M3R3a e M3R3b	44
4.2	Difractograma da amostra M3R2 refinada	45
4.3	Difractograma da amostra M3R3b refinada	46
5.1	Difractograma da amostra M3R2 sem óxidos/hidróxidos de Fe	55
5.2	Difractograma da amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe	55
5.3	Espectros de infravermelhos para as amostras M3R2 e M3R3b sem matéria orgânica	56
5.4	Difractograma da amostra M3R2 sem matéria orgânica	57
5.5	Difractograma da amostra M3R3b tratada para a matéria orgânica	58

5.6	Espectros de infravermelhos para as amostras M3R2 e M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica	59
5.7	Difractograma da amostra M3R2 sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica	60
5.8	Difractograma da amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica	60
6.1	Experiências de adsorção – ensaios pH 4	66
6.2	Experiências de adsorção – ensaios pH 5	67
6.3	Experiências de adsorção – ensaios pH 6	68
6.4	Adsorção de Cu na amostra M3R3b sem tratamento	69
6.5	Adsorção de Cu na amostra M3R3b sem matéria orgânica	69
6.6	Adsorção de Cu na amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe	70
6.7	Adsorção de Cu na amostra M3R3b sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe	71
6.8	Efeito do pH na adsorção de cátions metálicos	76
i	Amostra M3R3b sem tratamento – Ensaio <i>batch</i> a pH 4	94
ii	Amostra M3R3b sem tratamento – Ensaio <i>batch</i> a pH 5	94
iii	Amostra M3R3b sem tratamento – Ensaio <i>batch</i> a pH 6	95
iv	Amostra M3R3b sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 4	95
v	Amostra M3R3b sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 5	96
vi	Amostra M3R3b sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 6	96
vii	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe – ensaio <i>batch</i> a pH 4	97
viii	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe – ensaio <i>batch</i> a pH 5	97
ix	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe – ensaio <i>batch</i> a pH 6	98
x	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 4	98
xi	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 5	99
xii	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 6	99
xiii	Ajuste ao Modelo Freundlich a pH 4	102
xiv	Ajuste ao Modelo Freundlich a pH 5	103
xv	Ajuste ao Modelo Freundlich a pH 6	104
xvi	Ajuste ao Modelo Langmuir a pH 4	105
xvii	Ajuste ao Modelo Langmuir a pH 5	106
xviii	Ajuste ao Modelo Langmuir a pH 6	107

xix	Capacidade de adsorção da amostra sem tratamento a pH 4	110
xx	Capacidade de adsorção da amostra sem matéria orgânica a pH 4	111
xxi	Capacidade de adsorção da amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 4	112
xxii	Capacidade de adsorção da amostra sem matéria e sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 4	113
xxiii	Capacidade de adsorção da amostra sem tratamento a pH 5	114
xxiv	Capacidade de adsorção da amostra sem matéria orgânica a pH 5	115
xxv	Capacidade de adsorção da amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 5	116
xxvi	Capacidade de adsorção da amostra sem matéria e sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 5	117
xxvii	Capacidade de adsorção da amostra sem tratamento a pH 6	118
xxviii	Capacidade de adsorção da amostra sem matéria orgânica a pH 6	119
xxix	Capacidade de adsorção da amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 6	120
xxx	Capacidade de adsorção da amostra sem matéria e sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 6	121

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades físico-químicas minerais de argila	8
1.2	Classificação do grupos das esmectites	10
1.3	Principais ocorrências de óxidos e hidróxidos de Fe(III)	14
1.4	Substâncias húmicas	15
2.1	Pontos de Carga Zero	21
2.2	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	23
3.1	Concentrações de Cu nos ensaios <i>batch</i>	38
4.1	Análise de química total	44
4.2	pH, LOI, TCO e CTC	46
4.3	Área de superfície	48
4.4	Caracterização físico-química das matrizes naturais	49
5.1	Eficácia da extração de Fe	53
5.2	Ensaio de extração de Fe	53
5.3	Relação entre os diferentes tratamentos extractivos de Fe	54
5.4	Propriedades físico-químicas após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe	54
5.5	Propriedades físico-químicas após tratamento extractivo de matéria orgânica	56
5.6	Propriedades físico-químicas após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica	58
6.1	Relação entre K_D^{Cu} , CTC, CA e AS	74
i	Amostra M3R3b sem tratamento – ensaio <i>batch</i> a pH 4	86
ii	Amostra M3R3b sem tratamento – ensaio <i>batch</i> a pH 5	86
iii	Amostra M3R3b sem tratamento – ensaio <i>batch</i> a pH 6	87
iv	Amostra M3R3b sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 4	87
v	Amostra M3R3b sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 5	88

vi	Amostra M3R3b sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 6	88
vii	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe – ensaio <i>batch</i> a pH 4	89
viii	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe – ensaio <i>batch</i> a pH 5	89
ix	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe – ensaio <i>batch</i> a pH 6	90
x	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 4	90
xi	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 5	91
xii	Amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica – ensaio <i>batch</i> a pH 6	91

AGRADECIMENTOS

O desafio de realizar este trabalho proporcionou-me muitos momentos de grande entusiasmo mas também de grande ansiedade e, por isso, gostaria desta forma agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Mário Abel Carreira Gonçalves, por todo o apoio, compreensão, paciência e dedicação a este trabalho de tamanha complexidade. Também gostaria de lhe agradecer as oportunidades proporcionadas na entrada no mundo da ciência.

Queria deixar aqui o meu agradecimento ao Professor Doutor António Manuel Nunes Mateus por me ter persuadido e cativado a desenvolver este trabalho no âmbito do mestrado em Geologia.

Também gostaria de agradecer a todos aqueles que me ajudaram e aos que me deram uma mão-zinha, durante o período experimental decorrido no departamento de Geologia na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e nos laboratórios da Unidade dos Materiais do Tecnopólo de Borj-Cedria (Tunísia). Em especial, queria agradecer à minha companheira de laboratório Ana Sofia Rodrigues pelas horas que passou a ajudar-me nos afazeres do laboratório.

Gostaria ainda de agradecer a todos os meus amigos e companheiros presentes nos momentos de alegria, de descontração e compreensão dos meus momentos de isolamento, durante este período de grande importância na minha realização pessoal e profissional: ao Gonçalo, David, Ana, Andreia Beleque, João, Bruno, Pedrinho, Rita Figueiredo, Susaninha, Rita Galán, Andreia Alves, Zsófia, Sofia e à Paula.

Por último, queria deixar nestas palavras de agradecimento, um especial obrigado ao meu Pai, à minha Mãe e à minha Irmã, pela compreensão das minhas ausências, pelo carinho prestado nos meus momentos de ansiedade e pelo amor transmitido ao longo desta caminhada. Por estas sinceras razões dedico-lhes este trabalho.

Um muito obrigada a todos.

RESUMO

O estudo dos processos de adsorção, através da elaboração de experiências de adsorção/desorção em matrizes naturais, é uma ferramenta importante para a avaliação de potenciais riscos e minimização de eventos de contaminação.

As matrizes naturais utilizadas para este trabalho são provenientes de depósitos do tipo *raña* localizados na região de Macedo de Cavaleiros. O estudo destas matrizes têm como fim avaliar o efeito de atenuação e dispersão de metais e respectivo potencial para uso como material de retenção de resíduos radioactivos de baixa a média actividade em solos.

Neste trabalho definiram-se protocolos de tratamento para caracterizar o comportamento de adsorção de Cu e avaliar o modo como as principais fases constituintes das matrizes naturais (matéria orgânica, minerais de argila e óxidos/hidróxidos de Fe) influenciam o comportamento de adsorção. Os protocolos de tratamento foram adaptados ao tipo de amostra em estudo, tendo em consideração a sua eficiência de remoção preservando a integridade estrutural dos minerais de argila.

Para a caracterização do comportamento de adsorção de Cu nestas matrizes naturais foram realizados ensaios *batch* com Cu^{2+} , apenas na amostra M3R3b, na presença ou ausência das diferentes fases composicionais modificando, simultaneamente, as condições de pH.

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que as matrizes apresentam características físico-químicas e composição mineralógica semelhantes, sendo que as principais fases minerais presentes são o quartzo, ilite, montmorilonite e caulinite.

A diversificação composicional e heterogeneidade da amostra M3R3b torna difícil estabelecer e avaliar o comportamento de adsorção de Cu. Neste estudo estão em jogo diversas variáveis de carácter químico e composicional que influenciam os processos de adsorção de Cu. Concluindo-se que a amostra M3R3b apresenta um comportamento de adsorção de Cu pouco variável, independentemente do tratamento extractivo aplicado.

Palavras-chave: adsorção, minerais de argila, matéria orgânica, óxido/hidróxidos de Fe, cobre, matriz natural, depósitos tipo *raña*, Macedo de Cavaleiros.

ABSTRACT

The study of adsorption processes is an important tool to evaluate the potential hazard and minimization of contaminated events in the environment. In this type of studies it is normally necessary to elaborate adsorption/desorption experiments, which in the present work were carried out in natural matrices.

The natural matrices applied in this study were collected in *raña*-type deposits from the Macedo de Cavaleiros region. These matrices are used to attenuate the metal dispersion, and can be used as retention materials for radioactive waste of low and medium activity in soils.

In this work treatment protocols were defined for the characterisation of copper adsorption behaviour, and evaluation of the influence of the principal constituents in the natural matrices (clay minerals, organic matter and iron oxy-hydroxydes) on the adsorption behaviour. The treatment protocols applied herein were adopted to the sample type, considering the removal efficiency while maintaining the structural identity of the clay minerals.

Regarding the copper adsorption behaviour, batch experiments with Cu^{2+} were performed on the M3R3b sample in both the presence and absence of the different compositional constituents, simultaneously modifying the pH conditions.

On the basis of the results it was verified that the chemical and physical characterisation and mineral composition of the samples are similar. The main mineral phases present in the matrices are quartz, montmorillonite, illite and kaolinite.

The adsorption of Cu in the M3R3b sample can be impeded because of the compositional diversity and the heterogeneity of the sample. As a consequence of this sample's adsorption behaviour it is very difficult to evaluate these types of processes. In this study, there are too many chemical and compositional variables that control the Cu adsorption processes. It can therefore be concluded that the M3R3b sample has a Cu adsorption behaviour that varies little and which is independent of the extraction treatment applied.

Key-words: adsorption, clay minerals, organic matter, iron oxy-hydroxides, copper, natural matrix, *raña*-type deposits, Macedo de Cavaleiros.

Tudo o que é bom requer o seu tempo...

Thomas Mann

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A existência de elevados teores de metais pesados na natureza, como por exemplo o Cu, levanta inúmeras preocupações do ponto de vista ambiental, sendo que, por isso, o estudo dos processos de adsorção destes metais e o modo como se distribuem entre as fases líquidas e sólidas das matrizes naturais assume grande importância. A solubilidade e a distribuição dos metais pesados são controladas pelas características intrínsecas dessas matrizes e das soluções aquosas com que interagem, que incluem a composição mineralógica (*e.g.* minerais de argila e óxidos/hidróxidos de Fe), a matéria orgânica, o pH, o potencial redox e a concentração de íons em solução. No entanto, a retenção de metais nas matrizes naturais é controlada por processos de adsorção, como a complexação superficial, a troca iônica, bem como a co-precipitação.

O estudo dos processos de adsorção através da realização de experiências de adsorção e desorção de metais em matrizes naturais são uma importante ferramenta para a avaliação dos riscos potenciais e minimização de eventos de contaminação, nomeadamente no impacto e capacidade desses riscos por parte destes materiais.

A quantidade de metais pesados nas matrizes naturais pode ser determinada pelo coeficiente de distribuição de cátions entre a fase líquida e sólida, ou seja, pela relação entre a quantidade de cátions metálicos adsorvidos na fracção sólida e a concentração de cátions metálicos em solução. O coeficiente de distribuição retira-se das isotérmicas de adsorção na condição de baixa concentração de metais em solução, isotérmicas essas que traduzem a capacidade de adsorção de metais pesados. Deste modo, obtém-se informações importantes quanto ao comportamento das matrizes naturais após a incorporação de metais pesados.

As matrizes naturais neste estudo são caracterizadas como uma mistura complexa de vários constituintes inorgânicos e orgânicos de dimensão inferior a $63\mu\text{m}$ que fazem parte de formações de natureza geológica. Estas matrizes são provenientes de depósitos sedimentares localizados na região de Macedo de Cavaleiros e estão a ser investigados por forma a poderem ser usados

como barreiras de retenção de metais. Estas matrizes naturais provêm de leitos de material fino correspondentes a períodos de calma de deposição sedimentar entre eventos torrenciais ou fluviais de alta energia; a este tipo de depósitos atribui-se a designação de depósitos do tipo *raña*. A principal constituição do material fino destes depósitos é caracterizada essencialmente por minerais de argila, matéria orgânica e óxidos/hidróxidos de Fe, Al e Mn.

O presente trabalho encontra-se enquadrado no projecto KADRwaste, o qual tem como objectivo o estudo dos mecanismos que controlam a cinética de adsorção e desorção de alguns metais pesados e radionuclídeos nas superfícies de minerais de argila. As superfícies dos minerais de argila devido às suas características físico-químicas actuam como retentores e, consequentemente, atenuadores de dispersão de metais, sendo por isso usados como materiais tampão de resíduos radioactivos em solos. Este trabalho recebeu financiamento do Projecto KADRwaste – *Estudo de mecanismos de cinética e adsorção em geomateriais e sua caracterização estrutural: implicações para a atenuação natural de metais pesados e confinamento de resíduos radioactivos* PTDC/CTE-GEX/82678/2006, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia do MCTES e do Projecto de Cooperação Portugal-Tunísia FCT/DREBM/00610, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia do MCTES e Governo da Tunísia.

Num âmbito mais alargado do projecto, pretende-se neste trabalho definir protocolos de tratamento das matrizes naturais provenientes dos depósitos do tipo *raña*; protocolos para a caracterização do comportamento de adsorção de cobre nas matrizes naturais em estudo; e avaliar de que modo as principais fases constituintes dessas matrizes influenciam o comportamento de adsorção.

Para a caracterização do comportamento de adsorção, procedeu-se à realização de ensaios *batch* de adsorção de cobre na presença ou ausência das diferentes fases composicionais modificando, simultaneamente, as condições de pH. Estes ensaios permitem determinar a capacidade de adsorção em cobre bem como determinar o coeficiente de distribuição do cobre nestas matrizes, através das isotérmicas de adsorção ajustadas a modelos empíricos. Os protocolos experimentais definidos permitem extrair a matéria orgânica e os óxidos/hidróxidos, sem que ocorra modificações na estrutura mineralógica dos minerais de argila.

1.1 Amostragem

As matrizes naturais utilizadas para a realização deste estudo foram colhidas na região de Macedo de Cavaleiros. Foram escolhidos 4 pontos de amostragem (figura 1.1) situados em depósitos sedimentares de cobertura (depósitos do tipo *raña*), dos quais foram colhidas 5 amostras.

1º Ponto de Amostragem localizado no areeiro da Zebraínho, ainda em exploração. A amostra, com referência M2R1, foi colhida num nível areno-argiloso com lentículas de argila de cor

cinzenta com veios amarelados, intercalado por camadas areníticas de matriz mais grosseira mal calibrada, com forte componente micácea.

2º Ponto de Amostragem localizado num corte de pesquisa de areias no Alto Montinho pertencente ao areeiro Carrasqueira. A amostra, catalogada como M3R1, corresponde a um nível areno-argiloso, com argilas de cor amarelada com forte componente ferruginosa, no seio de camadas de granulometria mais grosseira.

3º Ponto de Amostragem localizado na mesma região da amostra M3R1, no entanto corresponde a argilas ferruginosas vermelhas com presença de matéria orgânica muito significativa, posicionadas à superfície. Esta amostra, com referência M3R2, corresponde a um depósito artificial da matriz silto-argilosa do depósito do tipo *raña*, resultante da lavagem e separação dos clastos constituintes do material grosseiro explorado.

4º Ponto de Amostragem localizado no areeiro desactivado da Fineira. Neste ponto foram colhidas duas amostras, M3R3a e M3R3b, que correspondem a níveis argilíticos intercalados no seio de camadas de granularidade mais grosseira. As amostras foram colhidas na mesma camada argilítica mas marcam variações laterais, onde a amostra M3R3a revela presença de um componente mais ferruginosa que a amostra M3R3b.

1.2 Enquadramento Geológico

A designação de *Raña* tem sido consagrada para definir o último episódio deposicional que culmina o enchimento terciário da Península Ibérica, datado geralmente do Vilafranquiano superior [Pereira, 1997].

Segundo Pereira [1997], as *rañas s.l.*, ou usualmente definidas como depósitos do tipo *raña*, têm sido descritas resumidamente como depósitos associados a formações superficiais aplanadas originadas por processos torrenciais, flúvio-torrenciais ou fluviais de alta energia de sopé sobrepostos a terraços fluviais. Estes depósitos são fisicamente caracterizados por cor vermelha ou avermelhada e por uma granulometria conglomerática e heterométrica.

Na região de Macedo de Cavaleiros existem inúmeros depósitos sedimentares de cobertura resultantes da actividade neotectónica, bem como resultantes de sistemas fluviais da rede de drenagem local. Nesta região, é possível distinguir dois relevos principais, a Serra de Nogueira e a Serra de Bornes, com orientação NNE, situadas, respectivamente, a W e a E da falha Portelo-Vilariça. No sopé destes relevos desenvolvem-se depósitos terrígenos continentais, designados por *Raña* [Ribeiro e Feio, 1950], resultantes do basculamento e desmembramento da Peneplanície Fundamental e basculamentos tectónicos Plio-Quaternários, consequência da acção de falhas de desligamento e cavalgantes Ribeiro e Feio [1950].

As matrizes naturais em estudo pertencem a leitos lutíticos de depósitos cenozóicos da mancha do Alto da Carrasqueira correspondente à Formação de Bragança. Este tipo de depósitos está associado ao acidente tectónico Bragança–Vilariça–Manteigas, sendo designados tipicamente depósitos do tipo *raña*. A mancha do Alto da Carrasqueira é assinalada pelo Membro de Castro, constituído por materiais conglomeráticos vermelhos na base e um nível lutítico, e pelo Membro de Atalaia caracterizado por conglomerados vermelhos.

Segundo Pereira [1997], a natureza dos depósitos da Formação de Bragança, bem como as paleocorrentes e o cortejo de minerais pesados, sugerem que a origem dos sedimentos provém de SW e S. A sequência dos depósitos, no conjunto inferior, caracteriza-se por partículas grosseiras na base e mais finas no topo, associados a impulsos tectónicos seguidos de deposição rápida. É ainda comum, a presença de leitos de material muito grosseiro e barras conglomeráticas. Os leitos de material fino são caracterizados por uma larga continuidade lateral devido, provavelmente, a sedimentação fina de uma planície aluvial durante a fase de estabilidade tectónica. Estes depósitos são caracterizados por depósitos de tipo fluvial entrançado pertencentes a uma paleovale com orientação aproximada de W–E composto por cursos tributários responsáveis pelo transporte de sedimentos de natureza diversa, provenientes quer do norte quer do sul.

Nos sedimentos da Formação de Bragança, a fracção arenosa tem um carácter quartzo–feldspático, com quantidades relativas de 2 a 15 % em feldspatos e de 5 a 9 % de fragmentos líticos; a fracção fina é predominantemente esmectítica a caulilítica. Esta última é mais abundante nos níveis conglomeráticos e junto à superfície. Esta diversidade pode dever-se a uma fase de alteração posterior que promoveu a degradação da esmectite. Relativamente aos depósitos mais recentes, salienta-se a menor frequência de ilite. A ocorrência de hidróxidos de ferro é variável.

As amostras foram colhidas em taludes de areeiros inactivos na região de Macedo de Cavaleiros, mais concretamente no areeiro da Finareira e num pequeno corte de pesquisa de areias no Alto do Montinho (figura 1.1), pertecente ao areeiro Carrasqueira, tal como descrito anteriormente. Em estudos realizados por Pereira [1997], no areeiro da Finareia observam-se os membros de Castro e de Atalaia. O Membro de Castro é distinguido por um nível conglomerático ao qual se sobrepõe um nível predominantemente arenoso, caracterizado pelo empilhamento de feixes arqueados de base grosseira e topo lutítico; apresenta ainda, algumas estruturas de canal e estratificação planar, com paleocorrentes predominantes para sul. Esta unidade termina com um nível areno-argiloso branco, com extensa continuidade lateral. O membro de Atalaia é distinguido por um enchimento predominantemente arenoso e conglomerático fino; no topo um nível com litofácies conglomerática de cor vermelha com hidromorfismo. O corte do Alto do Montinho é caracterizado por sedimentos de natureza de semelhante às litofácies conglomeráticas de cor vermelha do Membro de Atalaia.

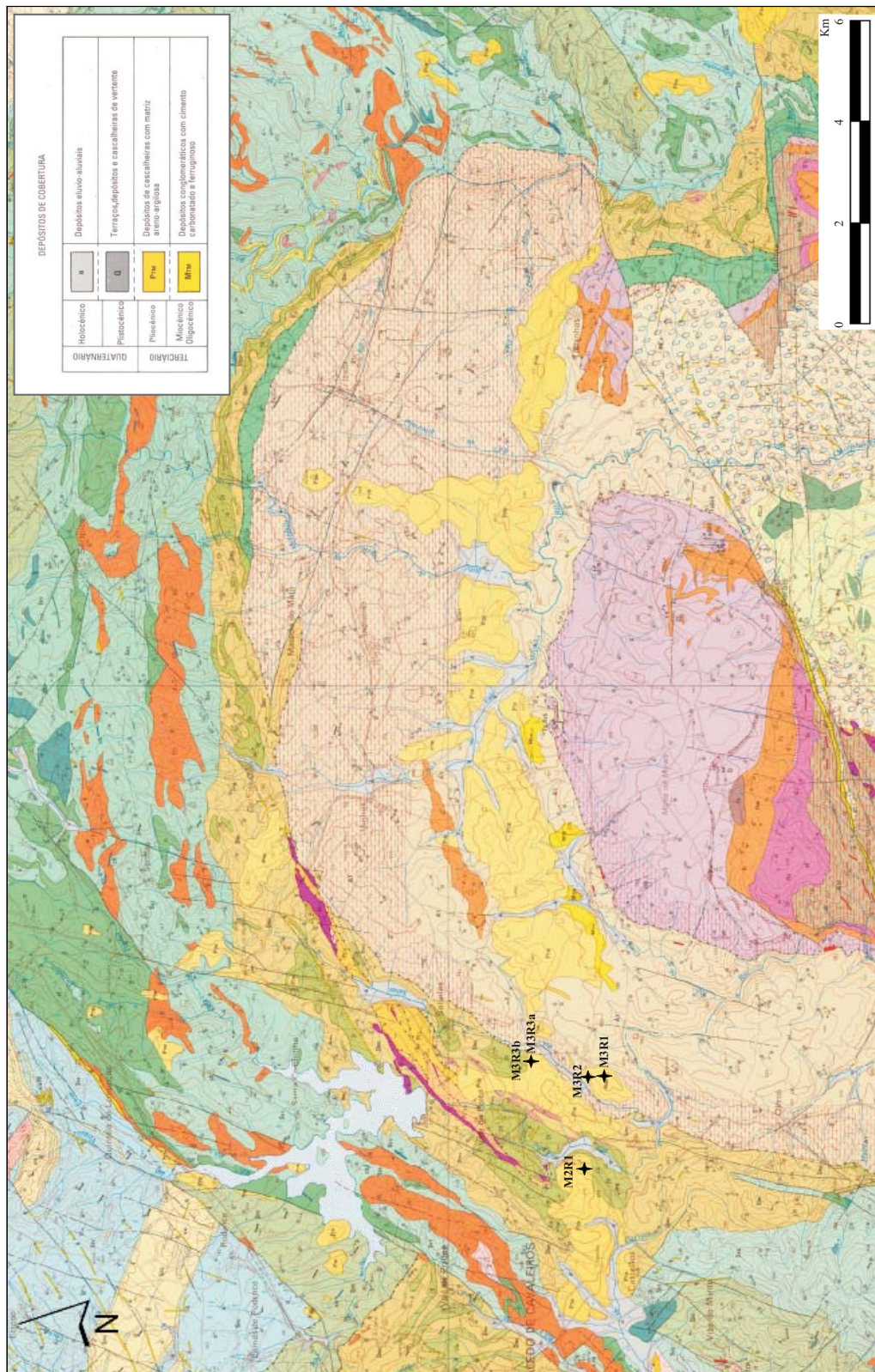


Figura 1.1: Excerto da folha 7D de Macedo de Cavaleiros da Carta Geológica à escala 1/50 000 da região e localização das amostras M2R1, M3R1, M3R2, M3R3a e b.

1.3 Propriedades dos Principais Constituintes das Matrizes Naturais

A natureza das matrizes naturais provenientes de depósitos do tipo *raña* é muito diversificada, sendo as suas principais componentes constituídas essencialmente por silicatos diversos, em particular os filossilicatos, óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica. Estas componentes, com formas distintas, apresentam características físico-químicas que favorecem os processos de adsorção de metais. As mais relevantes e com o maior potencial para a adsorção e retenção de metais pesados são os filossilicatos. Em condições naturais as barreiras de retenção são sujeitas a processos exógenos. Nestas condições, quer os óxidos de Fe, quer a matéria orgânica, apesar da sua elevada capacidade de retenção de metais por adsorção, não são fases desejáveis devido à sua metastabilidade. Ou seja, se tivermos fluídos redutores e/ou ácidos, os óxidos de Fe dissolvem-se, e em ambientes oxidantes e ácidos, a matéria orgânica é igualmente atacada. Nestas circunstâncias, apenas os filossilicatos têm capacidade de resistir a este leque de condições extremas.

Neste ponto, serão abordadas as principais características físico-químicas das principais componentes das matrizes (os minerais de argila, os óxidos/hidróxidos e a matéria orgânica) que contribuem para a adsorção de metais que posteriormente serão discutidas, evidenciando o modo como contribuem e influenciam os processos de adsorção de cobre nas matrizes naturais em estudo.

1.3.1 Minerais de Argila

Os minerais de argila pertencem ao grupo dos filossilicatos, sendo constituídos pelo empilhamento de camadas tetraédricas e camadas octaédricas. As camadas tetraédricas possuem uma composição do tipo T_2O_5 , em que T corresponde a um catião de Si^{4+} , podendo ser substituído por Al^{3+} ou, muito raramente, por Fe^{3+} . As ligações intracamada são efectuadas por partilha de 3 átomos de oxigénio basais, formando uma malha hexagonal, normalmente distorcida (figura 1.2a); os restantes oxigénios, designados por oxigénios apicais, são partilhados pela camada octaédrica sobrejacente (figura 1.2b). Os catiões octaédricos mais comuns podem ser: Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} [Bailey, 1988]. A unidade estrutural mais pequena contém três octaedros e consoante a ocupação iónica nesses octaedros, a camada octaédrica pode ser classificada como di-octaédrica, quando dois dos três locais disponíveis se encontram ocupados, normalmente por catiões trivalentes; ou tri-octaédrica quando os três locais se encontram ocupados, normalmente por catiões divalentes.

A classificação dos tipos estruturais dos filossilicatos baseia-se no tipo de empilhamento das camadas tetraédricas e octaédricas. Quando a estrutura é formada pelo empilhamento de uma camada tetraédrica e uma camada octaédrica é classificada por empilhamento do tipo 1:1 (figura

1.2c); quando a estrutura dos filossilicatos é constituída por duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica, entre as anteriores, é classificada por empilhamento do tipo 2:1 (figura 1.2c). No empilhamento 2:1 uma das camadas tetraédricas encontra-se "invertida", por forma a que as ligações com a camada octaédrica se faça através dos oxigénios apicais.

No empilhamento 1:1 ocorre substituição isomórfica e os planos aniónicos da camadas octaédricas são completamente constituídos por hidróxilos, sendo o seu empilhamento electricamente neutro. Contrariamente, o empilhamento 2:1, apesar do plano aniónico da camada octaédrica também ser constituído por hidróxilos, a estrutura pode apresentar excesso de carga. O excesso de cargas negativas é compensado por catiões na região interstrato. Estes catiões encontram-se em coordenação dodecaédrica e podem ser catiões individuais ou hidratados. A existência de excesso de cargas negativas nos filossilicatos com empilhamento 2:1 pode dever-se a substituições, em coordenação tetraédrica, de Si^{4+} por catiões de R^{3+} ou R^{2+} ; a substituições, em coordenação octaédrica, de catiões R^{2+} ou R^{1+} por R^{3+} ou R^{2+} , respectivamente; à presença de espaços vazios nos planos octaédricos; ou à desidroxilação do ião OH^- para O^{2-} . Apesar desta particularidade dos filossilicatos, o balanço de cargas será compensado com a presença de catião em posição interstrato, uma vez que os cristais são electricamente neutros [Bailey, 1988].

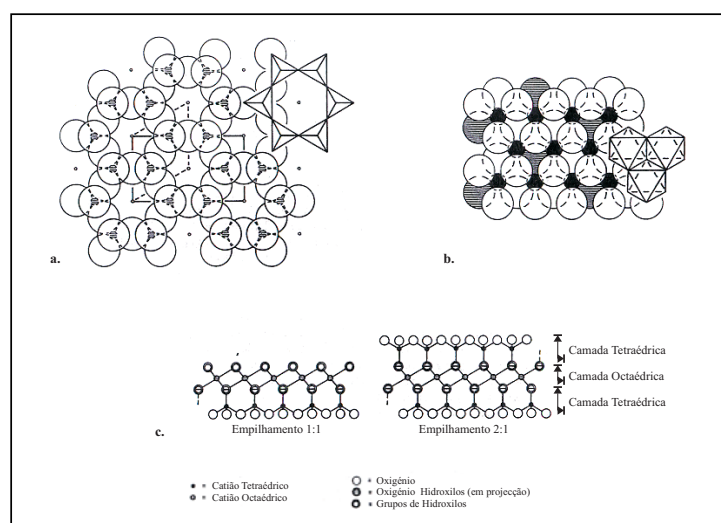


Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura cristalina geral dos filossilicatos. **a.** camada tetraédrica formando uma malha hexagonal; **b.** camada octaédrica com os grupos hidróxilos do plano aniónico (sombreado); **c.** empilhamento 1:1 e 2:1. Adaptado de Bailey [1988].

Os minerais de argila mais comuns nos solos são a Caulinite, minerais do grupo das Esmectites e Ilites. As suas propriedades físico-químicas vêm descritas na tabela 1.1. Os minerais de argila são, normalmente, caracterizados morfológicamente por serem de pequenas dimensões ($< 2 \mu m$); no entanto, esta questão da dimensão é por vezes dissoluta no sentido em que designamos certos minerais como minerais de argila, embora não tenham a referida dimensão, como o caso da ilite. Apresentam áreas superficiais extensas, embora haja outras características, tais como as

Tabela 1.1: Características e propriedades físico-químicas dos principais grupos de minerais de argilas mais comuns. (E) – tipo de empilhamento; (A.S.) – área de superfície.

Grupo	E	Fórmula química (geral)	CTC (meq/100g)	pH PCZ	A. S. (m ² /g)
Caulinite	1:1	[Si ₄]Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈ ·nH ₂ O (0 ≤ n ≤ 4)	3 a 15	≤ 2 a 4,6	10 a 38
Esmectite	2:1	M _x [Si ₈]Al _{3,2} Fe _{0,2} Mg _{0,6} O ₂₀ (OH) ₄	80 a 150	≤ 2 a 3	600 a 800
Illite	2:1	M _x [Si _{6,8} Al _{1,2}]Al ₃ Fe _{0,25} Mg _{0,75} O ₂₀ (OH) ₄	10 a 40	≈ 6,6	65 a 100

Fonte: *in* Langmuir [1997] e *in* Sposito [1989].

propriedades mecânicas reológicas que os definem como tal. Devido a estas características, os minerais de argila são considerados bons substratos de adsorção.

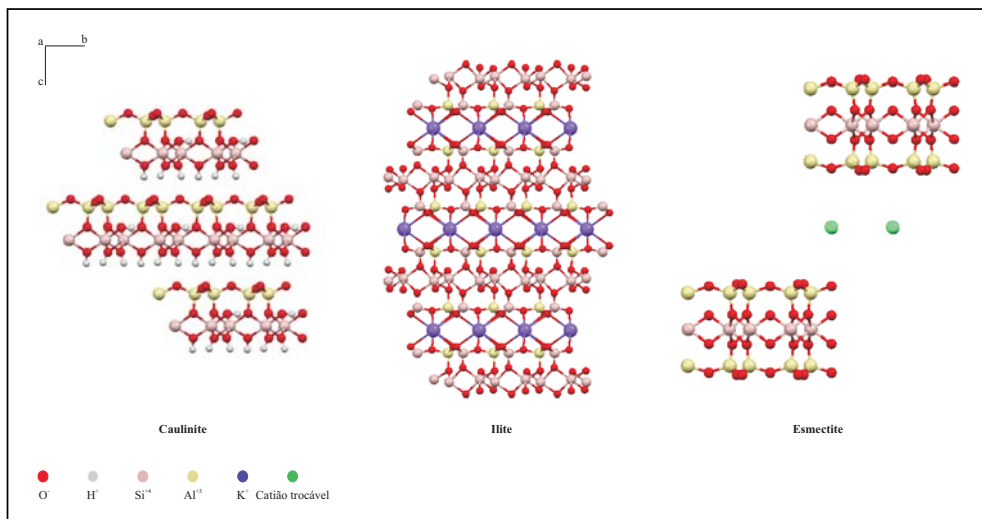


Figura 1.3: Representação esquemática da estrutura cristalina dos principais minerais de argila. Caulinite [Bish, 1993]; Illite [Gualtieri, 2000]; e Esmectite – Montmorilonite cálcica [Viani et al., 2002].

Caulinite

A caulinite é um filossilicato di-octaédrico com empilhamento do tipo 1:1 e, contrariamente a outros filossilicatos, não apresenta cargas negativas à superfície (caso apresente a quantidade é muito pouco significativa), não possui catião interstrato e as ligações entre os estratos são asseguradas por ligações de hidrogénio Giese [1988]. A estrutura da caulinite apresenta duas superfícies, uma caracterizada por oxigénios basais correspondentes aos tetraedros e uma superfície de hidróxilos correspondentes aos octaedros. As ligações que permitem controlar a estabilidade do mineral são definidas por ligações de hidrogénio. Ou seja, a superfície de hidróxilos encontra-se suficientemente próxima dos oxigénios basais da camada tetraédrica adjacente

(Hendricks, 1938 *in* Bailey [1988]). A ocorrência de substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas promove ao aumento de cargas negativas, contribuindo consequentemente para a existência de troca catiónica, mesmo que pouco significativa. A capacidade de troca catiónica da caulinite (pura) é geralmente inferior a 0,02 mol/kg [Peacock e Sherman, 2005].

Nas principais características físico-químicas da caulinite ocorrem pequenas variações na composição química, devido à possível presença de impurezas (*e.g.* Fe, Cr, Ti, Mg e K). A fórmula química da caulinite é idealmente expressa por $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [Deer et al., 1992]. Estruturalmente, a caulinite é caracterizada por um espaçamento interstrato de 7,1 Å, pormenor que é identificado por difracção de raios-X, onde o padrão difractométrico típico da caulinite definido por Bish [1993] evidenciando o pico mais intenso com 100 % de intensidade aos 7,1 Å (ver figura 1.4).

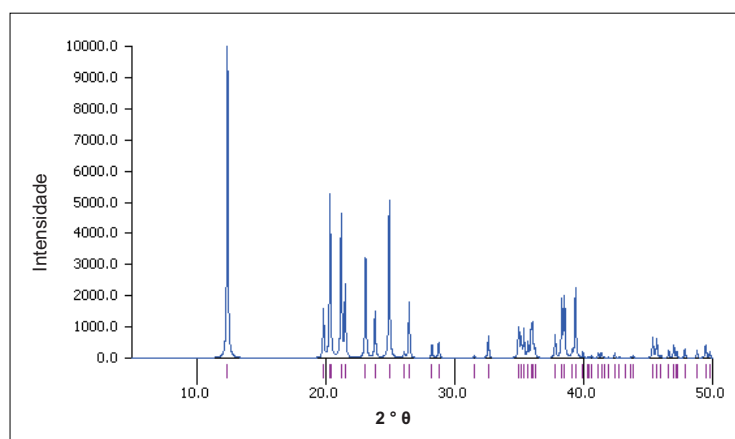


Figura 1.4: Padrão Difractométrico da Caulinite [Bish, 1993].

Esmectites

As esmectites são um grupo dentro dos filossilicatos com empilhamento do tipo 2:1 sendo distinguidas pelo arranjo iónico das camadas octaédricas. O arranjo octaédrico é controlado pela distribuição dos catiões e dos vazios ao longo dos locais disponíveis. Por esta razão, as esmectites são divididas em dois subgrupos: as esmectites di-octaédricas e as esmectites tri-octaédricas. A substituição de catiões trivalentes por divalentes nas esmectites di-octaédricas origina excesso de cargas negativas, enquanto que a substituição de catiões divalentes por trivalentes nas esmectites tri-octaédricas origina um excesso de cargas positivas. As substituições catiónicas influenciam fortemente as propriedades estruturais das esmectites, tais como a expansividade, a hidratação dos catiões interstratos e o seu comportamento reológico. Segundo Güven [1988], os principais factores que afectam as principais propriedades estruturais dos minerais do grupo das esmectites são os seguintes:

- densidade e distribuição de cargas na camada;
- natureza do catião interstrato;
- carácter di- ou tri-octaédrico do mineral;
- dimensão do cristal;
- organização dos catiões Si^{4+} e Al^{3+} na camada tetraédrica;
- organização dos catiões interstrato ao longo das cavidades hexagonais.

Nas camadas tetraédricas, as substituições catiónicas também provocam alterações no balanço electrostático, quando ocorre substituição de catiões do tipo Si^{4+} por R^{3+} criam um excesso de cargas neagativas nos três oxigénios basais e de um oxigénio apical. A distribuição das cargas nas camadas afecta fortemente a configuração da região interstrato. O número de catiões que se localizam na região interstrato está dependente do balanço de cargas. Os catiões mais comuns são os mono e os divalentes. No entanto, é também possível que os catiões de maior valência se posicionem nesta região.

Na tabela 1.2 vem discriminado a classificação dos minerais do grupo das esmectites e a natureza dos catiões existentes nas camadas tetraédricas (Z), octaédricas (Y) e dodecaédricas (X) – posição interstrato.

Tabela 1.2: Classificação e composição química dos principais minerais do grupo das esmectites, adaptado de [Deer et al., 1992]

	Z	Y	X
	Di-octaédrica		
Montmorilonite	Si_8	$\text{Al}_{3,3}\text{Mg}_{0,7}$	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}$
Beidelite	$\text{Si}_8\text{Al}_{0,7}$	Al_4	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}$
Nontronite	$\text{Si}_8\text{Al}_{0,7}$	Fe_4^{+3}	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}$
	Tri-octaédrica		
Saponite	Si_8	Mg_6	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,8}$
Hectorite	$\text{Si}_{7,2}\text{Al}_{0,8}$	$\text{Mg}_{5,3}\text{Li}_{0,7}$	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}$
Sauconite	$\text{Si}_{6,7}\text{Al}_{1,3}$	$\text{Zn}_{4-6}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3})_{0-2}$	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}$

Os critérios de classificação dos minerais do grupo das esmectites tem como base as características químicas e estruturais do cristal e, segundo Güven [1988], estão descritos nos seguintes pontos:

- natureza di- e tri-octaédrica das camadas octaédricas: divisão em dois subgrupos – esmectites di-octaédricas e tri-octaédricas;

- locais e fonte do excesso de cargas: a quantidade relativa do excesso de cargas das camadas tetraédricas e octaédricas;
- catião octaédrico predominante;

Ilite

As ilites são filossilicatos com estrutura cristalina equivalente às micas, nomeadamente a moscovite. Apresentam, tal como os minerais do grupo das esmectites, um empilhamento do tipo 2:1, no entanto as posições dodecaédricas são ocupadas por iões potássio. A fórmula química geral das ilites pode ser expressa por $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$ (em que y é inferior a 5). A principal diferença entre a ilite e a moscovite é percentagem de potássio e de sílica. A ilite apresenta maior quantidade em sílica e menor em potássio e maior hidratação. Esta diferença deve-se ao facto de ocorrer a substituição de catiões R^{4+} por R^{3+} nas camadas tetraédricas, resultando numa deficiência em K^+ , por forma a compensar balanço de cargas, muito embora parte dessa compensação possa ocorrer ao nível da camada octaédrica com catiões divalentes.

Comparativamente aos outros minerais de argila, nas ilites a presença de água na região interstrato pode ser inexistente e a penetração de moléculas orgânicas é pouco provável. Por esta razão, as reflexões basais não são afectadas por aquecimento até aos 500 °C, sendo por isso possível distinguir o registo difractométrico de uma amostra sujeita a esta temperatura. As ilites têm, ainda, uma forte capacidade de formar interestratificados com outros minerais de argila, principalmente minerais do grupo das esmectites, em particular com a montmorilonite.

A ilite é caracterizada por um espaçamento interstrato de 10 Å, apresentando no registo difractométrico picos com intensidade variável entre 80 a 90 % a d_{001} [Morse, 1983]. O registo pode ser identificado na figura 1.5, onde se encontra representado o padrão difractométrico da ilite definido por Gualtieri [2000].

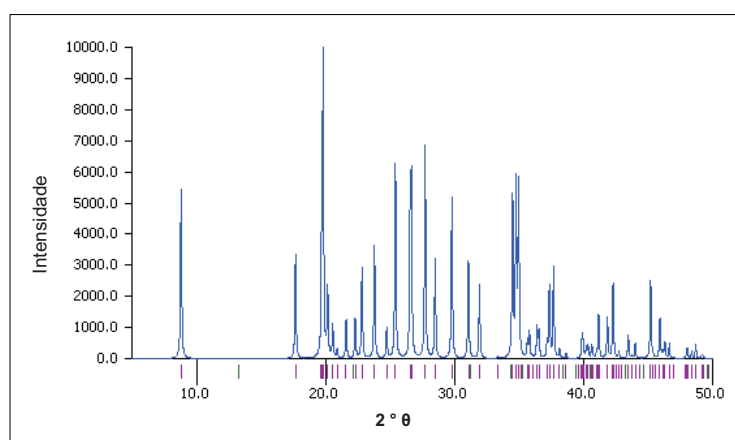


Figura 1.5: Padrão Difractométrico da Ilite [Gualtieri, 2000].

1.3.2 Óxidos e Hidróxidos

Os óxidos e hidróxidos são importantes componentes dos solos e sedimentos e são resultado da alteração, geralmente por oxidação, de minerais primários (ferromagnesianos). Os óxidos e hidróxidos mais abundantes são constituídos essencialmente por Al, Fe e Mn, devido a baixa solubilidade destes elementos em condições superficiais. Estes apresentam ainda características físico-químico que promovem a adsorção de metais. Os óxidos e hidróxidos de Fe são dos que apresentam características de adsorção de maior importância [Sposito, 1989]. Por esta razão, dar-se-á mais ênfase neste trabalho às características físico-químicas dos óxidos e hidróxidos de Fe e de que modo estes influenciam o comportamento de adsorção das matrizes naturais onde ocorrem.

A carga superficial dos óxidos e hidróxidos é produzida principalmente pelos grupos funcionais superficiais ou por reacções químicas que ocorrem à superfície do sólido. Estas reacções químicas são fortemente controladas pelo pH da solução proporcionando, conseqüentemente, a complexação superficial. Os complexos de superfície podem ser definidos como $\equiv\text{FeOH}_2^+$, $\equiv\text{FeOH}$ e $\equiv\text{FeO}^-$ (figura 1.6). Ou seja, em condições de pH baixo as espécies superficiais encontram-se protonadas, enquanto que em condições de pH mais elevado ocorre uma desprotonação da superfície até atingir a neutralidade das espécies [Langmuir, 1997]. No entanto, esta desprotonação continua para pH mais elevados.

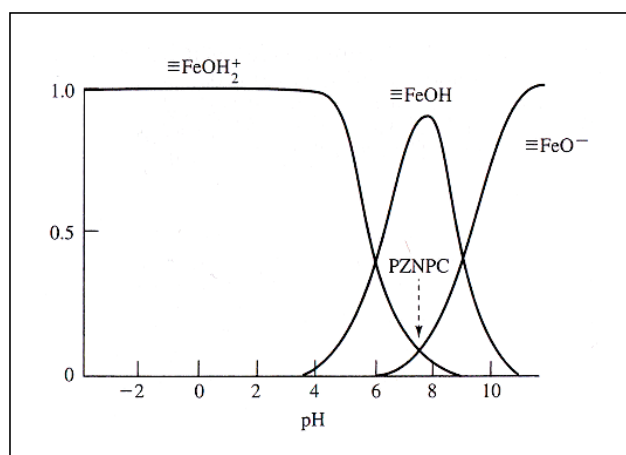


Figura 1.6: Distribuição esquemática das espécies de superfície na ferrihidrite em função do pH [Langmuir, 1997].

As várias formas cristalinas assumidas pelos hidróxidos de Fe (figura 1.7) dependem de diversos factores, tais como a concentração em ferro, o pH, o Eh, espécies iónicas e moleculares, tais como Al, Si e matéria orgânica, presença de fases sólidas inorgânicas e as condições climáticas [Abreu, 1986].

A goethite (figura 1.8) é o hidróxido mais comum existente nas matrizes naturais. No entanto,

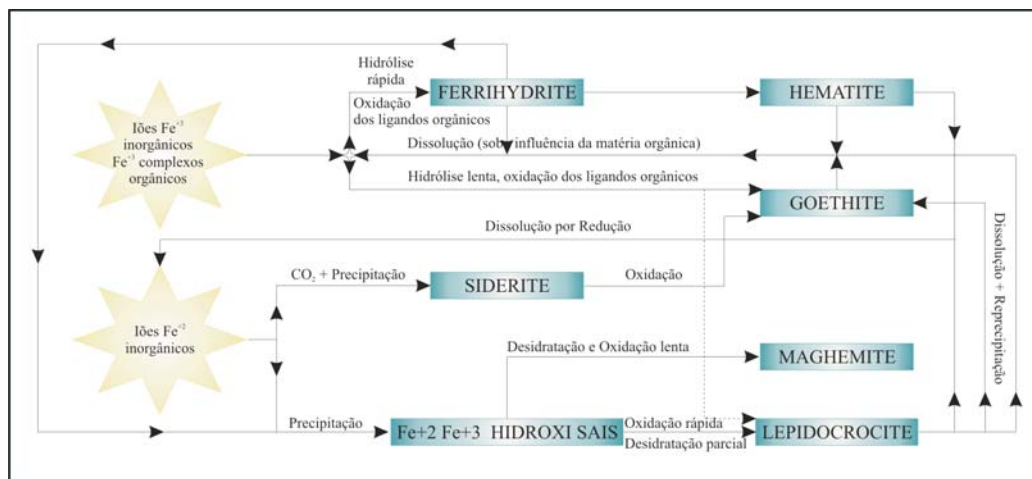


Figura 1.7: Possíveis vias de formação de óxidos de Fe em condições próximas de ambiente pedogénico. Adaptado de Schwertmann e Taylor [1989] (*in* Abreu [1986]).

em condições oxidantes e na presença de ligandos complexantes com o Fe (exemplo: ligandos orgânicos ou cloretados), é favorável a precipitação ferrihidrite [Sposito, 1989]. A ferrihidrite (figura 1.9) é um sólido fracamente cristalizado, ou mais concretamente, é uma fase globalmente amorfa possivelmente constituída por agregados de núcleos cristalinos de dimensão nanométrica, formado por Fe(III) em coordenação octaédrica com O, OH e H₂O num arranjo estrutural com inúmeros defeitos cristalinos. Este sólido provém da alteração directa da hematite ou goethite, ou do produto final da sequência da alteração da hematite para goethite, ou mesmo provir da precipitação directa de Fe existente em solução.

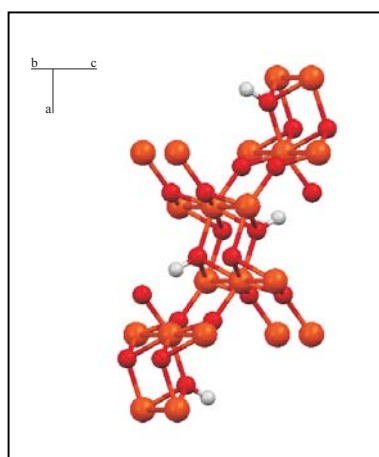


Figura 1.8: Representação da estrutura cristalográfica da Goethite [Gualtieri e Venturelli, 1999].

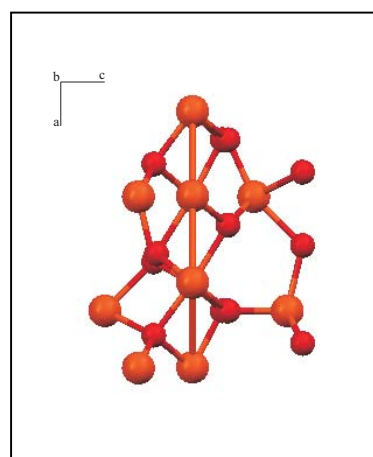


Figura 1.9: Representação da estrutura cristalográfica de uma nanopartícula de Ferrihidrite sintética [Michel et al., 2007].

Na tabela 1.3 encontram-se descritas as principais ocorrências e a estabilidade dos óxidos e hidróxidos de Fe(III) mais comuns.

Tabela 1.3: Ocorrência e estabilidade dos óxidos e hidróxidos de Fe(III) mais comuns. Adaptado de Langmuir [1997].

Nome	Fórmula	pK_{sp}	Observações
Ferrihidrite	$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$	37 a 39	Precipitação inicial deve-se à rápida hidrólise de Fe(III) ou à oxidação de Fe(II). Em climas frios, pode cristalizar na forma de goethite; em climas quentes cristaliza hematite, por processos de desidratação estrutural.
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\leq 44,1 \pm 0,2$	É o hidróxido de Fe(III) mais abundante nos solos modernos e nos sedimentos de climas frios. É o hidróxido termodinamicamente mais estável em águas da baixa temperatura. Pode formar-se a partir da dissolução-reprecipitação de óxidos férricos hidratados (HFO).
Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2O_3$	$\leq 43,9 \pm 0,2$	Resulta da alteração e oxidação de minerais silicatados com Fe(II) ou do amadurecimento de HFO. É possível formar-se directamente de HFO por transformações em estado sólido. É comum em solos de climas temperados e sedimentos vermelhos ricos em hidróxidos.
Lepidocrosite	$\gamma\text{-FeOOH}$	38,7 a $\geq 40,6$	Constituinte menor em solos nanocalcários de climas húmidos e temperados, em especial em condições de oxidação e redução alternada, devido essencialmente a variações do nível piezométrico. É favorecida a sua precipitação em condições de rápida oxidação a pH baixo, baixas concentrações totais de Fe, baixa temperatura e ausência de Fe(III) (aq).
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2O_3$	38,8 a $\geq 40,4$	Ocorre sob a mesma forma que a Lepidocrosite, mas em condições de clima tropical a subtropical, em especial, em solos fortemente alterados.

1.3.3 Substâncias Orgânicas

A presença de matéria orgânica nos solos é um factor controlador das reacções de oxidação-redução existentes nos solos e sedimentos.

As substâncias húmicas são as mais abundantes nas matrizes naturais, correspondendo a cerca de 80 % da matéria orgânica dos solos orgânicos e a 60 – 70 % do carbono orgânico dissolvido. Estas são uma mistura de diferentes moléculas orgânicas e, por essa razão, exibem características físico-químicas não específicas [Ganor et al., 2009]. Devido à sua abundância e características, neste trabalho apenas serão referidas as substâncias húmicas. Estas são produto de

processos físicos, químicos e microbiológicos (humificação) de moléculas orgânicas provenientes de plantas, animais, tecidos orgânicos e produtos metabólicos [Alvarez-Puebla et al., 2004]. O processos de humificação estão normalmente divididos em quatro estágios de desenvolvimento: (1) decomposição da biomassa em compostos orgânicos simples; (2) metabolismo dos compostos orgânicos simples pela acção de bactérias; (3) ciclo do N, H, C e O existente entre a matéria orgânica dos solos e a biomassa microbiana; e (4) polimerização microbiana [Sposito, 1989].

Um dos papéis mais importantes das substâncias húmicas no ambiente é a sua forte capacidade de interacção com iões metálicos, promovendo a formação de complexos solúveis, substâncias coloidais e/ou substâncias insólveis [Alvarez-Puebla et al., 2004]. As substâncias húmicas são normalmente distinguidas como ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. A composição química geral destes ácidos vem descrita na tabela 1.4. Os ácidos húmicos e fúlvicos apresentam características estruturais de elevada complexidade que influenciam a sua reactividade química, nomeadamente a multifuncionalidade, ou seja, a variabilidade e quantidade dos grupos funcionais e uma banda larga de reactividade desses mesmos grupos funcionais, que é representativo de uma mistura heterogénea de polímeros interactivos; a carga macromolecular, característico do seu comportamento aniónico devido aos efeitos da reactividade dos grupos funcionais e da configuração molecular; comportamento hidrofílico, por apresentar tendência para formar fortes ligações de hidrogénio com as moléculas de água que circundam os grupos funcionais polares (*e.g.* COOH e OH); e estrutura moldável, por apresentar capacidade de formar associações intermoleculares e alterar as condições de pH, a concentração de electrólitos e as ligações dos grupos funcionais [Sposito, 1989].

Tabela 1.4: Composição química média das substâncias húmicas. Adaptado de M. Schnitzer et al. [1978] (*in* Sposito [1989]).

Substância	gkg ⁻¹					molkg ⁻¹	
	C	H	N	S	O	COOH	OH fenólico
ácidos húmicos	560	47	32	8	355	3,6	3,1
ácidos fúlvicos	457	54	21	19	448	8,2	3,0

Capítulo 2

MECANISMOS DE ADSORÇÃO EM SUPERFÍCIES

2.1 Comportamento das Matrizes Naturais na Presença de Iões Metálicos

Neste trabalho, entende-se como matriz natural uma mistura complexa de vários constituintes inorgânicos e orgânicos de dimensão inferior a $63\mu\text{m}$ que fazem parte de formações de natureza geológica, em particular sedimentos detríticos. Os constituintes inorgânicos são fundamentalmente minerais de argila e quantidades variáveis de óxidos/hidróxidos de Fe, havendo contudo outros constituintes minerais típicos das fases mais grosseiras, como o quartzo.

Em solução aquosa, as superfícies das fases sólidas destas matrizes (minerais de argila, óxidos e hidróxidos e matéria orgânica) encontram-se electricamente carregadas e desenvolvem um campo eléctrico na sua vizinhança cujo potencial decai exponencialmente à medida que a distância à superfície aumenta. Esta característica resulta da polaridade nas moléculas de água, sendo este comportamento controlado pelas condições do pH do meio, pois altera a carga superficial nas superfícies dos minerais [Gonçalves, 2004]. O facto de as fases sólidas, em contacto com a água, desenvolverem carga superficial permite, através de diversos mecanismos, reter elementos ou compostos químicos igualmente carregados. Os processos envolvidos neste tipo de interacção são essencialmente a adsorção e a troca catiónica, levando à formação de complexos superficiais e, em última análise, à co-precipitação (normalmente epitaxial).

A interacção entre os iões metálicos em solução e a superfície das fases sólidas pode desencadear-se: (1) quando o catião metálico se encontra hidratado, em que estabelece ligações com a superfície através da sua esfera de hidratação por ligações de hidrogénio; (2) quando o catião se encontra sem parte da sua esfera de hidratação, estabelecendo ligações, normalmente do tipo covalente, directamente com a superfície. No primeiro caso, o tipo de ligações entre o catião

e a superfície permite desenvolver complexos de fraca afinidade designados como complexos na esfera externa; no segundo caso, quando as ligações são fortes, permite formar complexos designados como complexos na esfera interna (figura 2.1).

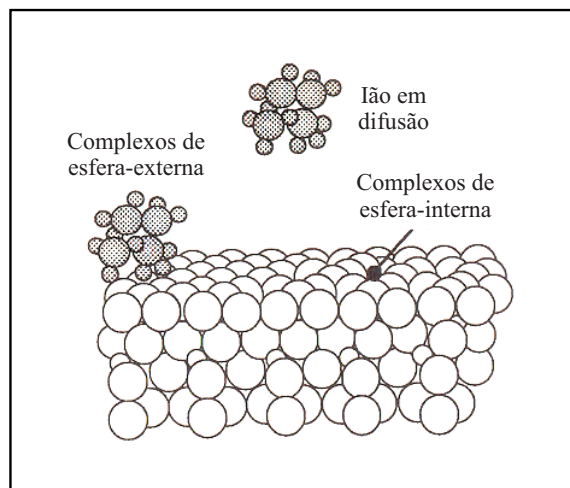


Figura 2.1: Representação da formação de complexos de superfície de um íon; complexos de esfera-externa e de esfera-interna. Adaptado de Stumm e Morgan [1996].

A deslocação do íon metálico na solução para a vizinhança da superfície do mineral é dependente da sua carga eléctrica e do potencial do campo eléctrico na vizinhança da superfície. O campo eléctrico atrai os íões de carga oposta para a superfície carregada e, conseqüentemente, tende a repelir os íões de carga igual à superfície. Este fenómeno é descrito pelo modelo de Camada Eléctrica Dupla (CED), um dos modelos que descreve a distribuição dos íões em solução aquosa na proximidade de uma superfície carregada. O modelo de CED distingue duas camadas: a camada onde os íões estão adsorvidos à superfície é designada como camada Stern; enquanto que a camada adjacente, onde os íões se encontram hidratados e as moléculas de água, devido ao seu carácter polar, orientam-se de acordo com o campo eléctrico, esta camada é designada como camada Difusa [Gonçalves, 2004]; e, quanto maior o afastamento à superfície da fase sólida, o potencial do campo eléctrico vai diminuindo bem como o efeito da superfície sobre as moléculas de água, até ao ponto em que o potencial será nulo e as moléculas de água não se encontram orientadas e deixam de interagir com o campo (figura 2.2).

Em síntese, o modelo de CED considera duas camadas: a Camada Stern e Camada de Difusa. A Camada Stern é limitada pelo plano definido pelos complexos na esfera externa, designado por Plano Helmholtz Externo (IHP), e inclui o plano definido pelos complexos na esfera interna, designado por Plano de Helmholtz Interno (OHP).

A formação de complexos catiónicos à superfície das fases sólidas envolve a coordenação do íon metálico com o oxigénio dos hidróxilos formados nas superfícies, promovendo a libertação de

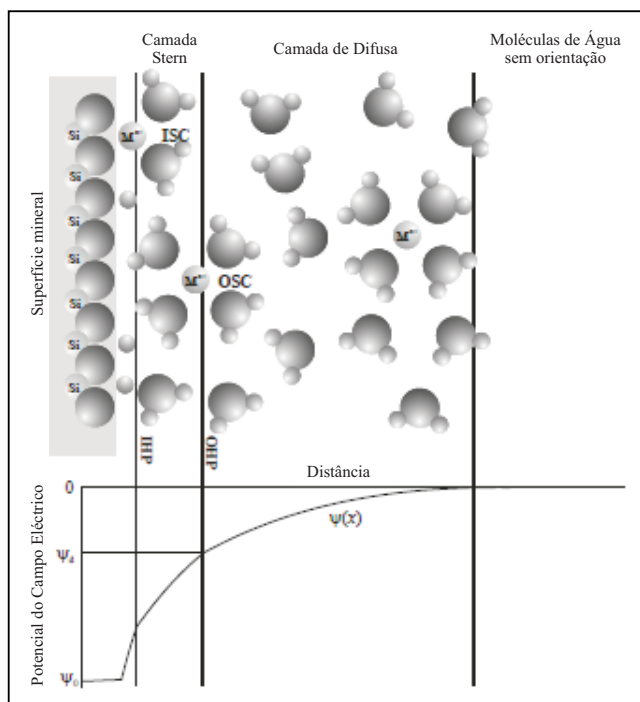
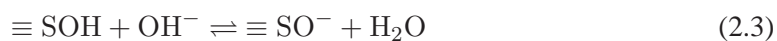


Figura 2.2: Representação esquemática da interação dos cátions em solução aquosa na proximidade de uma superfície sólida com carga negativa, segundo o modelo de Camada Eléctrica Dupla. Adaptado de Gonçalves [2004].

prótons para a solução [Stumm e Morgan, 1996], que no caso do cobre pode ser descrito por:



Dependendo do arranjo estrutural das fases sólidas, as superfícies dos minerais adquirem carga superficial em virtude das reacções de protonação/desprotonação com os sítios estruturais (designados por $\equiv S$), sendo que estas reacções podem desenrolar-se segundo as seguintes equações:



As ligações entre os cátions metálicos e as superfícies ligantes são fortemente influenciadas pelo pH do meio, conforme se deduz da equação 2.1, o que não só promove a libertação de iões H^{+} para a solução como, em condições ácidas, os iões H^{+} em solução entram em competição com os cátions metálicos, por aplicação simples do Princípio de Le Chatelier.

A equação 2.2 descreve uma reacção de protonação, enquanto que, a equação 2.3 descreve

uma reacção de desprotonação da superfície dos minerais. Assim, o balanço de cargas, devido à adsorção de iões, Δq é:

$$\Delta q = q_+ - q_-, \quad (2.4)$$

em que q é o total de adsorção relativa do catião ou do anião, ou seja, o somatório da adsorção relativa multiplicada pelo valor absoluto da valência de cada ião adsorvido.

O pH do meio é um factor importante a ter em consideração. No entanto, para que ocorra interacção entre o catião metálico hidratado ou livre e a superfície da fase sólida, é necessário que a superfície se encontre carregada negativamente, ou de forma mais realista, que haja uma predominância das cargas negativas sobre as positivas, pois ambas existem à superfície. Segundo Sposito [1998], a existência de cargas superficiais pode decorrer dos seguintes processos: (1) arranjos estruturais (σ_0), resultantes da distribuição de cargas da própria estrutura dos minerais, independentemente do pH; (2) adsorção de protões (σ_H), resultantes dos processos de protonação/desprotonação da superfície; e (3) adsorção de iões em solução (equação 2.4).

Por convenção, Δq inclui todas as cargas superficiais envolvidos nos processos de adsorção de iões, excepto nos complexos superficiais formados por ligações com OH^- e/ou H^+ , pois estes contribuem para σ_H [Stumm e Morgan, 1996].

Os processos que controlam σ_0 , σ_H e Δq estão condicionados pela equação de balanço de cargas, isto é:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0, \quad (2.5)$$

e assumindo que a densidade de cargas superficiais intrínseca é determinada segundo:

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (2.6)$$

e a carga da camada de Stern, ou seja, as cargas associadas aos complexos de esfera-externa e interna, como:

$$\sigma_S = \Delta q \quad (2.7)$$

obtemos, o balanço de cargas superficiais, considerando as cargas desenvolvidas na estrutura da fase adsorvente (σ_{in}) e na camada difusa (Δq). Assim, a partir do balanço de cargas (equação 2.5), é possível redefinir a carga superficial existentes numa partícula (σ_p) como:

$$\sigma_p = \sigma_{in} + \sigma_S \quad (2.8)$$

Quando σ_p é zero, pode designar-se como ponto de carga zero (segundo a nomenclatura IUPAC,

pzc – *point of zero charge*). Este ponto é definido, segundo Sposito [1998], como o valor de pH para a qual a existência de cargas em qualquer ponto da partícula é nula, a uma determinada temperatura ambiente, pressão e composição da solução aquosa. Entretanto, quando o valor pH determinado, na situação em que as cargas intrínsecas são nulas, define-se o ponto de carga efectivo (segundo a nomenclatura IUPAC, p_{znc} – *point of zero net charge*).

Tabela 2.1: Pontos de Carga Zero dos principais minerais de argila e óxidos/hidróxidos. Adaptado de Appelo e Postma [2005].

Grupo	pH _{pzc}
Caulinite	4,6
Montmorilonite	< 2,5
Hematite α -Fe ₂ O ₃	8,5
Goethite α -FeOOH	9,3

2.2 Troca Catiónica

Os processos envolvidos na substituição de um ião em solução por outro presente numa superfície sólida descrevem os processos de troca iónica. Os principais factores controladores dos processos de troca iónica estão relacionados com a natureza do ião trocável, o tipo de ligações que este estabelece com a superfície e com o pH da solução.

Na troca iónica está implícita a formação e a quebra de ligações, tipicamente electrostáticas, associada normalmente a complexos na esfera externa. A troca iónica pode também ser entendida como o equilíbrio de uma reacção química. No caso da troca entre catiões monovalentes a estequiometria da reacção é simplificada, podendo ser escrita como:



em que, Y é um anião em solução, X o sítio de troca carregado negativamente, e A e B os catiões envolvidos na troca cationica.

A constante de equilíbrio da reacção do sistema traduz a distribuição das espécies entre a fase líquida e sólida, descrevendo também o coeficiente de selectividade de um catião para um determinado sítio estrutural, propício para troca, na fase sólida. Este equilíbrio pode ser calculado segundo:

$$K_{A/B} = \frac{[AX] \cdot [B^+]}{[BX] \cdot [A^+]} \quad (2.10)$$

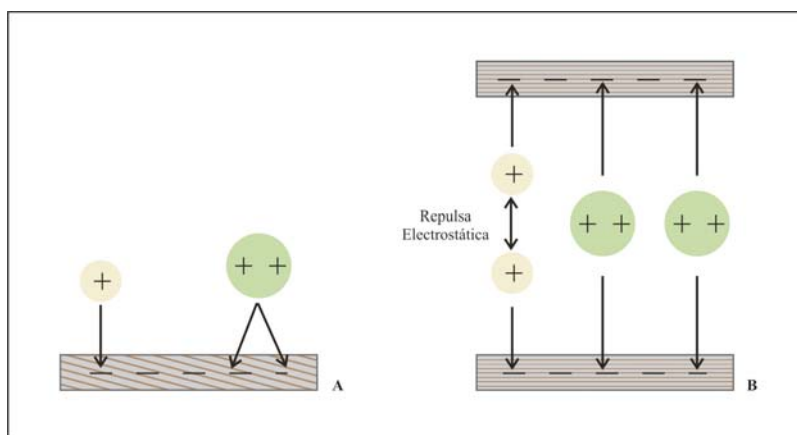


Figura 2.3: A – Representação esquemática das ligações dos cátions monovalentes e divalentes numa camada; B – Representação esquemática da troca iónica de cátions monovalentes e cátions divalentes que ocorre no espaçamento intercamada. Adaptado de McBride [1994].

onde $[A^+]$ e $[B^+]$ representam as concentrações dos iões A e B em solução; $[AX]$ e $[BX]$ as concentrações, "representado pela actividade", dos iões A e B nos sítios estruturais da fase sólida [Appelo e Postma, 2005]. A actividade dos iões no sítio de troca catiónica é 1. No entanto, a actividade de cada ião envolvido na troca catiónica é expresso como uma fracção (molar ou equivalente) do total dos cátions. Esta fracção pode corresponder ao número de cátions disponíveis para troca, podendo fazer corresponder ao número de sítios de troca catiónica [Appelo e Postma, 2005]. Sendo assim, a fracção (β_I) para um determinado ião (I), envolvido na troca iónica, pode ser descrita como:

$$\beta_I = \frac{[I - X_i]}{\sum_{I,J,K...}[I - X_i]} \quad (2.11)$$

em que, $[I - X_i]$ é a concentração equivalente (meq) do ião I no sítio estrutural de troca X , e $I, J, K...$ são os iões trocáveis com cargas i, j, k, \dots .

A reacção de troca catiónica, descrita na equação 2.9, representa uma situação ideal do equilíbrio, para caso em que os iões trocáveis tenham raios iónicos semelhantes e da mesma valência. Na realidade, a maioria das reacções de troca encontra-se longe desta situação ideal devido, entre outras razões, à repulsão electrostática entre cátions (figura 2.3), à segregação catiónica e à variação de energia e/ou de entropia do sistema [McBride, 1994]. Existem casos em que pode não ocorrer uma reacção de troca, por exemplo, quando os locais de troca iónica têm dimensões aproximadamente iguais às dimensões dos iões trocáveis com elevada energia de hidratação, estes podem ser excluídos, devido à dimensão da esfera de hidratação dos cátions (e.g. K^+ , Cs^+ e NH_4^+).

Segundo Sposito [1989], a capacidade de troca iónica de uma superfície sólida descreve o

número de moles do íão adsorvido carregado que pode ser desorvido por unidade de massa do sólido, em determinadas condições de temperatura, pressão, composição da solução e da razão sólido/líquido. A sua determinação resulta da substituição do íão existente na superfície sólida, susceptível de ser trocável, por um íão existente na solução. Na tabela 2.2, vem descrito os valores típicos de CTC para as principais componentes das matrizes naturais.

Tabela 2.2: Capacidade de Troca Catiónica dos principais constuintes das matrizes naturais [Appelo e Postma, 2005].

	CTC (meqkg ⁻¹)
Caulinite	30 - 150
Haloisite	50 - 100
Montmorilonite	800 - 1200
Vermiculite	50 - 400
Illite	200 - 500
Clorite	100 - 400
Goethite e Hematite	até 1000 (pH > 8.3)
Matéria Orgânica	1500 - 4000 (pH = 8)

2.3 Adsorção

A adsorção é o processo caracterizado pela aderência de um íão a uma superfície sólida, sem que ocorra substituição iónica, promovida por ligações químicas puramente electrostáticas ou de carácter covalente [Appelo e Postma, 2005]. Ou seja, é um processo em que envolve ligações de íões, sem que haja libertação de outros íões em proporções equivalentes, por isso, distinto da troca iónica. Este mecanismo é o principal responsável pela formação de complexos à superfície das fases sólidas. Os processos de adsorção podem ser distinguidos em adsorção não-específica e adsorção específica, estando intrinsecamente relacionados aos complexos de superfície na esfera-externa ou na esfera-interna, respectivamente.

A modelação dos processos de adsorção tem como ponto de partida os mecanismos de troca iónica, de acordo com a equação 2.9, sendo as concentrações dos íões adsorvidos, relativamente aos íões existentes em solução, frequentemente consideradas a uma temperatura constante [Stumm e Morgan, 1996] — definido uma isotérmica de adsorção. As isotérmicas de adsorção mostram que para concentrações baixas de íões em solução apenas uma pequena fracção de íões é adsorvida e que para concentrações elevadas estes ocuparão todos os locais disponíveis na superfície, até ao limite de saturação, ou seja, ao ponto em que a superfície se encontra completamente preenchida. Nesta situação, já não será mais possível adsorver mesmo que a concentração

dos iões na solução aumente, conseqüentemente, a isotérmica atinge um patamar de adsorção, permitindo definir assim a capacidade de adsorção da superfície sólida relativamente a um ião em solução. Resumidamente, a equação da isotérmica de adsorção é determinada através da concentração do ião A adsorvido, assumindo o balanço de massa da equação 2.9, em função da concentração do ião A em solução, isto é:

$$c_{A(ads)} = f\left(c_{A(sol)}\right) \quad (2.12)$$

Existem dois modelos que descrevem os fenómenos de adsorção de metais através de isotérmicas de adsorção, o modelo de isotérmica de Langmuir e de Freundlich. Estes modelos têm como base a lei de acção de massa representada do seguinte modo:



em que, $\equiv S$ é o local propício para a adsorção, i é o ião existente em solução e $\equiv S \cdot i$ é o local propício para a adsorção ocupado pelo ião i .

Esta relação é traduzida pela constante de equilíbrio, definindo o coeficiente de distribuição do ião i entre os locais propícios para a adsorção e a solução:

$$K_{ads} = \frac{[\equiv S \cdot i]}{[\equiv S][i]} \quad (2.14)$$

Isotérmica de Langmuir Tem como base a reacção descrita na equação 2.13, onde considera a concentração dos locais vazios propícios à adsorção e a concentração desses mesmos locais quando ocupados por um ião i .

Com o balanço de massa para o locais de adsorção, temos:

$$S_T = [\equiv S] + [\equiv S \cdot i] \quad (2.15)$$

em que, S_T é o número total de locais para a adsorção, dado pelo conjunto de locais de adsorção vazios e ocupados. Assim e substituindo S_T em 2.14, é possível determinar a concentração dos sítios ocupados pelo ião i (equação 2.16).

$$[\equiv S \cdot i] = \frac{S_T K_{ads}[i]}{1 + K_{ads}[i]} \quad (2.16)$$

A actividade das espécies adsorvidas pode ser expressa pela fracção da superfície coberta relacionado com o total de locais para a adsorção (equação 2.17) [Appelo e Postma, 2005]. A derivação de Langmuir é equivalente, assumindo que s_{max} é o número máximo de sítios para a adsorção (S_T) e $K_L = 1/K_{ads}$ é a constante de Langmuir.

$$[\equiv S \cdot i] = \frac{s_{max} \cdot C_i}{K_L + C_i} \quad (2.17)$$

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de isotérmica de Langmuir é efectuado segundo a linearização da equação 2.17, ou seja, segue a seguinte equação:

$$\frac{1}{[\equiv S \cdot i]} = \frac{K_L}{s_{max}} \cdot \left(\frac{1}{C_i} \right) + \frac{1}{s_{max}} \quad (2.18)$$

Este ajuste é admitido quando a sua representação segue uma recta, em que a sua ordenada na origem é $\frac{1}{s_{max}}$ e o declive é $\frac{K_L}{s_{max}}$.

Da equação de Langmuir deduz-se que a concentração do soluto adsorvido aumenta linearmente com a sua concentração em solução, C_i , ou seja, quando $K_L \gg C_i$, tem-se:

$$[\equiv S \cdot i] = \frac{s_{max}}{K_L} C_i \quad (2.19)$$

e, para $K_L \ll C_i$, a superfície fica saturada e tem-se:

$$[\equiv S \cdot i] = s_{max} \quad (2.20)$$

Isotérmica de Freundlich Descreve o modelo mais simples das isotérmicas de adsorção e segue a seguinte equação:

$$s = K_F \cdot C^n \quad (2.21)$$

em que s corresponde à razão entre a massa do adsorvido relativamente ao adsorvente, descrito normalmente em $\mu\text{g/g}$ ou mg/g ; K e n correspondem a constantes ajustáveis experimentalmente; e C corresponde à concentração do ião em solução. A constante n varia, tipicamente, entre 0 e 1, no entanto, para $n = 1$ é possível definir o coeficiente de distribuição (em ml/g ou L/kg). Este coeficiente é dado pelo declive da isotérmica na sua forma linearizada [Langmuir, 1997].

O ajuste de dados experimentais ao modelo de isotérmica de adsorção de Freundlich dá-se, normalmente, a partir da linearização da isotérmica, seguindo a seguinte expressão:

$$\log s = \log K_F + n \log C \quad (2.22)$$

É assumido que a isotérmica experimental é regida pelo modelo da isotérmica de Freundlich quando a sua representação, definida pela equação 2.22, segue uma linha recta, onde a intersecção da linha na origem define $\log K_F$ e n define o declive.

O principal inconveniente deste modelo é a suposição de que o coeficiente de distribuição é constante para concentrações baixas de soluto e, segundo o modelo de Freundlich, este aumenta

indefinidamente com a diminuição da concentração, ou seja, para $n < 1$.

2.4 Coeficiente de Distribuição

O coeficiente de distribuição é um parâmetro frequentemente mensurável experimentalmente, tornando-o um importante factor para a modelação destes sistemas.

Usando a equação 2.12 pode-se definir o coeficiente de distribuição K_d de iões adsorvidos relativamente aos existentes em solução, quando relacionado com a constante de equilíbrio do ião A , seguindo:

$$c_{A(ads)} = K_A \cdot c_{A(sol)} \cdot \frac{\gamma_{A(sol)}}{\gamma_{A(ads)}} \quad (2.23)$$

e, sendo assim, temos:

$$K_{dA} = \frac{c_{A(ads)}}{c_{A(sol)}} = \frac{K_A \cdot \gamma_{A(sol)}}{\gamma_{A(ads)}} \quad (2.24)$$

em que, geralmente, o coeficiente de actividade $\gamma_{A(sol)}$ é função da composição da fase líquida, $\gamma_{A(ads)}$ é função da composição da superfície adsorvente e a constante de equilíbrio K_A é função da actividade do ião B adsorvido relativamente ao existente em solução [Kulik, 2009].

Segundo Appelo [2005], o coeficiente de distribuição pode ser definido com base no princípio da troca iónica. Considerando as actividades dos iões trocáveis e a capacidade de troca catiónica da fase sólida, o coeficiente de distribuição pode ser determinado segundo:

$$K_d = \frac{CTC}{[A^q]} \left(K_{A/B} \frac{\chi_B}{[B^q]} \right)^q \quad (2.25)$$

em que, $[A^q]$ e $[B^q]$ correspondem às actividades dos iões trocáveis em solução, $K_{A/B}$ a constante de equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida, CTC a capacidade de troca catiónica, χ_B corresponde à fracção equivalente do ião adsorvido [Appelo e Postma, 2005].

Capítulo 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, a realização experimental decorreu em duas fases. A primeira fase correspondeu à adaptação de protocolos de extracção de óxidos/hidróxidos de Fe e de matéria orgânica, descritos na literatura, bem como à caracterização físico-química das matrizes em estudo. A segunda fase correspondeu ao desenvolvimento de um protocolo que permite determinar a capacidade de adsorção de cobre neste tipo de amostras.

Neste capítulo serão descritos todos os protocolos aplicados para este estudo, bem como será feita uma descrição sucinta dos métodos analíticos associados aos procedimentos. Os métodos de determinação da capacidade de troca catiónica, purificação das argilas, bem como as análises de espectrometria de infravermelhos e de difracção de raios-X foram executados nos laboratórios da Unidade dos Materiais do Technopólo Borj–Cedria (Tunis, Tunísia). Os restantes métodos foram realizados no Departamento de Geologia da FCUL.

Adicionalmente, aos métodos laboratoriais descritos neste capítulo, foram realizadas análises químicas totais com ICP-OES nos laboratórios do ActLABS (Ontário, Canadá).

3.1 Protocolos

3.1.1 Pré-Laboratorial

Todas as amostras colhidas no campo foram sujeitas a uma secagem a 30 °C, durante aproximadamente 72 horas, seguida de separação granulométrica por processos de crivagem seca, tendo sido desprezado a fracção superior a 63 μm . Todos os tratamentos laboratoriais subsequentes foram aplicados à fracção inferior a 63 μm .

3.1.2 Determinação do pH

A determinação do pH das matrizes em estudo foi realizada segundo o procedimento definido pelo LNEC [1967].

Procedimento:

1. Pesar 30 g de amostra;
2. Adicionar 75 mL de água desionizada, previamente fervida e arrefecida;
3. Agitar manualmente;
4. Deixar em repouso durante 24 horas;
5. Agitar manualmente;
6. Na solução com material em suspensão, medir o pH (3 vezes).

3.1.3 Teor de Carbono Orgânico

O Teor de Carbono Orgânico (TCO) nas matrizes em estudo foi determinado segundo o procedimento definido pelo LNEC [1967]. Tem como princípio a utilização de dicromato de potássio como oxidante da matéria orgânica. O TCO pode ser determinado segundo

$$\text{TCO (\%)} = \frac{0,67 \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

em que m é a massa da amostra e V é o volume total de dicromato de potássio adicionado (equação 3.1), determinado segundo:

$$V = 10,5 \cdot \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) \quad (3.2)$$

em que V_1 é o volume médio de sulfato ferroso da solução branca e V_2 volume de sulfato ferroso adicionado à amostra (equação 3.2).

Soluções e Reagentes:

- solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a 1M;
- solução de sulfato de ferroso (FeSO_4) a 0,5M;
- ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,5M;
- ácido ortofosfórico (H_3PO_4) a 85% (v/v);

→ indicador: dissolver 0,25 g de difenilaminassulfonato de sódio em 100 mL de água destilada.

Procedimento:

1. Pesar 10 g de amostra no balão de Erlenmeyer;
2. Adicionar 10 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ ao balão de Erlenmeyer;
3. Adicionar mais 20 mL de H_2SO_4 ao mesmo balão de Erlenmeyer;
4. Deixar repousar 10 a 15 minutos;
5. Adicionar 200 mL de água destilada;
6. Adicionar 1 mL de indicador;
7. Adicionar 10 mL H_3PO_4 ;
8. Titular a amostra com uma solução de $FeSO_4$ até a amostra adquirir nitidamente uma cor esverdeada;
9. Adicionar mais 0,5 mL de $K_2Cr_2O_7$, com o qual a solução adquirirá uma tonalidade azulada;
10. Titular novamente (gota-a-gota) com a solução de $FeSO_4$ até atingir novamente a cor esverdeada;
11. Medir o volume de solução de $FeSO_4$ adicionado à amostra.

3.1.4 LOI – Loss on Ignition

O método de LOI (perda por incineração) é geralmente usado para determinar o teor de matéria orgânica presente em amostras de sedimentos ou solos, no entanto há que ter em consideração que ocorre sempre perda de água estrutural em alguns minerais, assim como de outros componentes voláteis eventualmente presentes nas amostras. Este método baseia-se no princípio da perda de massa da amostra após calcinação (incineração). Neste trabalho o método LOI foi utilizado para a correção dos valores da capacidade de troca catiónica das matrizes. As amostras foram sujeitas a uma temperatura de 1000 °C, para eliminar a matéria orgânica, carbonatos e água estrutural dos minerais presentes nas matrizes.

A percentagem de amostra calcinada (LOI_{1000} %) pode ser determinada segundo,

$$LOI_{1000} (\%) = \left(\frac{m_i}{m_f} \right) \quad (3.3)$$

em que m_i é a massa inicial e m_f é a massa final após incineração (equação 3.3).

Procedimento:

1. Colocar os cadinhos de porcelana na estufa a 110 °C, durante aproximadamente 1 hora;
2. Pesar 0,25 g de amostra, previamente seca a 110 °C, durante 24 horas, num cadinho de porcelana;
3. Colocar na *muffla* a 1000 °C, durante 1h;
4. Deixar arrefecer e pesar.

3.1.5 Capacidade de Troca Catiónica

A determinação da capacidade de troca catiónica a partir do método de Kjeldhal, desenvolvido por Johan Kjeldhal [1883], consiste em adicionar N_2 à amostra para estabelecer a troca catiónica com os catiões trocáveis existentes na amostra. Este método tem como princípio determinar a quantidade de azoto presente na amostra por transformação de $N_2(g)$ em NH_4^+ .

A capacidade de troca catiónica (CTC) é determinada segundo:

$$CTC = \frac{(V_a - V_b)}{m} \quad (3.4)$$

em que, V_a corresponde ao volume de H_2SO_4 adicionado às amostras, V_b é o volume de H_2SO_4 no branco e m é a massa da amostra (equação 3.4).

Soluções e Reagentes:

- solução de acetato de amónio (CH_3COONH_4) a 1M;
- metanol puro;
- solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 30%;
- ácido bórico (H_3BO_3) a 2% (v/v);
- solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,01M;
- indicador de NH_3 .

Procedimento:

1. Pesar 0,2 g de amostra;
2. Acidificar 10 mL da solução de CH_3COONH_4 ;

3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 12 horas;
4. Centrifugar durante 10 minutos a 2500 rpm;
5. Extrair o máximo de sobrenadante;
6. À fracção sólida, adicionar uma porção da solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, agitar manualmente e centrifugar;
7. Rejeitar o sobrenadante e repetir o processo 3 vezes;
8. À fracção sólida, adicionar uma porção de solução de metanol, agitar manualmente e centrifugar;
9. Rejeitar o sobrenadante e repetir o processo 3 vezes;
10. Adicionar água destilada e deixar em equilíbrio por agitação durante 2 horas;
11. Centrifugar e rejeitar o sobrenadante;

Método de Kjeldhal:

O método de Kjeldhal é um método de análise química desenvolvido para quantificar azoto. Este método envolve duas fases de reacções: a primeira envolve destilação (FASE I) e a segunda uma titulação inversa ("back titration") (FASE II). Este processo encontra-se esquematizado na figura 3.1.

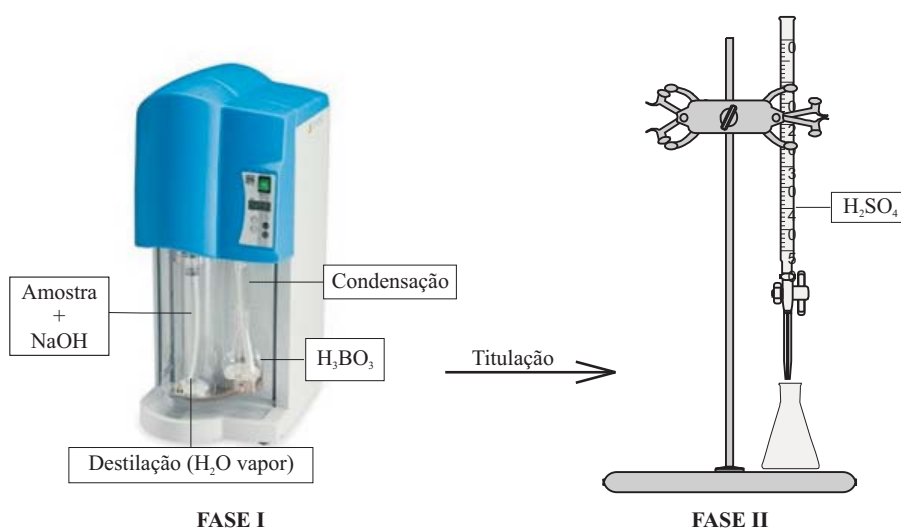


Figura 3.1: Representação esquemática do processo de determinação de CTC pelo método de Kjeldhal.

Procedimento:

1. Introduzir a amostra no equipamento de Kjeldhal;
2. Adicionar 3 mL de NaOH vaporizado durante 5–10 minutos;
3. Titular a solução para um balão Erlenmeyer que contém 5 mL de H_3BO_3 e 3 gotas de indicador para NH_3 ;
4. Quando a solução adquirir cor azul, titular novamente com a solução de H_2SO_4 até atingir cor verde;
5. Medir o volume adicionado;

3.1.6 Purificação das Argilas

Para identificar os principais minerais de argila presentes nas matrizes em estudo procedeu-se ao método de purificação das argilas adaptado de Van Olphen [1963]. Este método é não agressivo e tem como princípio os processos de troca catiónica envolvendo o ião Na^+ .

Procedimento:

1. Misturar numa porção de amostra uma solução de NaCl a 0,1 M (fracção sólida/fracção líquida = 0,1);
2. Deixar em equilíbrio por agitação durante 12 horas;
3. Centrifugar durante 10 minutos a 2500 rpm;
4. Extrair o sobrenadante;
5. Repetir o procedimento, até se verificar que os minerais de argila não forme dispersão coloidal ¹;
6. Quando verificar que a quantidade de minerais de argila na forma coloidal é significativa, proceder à lavagem da fracção sólida com água bidestilada;
7. Adicionar água bidestilada, agitar manualmente e deixar repousar;
8. Pipetar, para as lâminas previamente secas na estufa, a fracção fina ($< 2 \mu m$) que se mantém em suspensão e deixar secar a 60 °C;
9. Após secagem das lâminas:
 - a) Pulverizar a lâmina como uma solução de glicerol;

¹ Após cada lavagem é necessário retirar, com uma espátula, apenas a fracção mais fina que se encontra à superfície da amostra depois da centrifugação. Normalmente, a fracção mais fina só é visível após a terceira repetição do procedimento.

- b) Inserir a lâmina na *muffla* a 500 °C;
10. Guardar as lâminas para análise de difracção de raios-X;

3.1.7 Ensaios de Extracção de Ferro

Foram realizados 3 ensaios experimentais com métodos diferentes para verificar qual é o mais eficaz na remoção de ferro livre existente nas matrizes naturais. A dissolução selectiva dos produtos ferruginosos é uma técnica vulgarmente aceite. Os métodos extrativos adoptados foram o reagente de TAMM, desenvolvido por Schwertmann [1964], e o hidrocloreto de hidroxilamina em meio ácido, desenvolvido por Chao e Theobald [1976], tendo sido escolhidos por serem métodos pouco agressivos com os componentes minerais das matrizes naturais, em particular pelo facto de serem realizados à temperatura ambiente ao contrário de outros métodos disponíveis para o mesmo fim.

Soluções e Reagentes:

- solução de Reagente de TAMM;
- solução de hidrocloreto de hidroxilamina a 0,1M numa solução de HNO₃ a 0,01M;

Reagente de TAMM: em 250 mL de água destilada, misturar 12,6 g de ácido oxálico (C₂H₂O₄·2H₂O; M = 126,7 g/mol) e 24,9 g de oxalato de amónia ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O; M = 142,1 g/mol). Agitar até dissolver a mistura e fazer com água destilada 1000 mL (conservar no escuro).

Procedimento - Reagente de TAMM:

1. Pesar 2 g de amostra;
2. Adicionar 80 mL de Reagente de TAMM;
3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 4 horas (no escuro);
4. Centrifugar durante 20 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair 40 mL de sobrenadante;
6. Guardar a solução para análise de Fe.

Procedimento - Hidrocloreto de Hidroxilamina:

1. Pesar 2 g de amostra;
2. Adicionar 80 mL de solução de Hidrocloreto de Hidroxilamina;

3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 16 horas;
4. Centrifugar durante 20 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair 40 mL sobrenadante;
6. Guardar a solução para análise de Fe.

Procedimento - Reagente de TAMM + Hidroclorato de Hidroxilamina:

1. Pesar 2 g de amostra;
2. Adicionar 80 mL de Reagente de TAMM;
3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 4 horas (no escuro);
4. Centrifugar durante 20 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair o máximo de sobrenadante;
6. Guardar a solução para análise de Fe;
7. Lavar a fracção sólida com água bidestilada, agitar e centrifugar, pelo menos 2 vezes;
8. Desprezar a solução de lavagem;
9. À fracção sólida, adicionar 80 mL de solução de Hidroclorato de Hidroxilamina;
10. Deixar em equilíbrio por agitação durante 16 horas;
11. Extrair 40 mL sobrenadante;
12. Guardar a solução para análise de Fe.

A presença de oxalato, presente no reagente de TAMM, e da hidroxilamina, presente no hidroclorato de hidroxilamina, provoca perturbações no sinal analítico do Fe, como tal é necessário proceder à diluição destes componentes.

Procedimento - Diluição do oxalato:

1. Colocar os 40 mL de solução para análise num copo de *teflon*;
2. Adicionar 16 mL de *aqua regia*;
3. Deixar evaporar a seco a uma temperatura constante de 120 °C;
4. Após evaporação, adicionar 2,4 mL de H₂O₂;
5. Deixar evaporar a seco;

6. Após evaporação, adicionar 8 mL de HNO_3 a 4N e agitar até dissolução total do resíduo;
7. Prefazer 50 mL com água bidestilada.

Procedimento - Diluição da hidroxilamina:

1. Colocar os 40 mL de solução para análise num copo de *teflon*;
2. Deixar evaporar a seco a uma temperatura de 100 °C;
3. Após a evaporação, adicionar 4 mL de HNO_3 a 65 %;
4. Deixar evaporar a seco;
5. Após a evaporação, adicionar 20 mL de HCl a 10 % e agitar até dissolução total do resíduo;
6. Prefazer 50 mL com água bidestilada.

3.1.8 Extracção de Óxidos e Hidróxidos de Ferro

Para a remoção de óxidos/hidróxidos de Fe nas amostras em estudo procedeu-se a uma diluição do ferro livre nas matrizes com o Reagente de TAMM, devido à sua maior capacidade de extrair ferro. Este método é uma solução tampão acida (pH 3) com um forte poder de complexação.

Procedimento - Reagente de TAMM:

1. Pesar 50 g de amostra;
2. Adicionar 2000 mL de Reagente de TAMM;
3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 12 horas (no escuro);
4. Centrifugar durante 40 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair o máximo de sobrenadante;
6. À fracção sólida, adicionar novamente Reagente de TAMM;
7. Repetir o processo de extracção seguido de lavagem por mais 5 vezes;
8. À fracção sólida, adicionar água bidestilada agitar e centrifugar novamente
9. Extrair a água e repetir o processo de lavagem no mínimo 2 vezes;
10. Após a lavagem, congelar a fracção sólida para liofilização;
11. Após liofilização, guardar a amostra para a extracção de matéria orgânica e os ensaios *batch* com cobre.

3.1.9 Extracção da Matéria Orgânica

Para a remoção de matéria orgânica existente nas matrizes em estudo, procedeu-se a uma dissolução da matéria orgânica utilizando o Hidróxido de Amónio. Este método afecta apenas a componente orgânica e é pouco agressivo para as restantes componentes das matrizes.

Soluções e Reagentes:

→ solução de hidróxido de amónia (NH_4OH) a 1M;

Procedimento:

1. Pesar 50 g de amostra;
2. Adicionar 800 mL de NH_4OH a 1M;
3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 2 horas;
4. Centrifugar durante 40 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair o máximo de sobrenadante;
6. À fracção sólida, adicionar água bidestilada agitar e centrifugar novamente
7. Extrair a água e repetir o processo de lavagem no mínimo 5 vezes;
8. Após a lavagem, congelar a fracção sólida para liofilização.
9. Após liofilização, guardar a amostra para os ensaios *batch* com cobre.

3.1.10 Extracção da Matéria Orgânica e Óxidos e Hidróxidos de Ferro

Soluções e Reagentes:

→ solução de hidróxido de amónia (NH_4OH) a 1M;

→ solução de Reagente de TAMM;

→ solução de hidrocloreto de hidroxilamina a 0,1M numa solução de HNO_3 a 0,01M;

Procedimento:

1. Pesar 10 g de amostra após o tratamento para a matéria orgânica;
2. Adicionar 400 mL de Reagente de TAMM;

3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 12 horas no escuro;
4. Centrifugar durante 40 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair o máximo de sobrenadante;
6. À fracção sólida, adicionar novamente Reagente de TAMM;
7. Repetir o processo de extracção + lavagem mais 5 vezes;
8. À fracção sólida, adicionar água bidestilada agitar e centrifugar novamente
9. Extrair a água e repetir o processo de lavagem no mínimo 2 vezes;
10. Após a lavagem, congelar a fracção sólida para liofilização.
11. Após liofilização, guardar a amostra para os ensaios *batch* com cobre.

3.1.11 Capacidade de Adsorção – Ensaios de *Batch* com Cobre

Para determinar a capacidade de adsorção das matrizes em estudo, procedeu-se a ensaios *batch* a diferentes concentrações de cobre e a diferentes pH. As concentrações utilizadas para os ensaios encontram-se discriminadas na tabela 3.1.

Os procedimentos foram realizados a três pH diferentes e força iónica a 0,01M, tendo em conta a análise química das águas superficiais e subterrâneas da região envolvente, para garantir que as amostras sejam sujeitas às condições o mais próximas possível do meio envolvente.

Soluções e Reagentes:

- solução electrolítica – nitrato de potássio (KNO_3) (0,01M) ao pH pretendido;
- solução de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): a diferentes concentrações de Cu ao pH pretendido;
- correcção do pH:
 - a) com ácido nítrico (HNO_3) diluído a 0,1%
 - b) com hidróxido de potássio (KOH) a 0,1M

Procedimento:

1. Pesar 0,2 g de amostra;
2. Adicionar 50 mL de KNO_3 a 0,01M;

Tabela 3.1: Concentração de cobre utilizado nos ensaios *batch*.

Nº ensaios	Concentração (M)	Concentração (ppm)
1	$1,0 \times 10^{-5}$	0,6
2	$3,0 \times 10^{-5}$	1,9
3	$5,1 \times 10^{-5}$	3,2
4	$8,1 \times 10^{-5}$	5,1
5	$1,0 \times 10^{-4}$	6,3
6	$2,0 \times 10^{-4}$	12,5
7	$3,0 \times 10^{-4}$	18,8
8	$5,1 \times 10^{-4}$	31,9
9	$6,5 \times 10^{-4}$	40,6
10	$8,1 \times 10^{-4}$	50,6
11	$9,0 \times 10^{-4}$	56,3
12	$1,0 \times 10^{-3}$	63,0

3. Deixar em equilíbrio por agitação durante 24 horas, medir o pH;
4. Centrifugar durante 30 minutos a 4000 rpm;
5. Extrair o sobrenadante e anotar o volume;
6. Adicionar 50 mL de $\text{KNO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a diferentes concentrações);
7. Agitar no agitador orbital durante 12 horas, e verificar pH;
 - a) caso o pH diminua – titular KOH até atingir pH 4 (ou 5 ou 6) (anotar o volume adicionado);
 - b) caso o pH aumente – titular HNO_3 até atingir pH 4 (ou 5 ou 6) (anotar o volume adicionado);
8. Manter em equilíbrio por mais 12 horas, medir pH;
9. Centrifugar durante 30 minutos a 4000 rpm;
10. Extrair 40 mL do sobrenadante e conservar para análise;
11. Ao remanescente, agitar manualmente, para manter a fracção sólida em suspensão;
12. Filtrar a vácuo com membrana de 0,45 mm e guardar a fracção sólida para análise;

3.2 Técnicas Analíticas

3.2.1 Difracção de raios-X

Para este estudo foram realizados dois conjuntos de análises de difracção de raios-X (DRX). As análises foram determinadas em laboratórios distintos, consequentemente com equipamentos diferente.

O primeiro conjunto de análises difractométricas decorreu no Departamento de Geologia da FCUL. As análises corresponderam exclusivamente às amostras que foram sujeitas à extracção de Fe e de matéria orgânica da primeira fase protocolar, para tal foi utilizado o difractómetro Rigaku MiniFlex II (figura 3.2), com fonte de radiação de Cu gerada na gama 15kV e 30 mA. Para os registos difractométricos utilizou-se um varrimento contínuo com espaçamento de $0,02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$. A identificação das fases minerais presentes foi efectuada com base na comparação entre as reflexões detectadas nos registos efectuados e as indicadas em fichas *Powder Diffraction File* (PDF), publicadas pela *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

O segundo conjunto de análises teve como finalidade complementar as análises realizadas no Departamento de Geologia e analisar as amostras purificadas para as argilas. Estas análises foram realizadas no laboratório da Unidade de Materiais do Tecnopólo Borj–Cedria. O difractómetro utilizado foi o PANalytical X'PERT PRO Philips (figura 3.3), com fonte de radiação de Cu gerada na gama 45 kV e 40 mA. Para os registos difractométricos utilizou-se um varrimento contínuo com espaçamento de $0,02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$. A identificação dos picos representativos das fases mineralógicas presentes foi determinada através do *software* X'Pert HighScore Plus.



Figura 3.2: Difractómetro de raios-X Rigaku MiniFlex II.



Figura 3.3: Difractómetro de raios-X PANalytical X'PERT PRO Philips.

3.2.2 Espectrometria de Infravermelhos com Transformada de Fourier

O espectro de infravermelhos pode servir de impressão de identificação de um mineral e fornece informações sobre a estrutura do mineral, incluindo a família a que cada espécime mineral pertence, o grau de irregularidades na estrutura, a natureza dos substitutos isomórficos, distinção das moléculas de H₂O dos constituintes hidroxílicos e a presença de impurezas cristalinas ou não cristalinas.

No sentido de complementar as análises de difração de raios-X realizadas, bem como para verificar a eficácia dos tratamentos de remoção da matéria orgânica e dos óxidos/hidróxidos, foram realizadas análises de espectrometria de infravermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR). O espectrómetro de infravermelhos utilizado para a identificação dos principais grupos funcionais foi o FT-IR System Spectrum BX (Perkin Elmer), com um detector de KBr e na gama espectral 4000 – 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Na preparação das amostras para análise de FT-IR foi adicionado cristais de bromato de potássio à amostra. Essa mistura será depois comprimida em discos que serão de seguida analisados.

3.2.3 BET-N₂ – Área de Superfície

O método de BET baseia-se na interpretação das densidades de adsorção de moléculas gasosas em amostras sólidas. Este método permite determinar a área de superfície específica de amostras de pequena granularidade. O método de BET com azoto provém da análise de moléculas adsorvidas por processos físicos, baseando-se na teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A monitorização deste tipo de processos fornece informações relevantes sobre as características do material sólido em estudo.

Para este estudo foi utilizado o equipamento AUTOSORB®-1 Quantachrome (figura 3.4). Antes do processo de adsorção, a superfície da amostra sólida tem que ser libertada de contaminantes, tais como a água ou o óleo, por processos de desgaseificação, sujeitando a amostra a temperaturas elevadas, em vácuo, e colocando-a em células de vidro. Após este processo de limpeza, a amostra é sujeita a um banho externo com temperatura constante, introduzindo posteriormente e passo-a-passo as moléculas de azoto. As moléculas de azoto rapidamente encontram a superfície do sólido e preenchem os poros existentes. No entanto, há que considerar que as moléculas de azoto ao encontrarem a superfície podem sofrer um desvio ou penetrarem na superfície, resultando assim a adsorção das moléculas gasosas.

Neste caso em particular, as moléculas circundam livremente a superfície formando uma fina camada, permitindo cobrir a totalidade da superfície adsorvente e quanto maior o número de moléculas adsorvidas, maior será a superfície dos materiais analisados. A partir do modelo de BET, é possível inferir o número de moléculas que cobrem a superfície permitindo determinar a área de superfície.



Figura 3.4: Pormenor do equipamento de medição da área de superfície pelo método BET- N_2 – AUTOSORB®-1 Quantachrome.

3.2.4 Espectrofotometria de Absorção Atómica

A Espectrofotometria de Absorção Atómica (AAS) é um método de análise que permite determinar, qualitativa e quantitativamente, a presença de metais presentes numa solução. O espectrofotómetro de absorção atómica SPECTRAA 220 FS foi utilizado para caracterizar as amostras em estudo (figura 3.5).

O uso deste método analítico teve como finalidade analisar quantitativamente o Fe existente nas soluções de extracção de Fe; e o Cu nas soluções *batch*.



Figura 3.5: Espectrofotómetro de Absorção Atómica SPECTRAA 220 FS

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATRIZES NATURAIS

Neste capítulo pretende-se caracterizar e, sempre que possível, discutir as propriedades físico-químicas das matrizes naturais provenientes de depósitos do tipo *raña*. Para tal, procedeu-se a uma análise de química total, mineralógica, pH, teor em carbono orgânico (TCO), LOI a 1000°C e capacidade de troca catiónica (CTC).

No presente trabalho a caracterização físico-química não foi realizada em todas as amostras, devido à similaridade composicional do conjunto de amostras em estudo. Após a realização da análise de química total, mineralógica e do pH, verificou-se que a principal diferença entre as amostras reside na presença de óxidos/hidróxidos de Fe, por isso, foi decidido apenas realizar as restantes análises nas amostras que mostrassem maior divergência composicional a esse nível. Como tal, as amostras seleccionadas foram a M3R2 e M3R3b, sendo a primeira a mais enriquecida em óxidos/hidróxidos das duas.

4.1 Análise de Química Total

Os resultados de química total dos elementos maiores nas matrizes em estudo, determinados no laboratório Actlabs, encontram-se discriminadas na tabela 4.1.

As amostras revelam que a variação percentual dos elementos maiores não é significativa entre as amostras. A sílica é o composto mais abundante, correspondendo em média 59 %, seguindo a alumina em 19 % e o FeO (total) em 7 %; enquanto que, os restantes elementos são de menor relevância. Entre o conjunto das cinco amostras, verifica-se que onde reside maior diferença composicional é entre as amostras M3R2 e M3R3b, sendo a primeira mais enriquecida em alumina (diferença de ≈ 26 %) e em FeO total (diferença de ≈ 46 %) que a segunda amostra.

Tabela 4.1: Análise de química total das matrizes naturais para os elementos maiores, concentração relativa (%).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (t)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
M2R1	59,03	19,67	7,08	0,28	1,01	0,02	0,14	2,85	1,27	0,11
M3R1	61,07	17,72	5,48	0,15	1,64	0,19	0,99	3,29	1,13	0,19
M3R2	52,48	21,30	9,49	0,15	1,38	0,18	0,33	3,28	1,03	0,15
M3R3a	55,92	19,31	7,30	0,08	1,67	0,24	0,56	2,72	1,31	0,12
M3R3b	64,48	15,77	5,12	0,06	1,65	0,21	1,08	3,03	1,05	0,12

4.2 Caracterização Mineralógica

As principais fases mineralógicas das matrizes naturais foram identificadas através da análise difratométrica realizadas no difratormetro Rigaku MiniFlex II. Os picos difratométricos correspondentes às principais fases mineralógicas encontram-se representados na figura 4.1, com alguns picos indexados às fases responsáveis pela sua ocorrência.

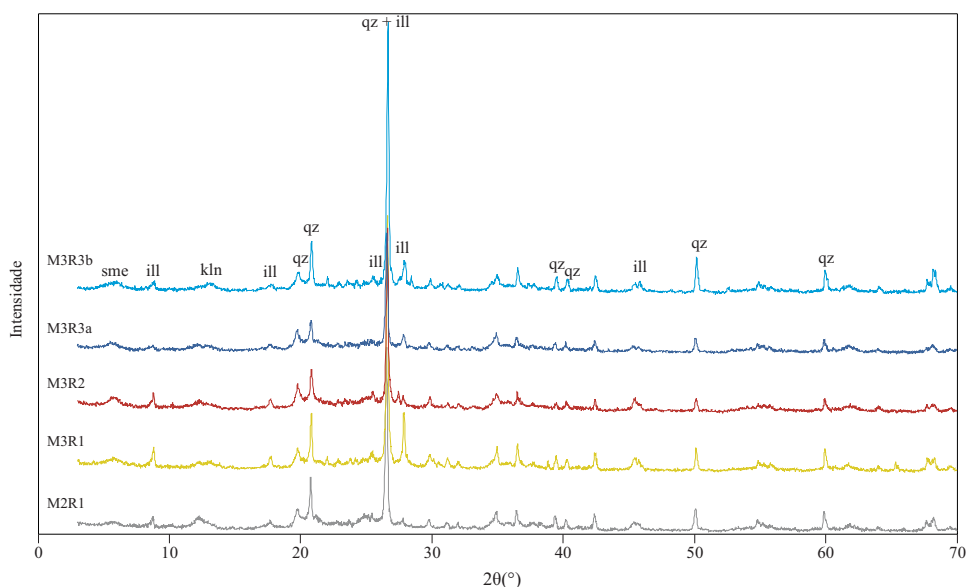


Figura 4.1: Registo difratométrico da fracção <math>< 63\mu\text{m}</math> das amostras das matrizes naturais total. Indicação dos picos da ilite (ill), do quartzo (qz), caulinite (kln) e esmectite 15 Å (sme).

Tendo em conta a análise difratométrica, observa-se que as amostras apresentam similaridade composicional. As amostras são constituídas por esmectites 15 Å (possivelmente montmorilonite), ilite (e/ou moscovite), caulinite e quartzo (muito abundante). A única diferença visível é verificada nas intensidades relativas dos picos no registo difratométrico, característicos e representativos da abundância relativa das diferentes fases mineralógicas.

Após a identificação das principais fases mineralógicas presentes nas amostras e verificado que todas revelam similaridade composicional, foram seleccionadas apenas duas amostras para seguir o restante tratamento laboratorial. Com base nesta análise conjuntamente com a análise química total das amostras foram seleccionadas as amostras M3R2 e M3R3b. Assim, o refinamento das amostras para análise de difracção de raios-X, foi executado apenas nas amostras M3R2 e M3R3b através do difractómetro PANalytical X'PERT PRO Philips. As amostras foram sujeitas a uma separação granulométrica tomando apenas a fracção $\leq 2 \mu\text{m}$, tendo sido posteriormente glicoladas e aquecidas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Os picos difractométricos correspondentes à fracção $\leq 2 \mu\text{m}$ das amostras M3R2 e M3R3b refinadas encontram-se representados nas figuras 4.2 e 4.3.

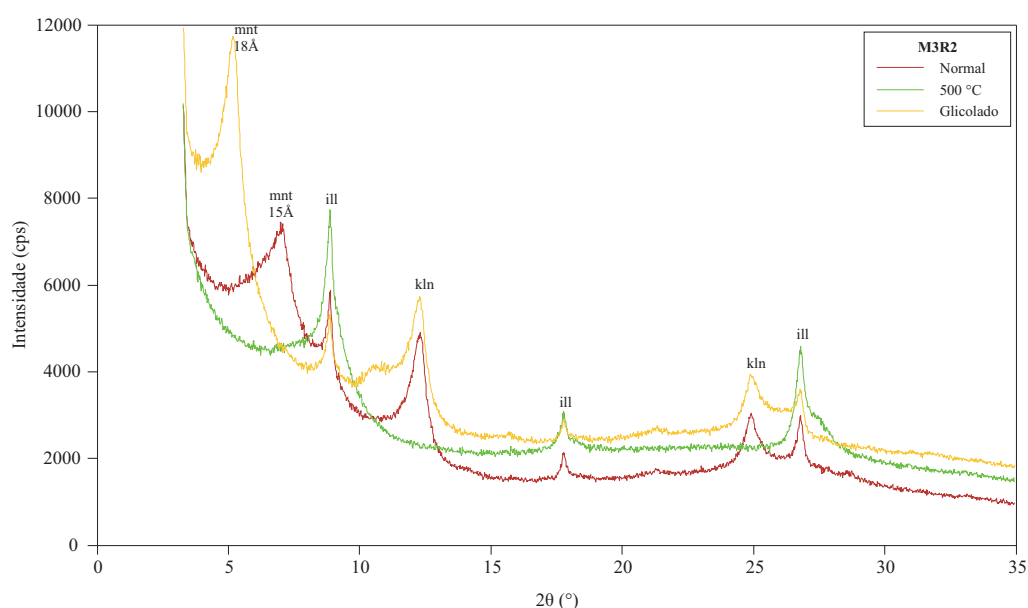


Figura 4.2: Diffractograma da amostra M3R2 refinada para fracção $\leq 2 \mu\text{m}$ normal, glicolada e após $500 \text{ }^\circ\text{C}$. (ill) ilite; (kln) caulinite; (mnt 15 \AA) montmorilonite com espaçamento 15 \AA ; e (mnt 18 \AA) montmorilonite com espaçamento 18 \AA .

Nas figuras 4.2 e 4.3 é possível observar os picos difractométricos correspondentes a ilite, caulinite e montmorilonite. Verifica-se que as amostras após serem glicoladas, a montmorilonite de 15 \AA expande para 18 \AA , e após serem sujeitas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, apenas se registam os picos da ilite. A identificação dos picos foi efectuada a partir do *software* X'Pert HighScore Plus e respectiva base de dados e, complementarmente, com a base de dados das fichas *Powder Diffraction File* (PDF), publicadas pela *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

Comparando os registos difractométricos entre as amostras, verifica-se que na amostra M3R3b as intensidades dos picos difractométricos é maior, podendo esta diferença dever-se à presença, ainda que pouco significativa, dos óxidos/hidróxidos de Fe na amostra M3R2, pelo facto de

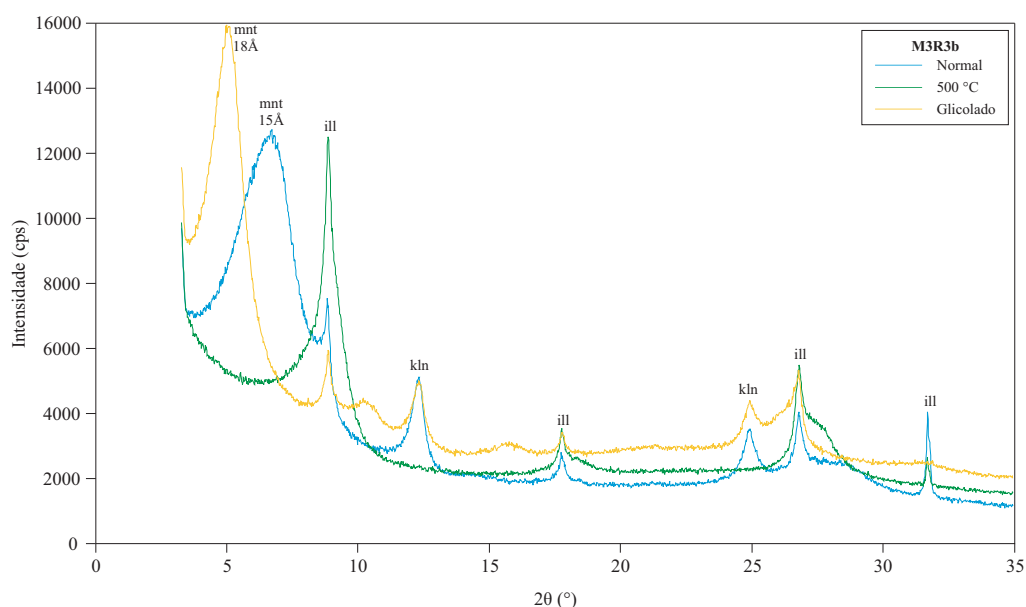


Figura 4.3: Diffractograma da amostra M3R3b refinada para fração $\leq 2 \mu\text{m}$ normal, glicolada e após $500 \text{ }^\circ\text{C}$. (ill) ilite; (kln) caulinite; (mnt 15 \AA) montmorilonite com espaçamento 15 \AA ; e (mnt 18 \AA) montmorilonite com espaçamento 18 \AA .

poder ocorrer *coatings* de óxidos, de difícil remoção, na superfície das argilas presentes na amostra M3R2.

4.3 Parâmetros analíticos

Neste trabalho, os parâmetros analíticos aplicados foram o pH, LOI a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, TCO e CTC, onde os seus resultados vêm descritos na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores médios de pH, LOI_{1000} (%), TCO (%) e CTC (meq/100g).

Amostra	pH (médio)	LOI (%)	TCO (%)	CTC (meq/100g)
M2R1	3,92	8.91		
M3R1	4,05	7.93		
M3R2	4,22	11.04	0,15	16,94
M3R3a	4,17	10.71		
M3R3b	4,22	8.12	0,03	16,35

Para o conjunto das amostras o valor médio de pH é de $4,12 \pm 0,13$, não sendo muito variável, e a perda de massa por incineração a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (LOI_{1000}) apresenta valores médios de $9,34 \pm 1,45$. Para as amostras M3R2 e M3R3b, os resultados de TCO uma variabilidade muito signifi-

cativa, sendo a amostra M3R2 cerca de mais 80 % mais enriquecida em substâncias orgânicas que a amostra M3R3b; pelo contrário, os resultados de CTC mostram uma variabilidade pouco significativa, sendo a amostra M3R2 cerca de 0,35 % mais capaz de promover troca cationica que a amostra M3R3b, diferença esta que é inferior à precisão analítica desta propriedade.

Na região envolvente de Macedo de Cavaleiros os valores médios de pH nas águas subterrâneas é de 7,8 e nas águas superficiais de 8,0. Estes dados quando comparados com os valores de pH das amostras, verifica-se que o pH das águas é muito mais básico que o pH das amostras. Esta diferença pode dever-se à presença, mesmo que pouco significativa, de matéria orgânica nas amostras.

Nas amostras em estudo, os valores percentuais de TCO mostram que concentração em substâncias orgânicas (*e.g.* substâncias húmicas) é baixa. Estes resultados podem resultar de factores extrínsecos às matrizes naturais, ou seja, devido: (a) ao posicionamento do ponto de recolha; (b) à distância das amostras, relativamente à superfície do solo (zona onde predomina a existência de matéria orgânica); (c) ao estado de maturação dos processos de humificação; (d) ao tempo de residência das substâncias orgânicas na camada em que a amostra foi colhida; ou mesmo (e) ao tipo de substâncias orgânicas existentes na matriz.

A análise de TCO apenas foi realizada sobre as amostras M3R2 e M3R3b. A amostra M3R2 apresenta valores percentuais de concentração em substâncias orgânicas mais elevados que a amostra M3R3b. Esta diferença pode dever-se ao facto de amostra M3R2 ter sido colhida numa zona de acumulação superficial no solo, enquanto que a M3R3b foi colhida numa zona de interstrato *in situ* do depósito do tipo *raña*.

A CTC das amostras M3R2 e M3R3b apresenta valores muito próximos da CTC típica da ilite (ver tabela 1.1). Contudo, estes valores devem ter em consideração a existência de outras fases sólidas que não minerais de argila, ou seja, a presença abundante de quartzo nas amostras pode apresentar uma influência considerável na CTC das amostras, reduzindo, assim a sua capacidade. O quartzo não apresenta características físico-químicas superficiais favoráveis à troca de iões, e caso esta ocorra, será de formar quase negligenciável e dar-se-á ao nível da formação de complexos na esfera-externa que estabelecem ligações muito fracas em condições de pH relativamente baixo.

A existência de matéria orgânica e de óxidos/hidróxidos de Fe também influenciam a CTC das amostras (ver tabela 2.2), no entanto, verifica-se que, neste caso, esta é pouco significativa, uma vez que os valores de CTC são invariavelmente baixos. Esta diferença pode dever-se à baixa percentagem real destes componentes, comparativamente à massa total de amostra, embora não deixem de ser importantes.

4.4 BET-N₂ – Área de Superfície

A análise de BET apenas foi realizado nas amostras M3R2 e M3R3b, cujos valores encontram-se discriminados na tabela 4.3. Os resultados mostram que a amostra M3R2 apresenta uma área de superfície mais elevada relativamente à amostra M3R3b. No entanto, as amostras apresentam áreas de superfície relativamente baixas, encontram-se na gama típica da área de superfície da caulinite (ver tabela 1.1).

Tabela 4.3: Valores da área de superfície das amostras M3R2 e M3R3b determinada por BET-N₂(m²/g).

Amostra	área de superfície (m ² /g)
M3R2	35.9
M3R3b	27.5

A razão pela qual as amostras M3R2 e M3R3b apresentam áreas de superfície baixas pode dever-se à granularidade das amostras quando analisadas, uma vez que a análise realizou-se na fracção inferior a 63 µm das amostras. Nesta fracção, a presença da quartzo ainda é muito significativa podendo influenciar os resultados de BET-N₂. Nos estudos realizados por Tikhomolova and Urakova [2002], verificou-se que o quartzo (40–70 µm) tem uma área de superfície aproximada de 0,20–0,21 m²/g, o que pode provocar uma diminuição do valor da área de superfície global de uma amostra. A presença de óxidos/hidróxidos de Fe nas amostras também pode influenciar os resultados de BET-N₂, estes apresentam uma área de superfície baixa, por exemplo, segundo Schwertmann e Cornell [1991] (*in* Sherman [2009]), a área de superfície da goethite varia entre 35 e 85 m²/g, a menos que estejam na forma amorfa de óxidos de Fe hidratados. Como tal, ao assumir que a abundância relativa de quartzo elevada e da presença de óxidos/hidróxidos de Fe é pouco significativa, comparativamente aos restantes constituintes, as áreas de superfícies das amostras M3R2 e M3R3b, determinadas por BET-N₂, são globalmente baixas.

4.5 Conclusões

Nas amostras recolhidas na região de Macedo de Cavaleiros, as principais fases mineralógicas presentes no conjunto das amostras em estudo são a montmorilonite (15 Å), a illite, a caulinite e o quartzo; o pH não é muito variável; o TCO e a CTC apresentam valores baixos; e a área de superfície é baixa.

A tabela seguinte sumariza os resultados obtidos na determinação dos parâmetros analíticos e a área de superfície das matrizes naturais provenientes dos depósitos do tipo *raña*.

Tabela 4.4: Capacidade de troca catiônica (CTC) (meq/100g), área de superfície (AS) (m^2/g), pH, LOI (%) e teor em carbono orgânico (TCO) (%)

Amostra	CTC (meq/100g)	AS (m^2/g)	pH	LOI (%)	TCO (%)
M2R1			3,92	8,91	
M3R1			4,05	7,93	
M3R2	16,94	35,9	4,22	11,04	0,15
M3R3a			4,17	10,71	
M3R3b	16,35	27,5	4,22	8,12	0,03

A análise de química total e a análise difratométrica revelam que o quartzo é muito abundante. Os resultados de química total mostram que cerca de 50 % da composição química é composta por sílica. Estes resultados mostram que a presença de óxidos/hidróxidos de Fe é ainda muito significativa.

Com base nos resultados obtidos, verifica-se que presença do quartzo deverá ser significativa, condicionando as características físico-químicas das matrizes naturais em estudo, principalmente na CTC e na área de superfície. Ainda que, a componente de óxidos/hidróxidos de Fe seja igualmente importante, a ausência de correlação entre o seu maior e menor conteúdo e a área superficial (e mesmo a CTC) sugere que as fases presentes sejam sobretudo cristalinas ou então formam agregados de maior dimensão com fraca porosidade. Verifica-se ainda que, a similaridade composicional do conjunto de amostras permite restringir o número de amostras, para dois, relativo ao estudo do comportamento das matrizes naturais na presença de cobre. A característica que permitiu fazer esta restrição foi a presença de óxidos/hidróxidos de Fe nas matrizes.

Capítulo 5

ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA NAS MATRIZES NATURAIS

Neste capítulo será descrito e discutido o tratamento efectuado sobre as amostras M3R2 e M3R3b e de que modo os protocolos adoptados, para este estudo, influenciaram as características físico-químicas das referidas amostras. O tratamento consistiu em extrair os óxidos/hidróxidos de Fe e a matéria orgânica, para posterior utilização nos ensaios de *batch* para determinar o comportamento de adsorção do Cu das diferentes fases das matrizes naturais em estudo.

Nas amostras tratadas para os óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica, foram efectuadas análises de difracção de raios-X e espectrometria de infravermelhos, e determinou-se a capacidade de troca catiónica (CTC), a perda de massa por incineração (LOI₁₀₀₀) e a área de superfície (AS).

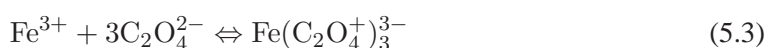
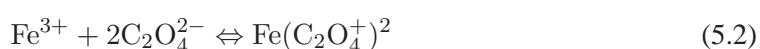
5.1 Tratamento de Extracção de Óxidos e Hidróxidos de Ferro

Segundo o que é, normalmente, descrito na literatura [Schwertmann, 1964; Jeanroy, 1983; Mehra e Jackson, 1960; de Endredy, 1963; Segalen, 1970], existem diversos métodos de extracção de óxidos/hidróxidos, em especial de Fe, no entanto foram apenas seleccionados dois métodos devido ao seu carácter menos agressivo para com as restantes componentes minerais presentes nas amostras estudadas. Dos métodos seleccionados, foram realizados diversos teste para verificar a eficácia de cada um na extracção de Fe das amostras. Os métodos adoptados para a remoção de óxidos/hidróxidos de Fe nas amostras em estudo foram o Reagente de

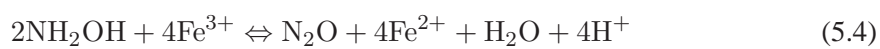
TAMM, desenvolvido por Schwertmann [1964], e o hidrocloreto de hidroxilamina em meio ácido, desenvolvido por Chao e Theobald [1976].

O reagente de TAMM tem como função dissolver simultaneamente a componente amorfa e fracamente cristalina dos óxidos/hidróxidos de Fe, para tal é usado o oxalato de amónio acidificado com ácido oxálico. Este método, segundo J. M. Bigham e E. Murad (*in* Vodyanitskii et al. [2007]), é eficaz na remoção de ferrihidrite e relativamente menos eficaz com a goethite.

O ião oxalato, na presença do Fe(III) forma três complexos, isto é:



O hidrocloreto de hidroxilamina é usado como um agente redutor de Fe(III) e a reacção que ocorre na presença de hidroxilamina é a seguinte:



Para avaliar qual a metodologia que melhor se adaptava ao tipo de amostra em estudo, procedeu-se a três ensaios diferentes. De notar, que a opção de definir tempos e o número de extracções diferentes para cada ensaio reside na morosidade que cada procedimento apresenta. No primeiro ensaio (Ext 1) foi aplicado apenas Reagente de TAMM (RT) em três sequências extractivas por 4 horas cada; no segundo ensaio (Ext 2) foi aplicado Hidrocloreto de Hidroxilamina (HH) em uma sequência extractiva de 16 horas; e o terceiro ensaio (Ext 3) foram aplicados os dois reagentes sequencialmente (RT + HH) em duas sequências extractivas, de 4 horas seguindo 16 horas de agitação.

A quantificação do Fe em solução foi determinada a partir de análise por espectrofotometria de absorção atómica. Nos resultados obtidos (ver tabela 5.1), verifica-se que os processos extractivos de Fe são, aparentemente, mais eficazes na amostra M3R2 que na amostra M3R3b. Este resultado pode dever-se à quantidade relativa de óxidos/hidróxidos de Fe na forma amorfa presentes em cada amostra. Estes extractantes, segundo as condições aplicadas, são mais eficazes na remoção de Fe em óxidos e, em especial, hidróxidos amorfos. Indicando, por isso, que a amostra M3R2 é mais rica em óxidos/hidróxidos de Fe amorfos que a amostra M3R3b.

Quanto à eficácia dos ensaios de extracção de Fe nas amostras em estudo, verifica-se que para ambas as amostras, o primeiro ensaio (Ext 1) é o que apresenta melhor eficácia e o segundo

5.2. MATRIZES NATURAIS SEM ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE FERRO

Tabela 5.1: Eficácia (%) da extracção de Fe para os três ensaios: Ext 1 - RT por 3 × 4 horas ; Ext 2 - HH por 16 horas; e Ext 3 - RT por 4 horas + HH por 16 horas.

Amostra	Ext 1 (%)	Ext 2 (%)	Ext 3 (%)
M3R2	5,1	0,3	2,3
M3R3b	1,4	0,2	1,0

ensaio (Ext 2) é o que apresenta eficácia mais baixa. Estes resultados indicam ainda que a extracção de Fe com o RT é cerca de 94 % mais eficaz comparativamente à extracção com o HH e cerca de 46 % relativamente à sequência extractiva RT + HH. No entanto, há que ter em atenção os resultados obtidos, uma vez que os tempos de equilíbrio em cada extracção é diferente e o número de extracções realizadas em cada amostra e em cada ensaio.

Tabela 5.2: Resumo dos ensaios de extracção de Fe.

Ensaio	Extractante	nº de extracções	Tempo de equilíbrio entre extracções
Ext 1	RT	3	4 horas
Ext 2	HH	1	16 horas
Ext 3	RT + HH	2	4 horas + 16 horas
Ext 4	RT	5	12 horas

Com base nos resultados obtidos (ver tabela 5.1), decidiu-se testar influência do Reagente de TAMM na extracção do Fe nas amostras em estudo. Para tal, aumentou-se o período de equilíbrio do RT com a amostra, bem como o número de extracções (tabela 5.2), como resultado obteve-se uma eficácia de extracção de Fe de aproximadamente 24 % para a amostra M3R2 e de 2,5 % para a amostra M3R3b. Ou seja, esta última experiência, na amostra M3R2, é cerca de 4,8 vezes mais eficaz que a primeira extracção; enquanto que na amostra M3R3b é apenas 1,8 vezes mais eficaz (ver tabela 5.3). Por esta razão, foi decidido utilizar o último procedimento de RT para tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe nas amostras M3R2 e M3R3b.

5.2 Matrizes Naturais Sem Óxidos e Hidróxidos de Ferro

As principais propriedades físico-químicas das amostras M3R2 e M3R3b após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe encontram-se discriminadas na tabela 5.4.

Os resultados das amostras com tratamento para os óxidos/hidróxidos de Fe quando comparados com as amostras sem tratamento (confrontar tabela 4.2 e 5.4), verifica-se que ocorrem pequenas

Tabela 5.3: Eficácia (%) da extracção de Fe para os quatro ensaios: Ext 1 – RT por 3×4 horas; Ext 2 – HH por 16 horas; Ext 3 – RT por 4 horas + HH por 16 horas; e Ext 4 – RT por 5×12 horas.

Amostra	Ext 1 (%)	Ext 2 (%)	Ext 3 (%)	Ext 4 (%)
M3R2	5,1	0,3	2,3	24,3
M3R3b	1,4	0,2	1,0	2,5

Tabela 5.4: Valores da Capacidade de Troca Catiónica (CTC), LOI e Área de Superfície (A. S.) para as amostras M3R2 e M3R3b após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe.

Amostra	CTC (meq/100 g)	LOI (%)	A. S. (m ² /g)
M3R2	14,60	11,0	32,3
M3R3b	14,26	8,9	28,5

variações nas propriedades físico-químicas das amostras. Regista-se uma diminuição da CTC após o tratamento; quanto à área de superfície verifica-se um ligeiro aumento para a amostra M3R3b e uma ligeira diminuição para a amostra M3R2; e, relativamente, à perda de massa por LOI a variação é muito pouco significativa.

Os óxidos/hidróxidos de Fe são componentes relevantes para a determinação da CTC, uma vez que apresentam locais específicos para troca, sendo por isso de esperar que sempre que ocorra perda destes componentes a CTC da amostra diminua, mesmo que a sua percentagem relativa seja pequena. Os resultados da área de superfície não denotam grandes variações relativamente às amostras sem tratamento, apesar de se observar uma ligeira alteração, esta pode não ser importante, uma vez que pode resultar da heterogeneidade da amostra ao nível da quantidade usada para estes ensaios, e admitindo que a variabilidade do aparelho é desprezável.

Da análise difractométrica (figuras 5.1 e 5.2) verifica-se que, após remoção dos óxidos/hidróxidos de Fe, as amostras apresentam um melhoramento no registo difractométrico. Este facto indica, igualmente, que esses óxidos/hidróxidos de Fe entretanto eliminados seriam fundamentalmente amorfos. Observa-se ainda que nas amostras existe deslocação do pico da esmectites, este resultado pode dever-se a um encurtamento do espaçamento interstrato devido a um ligeiro colapso da estrutura, possivelmente por troca iónica com ião de raio iónico menor, isto é a presença do ião NH_4^+ pode promover troca catiónica com os iões interstrato presentes nas esmectites (e.g. Ca^{2+} e Na^+) induzindo uma redução no espaçamento.

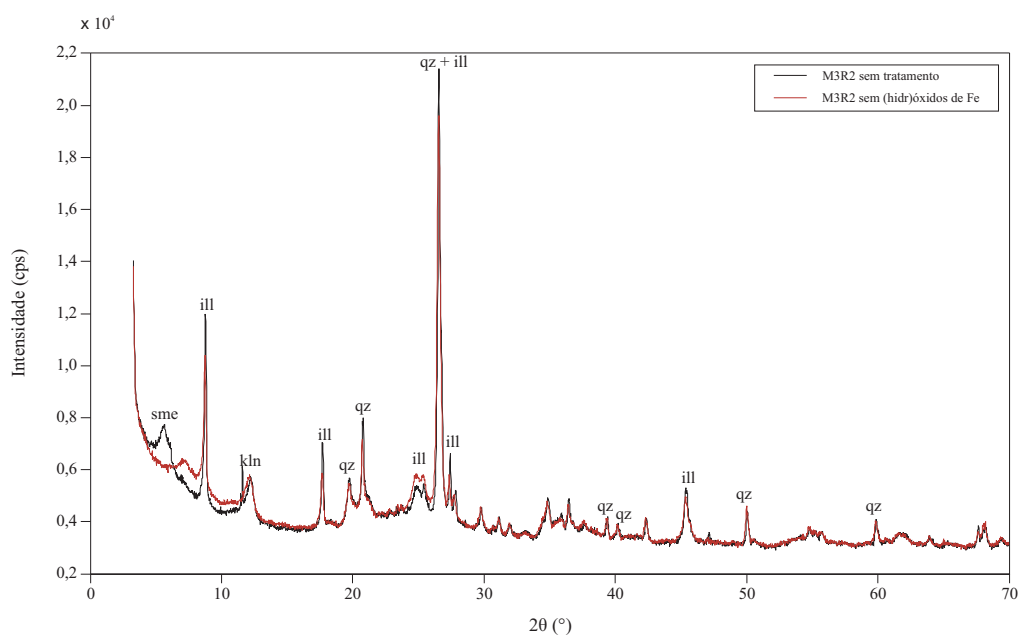


Figura 5.1: Registo difractométrico da amostra M3R2 sem tratamento e sem óxidos/hidróxidos de Fe. (sme) esmectite; (ill) ilite; (kln) caulinite; e (qz) quartzo.

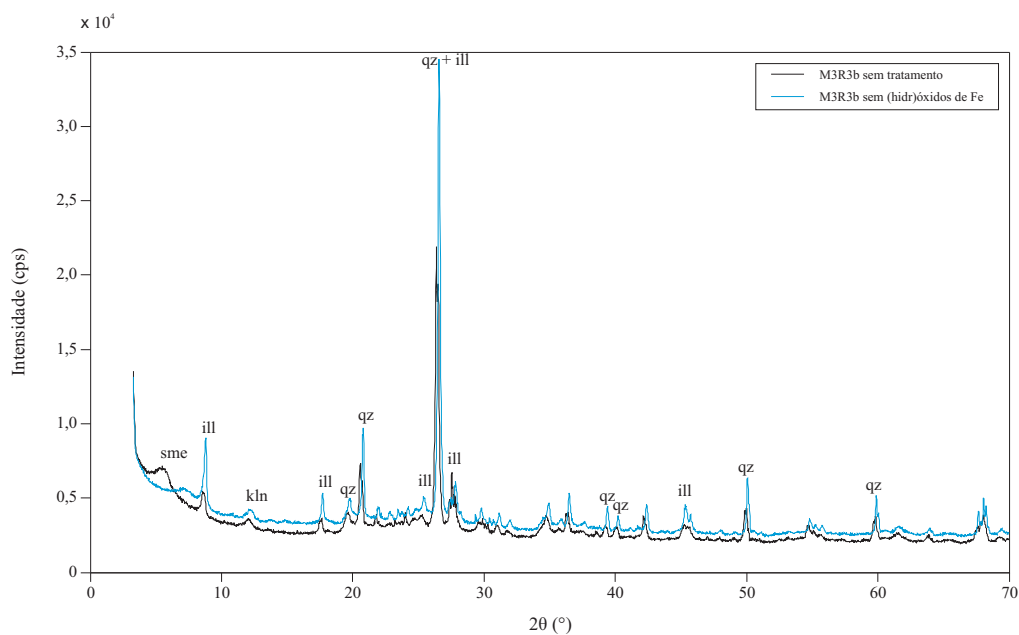


Figura 5.2: Registo difractométrico da amostra M3R3b sem tratamento e sem óxidos/hidróxidos de Fe. (sme) esmectite; (ill) ilite; (kln) caulinite; e (qz) quartzo.

5.3 Matrizes Naturais Sem Matéria Orgânica

As principais propriedades físico-químicas das amostras M3R2 e M3R3b após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe encontram-se discriminadas na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores da Capacidade de Troca Catiônica (CTC), LOI e Área de Superfície (A. S.) para as amostras M3R2 e M3R3b após tratamento extractivo de matéria orgânica.

Amostra	CTC (meq/100 g)	LOI (%)	A. S. (m ² /g)
M3R2	17,73	9,8	34,1
M3R3b	16,30	8,0	29,6

Comparando com os valores de CTC, LOI e área de superfície das amostras sem tratamento (confrontar com a tabela 4.2), existe variação nas propriedades físico-químicas das amostras: na amostra M3R2, a CTC aumenta cerca de 4,5 % e a área de superfície, bem como a LOI, diminuem após o tratamento extractivo de matéria orgânica; na amostra M3R3b, a CTC aumenta ligeiramente, cerca de 0,3 %, bem como a área de superfície, quanto à LOI existe uma ligeira diminuição.

Os resultados da área superficial das amostras M3R2 e M3R3b sem matéria orgânica apresentam a mesma variação registada no caso das amostras sem óxidos/hidróxidos de Fe. A razão pela qual se verifica uma variação semelhante, pode dever-se ao mesmo problema sublinhado na secção anterior.

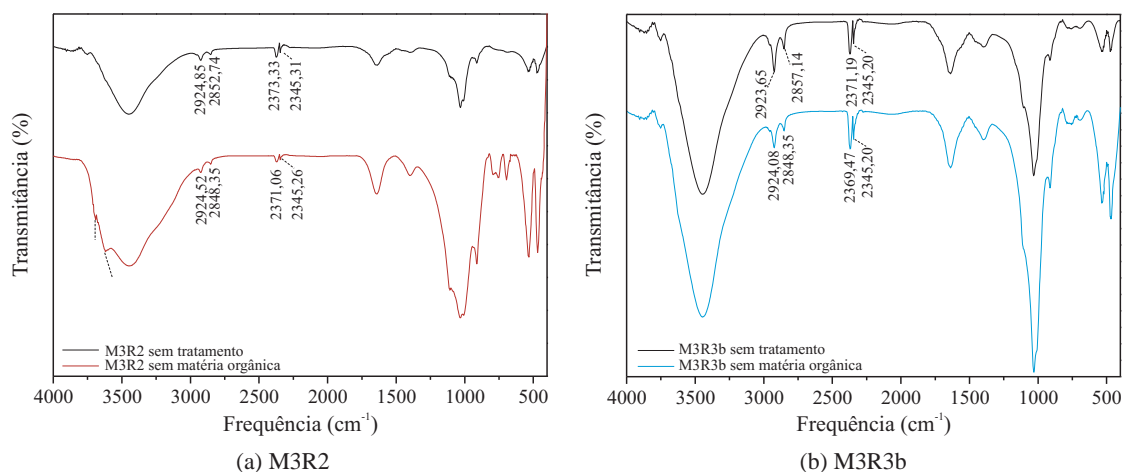


Figura 5.3: Espectros de infravermelhos para as amostras M3R2 e M3R3b sem tratamento e sem matéria orgânica.

Os espectros de infravermelhos correspondentes às amostra M3R2 e M3R3b com tratamento de extracção de matéria orgânica (figura 5.3) mostram que o processo extractivo removeu uma parte significativa da matéria orgânica existente na amostra, uma vez que as bandas de transmitância da região 2930–2850 cm⁻¹ (corresponde a ligações C–H₂ assimétrica e simétrica) e 2370–2345 cm⁻¹ (poderá corresponder a ligações O=C=O e/ou C≡N – nitrilos), correspondentes à presença

de matéria orgânica, diminui da amostra sem tratamento para a amostra com tratamento para a matéria orgânica.

Nas amostras M3R2 e M3R3b, verifica-se nos espectros de infravermelhos que o tratamento da matéria orgânica não foi completamente eficaz, ou seja, a presença persistente dessas bandas sugere que haja uma componente da matéria orgânica ainda presente, muito possivelmente na forma de substâncias húmicas de cadeia longa, dado serem as mais dificilmente extraídas com solventes.

Os registos difractométricos das amostras M3R2 e M3R3b sem matéria orgânica (figuras 5.4 e 5.5) mostram que ocorreram modificações estruturais no que diz respeito às esmectites. Relativamente às amostras sem tratamento, o pico difractométrico correspondente às esmectites diminuiu consideravelmente. Este resultado, pode dever-se ao colapso estrutural das esmectites, devido à remoção (por troca iónica) de cationes interstrato, muito provavelmente resultante da interacção do ião NH_4^+ , presente no solvente, com os iões interstrato.

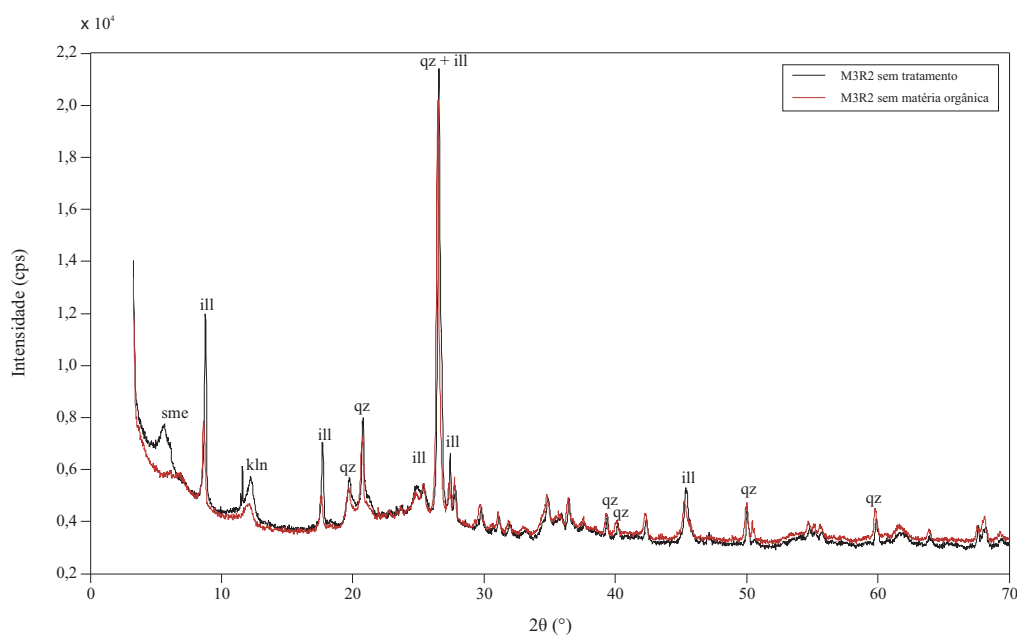


Figura 5.4: Registo difractométrico da amostra M3R2 sem tratamento e sem matéria orgânica. (sme) esmectite; (ill) ilite; (kln) caulinite; e (qz) quartzo.

5.4 Matrizes Naturais Sem Óxidos e Hidróxidos de Ferro e sem Matéria Orgânica

As principais propriedades físico-químicas das amostras M3R2 e M3R3b após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica encontram-se discriminadas na tabela

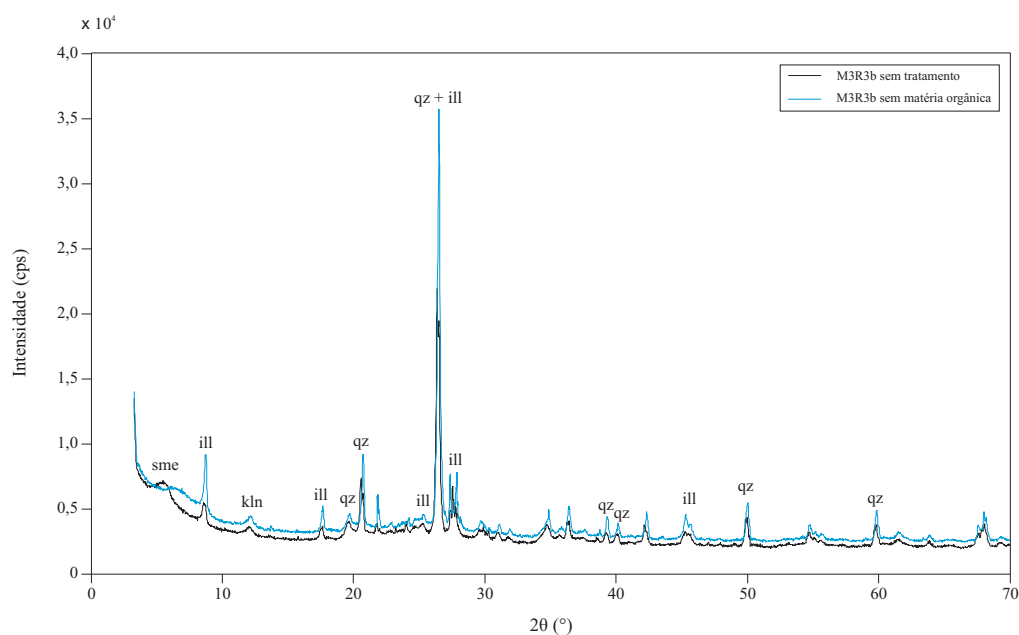


Figura 5.5: Registo difractométrico da amostra M3R3b sem tratamento e sem matéria orgânica. (sme) esmectite; (ill) ilite; (kln) caulinite; e (qz) quartzo.

seguinte.

Tabela 5.6: Valores da Capacidade de Troca Catiónica (CTC), LOI e Área de Superfície (A. S.) para as amostras M3R2 e M3R3b após tratamento extractivo de óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica.

Amostra	CTC (meq/100 g)	LOI (%)	A. S. (m ² /g)
M3R2	16,78	10,6	36,6
M3R3b	15,04	6,9	25,9

O tratamento de remoção de óxidos/hidróxidos de Fe e de matéria orgânica provocou algumas alterações nas propriedades das matrizes em estudo. Os valores determinados para a CTC, LOI e área de superfície, quando comparados com os valores das amostras sem tratamento (ver tabela 4.2), apresentam variações. Para a CTC verifica-se uma diminuição para as duas amostras; para a LOI também se verifica uma diminuição em ambas; e para área de superfície verifica-se que para a amostra M3R2 existe um aumento e para a amostra M3R3b uma diminuição.

Na análise dos espectros de infravermelhos, nas amostras com tratamento para os óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica (figura 5.6), verifica-se que nas bandas correspondentes à matéria orgânica, observa-se uma diminuição da banda de transmitância 2930–2850 cm⁻¹ (correspondente

a ligações C–H assimétrica e simétrica) e um aumento da banda de transmitância na região 2370–2340 cm^{-1} (poderá corresponder a ligações O=C=O e/ou C≡N – nitrilos). Os resultados obtidos, nas amostras tratadas para os óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica, não são conclusivos, apesar de se observar uma variação das bandas do espectro, a razão pela qual ocorre essa variação é desconhecida. Uma das hipóteses, para variação das bandas dos espectros de infravermelhos, pode residir na existência de resíduos de oxalato, proveniente do tratamento com o Reagente de TAAM.

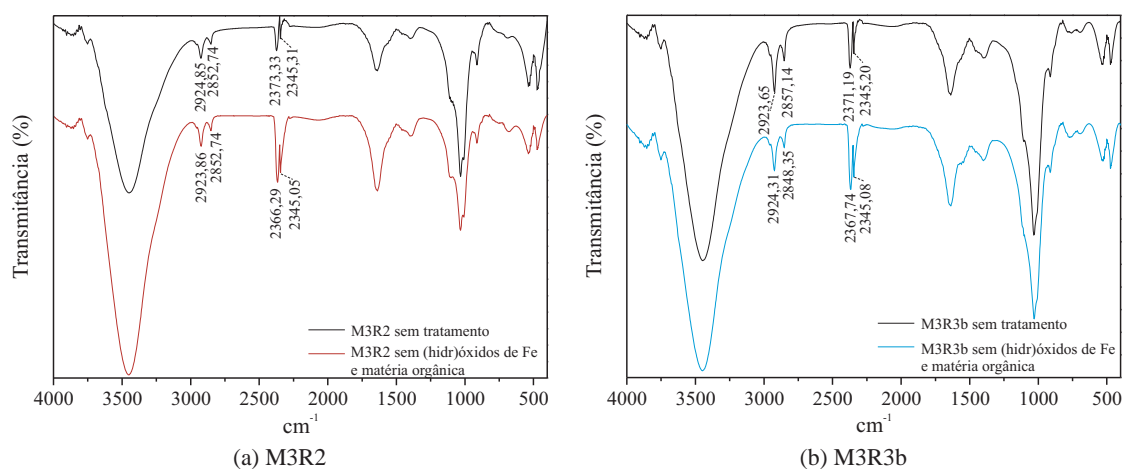


Figura 5.6: Espectros de infravermelhos para a amostra M3R2 e M3R3b sem tratamento e sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica.

Na análise dos registos difractométricos, verifica-se que se mantêm as mesmas fases mineralógicas presentes nas amostras sem tratamento (figuras 5.7 e 5.8), apenas ocorre um deslocamento do pico correspondente às esmectites para ângulos 2θ mais altos, devido possivelmente ao colapso estrutural das esmectites por troca iónica com cationes interstrato, pela mesma razão apontada nas secções anteriores.

5.5 Conclusões

O tratamento de remoção de óxidos/hidróxidos de Fe existentes nas matrizes em estudo que apresentou melhor eficácia foi o reagente de Tamm. A combinação entre os dois extractantes não é garantia de uma melhor eficiência de extracção de Fe das amostras. Os resultados também revelam que a eficiência do reagente de Tamm aumenta com o aumento do tempo de equilíbrio por agitação com a amostra. O reagente de Tamm removeu cerca de 24 % dos óxidos/hidróxidos de Fe na amostra M3R2 e 2,5 % na amostra M3R3b. Esta diferença nos resultados extractivos, deve-se simplesmente ao facto de aparentemente a amostra M3R2 apresentar uma maior abundância de óxidos/hidróxidos de Fe amorfos, relativamente à amostra M3R3b.

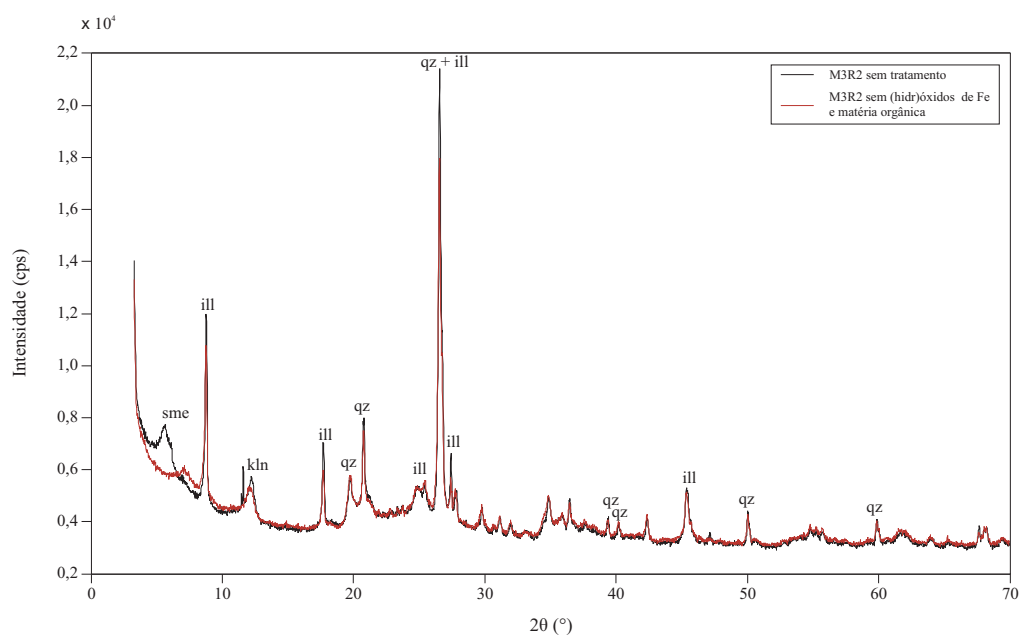


Figura 5.7: Registo difractométrico da amostra M3R2 sem tratamento e sem óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica. (sme) esmectite; (ill) ilite; (kln) caulinite; e (qz) quartzo.

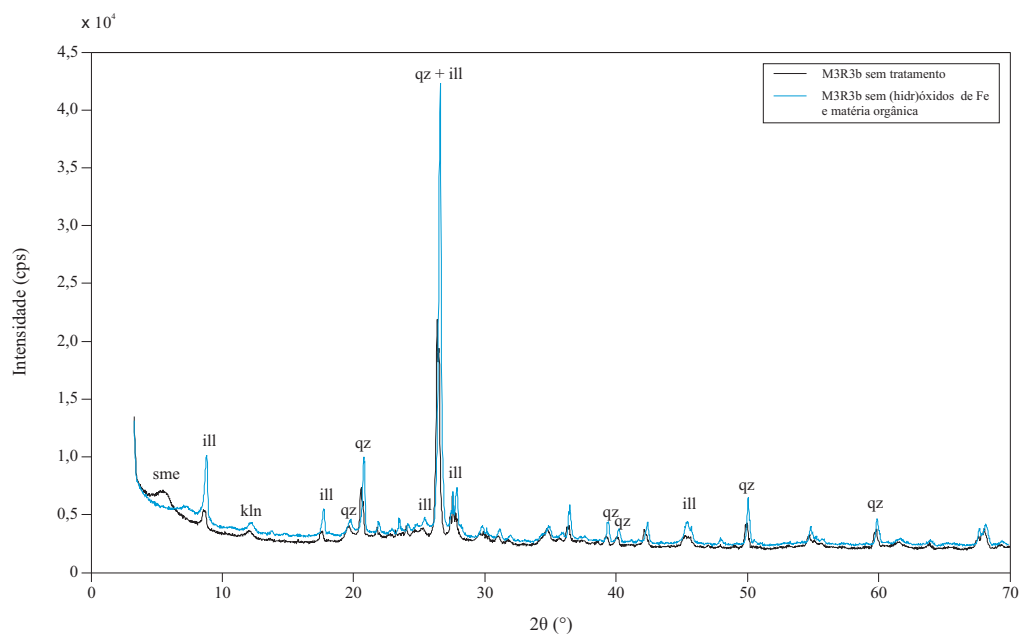


Figura 5.8: Registo difractométrico da amostra M3R3b sem tratamento e sem óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica. (sme) esmectite; (ill) ilite; (kln) caulinite; e (qz) quartzo.

A presença da matéria orgânica induz a modificação de algumas propriedades físico-químicas das amostras. O seu processo de remoção provoca ainda alterações estruturais nas esmectites presentes nas matrizes em estudo. Com base nos resultados de espectrometria de infravermelhos, verifica-se que existiu remoção de matéria orgânica nas amostras, mas não de forma completa,

devido provavelmente à presença de substâncias húmicas de cadeia longa que são moléculas bastante difíceis de dissolver e extrair.

Os óxidos/hidróxidos também influenciam algumas das propriedades físico-químicas das amostras. Nos resultados de difracção de raios-X, verifica-se que a remoção dos óxidos/hidróxidos de Fe, através do tratamento aplicado, provocam modificações estruturais da esmectites. No entanto, nos registos difractométricos não há evidências de novas fases resultantes da dissolução, conseqüente precipitação, do Fe a partir do reagente de TAMM.

As propriedades físico-químicas das amostras após os três tratamentos previstos, como seria de esperar, sofreram algumas modificações. No entanto, a amplitude dessas modificações não são passíveis de análise adequada, uma vez que não saem muito fora da gama de variabilidade admissível nestas metodologias e com o tipo de amostras usadas. Verificou-se que a capacidade de troca catiónica, bem como a perda de massa por incineração (LOI), diminuiu para as duas amostras. No entanto, a área de superfície para cada amostra resultante de cada tratamento específico, é diferente para todas as amostras. Isto é, comparando com as amostras sem tratamento, amostra M3R3b sem matéria orgânica e a amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe a área de superfície aumenta, enquanto que para a amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica verifica-se uma diminuição; contrariamente à amostra M3R2, na amostra sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe verifica-se uma diminuição e para a amostra M3R2 sem óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica verifica-se um aumento.

A análise de espectrometria de infravermelhos foi usada para avaliar a remoção de óxidos/hidróxidos de Fe e a matéria orgânica é inconclusiva. Esta técnica analítica pode não ser a mais indicada para a identificação e caracterização das bandas de transmitância correspondentes às ligações O–H, típicas dos óxidos/hidróxidos, e pode ser insuficiente para a identificação dos compostos orgânicos, devendo ser complementada com a utilização de outras técnicas analíticas, tais como a ressonância magnética.

Capítulo 6

COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO DE COBRE EM MATRIZES NATURAIS

Neste capítulo será caracterizado e discutido o comportamento de adsorção de Cu na amostra M3R3b. Este estudo tem como base a análise dos ensaios de *batch* com Cu, tendo em conta a influência da matéria orgânica e dos óxidos/hidróxidos de Fe presentes, bem como as condições de pH. Também será analisado de que modo os tratamentos aplicados na extracção de matéria orgânica e de óxidos/hidróxidos de Fe influenciam a adsorção de Cu na matriz em estudo.

Os ensaios de *batch* com Cu decorreram apenas sobre a amostra M3R3b e, para tal, foram realizadas quatro experiências individualizadas quanto à: (a) presença de todas as componentes – minerais de argila + matéria orgânica + óxidos/hidróxidos de Fe (Tot: amostra sem tratamento); (b) presença de minerais de argila e óxidos/hidróxidos de Fe (sMO: amostra sem matéria orgânica); (c) presença de minerais de argila e matéria orgânica (sFeO: amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe); e (d) presença de minerais de argila (sMo/sFeO: amostra sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe)¹. Para cada uma destas quatro experiências foram realizadas três ensaios com diferentes valores de pH e concentrações de cobre diferentes (ver tabela 3.1).

As experiências foram realizadas tomando uma suspensão de 4 g/L de matriz numa solução cuja força iónica é de 10^{-2} M e pH variável entre 4, 5 e 6 a uma temperatura ambiente de aproximadamente 21 °C.

Os cálculos efectuados para a determinação do Cu adsorvido baseiam-se na concentração de Cu existente em solução antes e após o tempo total de equilíbrio, segundo a expressão:

¹Conforme foi demonstrado nos capítulos anteriores, os processos de tratamento de cada um dos componentes não foi totalmente eficiente e uma parte destes não foi eliminada. Por isso, quando aqui se refere amostras sem matéria orgânica e/ou óxidos/hidróxidos de Fe entende-se como amostras em que apenas uma parte destes componentes foram eliminados, pelo que o estudo pretende aferir o quanto estes afectam de forma significativa os processos de adsorção.

$$[Cu^{2+}]_A = \frac{([Cu^{2+}]_B - [Cu^{2+}]_S) \times V}{m} \quad (6.1)$$

onde, $[Cu^{2+}]_A$ é a concentração de Cu^{2+} adsorvido por unidade de massa do adsorvente da suspensão sólida, $[Cu^{2+}]_B$ é a concentração de Cu^{2+} existente na solução após equilíbrio com a solução de nitrato de cobre, $[Cu^{2+}]_S$ é a concentração de Cu^{2+} existente na solução padrão (concentração inicial da solução), V é o volume final da solução no ensaio e m é a quantidade de amostra sólida na suspensão.

6.1 Ensaios *Batch* com Cobre na Amostra M3R3b

Os resultados obtidos nas experiências a pH 4, 5 e 6, encontram-se discriminados nas tabelas i – xii (anexo I) e nas figuras i – xii (anexo II).

Na amostra M3R3b sem tratamento (Tot), para o ensaio a pH 4, os resultados laboratoriais não mostram grande variabilidade nos valores de pH para cada toma; no entanto, para os ensaios a pH 5 e 6, a estabilidade do pH foi mais difícil de estabelecer, sendo que no ensaio para pH 6 o seu valor final ficou aquém do pretendido. Com base nos resultados obtidos, verifica-se que, dependendo do pH, a amostra apresenta valores de concentração de Cu adsorvido distintos. Em condições de pH 4 e a concentrações mais elevadas de Cu em solução, a amostra tende a aproximar-se de um patamar de adsorção, mas verifica-se que existe uma dispersão significativa dos valores de concentração de Cu adsorvido, facto que se interpreta ser devido possivelmente à heterogeneidade da amostra. Em condições de pH 5 e 6, verifica-se que a amostra apresenta concentrações de Cu adsorvido muito elevadas e aparenta condições para adsorver mais Cu existente em solução, não atingindo um patamar como se verifica na maior parte das restantes experiências.

Na amostra M3R3b sem matéria orgânica (sMO), durante a execução experimental verificou-se em todos os ensaios que o pH, após equilíbrio com a solução electrolítica, sofre um aumento para valores entre 7–7,5; no entanto, no final do processo *batch* conseguiu-se controlar o valor de pH próximo do pretendido. A amostra M3R3b sem matéria orgânica, consoante o valor de pH, apresenta valores de concentração de Cu adsorvido baixos, relativamente à concentração de Cu existente em solução, contudo verifica-se um aumento da concentração de Cu adsorvido com o aumento de pH. Para pH 4, a amostra não aparenta aproximar-se do limite de capacidade de adsorção, contrariamente ao que acontece a pH 5 e 6, que para concentrações acima de 30 mg/L de Cu em solução, observa-se uma aproximação a um patamar de adsorção.

Na amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe (sFeO), os resultados experimentais mostram que nos ensaios com pH 4 e 5, os valores de pH não sofreram variações significativas e, que ao longo de todo o ensaio, foi mantido ao valor pretendido; o mesmo já não se verifica para

pH 6, os resultados mostram que os valores de pH baixam relativamente ao valor de pH inicial do processo *batch*. Nestas condições, verifica-se ainda que a amostra apresenta valores de concentração de Cu adsorvido mais elevados que nas restantes condições de pH.

Na amostra M3R3b sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe (sMO/sFeO), as experiências mantiveram os valores de pH, apesar de a pH 6 de se verificar um ligeiro aumento do seu valor relativamente ao inicial, não sendo maior que $6,0 \pm 0,3$. Com base nos resultados experimentais, a amostra apresenta valores de Cu adsorvido mais elevados quanto mais elevado o pH.

6.2 Influência do pH na Adsorção de Cobre

O pH é um importante factor controlador dos mecanismos de adsorção de metais nas superfícies de fases sólidas [Sposito, 1998; Langmuir, 1997; Appelo e Postma, 2005; e Kulik, 2009]. Nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3 vêm representados os resultados obtidos da adsorção de Cu para cada experiência em condições de pH 4, 5 e 6. Verifica-se que em todos os ensaios a pH diferente, a amostra apresenta uma variação muito ligeira na concentração de Cu adsorvido para concentrações baixas de Cu em solução, independentemente do tratamento inicial sofrido pela amostra sólida. Ou seja, para concentrações até aproximadamente 20 mg/L de Cu em solução, a razão entre a concentração de Cu adsorvido e a concentração de Cu existente na solução não varia significativamente.

Dos resultados apresentados nas tabelas em anexo, é possível identificar de que modo o pH da amostra varia na presença ou ausência de determinados componentes. Na experiência sMO verifica-se que, após o equilíbrio com a solução inicial, o pH aumenta consideravelmente, sendo a única situação em que este aumento é observado. Esta variação pode ser justificada pela presença/ausência de matéria orgânica na amostra, ou seja, a presença de ácidos húmicos e fúlvicos mantém a amostra a pH baixos próximos de 4,22 (ver tabela 4.4); na sua ausência a solução irá tender para valores de pH em equilíbrio com os minerais de argila e/ou os óxidos/hidróxidos (ver tabela 2.1). Na experiência sFeO verifica-se que os valores de pH, após o equilíbrio com a solução inicial, diminuem para valores próximos de 4,30 (valor médio), indicando que a componente orgânica existente na amostra ainda controla o valor de pH, uma vez que se verifica uma aproximação ao pH da amostra inicial (ver tabela 4.4).

Numa caracterização individualizada de cada ensaio de pH (ver figuras 6.1, 6.2 e 6.3), observa-se que: (a) para pH 4, os resultados das experiências para as amostras Tot, sMO, sFeO e sMO/sFeO mostram que todas elas apresentam um comportamento similar quanto à adsorção de Cu, apenas a amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe (sFeO) apresenta valores de concentração de Cu adsorvido ligeiramente mais elevados que as amostras das restantes experiências; (b) para pH 5, a amostra sem tratamento (Tot) apresenta um comportamento de adsorção de Cu muito

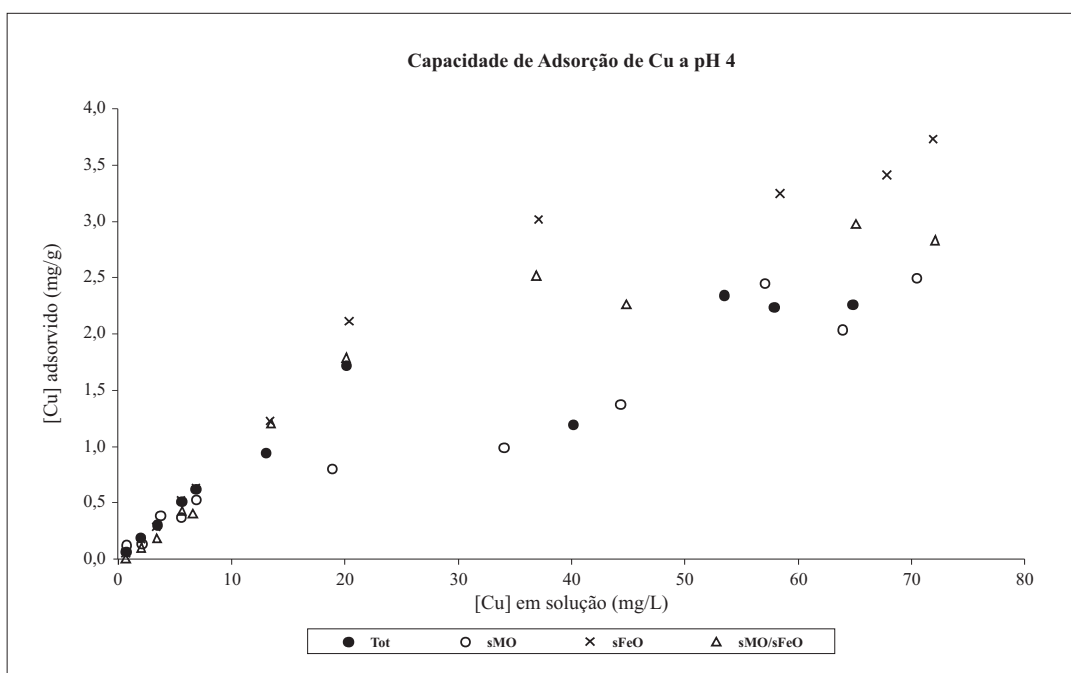


Figura 6.1: Representação dos resultados de adsorção para as exp Tot (amostra sem tratamento), sMO (amostra sem matéria orgânica), sFeO (amostra sem óxidos e hidróxidos de Fe) e sMO/sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica) nos ensaios de pH 4.

díspar relativamente ao que se observa nas restantes amostras; e (c) para pH 6, observa-se um comportamento global das amostras equivalente a pH 4 (sem grandes diferenças entre as amostras) a constatação que os valores de concentração de Cu adsorvido vão aumentando de forma sensivelmente independente do tipo de amostra considerada.

6.3 Modelos de Ajuste de Isotérmica de Adsorção

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de isotérmica de adsorção de Langmuir e de Freundlich, tendo em conta as suas respectivas equações de linearização 2.18 e 2.22. A aplicação do ajuste dos modelos de isotérmicas de adsorção aos resultados obtidos, teve o seguinte procedimento:

Modelo de Langmuir:

1. A partir da equação linear 2.18, construir o gráfico $\frac{1}{[S-i]}$ vs. $\frac{1}{C_i}$;
2. Definir a recta de correlação dos dados, eliminando os pontos extremos;
3. Sabendo que o declive da recta corresponde ao $\frac{K_L}{s_{max}}$ e a ordenada na origem corresponde ao $\frac{1}{s_{max}}$, substituir na equação 2.16;

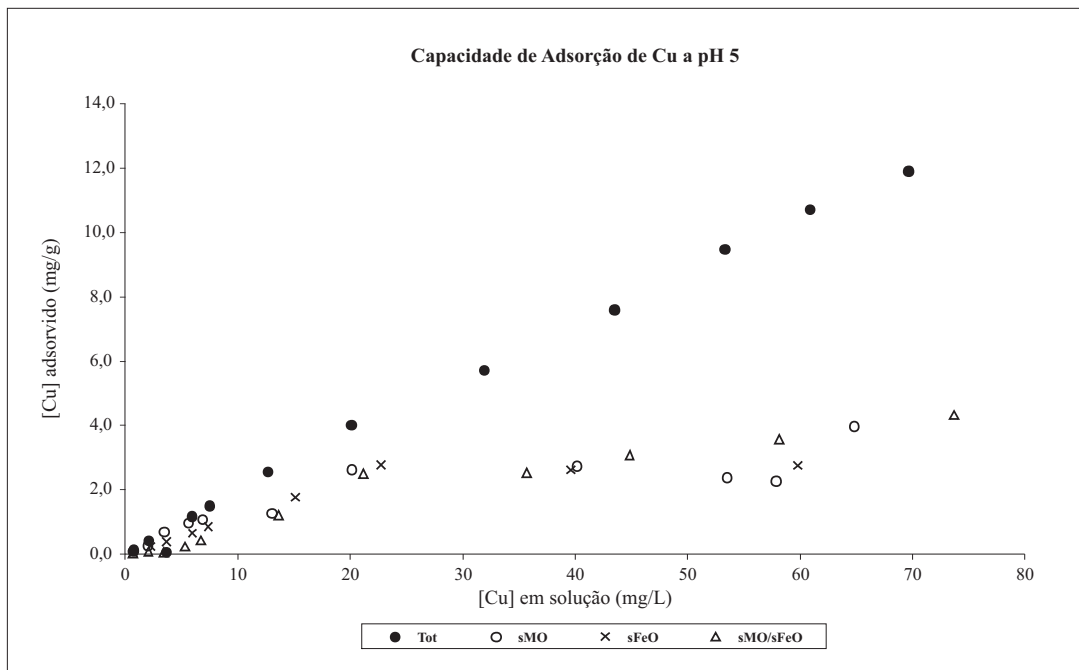


Figura 6.2: Representação dos resultados de adsorção para as exp Tot (amostra sem tratamento), sMO (amostra sem matéria orgânica), sFeO (amostra sem óxidos e hidróxidos de Fe) e sMO/sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica) nos ensaios de pH 5.

4. Construir o gráfico C_i vs. $[\equiv S \cdot i]$.

Modelo de Freundlich:

1. A partir da equação linear 2.22, construir o gráfico $\log C_i$ vs. $\log s_i$;
2. Definir a recta de correlação dos dados, eliminando os pontos extremos;
3. Sabendo que o declive da recta corresponde ao n e a ordenada na origem corresponde ao K_F , substituir na equação 2.21;
4. Construir o gráfico C_i vs. s_i .

A determinação dos parâmetros que definem o ajuste, bem como os resultados obtidos das isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir ajustadas encontram-se representados no anexo III (figuras xiii – xviii).

Neste estudo, o modelo de isotérmica de adsorção que globalmente melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos é o modelo de Langmuir, em especial nas experiências a pH 4. Verifica-se que para as experiências a pH 5 o modelo que se ajusta melhor é de Freundlich. Nas experiências a pH 6 verifica-se que ambos modelos têm ajustes semelhantes.

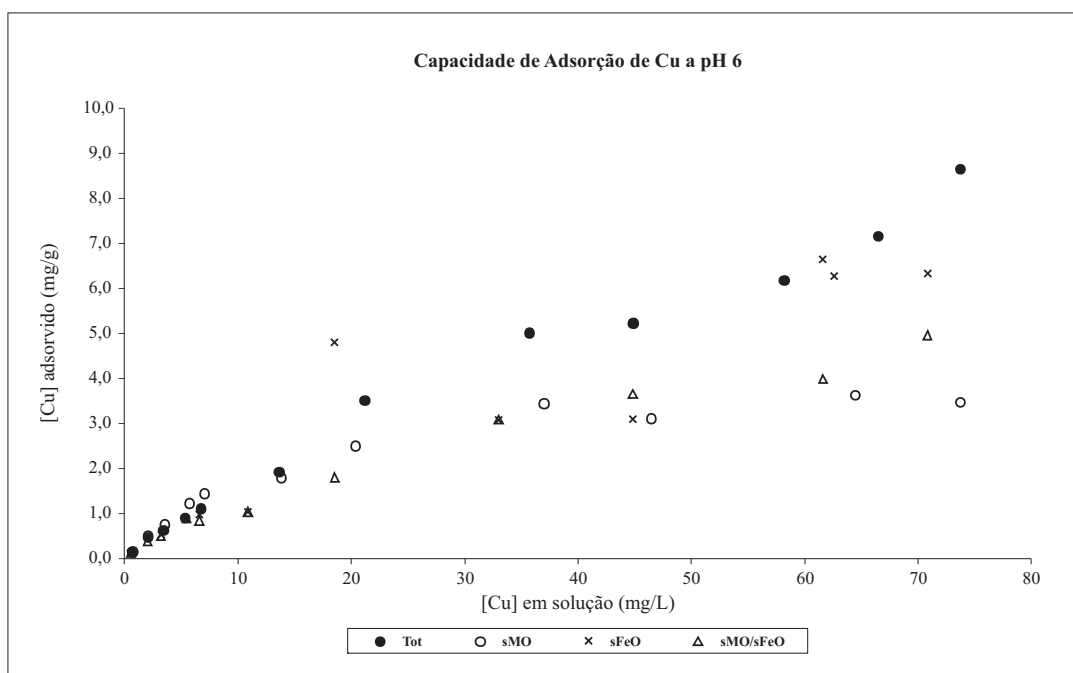


Figura 6.3: Representação dos resultados de adsorção para as exp Tot (amostra sem tratamento), sMO (amostra sem matéria orgânica), sFeO (amostra sem óxidos e hidróxidos de Fe) e sMO/sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica) nos ensaios de pH 6.

6.4 Influência das Diferentes Componentes na Adsorção de Cobre

As diferentes componentes (minerais de argila, matéria orgânica e óxidos/hidróxidos de Fe) presentes nas matrizes apresentam características singulares que, em princípio, afectarão o comportamento de adsorção de metais nessas mesmas matrizes. A análise dos resultados quanto à influência das diferentes componentes na adsorção de Cu nas superfícies dos materiais da amostra M3R3b tem em consideração as condições de pH, uma vez que este é um factor intrinsecamente controlador da carga superficial dos diferentes componentes presentes na amostra.

Na figura 6.4, verifica-se uma variação dos valores de concentração de Cu adsorvido na matriz relativamente às condições de pH, onde se verifica que para valores de pH mais elevado, maior a quantidade de Cu adsorvido. A diferença mais notória observa-se para as condições de pH 5, onde a amostra não sujeita a tratamento apresenta concentrações de Cu adsorvido muito mais elevadas, relativamente às obtidas a pH 4 e 6. Se por um lado, esta observação é consistente relativamente às experiências a pH 4, é anómala relativamente às experiências a pH 6. No entanto, em nenhuma das condições as isotérmicas de adsorção, representadas na amostra M3R3b sem tratamento, atinge um patamar de adsorção.

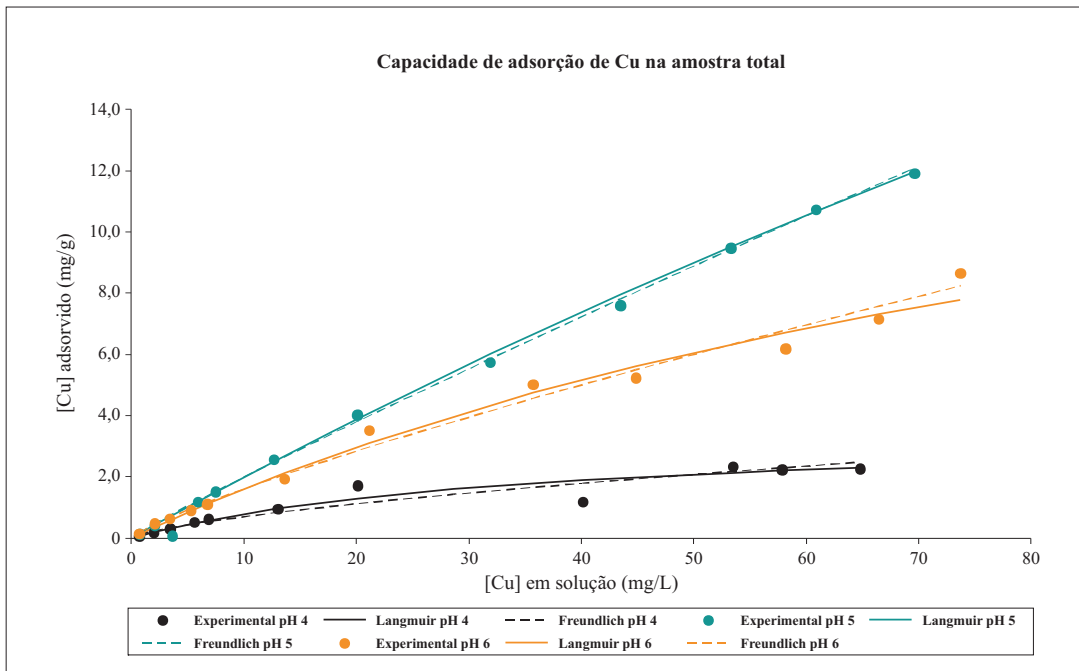


Figura 6.4: Capacidade de adsorção de Cu na amostra M3R3b sem tratamento a pH 4, 5 e 6.

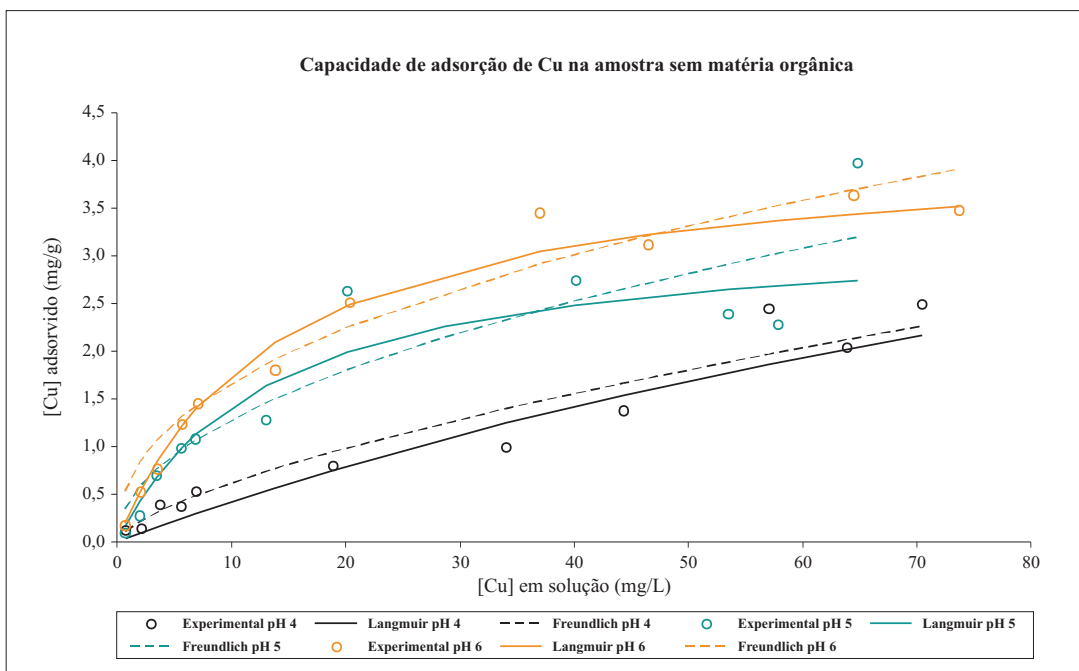


Figura 6.5: Capacidade de adsorção de Cu na amostra M3R3b sem matéria orgânica a pH 4, 5 e 6.

Na figura 6.5, verifica-se que com o aumento do pH, a amostra sem matéria orgânica apresenta concentrações de Cu adsorvido mais elevadas. Observa-se que a amostra, independentemente

do pH, apresenta um comportamento de adsorção de Cu similar. Verificando-se ainda que em todos os casos observa-se uma aproximação a um patamar de adsorção.

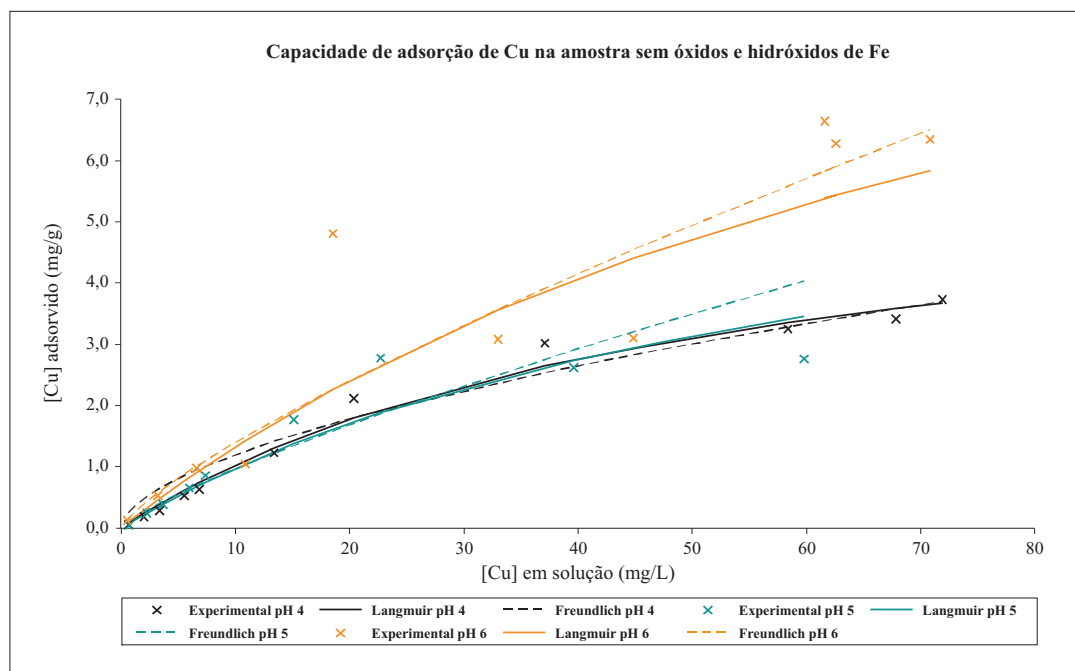


Figura 6.6: Capacidade de adsorção de Cu na amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 4, 5 e 6.

Pelo que se observa na figura 6.6, para as condições de pH 4 e 5, a amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe não apresenta variações significativas nos valores de concentração de Cu adsorvido, contrariamente ao que se observa em condições de pH 6 que apresenta valores de Cu adsorvido mais elevados.

Na figura 6.7, observa-se que, na amostra composta essencialmente por minerais de argila, quanto mais elevado o pH maior a concentração de Cu adsorvido. Para pH 4, a amostra apresenta valores de concentração de Cu adsorvido mais baixos. Nas condições pH 5 e 6 o comportamento é muito similar e os valores de concentração de Cu adsorvido são muito próximos. Em nenhuma das condições, as isotérmicas de adsorção da amostra apresenta um patamar de adsorção nítido e bem definido.

Resumidamente, a variação dos valores de concentração de Cu adsorvido nas amostras com ou sem tratamento não é significativa, revelando que, neste caso em particular, as componentes matéria orgânica e óxidos/hidróxidos de Fe não aparentam ter grande influência na adsorção de Cu. Contudo, há que ter em consideração que os métodos extractivos não foram completamente eficazes, tendo deixado sempre alguns vestígios de matéria orgânica e/ou de hidróxidos de Fe²⁺. Contudo, se os resultados forem analisados de forma minuciosa e pormenorizada, verifica-se

²As observações experimentais embora não corroborem a hipótese de influência dos diferentes constituintes no

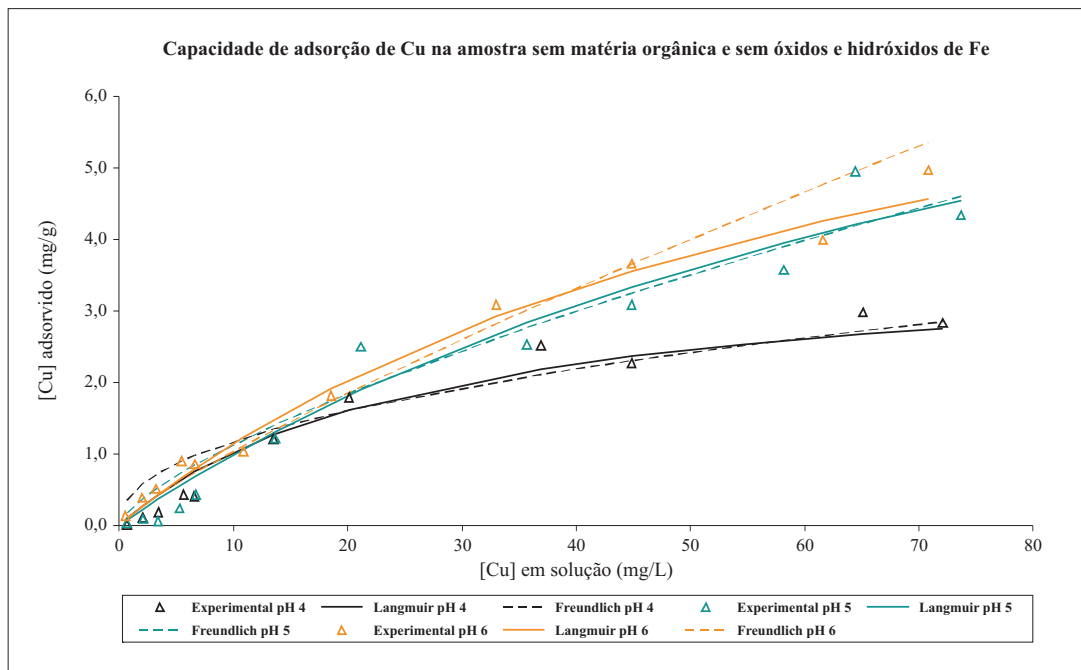


Figura 6.7: Capacidade de Adsorção de Cu na amostra M3R3b sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 4, 5 e 6.

que a amostra sem tratamento (Tot), ou seja, que contém todas as componentes, apresenta concentrações de Cu adsorvido mais elevadas, embora a diferença entre os valores de Cu adsorvido varie consideravelmente em função do pH da solução. Nas amostras que não apresentam óxidos/hidróxidos de Fe (sFeO e sMO/sFeO) a quantidade de Cu adsorvido é mais elevada, quando comparadas com as amostras sem matéria orgânica (sMO). Este comportamento mostra que a presença de matéria orgânica tem um papel importante na adsorção de Cu. Esta observação é concordante com a afinidade entre o Cu e os diversos ligands orgânicos, já que em diversas ocasiões se vem demonstrando a forte relação entre o metal e as fases orgânicas presentes quer em solução aquosa, quer nas fases sólidas.

Segundo Weng et al. [2008], a pH baixos a matéria orgânica tende a formar ligações com os iões metálicos existentes em solução; no entanto, para pH mais elevados esta observação, geralmente, não é conclusiva. A interação entre o ião metálico (Cu^{2+}) e a matéria orgânica pode promover mecanismos que incluem: a competição nos locais disponíveis para a adsorção na superfície; a formação de complexos organo-metálicos na solução que reduzem a adsorção à superfície; a formação de complexos superficiais ternários; e interações electrostáticas. Considerando a amostra M3R3b sFeO, verifica-se que a pH mais baixo a capacidade de adsorção é mais baixa. Esta observação pode ser sustentada pela distribuição de carga superficial nos filossilicatos e

processo de adsorção, também não são contraditórios à hipótese. Depreende-se assim, que as quantidades removidas de óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica são, pelo menos, insuficientes para denotarem capacidade de adsorção suficientemente discriminantes entre as diferentes amostras tratadas.

também pela possibilidade de, em meio ácido, haver transferência de moléculas orgânicas para a solução, as quais podem manter uma fracção de Cu inicial em solução, através da formação de complexos orgânico-metálicos, reduzindo assim, a quantidade de Cu que possa ser adsorvido à superfície. No entanto, para pH mais elevados o mesmo já não se verifica, e o processo de adsorção pode promover a formação de complexos ternários de superfície, cuja estabilidade é bastante elevada (*e.g.* Schindler [1990]).

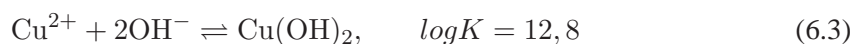
Os hidróxidos, devido ao seu carácter anfotérico, em condições de pH mais baixos adquirem carga superficial positiva, privilegiando a formação de ligações com espécies aniónicas existentes em solução em detrimento das cationicas, tais como o Cu^{2+} . O tipo de ligações está dependente dos locais da superfície dos hidróxidos que possuem maior ou menor afinidade com o Cu [Dzombak e Morel, 1990], e esta dependência resulta da heterogeneidade superficial dos hidróxidos. Por esta razão, o processo de adsorção de Cu na superfície dos óxidos/hidróxidos é fortemente controlado pelas condições de pH [Karthikeyan et al., 1997]. Pelo que se verifica nos resultados da experiência Tot e sMO, a pH mais baixos, a concentração de Cu adsorvido é menor. No entanto, há que considerar que na superfície dos hidróxidos, principalmente para concentrações elevadas de cationes em solução, é comum a ocorrência de precipitação desses cationes [Dzombak and Morel, 1990], em especial a pH elevado. Associando ao facto de que com o aumento do pH seja propício o desenvolvimento de processos de co-precipitação e não de adsorção na superfície dos minerais de argila, mascarando assim os resultados.

Os minerais de argila apresentam características superficiais que permitem estabelecer ligações com os metais existentes em solução. Nos trabalhos realizados por Stadler and Schindler [1993], estes autores mostram que o comportamento de adsorção superficial da caulinite e a montmorilonite assume dois tipos de locais ligantes: (a) grupos de ácidos fracos ($\equiv\text{XH}$) – onde é promovida a troca iónica ou a formação de complexos na esfera-externa; e (b) grupos hidroxílicos ($\equiv\text{SOH}$), silanol e aluminol – onde é promovida a formação de complexos na esfera-interna com os iões metálicos. Estes locais exibem comportamento anfotérico, bem como, propriedades coordenativas análogas aos respectivos componentes óxidos/hidróxidos (*i.e.*, SiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente). Os cationes metálicos, tais como o Cu^{2+} , são assim adsorvidos nos minerais de argila por complexação superficial (complexos na esfera externa e interna) [Zachara and McKinley, 1993].

Nos resultados obtidos, verifica-se que a pH 4 a concentração de Cu adsorvido é baixa, em conformidade com os resultados obtidos em trabalhos como os de Stader e Schindler [1993]. Neste trabalho, foi ainda demonstrado que na montmorilonite os processos de adsorção iniciam-se a 4,5 e que condições de pH inferiores a 5,5, o Cu é adsorvido principalmente por complexação na esfera-externa e para valores superiores a 5,5 predominam as espécies $\equiv\text{SOCuOH}$. Foi demonstrado ainda que, na montmorilonite os locais aluminol são os que estabelecem ligações mais fortes com o Cu, enquanto que nos locais silanol pode não ocorrer adsorção de Cu. Estes auto-

res, concluíram que nos minerais de argila os locais aluminol são os mais propícios a adsorver metais, onde o Cu consegue ocupar cerca de 66 % desses mesmos locais.

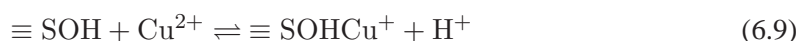
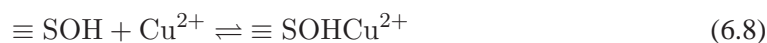
Segundo Smith e Martell [1976] (*in* Du et al. [1997]), as reacções que envolvem a formação de espécies solúveis de Cu em soluções aquosas puras a 25 °C, são as seguintes:



considerando igualmente a precipitação de Cu, a reacção correspondente é a seguinte:



Teoricamente, as diferentes espécies de Cu podem ser adsorvidas na superfície das fases sólidas [Du et al., 1997]. Assim, a especiação de Cu na superfície dos minerais de argila pode ser dada segundo as seguintes reacções:



Caso ocorra co-precipitação à superfície dos minerais de argila, a reacção mais provável é dada por:



6.5 Distribuição do Cobre nas Matrizes Naturais

As propriedades físico-químicas tais como a área de superfície (AS) e a capacidade de troca cationica (CTC) das matrizes naturais influenciam o comportamento de adsorção do Cu (capacidade de adsorção – CA), bem como a forma como o Cu se distribui entre a fase sólida e líquida (coeficiente de distribuição – K_D).

A CA é determinada, quando se verifica um patamar de adsorção, a partir da média dos valores

de Cu adsorvido na vizinhança e que definem esse patamar; caso não se verifique um patamar de adsorção, é assumido que a amostra possui uma capacidade de adsorver quantidades de Cu superiores às definidas por esse na série de valores numa dada experiência. O coeficiente de distribuição é definido pelo declive da curva de isotérmica de adsorção junto à origem (ou de uma forma mais rigorosa, para as condições de diluição infinita), sendo por isso, determinado pela razão entre a concentração de Cu adsorvido e ao existente em solução.

A tabela 6.1 sumariza os resultados dos principais parâmetros relevantes para a caracterização do comportamento de adsorção da matriz natural M3R3b.

Tabela 6.1: Resultados de K_D^{Cu} [experimental (exp); Langmuir (L) e Freundlich (F)], CTC, CA e AS para as Experiências Tot, sMO, sFeO e sMo/sFeO para os diferentes valores de pH.

Experiência	pH	$K_D^{Cu}_L$	$K_D^{Cu}_F$	$K_D^{Cu}_{exp}$	CTC (meq/100g)	CA (mg/g)	AS (m ² /g)
Exp Tot	4	0,09	0,10	0,09	16,35	≈ 2,28	27,5
	5	0,21	0,21	0,20		≥ 11,92	
	6	0,17	0,19	0,20		≥ 8,66	
Exp sMO	4	0,05	0,08	0,10	16,30	≥ 2,50	29,6
	5	0,25	0,20	0,17		≈ 2,52	
	6	0,30	0,28	0,23		≈ 3,01	
Exp sFeO	4	0,12	0,18	0,09	14,26	≥ 3,73	28,5
	5	0,11	0,12	0,11		≈ 2,38	
	6	0,15	0,17	0,17		≥ 6,64	
Exp sMO/sFeO	4	0,14	0,19	0,05	15,04	≈ 2,52	25,9
	5	0,11	0,15	0,061		≥ 4,95	
	6	0,15	0,17	0,17		≥ 5,81	

Com base nos resultados apresentados na tabela 6.1, verifica-se que o comportamento de adsorção de Cu²⁺ na matriz natural M3R3b é muito diversificado e exhibe alguma inconformidade entre os parâmetros. Verifica-se ainda que, os resultados de K_D^{Cu} , independentemente do ajuste aplicado, são muito consistentes, e apenas se verificam algumas variações pontuais, como na experiência sMO/FeO nas condições de pH mais baixo.

Os resultados de CTC podem ser utilizados para a caracterização e quantificação de cátions retidos (por exemplo, por adsorção) em minerais de argilas constituintes das matrizes naturais [Dohrmann, 2006]. Contudo, a sua relação com o catião Cu²⁺ pode ser considerada negligenciável, uma vez que o Cu²⁺, devido à sua estrutura electrónica, tende a interagir com as superfícies das fases sólidas por ligações fortes tendencialmente covalentes ou, em condições de pH elevado, por co-precipitação. Quanto à CTC, esta é bem mais relevante para os metais alcalino e alcalino-terrosos, os quais interagem com as superfícies por intermédio de complexos na esfera-externa, devido à sua estrutura electrónica rígida, normalmente esférica e não polarizável.

A CTC pode ser relacionada indirectamente com a CA ou com a AS, uma vez que, o valor da AS fornece informação indirecta sobre a quantidade de locais disponíveis para troca catiónica e/ou adsorção.

Apesar de CTC, CA e AS serem dependentes entre si, isto é, a capacidade de um catião interagir, por troca ou por complexação com a superfície de um sólido, está dependente da área dessa mesma superfície, verifica-se que, nos resultados obtidos, essa dependência é mais complexa. O mesmo se verifica quanto se relaciona a quantidade de Cu^{2+} retido na superfície e a AS, isto é, em amostras que apresentam maior AS tal não constitui um indicador que a quantidade retida de Cu^{2+} na superfície seja mais elevada. Este fenómeno pode ser justificado pela reactividade dos locais disponíveis para o desenvolvimento de ligações de troca iónica ou de complexação não serem equivalentes entre si, ou estarem bloqueados por outros componentes constituintes das matrizes, pelo que quanto maior for o número de sítios reactivos na superfície maior será a capacidade de adsorção ou de troca catiónica, podendo ser independente da área de superfície total.

Na amostra sem tratamento (experiência Tot), verifica-se que a concentração de Cu^{2+} adsorvido é mais elevada relativamente às restantes amostras, sugerindo que, pese embora a ineficiente extracção dos componentes óxidos/hidróxidos de Fe e matéria orgânica nas outras porções da amostra, verifica-se que quer a matéria orgânica quer os óxidos/hidróxidos de Fe acabam por influir no processo de adsorção quando comparada com a amostra que contém apenas minerais de argila (experiência sMO/sFeO). Neste caso, todos os parâmetros que caracterizam o comportamento de adsorção da matriz são mais baixos. Os resultados da experiência sMO são indicativos da importância dos óxidos/hidróxidos de Fe na amostra M3R3b, principalmente no que diz respeito à CTC. Estes resultados sugerem que é nos minerais de argila e óxidos/hidróxidos de Fe onde se promovem preferencialmente os processos de troca catiónica, apesar de se saber que a matéria orgânica também pode promover troca catiónica nos grupos funcionais. Estes resultados revelam ainda que os minerais de argila e a matéria orgânica (experiência sFeO), independentemente das condições de pH, apresentam maior capacidade de adsorver Cu^{2+} , relativamente à amostra com minerais de argila e óxidos/hidróxidos de Fe (experiência sMO).

Em condições de pH mais elevado, a amostra regista uma maior capacidade para adsorver Cu^{2+} , resultante da diminuição dos iões H^+ em solução e, conseqüentemente, da sua competição com ião Cu^{2+} pelos locais específicos para adsorção. Quanto menor a quantidade de iões H^+ em solução, maior a disponibilidade superficial para a adsorção de Cu^{2+} . Facto que também advém da carga superficial nos componentes minerais ser predominantemente negativa. Contudo, há que ter em atenção que nas experiências em condições de pH 6, o fenómeno de co-precipitação de Cu na superfície dos minerais é termodinamicamente possível. Por exemplo, no caso da ilite, em estudos desenvolvidos por Du et al. [1997], verificou-se que na sua superfície é favorecido a formação de complexos superficiais de cobre multinuclear e a sua precipitação, para casos de

elevadas concentrações de Cu em solução. Para sistemas com concentrações relativamente baixas de Cu, a espécie $\equiv\text{SOCu}^+$ é dominante, não havendo evidências de precipitação de Cu para pH entre 4 e 5,5, no entanto, para sistemas de elevada concentração de Cu, a espécie $\equiv\text{SOCu}^+$ é dominante até pH 6,2, depois deste limite a espécie $\equiv\text{SOCu}_2(\text{OH})_2^+$ prevalece e a ocorrência de precipitação de Cu é propícia para condições que se aproximam de pH 7 [Du et al., 1997].

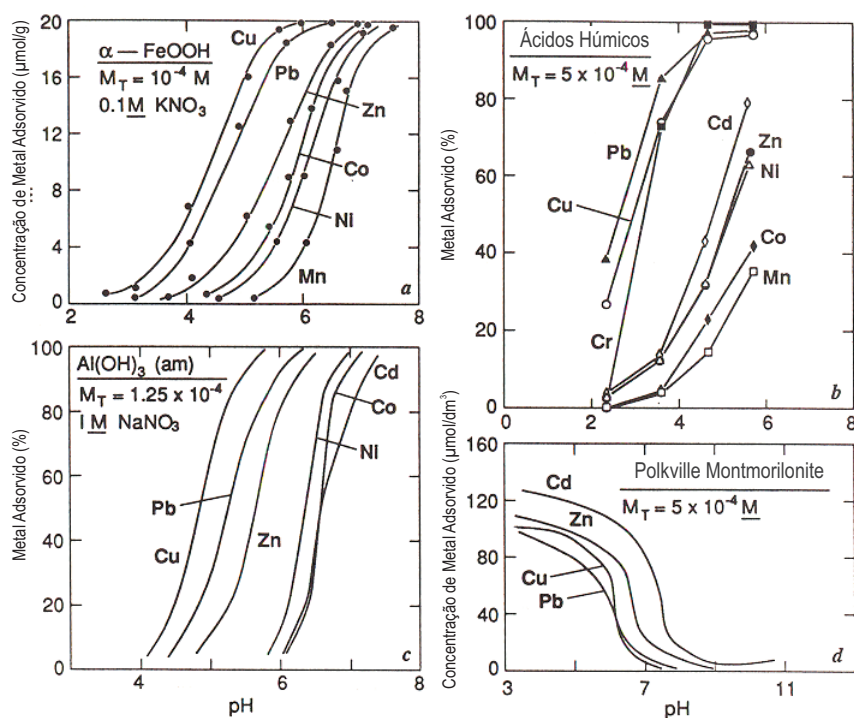


Figura 6.8: O efeito do pH na adsorção de diversos cátions metálicos em componentes típicas dos solos e sedimentos. (a) adsorção na goethite; (b) adsorção em ácidos húmicos; (c) adsorção em hidróxidos de Al amorfos; e (d) adsorção em montmorilonite. Adaptado de Sposito [1984] (in Davis and Kent [1990]).

Pelo que se observa na figura 6.8 e para o exemplo do Cu, é possível verificar-se que na presença de óxidos de Fe (a), matéria orgânica (b) e da montmorilonite (d) este será adsorvido em maior ou menor quantidade dependendo das condições do pH da solução. O Cu será preferencialmente adsorvido na superfície dos óxidos de Fe a valores de pH superiores a 6, contrariamente ao que se observa nas restantes fases sólidas, em que para condições de pH mais baixo a quantidade de Cu adsorvido é mais significativa. Este fenómeno deve-se ao facto de que a superfície dos óxidos/hidróxidos, em condições de pH baixo (< 6 , que é normalmente inferior ao respectivo pH_{pzc}), encontra-se globalmente carregada positivamente, induzindo a repulsão dos cátions metálicos. Assim pode dizer-se que apenas para valores de pH próximos ou superiores a 6 é que na superfície dos óxidos é favorável a adsorção de cátions metálicos em quantidades mais significativas. Quando analisados os resultados obtidos para a CA, apresentados na tabela 6.1,

na experiência sMO, verifica-se que para valores de pH abaixo de 6 os valores de Cu adsorvido são muito semelhantes e relativamente mais baixos (mesmo comparativamente às restantes experiências nas mesmas condições) e, para pH 6, verifica-se um aumento de cerca de 15 %. No entanto, na ausência de óxidos/hidróxidos de Fe e de matéria orgânica, para condições de pH baixo seria de esperar um aumento bastante significativo da CA de Cu, como é indicativo na figura 6.8 (d), em que a montmorilonite tem uma forte CA em condições de pH baixos, mas tal não se observa. Este facto pode ser explicado, como já foi referido, pelo excesso de iões H^+ que pode promover a competição com o ião Cu^{2+} para os locais específicos de adsorção.

Em síntese, os valores de capacidade de adsorção mostram que:

1. A CA não varia significativamente entre os lotes de amostras para valores de pH da solução de 4 e 5 (excluindo o comportamento anómalo da experiência a pH 5 na amostra sem tratamento – Tot). Assim, é notório que serão fundamentalmente os filossilicatos que, nesta gama de pH, garantem a adsorção de Cu nas amostras.
2. Nas amostras sujeitas a tratamento para os óxidos/hidróxidos de Fe (sFeO e sMO/sFeO) verifica-se um aumento da CA a pH 6. Sugere-se pois que, estes óxidos constituem muito provavelmente *coatings* nas superfícies dos filossilicatos impedindo, assim, o acesso dos catiões às superfícies destes. Uma vez parcialmente eliminados os óxidos/hidróxidos de Fe a CA da amostra aumenta. Por outro lado, esta interpretação é compatível com o aumento pouco significativo na amostra sMO a pH 6, para o qual contribuirá seguramente para uma distribuição de cargas superficiais menos favorável à adsorção de Cu nas superfícies dos óxidos/hidróxidos do que o expectável para os filossilicatos a este pH.
3. A matéria orgânica terá condições óptimas de adsorção e interacção com o Cu a pH elevado, como sugere a seguinte equação:



facto que pode sustentar os valores de CE mais elevados a pH 6 nas experiências com amostras em que a matéria orgânica não foi eliminada (Tot e sFeO).

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objectivo principal o estudo do comportamento de adsorção de cobre em matrizes naturais provenientes dos depósitos de tipo *raña* da região de Macedo de Cavaleiros. Este estudo, foi composto, por isso, por duas etapas. A primeira etapa consistiu no desenvolvimento e aplicação de métodos de pré-tratamento que permitissem remover a matéria orgânica e os óxidos/hidróxidos de Fe presentes nas matrizes naturais. A segunda etapa consistiu na avaliação do modo como a presença ou ausência das diferentes componentes constituintes das matrizes alteraram as suas características físico-químicas e influenciam o comportamento de adsorção de cobre nas matrizes, recorrendo a ensaios de adsorção de cobre em *batch*.

Neste estudo, os protocolos aplicados provêm da adaptação de protocolos comumente utilizados na extracção de óxidos/hidróxidos de Fe e de matéria orgânica. Contudo, foi tido em consideração a influência dos reagentes nas restantes fases minerais constituintes das matrizes. Como tal, a adaptação desses protocolos teve em consideração a eficiência da remoção preservando a integridade estrutural dos minerais de argila. Neste tipo particular de amostras, a avaliação da eficiência da remoção de matéria orgânica e de óxidos/hidróxidos de Fe foi difícil de estabelecer, uma vez que as técnicas analíticas usadas não foram suficientes para quantificar e qualificar concretamente o material removido; e, pelo que se verificou nos resultados obtidos da caracterização físico-química das matrizes, os métodos de pré-tratamento aplicados não são totalmente inócuos, provocando danos colapso da estrutura, com diminuição do espaçamento interstrato, numa das fases principais dos minerais de argila – a montmorilonite.

Com base na caracterização dos principais componentes das matrizes naturais e nos resultados dos ensaios realizados, foi possível avaliar a capacidade de adsorção do Cu^{2+} nas matrizes. No entanto, a sua análise deve ser interpretada com cuidado, uma vez que é desconhecido de que modo o Cu^{2+} se distribui na superfície das diferentes fases sólidas presentes nas matrizes. Para além da diversidade composicional das amostras, as condições de pH a que estas foram sujeitas influenciam fortemente o seu carácter.

A diversificação composicional e heterogeneidade da amostra torna difícil estabelecer e avaliar o comportamento de adsorção do cobre. Neste estudo estão em jogo diversas variáveis de carácter químico e composicional que influenciam os processos de adsorção de cobre. Com a aplicação dos modelos de ajuste às isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente, pode-se concluir que a amostra M3R3b apresenta um comportamento de adsorção de Cu^{2+} pouco variável, independentemente do tratamento extractivo aplicado. Este resultado permite afirmar que no estudo das matrizes naturais desta complexidade torna-se dispensável a aplicação destes procedimentos. Atendendo à relativa abundância de óxidos/hidróxidos de Fe na amostra, verificável pela simples inspecção visual, mesmo com taxas de remoção da ordem dos 20 %, não demonstram serem suficientes para separar o sinal analítico devido a esta fase. Neste quadro, não é de excluir a interdependência não linear entre os diferentes componentes, orgânicos e inorgânicos, que a verificar-se acabam por iduzir interferências no sinal analítico bastante difíceis de eliminar.

Embora os resultados obtidos sejam pouco conclusivos e tenham de ser sujeitos à optimização das variáveis experimentais envolvidas, é possível adiantar que as amostras de matrizes naturais estudadas neste trabalho, e à semelhança de uma grande variedade de outras matrizes conhecidas, parecem revelar um comportamento encorajador do ponto de vista de materiais com elevada afinidade e capacidade de retenção de metais pesados, nomeadamente o cobre. Trabalhos futuros deverão ser desenvolvidos no sentido de confirmar e caracterizar este comportamento, sugerindo-se, em particular (a) aplicação de técnicas analíticas mais rigorosas na identificação da presença de matéria orgânica e óxidos/hidróxidos de Fe, de modo a avaliar a eficiência de remoção das componentes; (b) a determinação da abundância relativa das diferentes componentes presentes nas matrizes naturais, de modo a identificar com maior rigor os principais minerais (óxidos e minerais de argila), as fases amorfas e fases orgânicas; (c) realizar duplicados, de modo a avaliar estatisticamente a capacidade de adsorção de cobre nestas matrizes naturais.

Bibliografia

- M. M. Abreu. *Aspectos do Comportamento do Ferro na Crusta de Meteorização. Alto e Baixo Alentejo*. PhD thesis, Instituto Superior de Agronomia, 1986.
- R.A. Alvarez-Puebla, C. Valenzuela-Calahorro, and J.J. Garrido. Cu(II) retention on a humic substance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270:47–55, 2004.
- C. A. J. Appelo and D. Postma. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema, 2 edition, 2005.
- S. W. Bailey. *Mineral–Water Interface Geochemistry*, volume 19, chapter Introduction, pages 1–26. Mineralogical Society of America, 1988.
- David L. Bish. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clays and Clay Minerals*, 41:738–744, 1993.
- T. T. Chao and Jr. P. K. Theobald. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Economic Geology*, 71:1560–1569, 1976.
- J. A. Davis and D. B. Kent. *Mineral–Water Interface Geochemistry*, chapter Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, pages 177–260. Mineralogical Society of America, 1990.
- W. A. Deer, R. A. Howei, and J. Zussman. *Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1992.
- Reiner Dohrmann. Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. *Applied Clay Science*, 34:31–37, 2006.
- Quing Du, Zhongxi Sun, Willis Forsling, and Hongxiao Tang. Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187:232–242, 1997.
- David A. Dzombak and François Morel. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide?* Wiley–Interscience, 1990.

- Jiwchar Ganor, Itay J. Reznik, and Yoav O. Rosenberg. *Thermodynamics and Kinetics of Water–Rock Interaction*, volume 70, chapter Organics in Water–Rock Interactions, pages 259–369. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2009.
- R.F. Giese. *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of Micas)*, volume 19, chapter Kaolin Minerals: Structures and Stabilities, pages 29–53. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 1988.
- Mário Abel Carreira Gonçalves. *Heavy Metal Dispersion by Landfill Contaminated Waters and Fixation Mechanisms on Phyllosilicates: a Combined Field and Experimental Study*. PhD thesis, Faculdade de Ciências da Uiversidade de Lisboa, Departamento de Geologia, 2004.
- A. Gualtieri and P. Venturelli. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist*, 84:895–904, 1999.
- A. F. Gualtieri. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. *Journal of Applied Crystallography*, 33:267–278, 2000.
- N. Güven. *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of Micas)*, volume 19, chapter Smectites, pages 497–551. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 1988.
- K. G. Karthikeyan, Herchel A. Elliott, and Frederick S. Cannon. Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminum. *Environmental Science & Technology*, 31:2721–2725, 1997.
- Dimitrii A. Kulik. *Thermodynamics and Kinetics of Water–Rock Interaction*, volume 70, chapter Thermodynamic Concepts in Modeling Sorption at the Mineral–Water Interface, pages 125–180. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2009.
- Donald Langmuir. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice–Hall, 1997.
- F M Michel, L Ehm, S M Antao, P L Lee, P J Chupas, G Liu, D R Strongin, M A A Schoonen, B L Phillips, and J B Parise. Synchrotron data allow the determination of the structure of the ubiquitous mineral ferrihydrite. *Science*, 316:1726–1729, 2007.
- Mary E. Morse. *Minerals: Mineral Powder Diffraction File – Group Data Book*. JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1st edition, 1983.
- Caroline L. Peacock and David M. Sherman. Surface complexation model for multisite adsorption of copper(II) onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica*, 69:3733–3745, 2005.
- Diamantino Manuel Insua Pereira. *Sedimentologia e Estratigrafia do Cenozóico de Trás-os-Montes Oriental (NE Portugal)*. Dissertação doutoramento, PhD, Universidade do Minho, 1997.

-
- O. Ribeiro and M. Feio. Les dépôts de type *raña* au Portugal. In *C.R. Cong. Int. Geogr. Lisbonne*, volume II, pages 152–159, 1950.
- U. Schwertmann. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 105:194–202, 1964.
- David M. Sherman. *Thermodynamics and Kinetics of Water–Rock Interaction*, chapter Surface Complexation Modeling: Mineral Fluid Equilibria at the Molecular Scale, pages 181–205. Mineralogical Society of America, 2009.
- Garrison Sposito. On points of zero charge. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2815–2819, 1998.
- Garrison Sposito. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Inc., 1989.
- Markus Stadler and Paul W. Schindler. Modeling of H^+ and Cu^{2+} adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 41:288–296, 1993.
- Werner Stumm and James J. Morgan. *Aquatic Chemistry*. Wiley–Interscience Series of Texts and Monographs: Environmental Science and Technology, 1996.
- K. P. Tikhomolova and I. N. Urakova. Interaction of Co(II), Ni(II), and Cu(II) with quartz surface in aqueous solutions at varied pH. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75:894–899, 2002.
- Alberto Viani, Alessandro F. Gualtieri, and Gilberto Artioli. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogy*, 87:966–975, 2002.
- Yu. N. Vodyanitskii, A. A. Vasil'ev, E. G. Morgun, and K. A. Rumyantseva. Selectivity of reagents used to extract iron from soil. *EURASIAN SOIL SCIENCE*, 40(10):1076–1086, 2007.
- Liping Weng, Willem H. Van Riemsdijk, and Tjisse Hiemstra. Cu^{2+} and Ca^{2+} adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochimica et Cosmochimica*, 72:5857–5870, 2008.
- John M. Zachara and James R. McKinley. Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: Importance of edge coordination reactions. *Aquatic Sciences*, 55:1015–1621/, 1993.

I – Tabelas de Resultados Experimentais da Amostra M3R3b

Tabela i: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 4 na Experiência Tot (amostra sem tratamento).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2008	4,20	4,07	0,67	0,07
2	0,2003	4,13	4,06	1,95	0,19
3	0,2015	4,14	4,05	3,42	0,31
4	0,2010	4,14	4,05	5,59	0,52
5	0,2008	4,11	4,04	6,84	0,63
6	0,2006	4,14	4,04	13,00	0,95
7	0,2005	4,14	4,02	20,11	1,72
8	0,2004	4,14	4,01	28,64	0,42
9	0,2000	4,12	4,01	40,12	1,19
10	0,2009	4,13	4,03	53,46	2,35
11	0,2004	4,13	3,98	57,84	2,24
12	0,2004	4,12	3,98	64,78	2,27

Tabela ii: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 5 na Experiência Tot (amostra sem tratamento).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2006	4,58	5,05	0,70	0,14
2	0,2008	4,52	5,11	2,05	0,42
3	0,2003	4,53	5,00	3,63	0,07
4	0,2002	4,52	4,97	5,90	1,18
5	0,2002	4,64	5,16	7,47	1,52
6	0,2005	4,69	4,95	12,67	2,57
7	0,2000	4,62	5,01	20,06	4,02
8	0,2006	4,61	4,97	31,91	5,74
9	0,2007	4,62	4,88	43,46	7,61
10	0,2004	4,55	4,93	53,29	9,48
11	0,2011	4,50	4,93	60,83	10,72
12	0,2004	4,49	4,98	69,61	11,92

Tabela iii: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 6 na Experiência Tot (amostra sem tratamento).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2000	4,60	5,99	0,67	0,16
2	0,2002	4,63	5,91	2,07	0,48
3	0,2000	4,57	5,70	3,40	0,64
4	0,2009	4,62	5,62	5,28	0,91
5	0,2007	4,57	5,60	6,71	1,12
6	0,2005	4,62	5,45	13,62	1,94
7	0,2001	4,62	5,42	21,15	3,52
8	0,2002	4,63	5,58	35,68	5,02
9	0,2000	4,57	5,44	44,84	5,24
10	0,2015	4,56	5,63	58,15	6,19
11	0,2010	4,62	5,40	66,443	7,17
12	0,2000	4,58	5,43	73,68	8,66

Tabela iv: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 4 na Experiência sMO (amostra sem matéria orgânica).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2005	7,34	4,64	0,71	0,13
2	0,2005	6,70	4,17	2,07	0,14
3	0,2005	6,99	4,48	3,72	0,39
4	0,2003	6,86	4,32	5,56	0,37
5	0,2006	7,07	4,41	6,88	0,53
6	0,2001	7,15	4,30	13,59	1,33
7	0,2004	7,05	4,18	18,87	0,80
8	0,2002	7,06	4,23	34,02	0,99
9	0,2005	7,35	4,21	44,30	1,38
10	0,2013	7,15	4,21	57,03	2,45
11	0,2005	7,06	4,06	63,88	2,04
12	0,2000	6,91	4,12	70,44	2,50

Tabela v: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 5 na Experiência sMO (amostra sem matéria orgânica).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2010	7,27	4,98	0,67	0,10
2	0,2001	7,34	5,13	1,95	0,28
3	0,2004	7,53	5,48	3,42	0,70
4	0,2008	7,63	5,50	5,59	0,98
5	0,2013	7,56	5,46	6,84	1,08
6	0,2009	7,57	5,27	13,00	1,28
7	0,2001	7,60	5,53	20,11	2,63
8	0,2001	7,57	4,94	28,64	1,10
9	0,2013	7,70	5,35	40,12	2,74
10	0,2001	7,63	5,27	53,46	2,39
11	0,2000	7,57	5,45	57,84	2,28
12	0,2007	7,59	5,44	64,78	3,98

Tabela vi: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 6 na Experiência sMO (amostra sem matéria orgânica).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2004	7,72	6,59	0,67	0,17
2	0,2003	7,54	6,47	2,03	0,53
3	0,2005	7,59	5,85	3,49	0,77
4	0,2003	7,52	5,91	5,68	1,24
5	0,2005	7,61	5,92	7,02	1,45
6	0,2013	7,49	5,51	13,80	1,80
7	0,2003	7,46	5,38	20,34	2,51
8	0,2001	7,60	5,33	36,97	3,45
9	0,2000	7,56	5,19	46,45	3,12
10	0,2003	7,47	5,09	57,96	1,37
11	0,2002	7,53	5,10	64,43	3,64
12	0,2001	7,40	5,06	73,68	3,48

Tabela vii: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 4 na Experiência sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2005	4,13	4,08	0,66	0,05
2	0,2004	4,15	4,04	2,02	0,18
3	0,2006	4,15	4,01	3,35	0,29
4	0,2008	4,16	4,04	5,55	0,52
5	0,2006	4,16	4,04	6,85	0,63
6	0,2003	4,17	4,04	13,39	1,23
7	0,2002	4,18	4,07	20,39	2,12
8	0,2002	4,17	3,96	37,10	3,02
9	0,2005	4,23	3,96	45,47	2,50
10	0,2000	4,24	3,94	58,37	3,25
11	0,2001	4,26	3,95	67,82	3,41
12	0,2000	4,25	3,96	71,89	3,73

Tabela viii: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 5 na Experiência sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2014	4,85	5,15	0,71	0,05
2	0,2011	4,98	5,18	2,24	0,24
3	0,2005	4,86	5,12	3,66	0,39
4	0,2000	4,92	5,12	5,97	0,66
5	0,2003	4,91	5,05	7,38	0,86
6	0,2001	4,88	4,99	15,11	1,77
7	0,2003	4,90	5,01	22,73	2,78
8	0,2011	4,94	5,02	29,63	2,62
9	0,1009	4,87	5,00	47,43	1,36
10	0,1012	4,90	4,98	59,78	2,76

Tabela ix: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 6 na Experiência sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[Cu^{2+}]_S$ (mg/L)	$[Cu^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2015	3,98	5,88	0,53	0,13
2	0,2002	3,57	6,20	3,21	0,53
3	0,1999	5,46	6,17	5,46	0,09
4	0,2009	5,62	6,15	6,60	0,98
5	0,2004	4,02	6,12	10,86	1,04
6	0,2028	3,87	6,41	18,53	4,81
7	0,2002	5,42	5,91	33,00	3,08
8	0,2001	4,37	5,77	44,85	3,10
9	0,2019	3,81	5,82	62,57	6,28
10	0,2005	3,42	5,90	61,60	6,64
11	0,2010	5,45	5,85	70,81	6,34

Tabela x: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 6 na Experiência sMO/sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[Cu^{2+}]_S$ (mg/L)	$[Cu^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2005	4,30	3,96	0,67	0,01
2	0,2009	4,29	4,13	2,04	0,10
3	0,2005	4,28	4,07	3,42	0,18
4	0,2003	4,27	4,03	5,63	0,43
5	0,2005	4,28	4,03	6,58	0,41
6	0,2014	4,27	3,97	13,50	1,20
7	0,2001	4,26	3,94	20,11	1,79
8	0,2012	4,26	3,96	36,90	2,52
9	0,2007	4,28	3,95	44,85	2,27
10	0,2006	4,29	3,95	54,62	1,98
11	0,2003	4,28	3,94	65,10	2,98
12	0,2002	4,29	3,95	72,08	2,83

Tabela xi: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 5 na Experiência sMO/sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2002	4,88	5,00	0,67	0,03
2	0,2004	4,89	5,02	2,07	0,09
3	0,2007	4,93	4,96	3,40	0,06
4	0,2007	4,93	5,03	5,28	0,24
5	0,2000	4,96	5,07	6,71	0,43
6	0,2001	4,93	5,03	13,62	1,22
7	0,2002	4,95	4,97	21,15	2,50
8	0,2005	5,00	5,05	35,68	2,53
9	0,2007	4,96	5,04	44,84	3,09
10	0,2009	5,02	4,97	58,15	3,57
11	0,1023	5,12	4,99	64,43	4,95
12	0,1084	5,02	4,99	73,68	4,34

Tabela xii: Resultados do ensaio de *batch* com Cu^{2+} a pH 6 na Experiência sMO/sFeO (amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica).

	massa (g)	pH _i	pH _f	$[\text{Cu}^{2+}]_S$ (mg/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_A$ (mg/g)
1	0,2007	6,60	6,43	0,53	0,13
2	0,2019	6,65	6,19	2,01	0,38
3	0,2000	6,66	5,89	3,21	0,51
4	0,2000	6,80	5,95	5,46	0,90
5	0,2001	6,67	5,64	6,60	0,85
6	0,2005	6,68	5,84	10,86	1,04
7	0,2003	6,71	5,54	18,53	1,81
8	0,2021	6,71	5,60	33,00	3,09
9	0,2000	6,81	5,51	44,85	3,66
10	0,2014	6,71	5,60	62,57	5,81
11	0,2020	6,75	5,56	61,60	4,00
12	0,2007	6,72	5,60	70,81	4,97

II – Gráficos de Resultados Experimentais da Amostra M3R3b

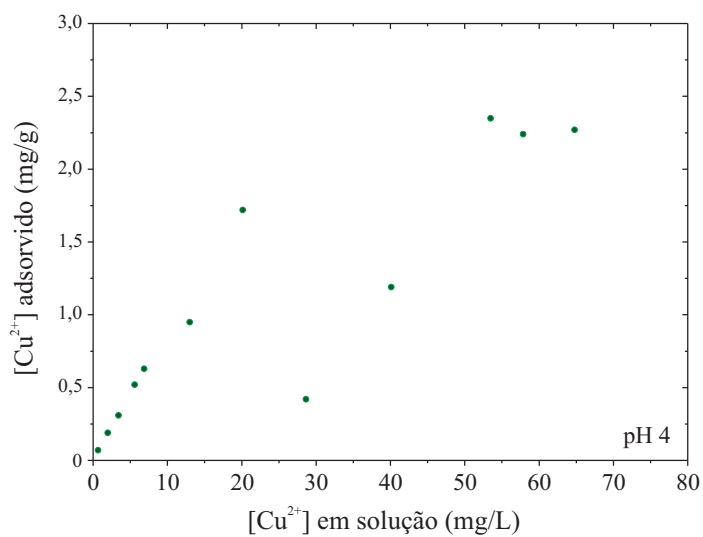


Figura i: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem tratamento a pH 4.

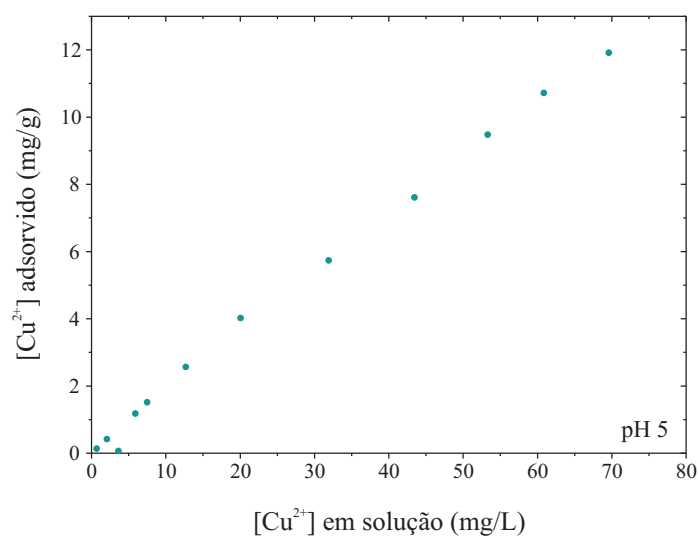


Figura ii: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem tratamento a pH 5.

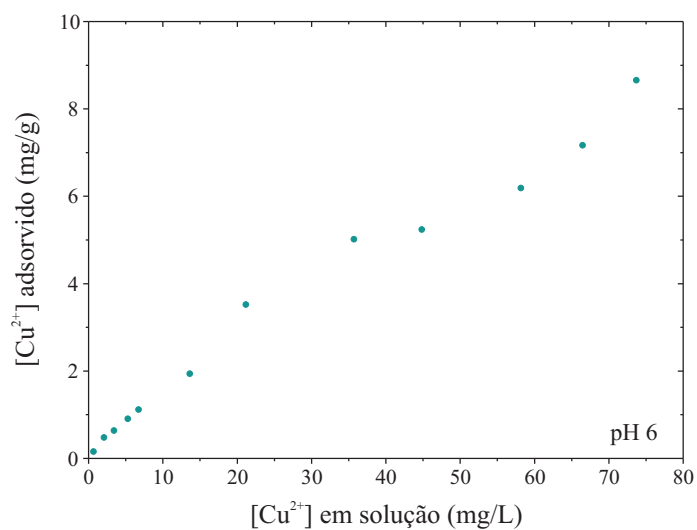


Figura iii: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem tratamento a pH 6.

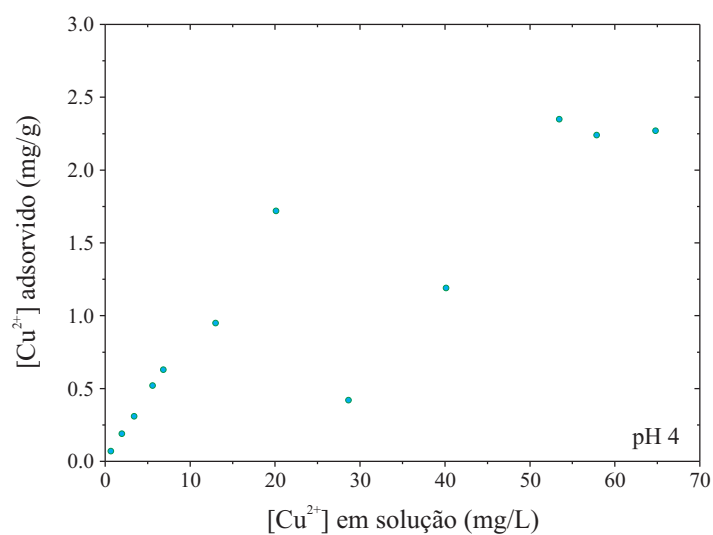


Figura iv: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem matéria orgânica a pH 4.

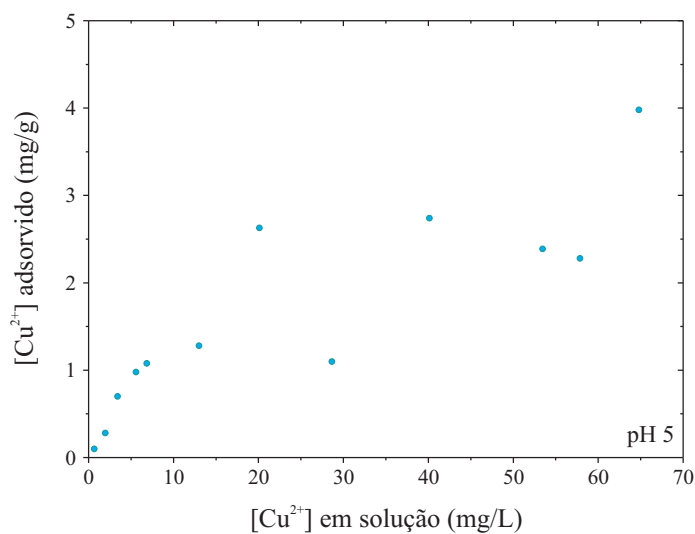


Figura v: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem matéria orgânica a pH 5.

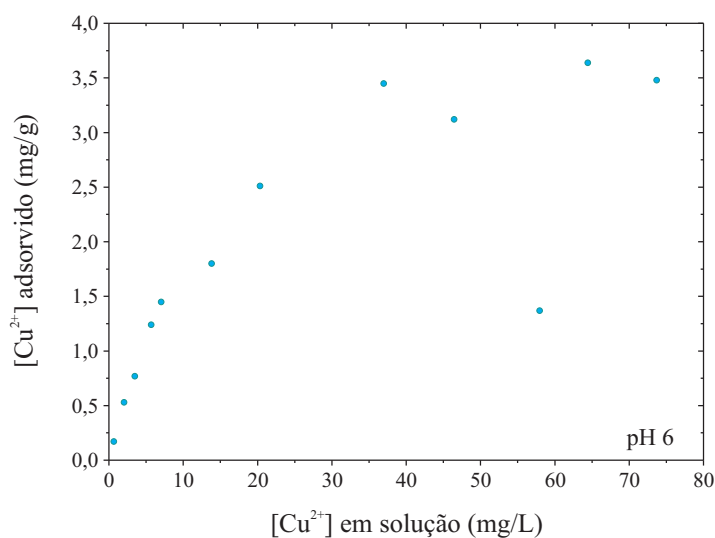


Figura vi: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem matéria orgânica a pH 6.

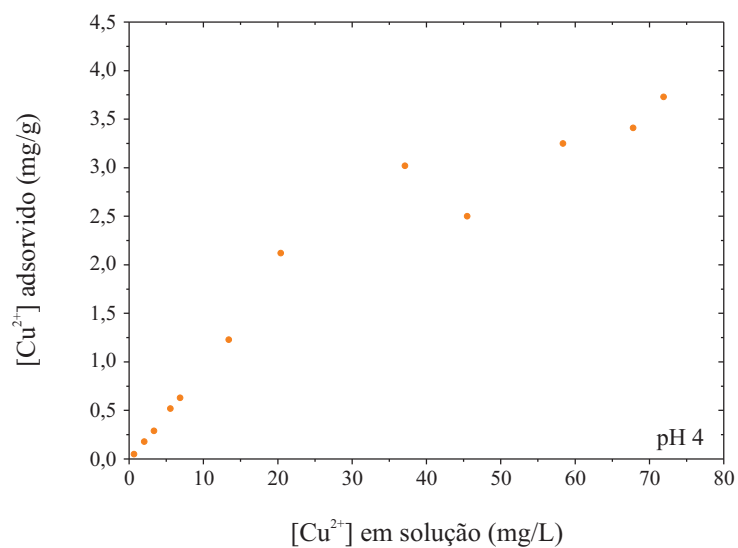


Figura vii: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 4.

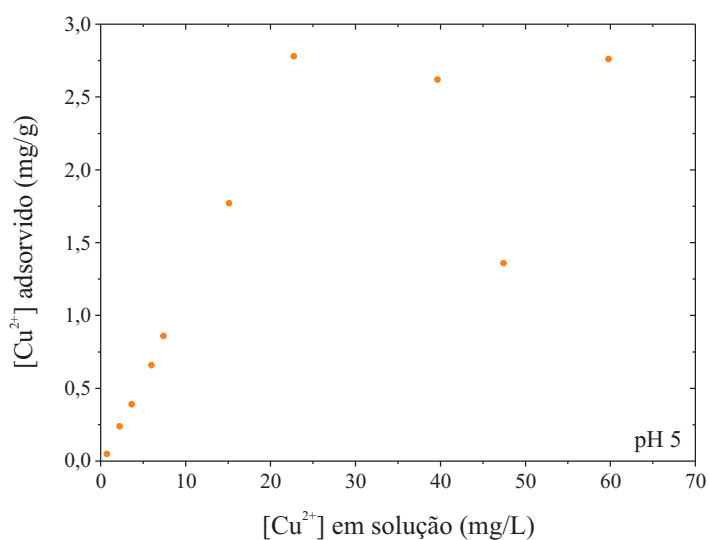


Figura viii: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 5.

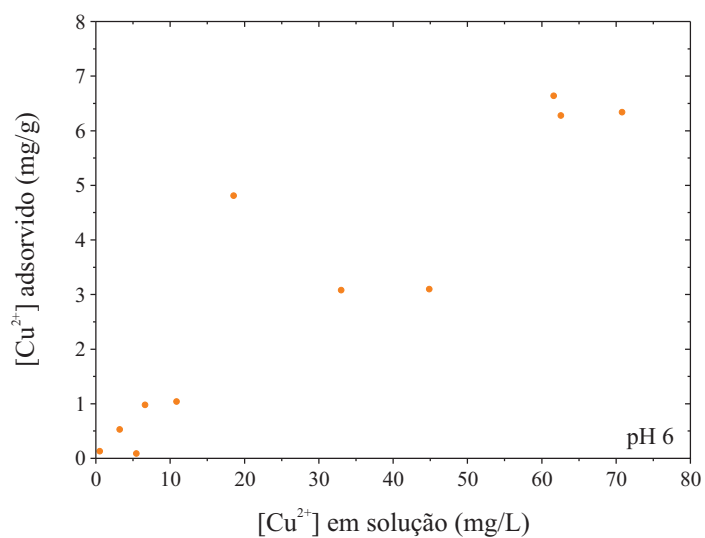


Figura ix: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe a pH 6.

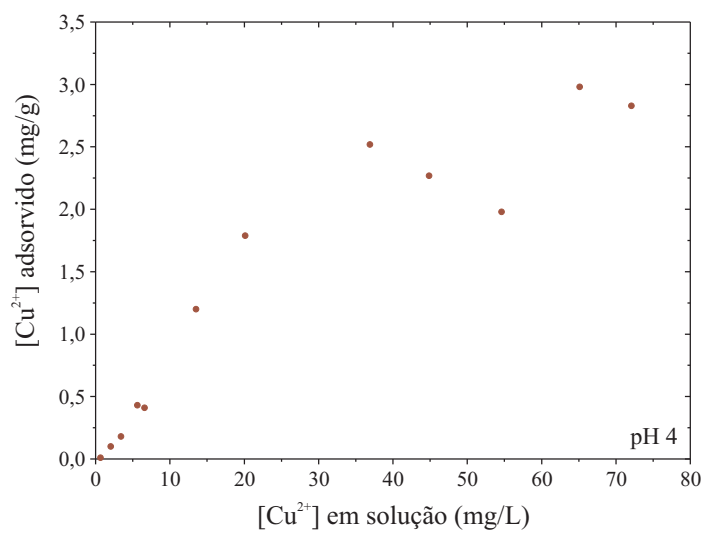


Figura x: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica a pH 4.

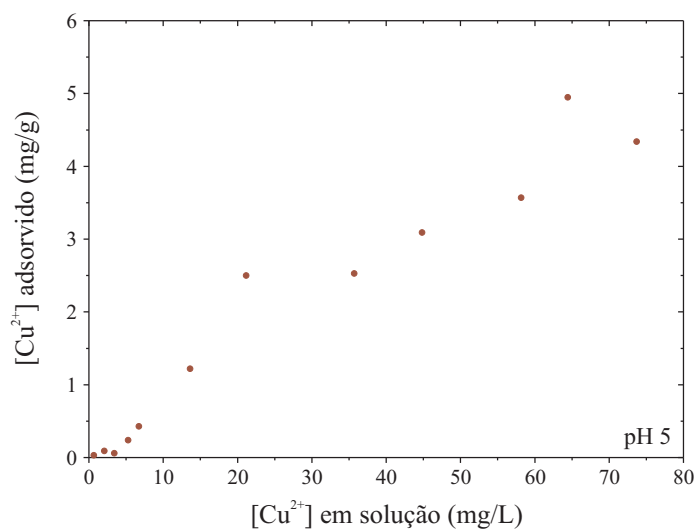


Figura xi: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica a pH 5.

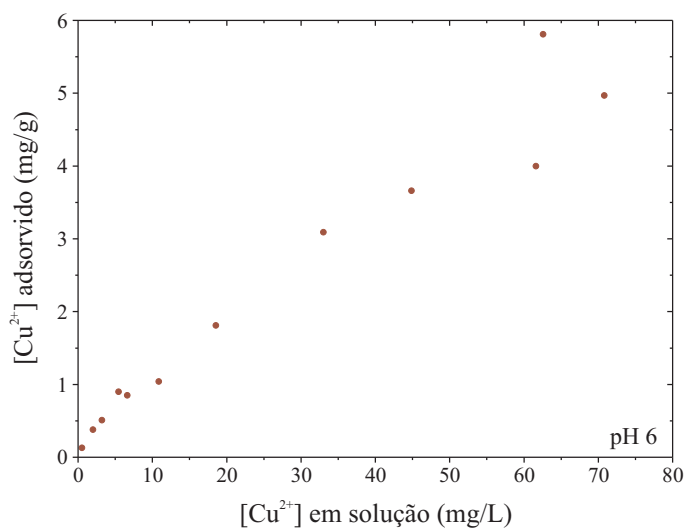


Figura xii: Capacidade de adsorção de Cu^{2+} para diferentes concentrações de Cu^{2+} em solução amostra M3R3b sem óxidos/hidróxidos de Fe e sem matéria orgânica a pH 6.

III – Gráficos de Ajuste dos Modelos Isotérmica de Adsorção de Freundlich e de Langmuir.

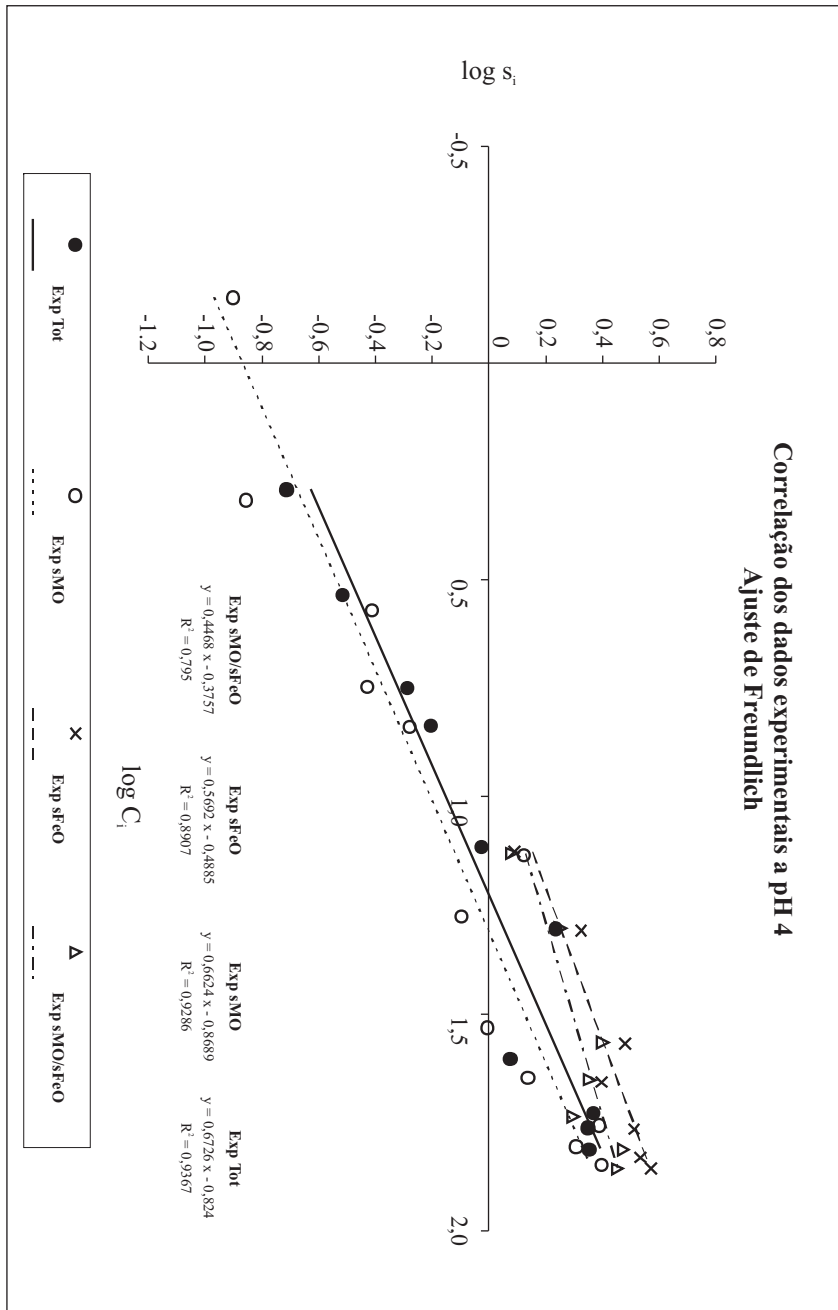


Figura xiii: Correlação ao modelo de Freundlich dos dados experimentais para as diferentes experiências a pH 4.

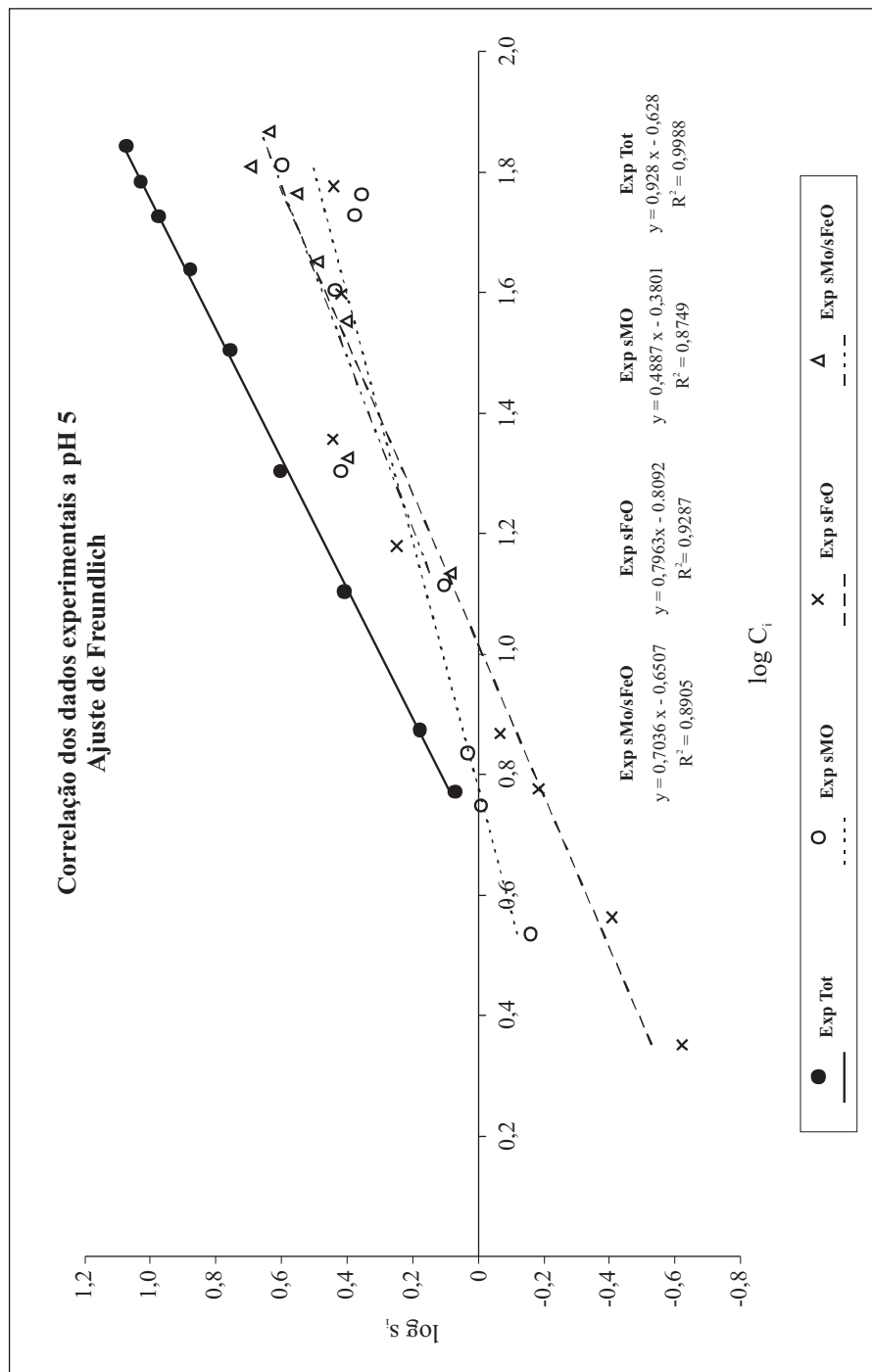


Figura xiv: Correlação ao modelo de Freundlich dos dados experimentais para as diferentes experiências a pH 5.

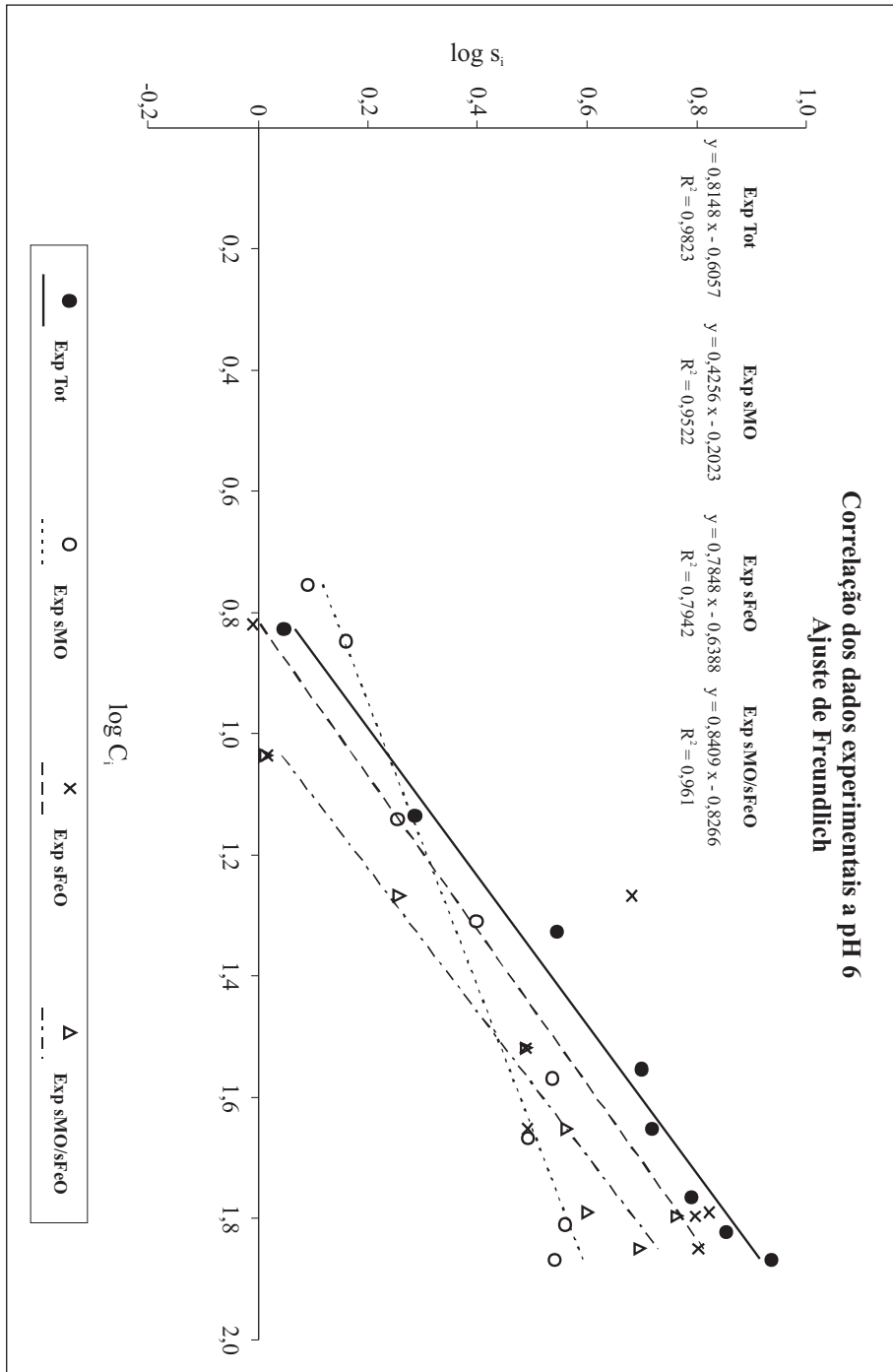


Figura xv: Correlação ao modelo de Freundlich dos dados experimentais para as diferentes experiências a pH 6.

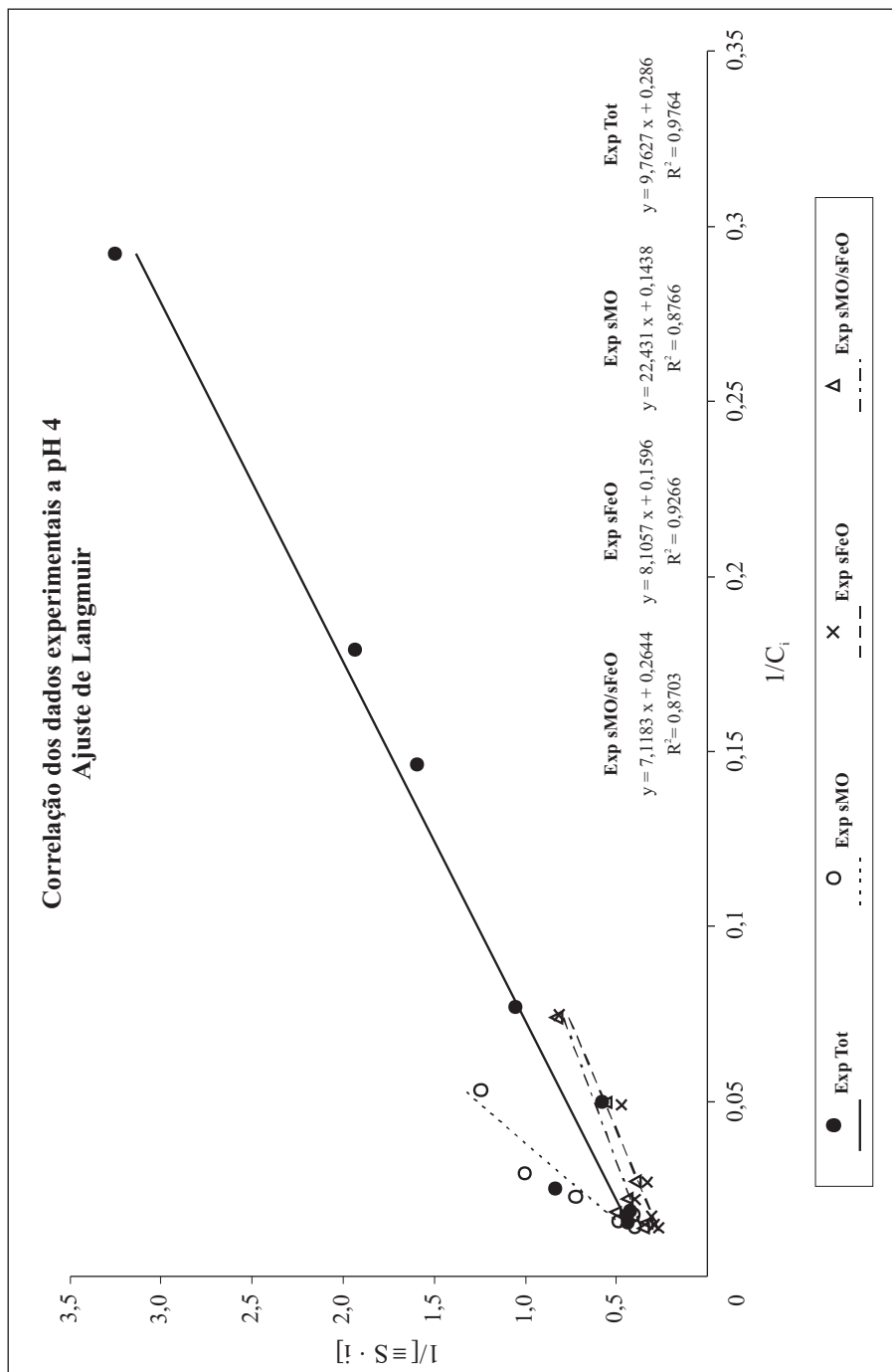


Figura xvi: Correlação ao modelo de Langmuir dos dados experimentais para as diferentes experiências a pH 4.

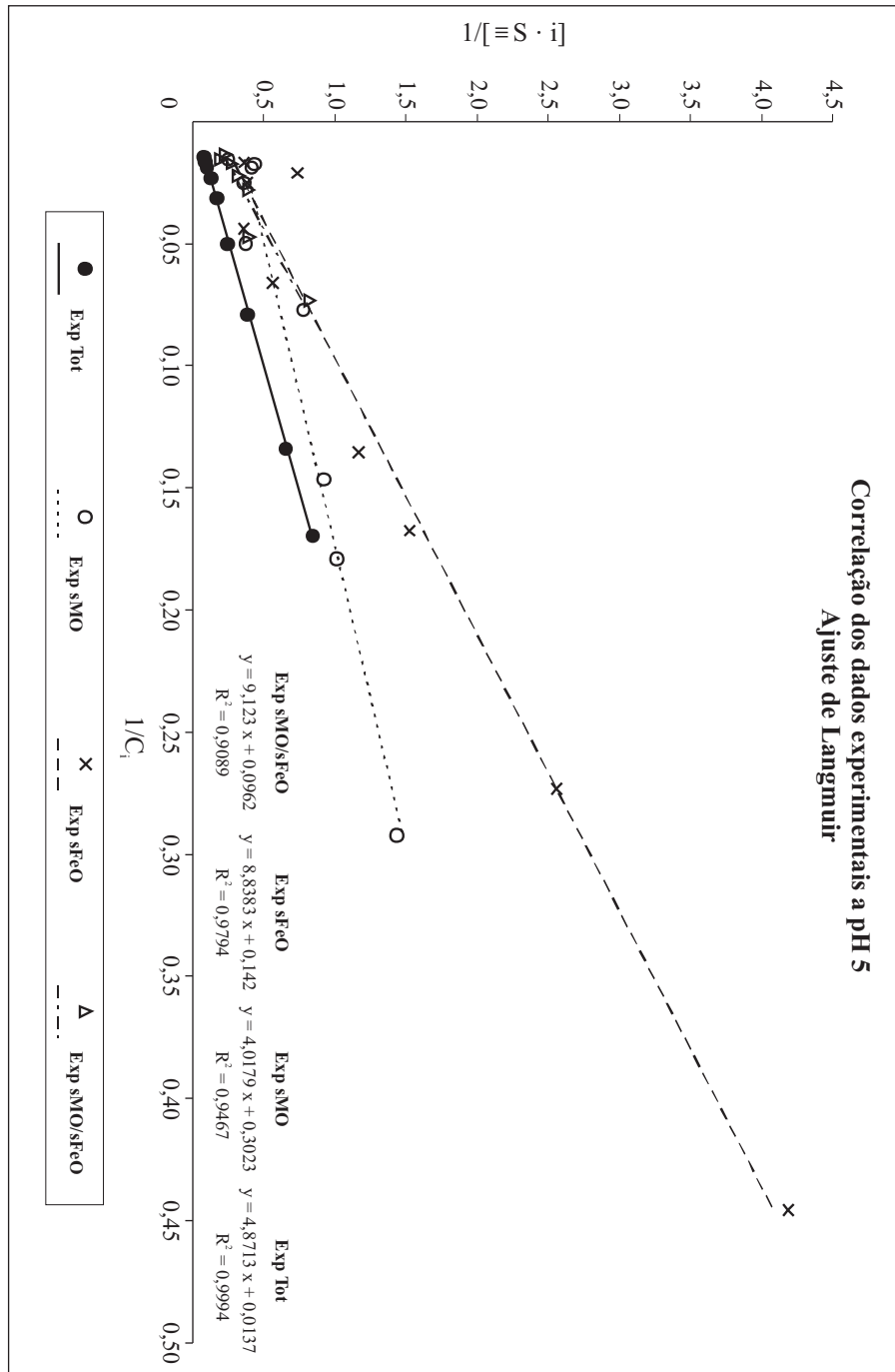


Figura xvii: Correlação ao modelo de Langmuir dos dados experimentais para as diferentes experiências a pH 5.

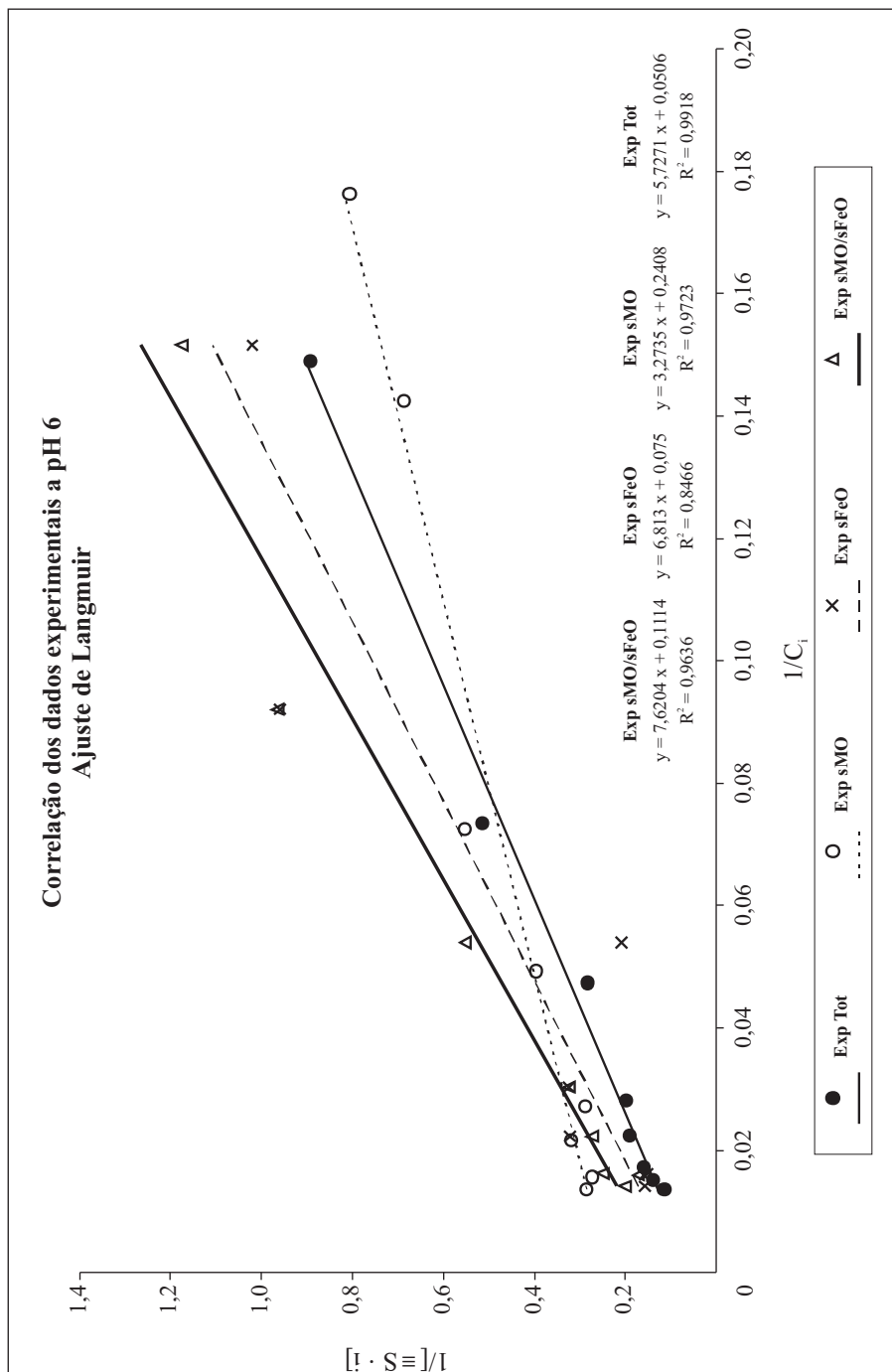


Figura xviii: Correlação ao modelo de Langmuir dos dados experimentais para as diferentes experiências a pH 6.

IV – Gráficos de Isotermicas de Adsorção de Cobre de Freundlich e de Langmuir para a Amostra M3R3b

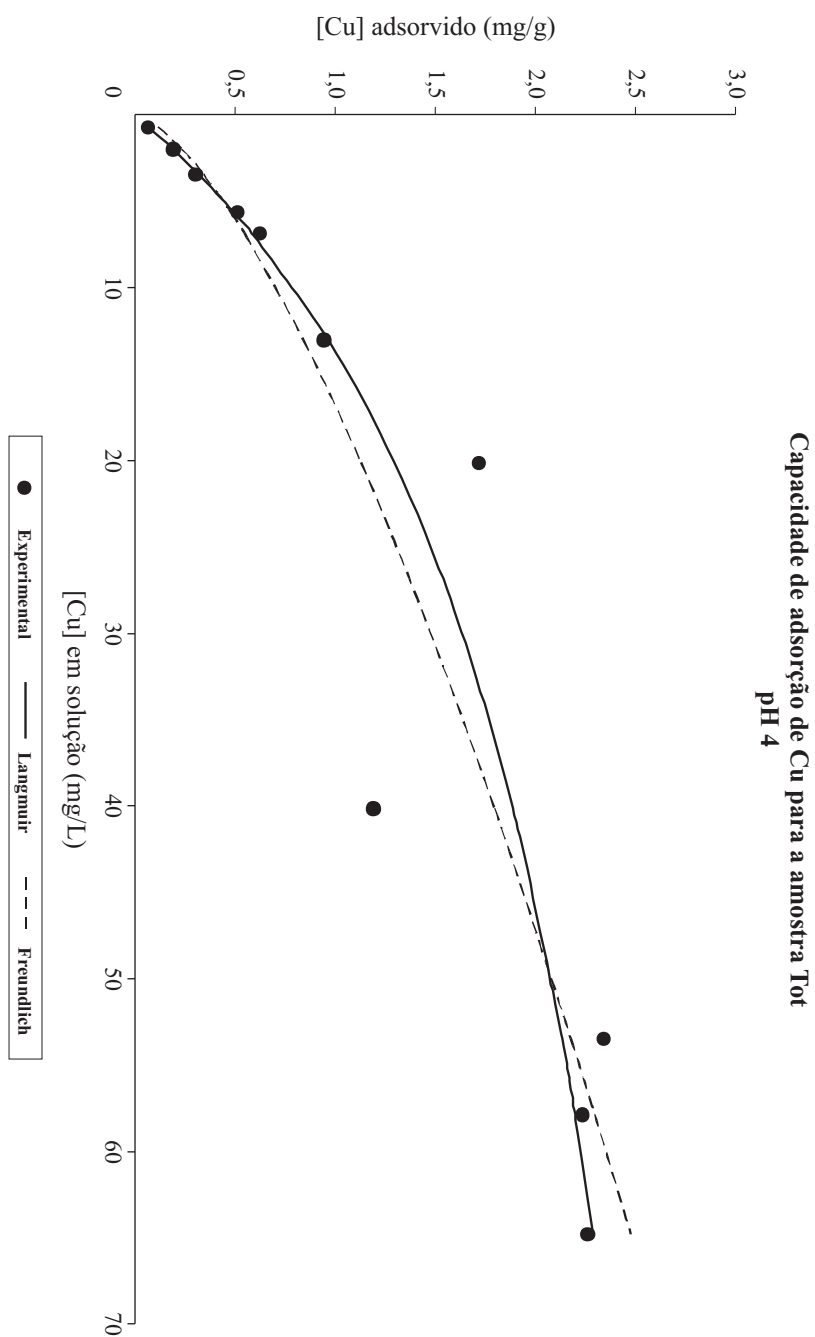


Figura xix: Capacidade de Adsorção da Amostra sem tratamento com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 4.

Capacidade de adsorção de Cu para a amostra SMO
pH 4

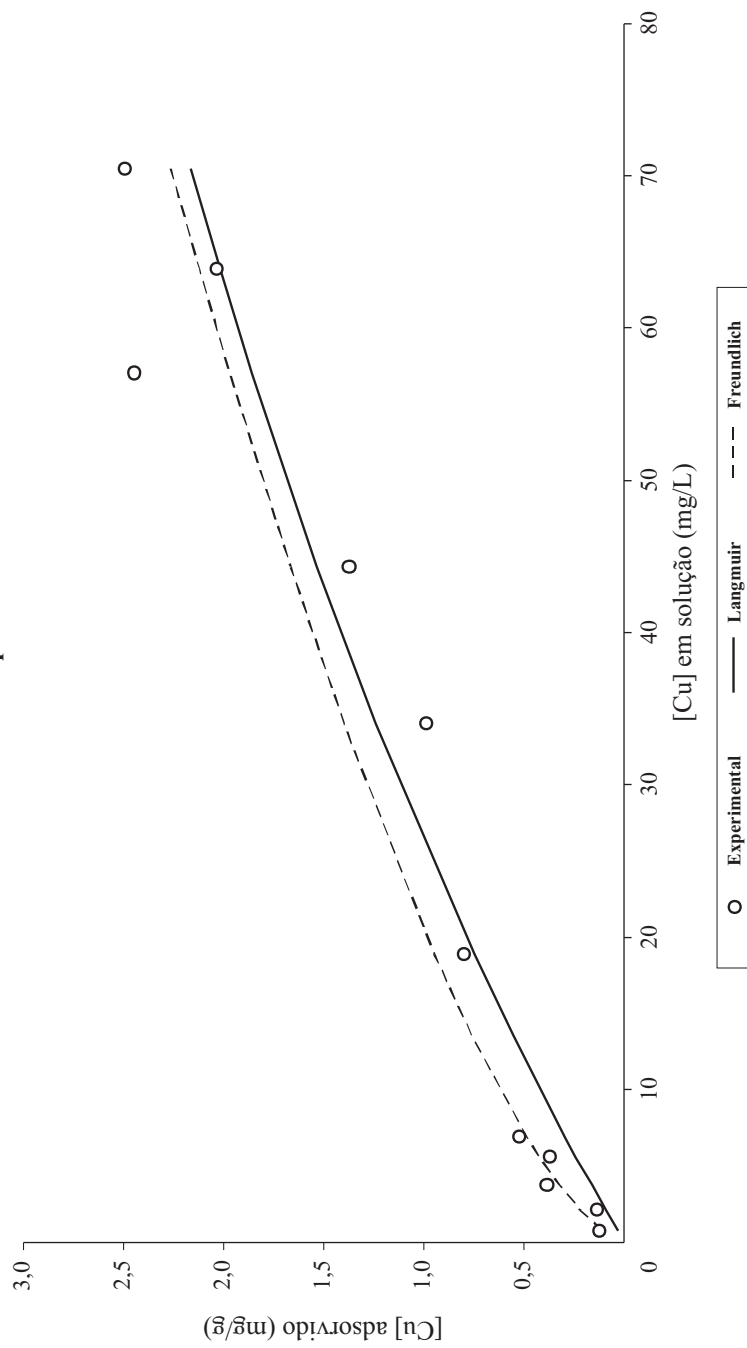


Figura xx: Capacidade de Adsorção da Amostra sem matéria orgânica com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 4.

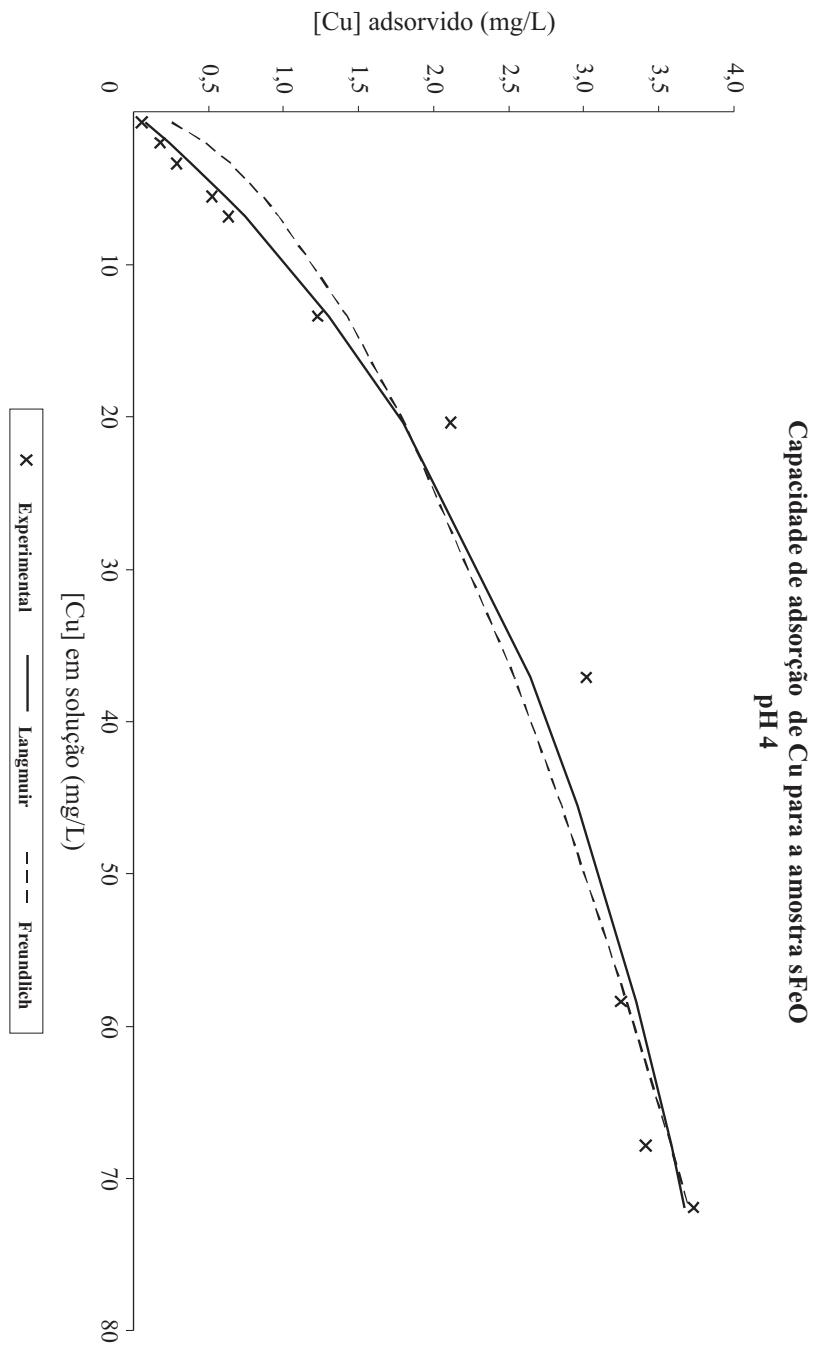


Figura xxii: Capacidade de Adsorção da Amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 4.

Capacidade de Adsorção sMO/sFeO pH 4

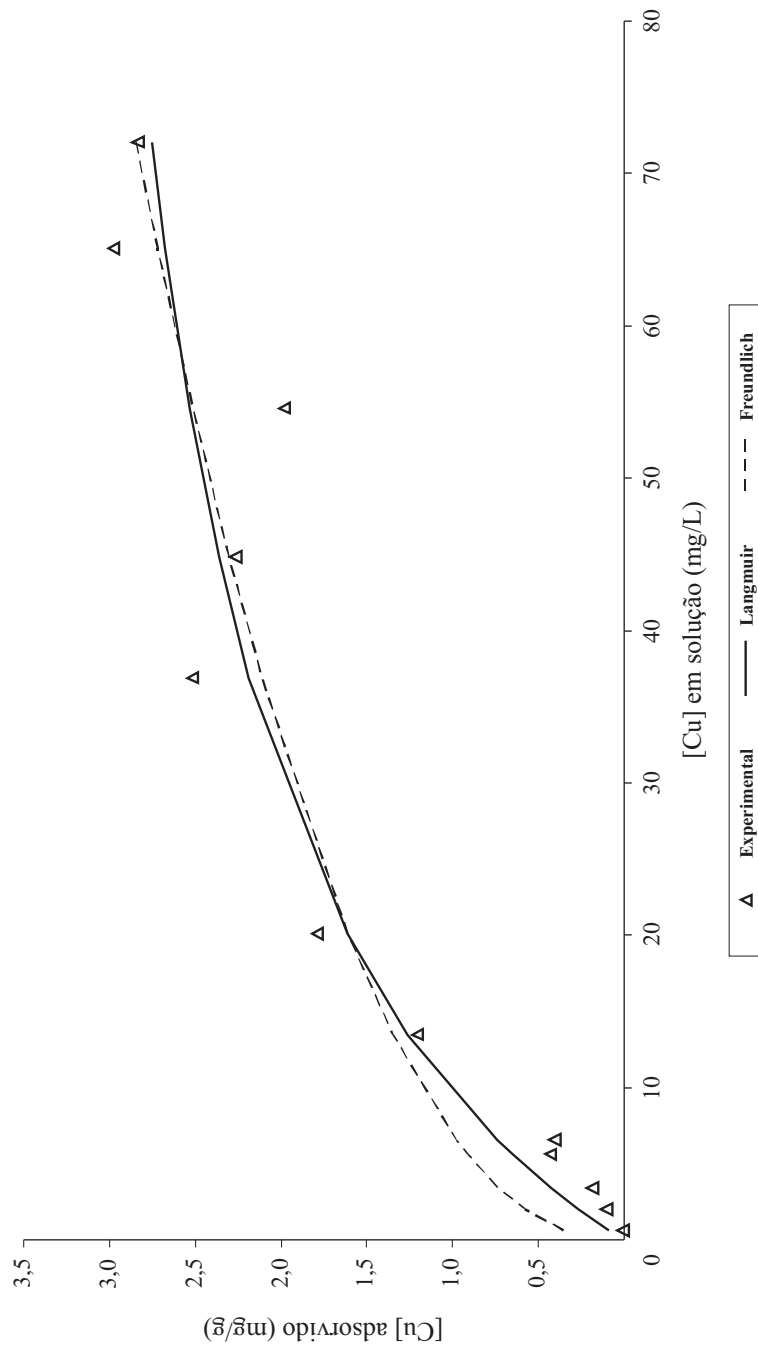


Figura xxii: Capacidade de Adsorção da Amostra sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 4.

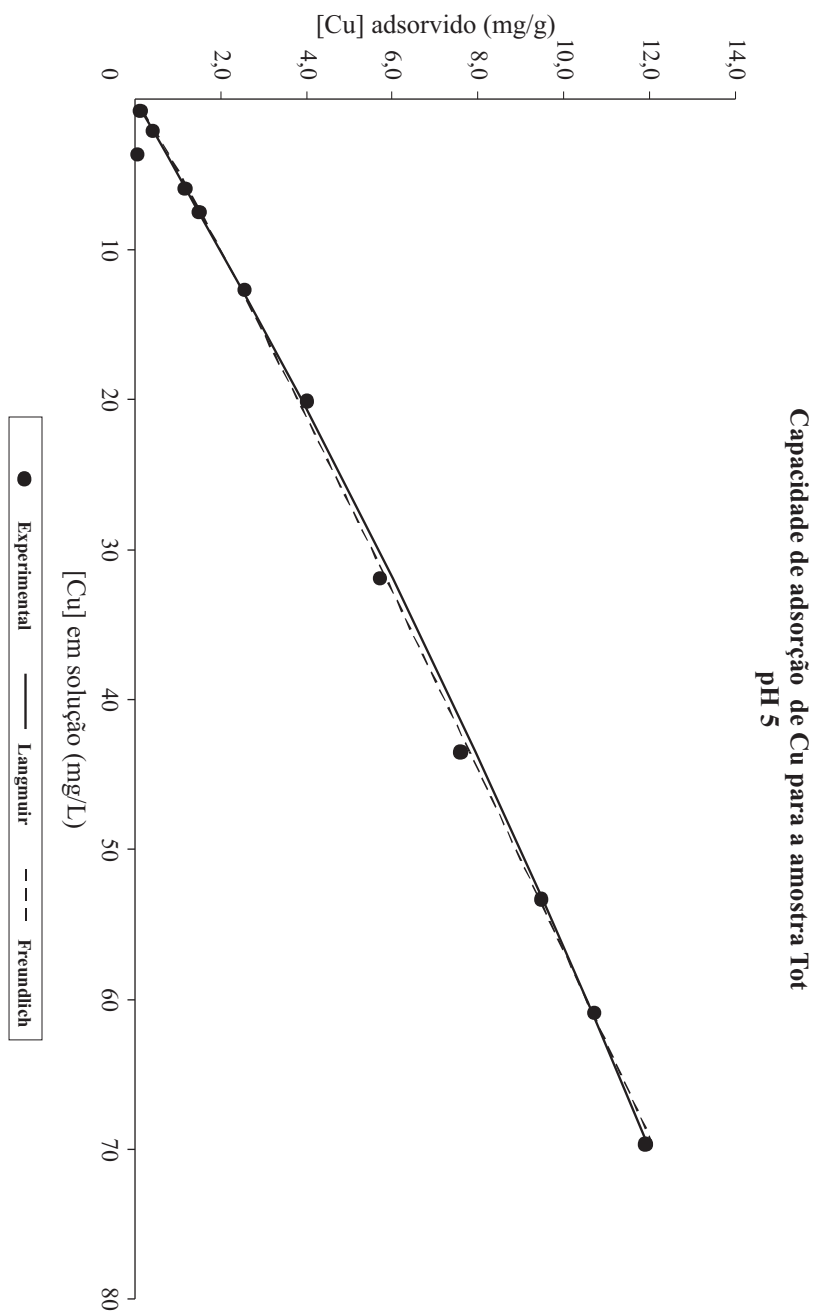


Figura xxiii: Capacidade de Adsorção da Amostra sem tratamento com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 5.

Capacidade de adsorção de Cu para a amostra sMO
pH 5

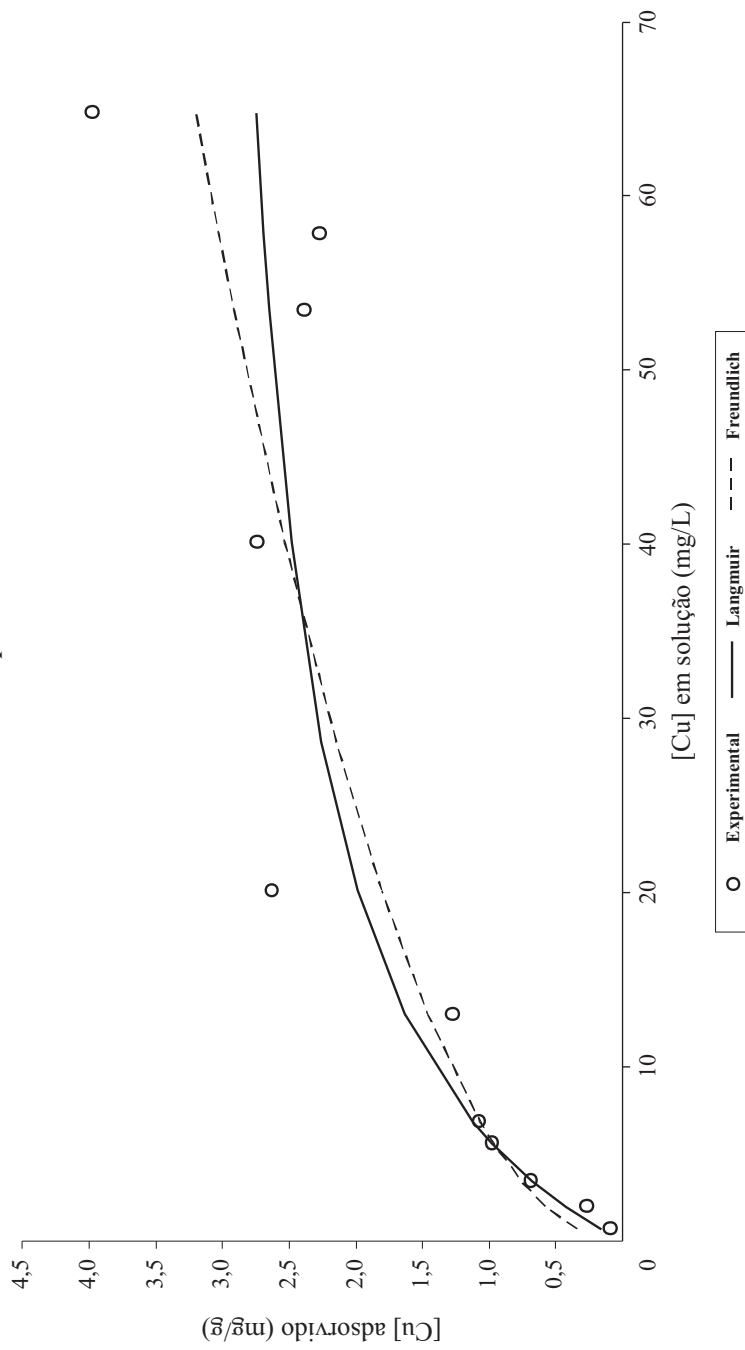


Figura xxiv: Capacidade de Adsorção da Amostra sem matéria orgânica com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 5.

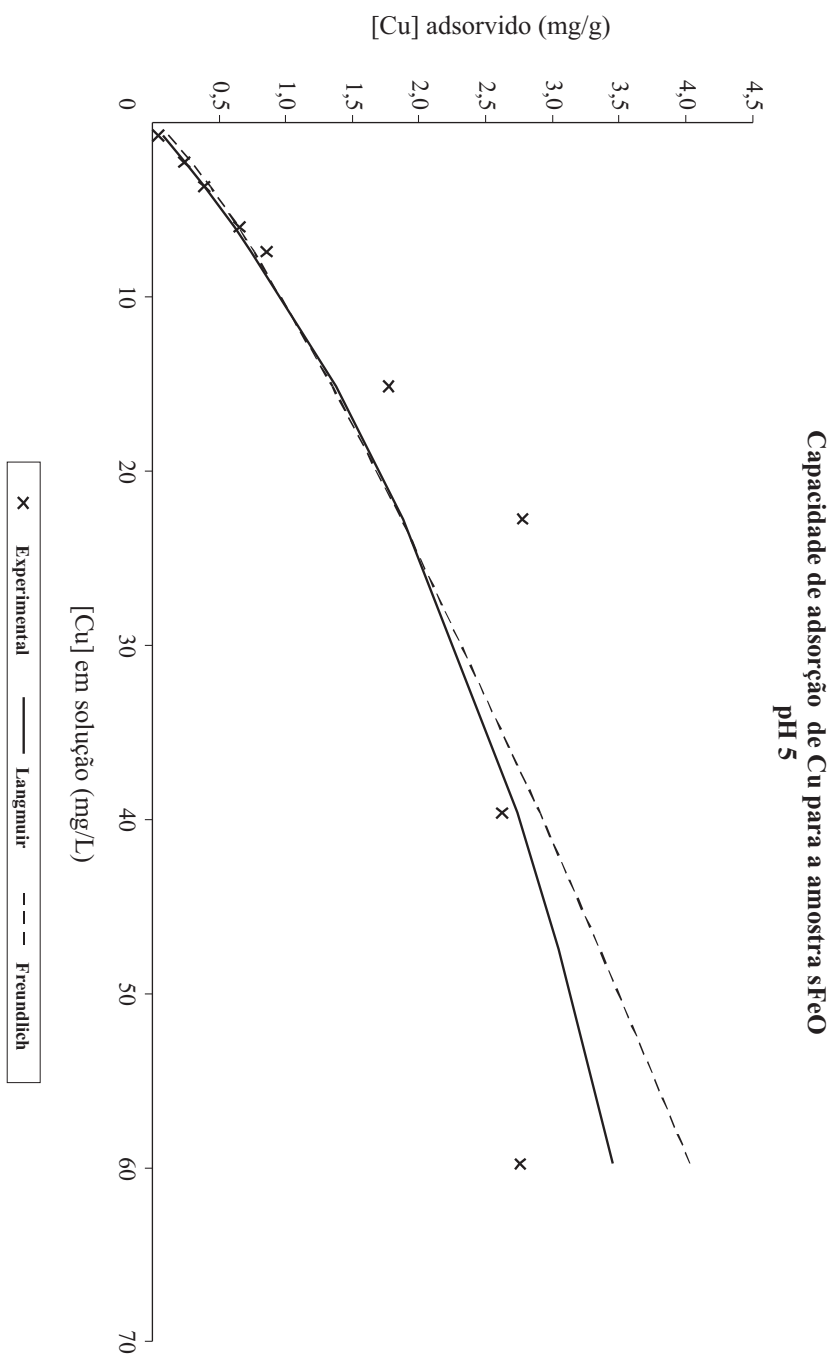


Figura xxv: Capacidade de Adsorção da Amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 5.

Capacidade de Adsorção sMO/sFeO pH 5

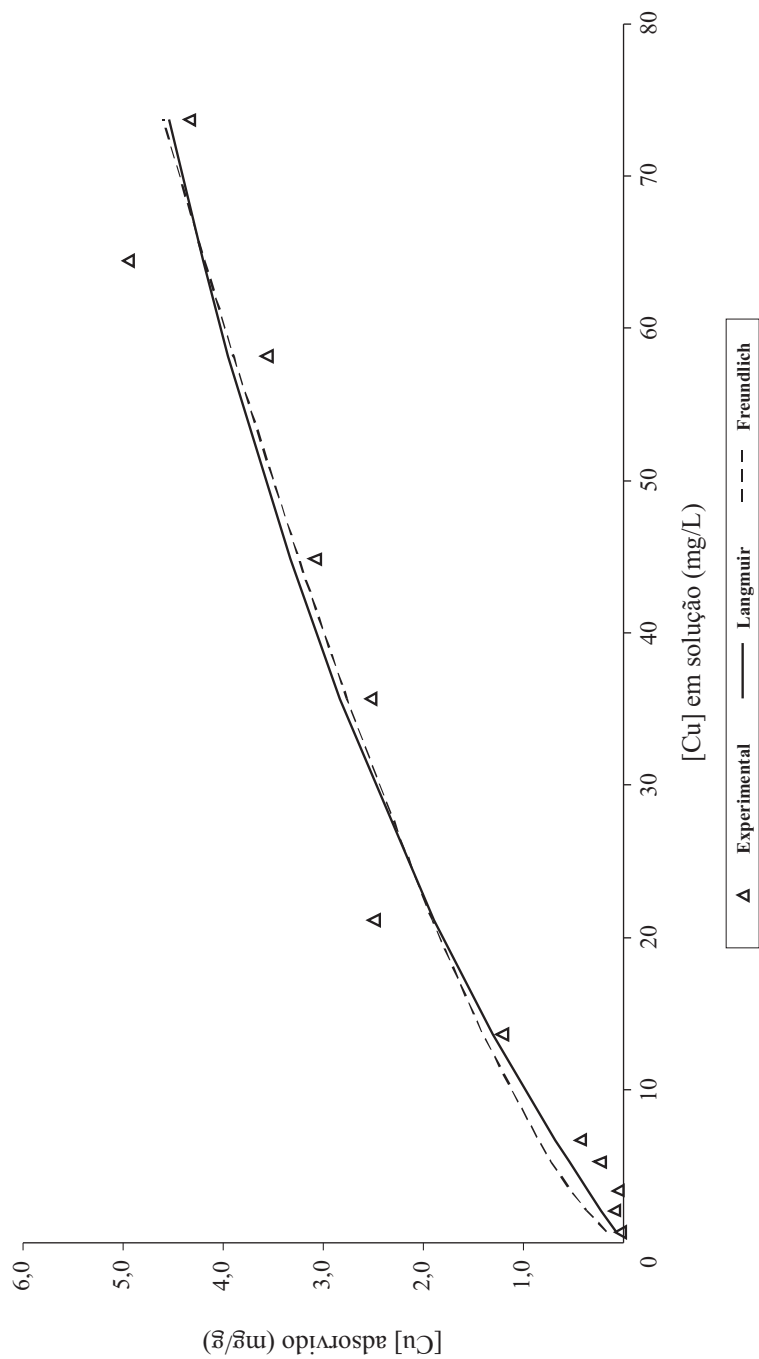


Figura xxvi: Capacidade de Adsorção da Amostra sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 5.

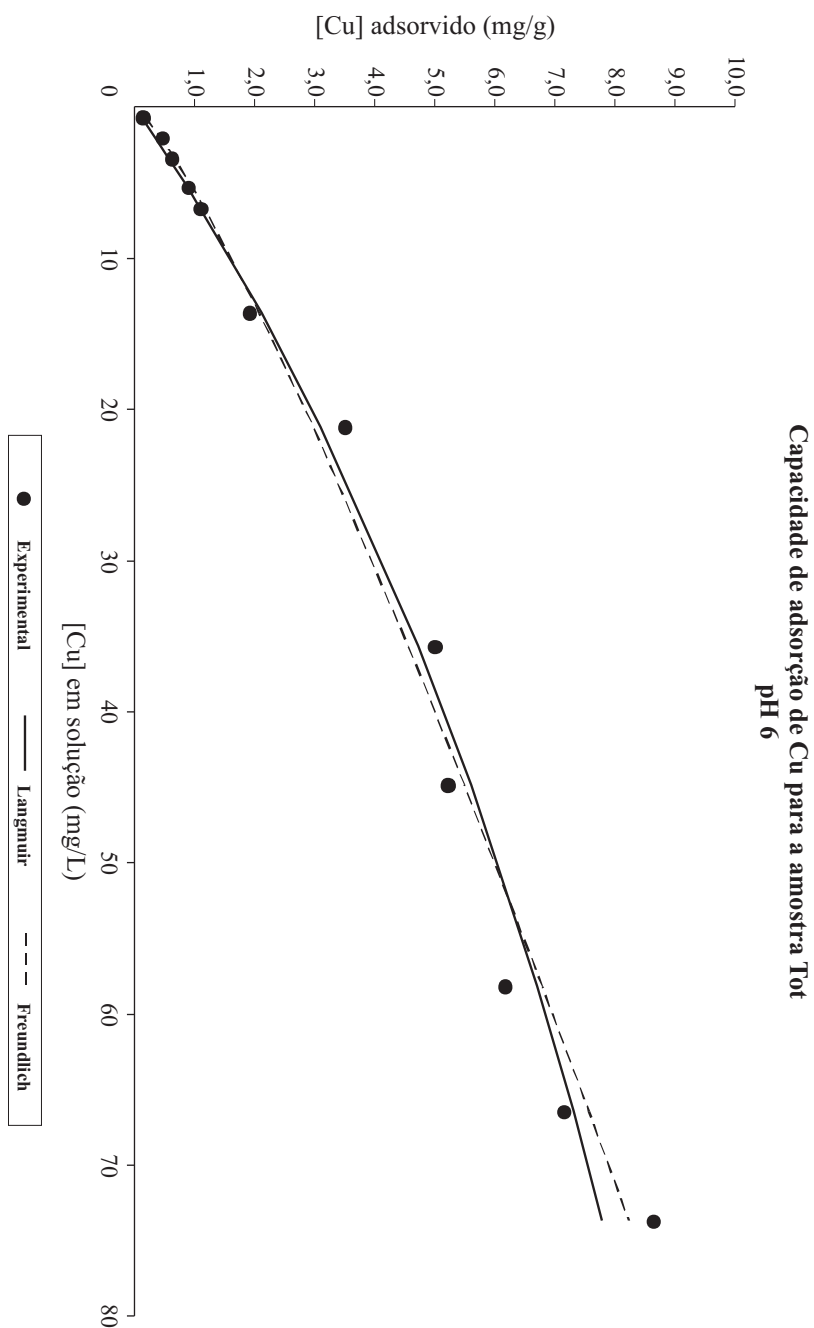


Figura xxvii: Capacidade de Adsorção da Amostra sem tratamento com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 6.

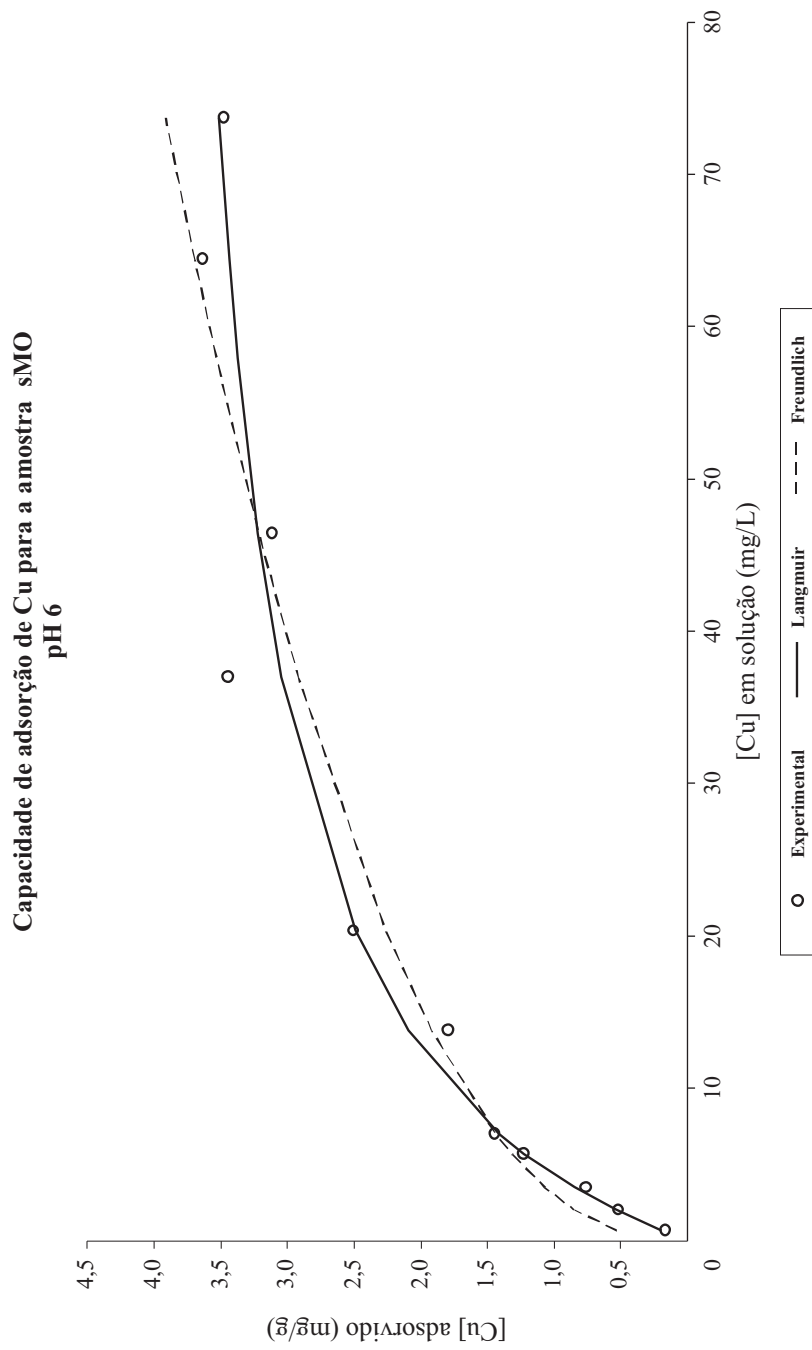


Figura xxviii: Capacidade de Adsorção da Amostra sem matéria orgânica com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 6.

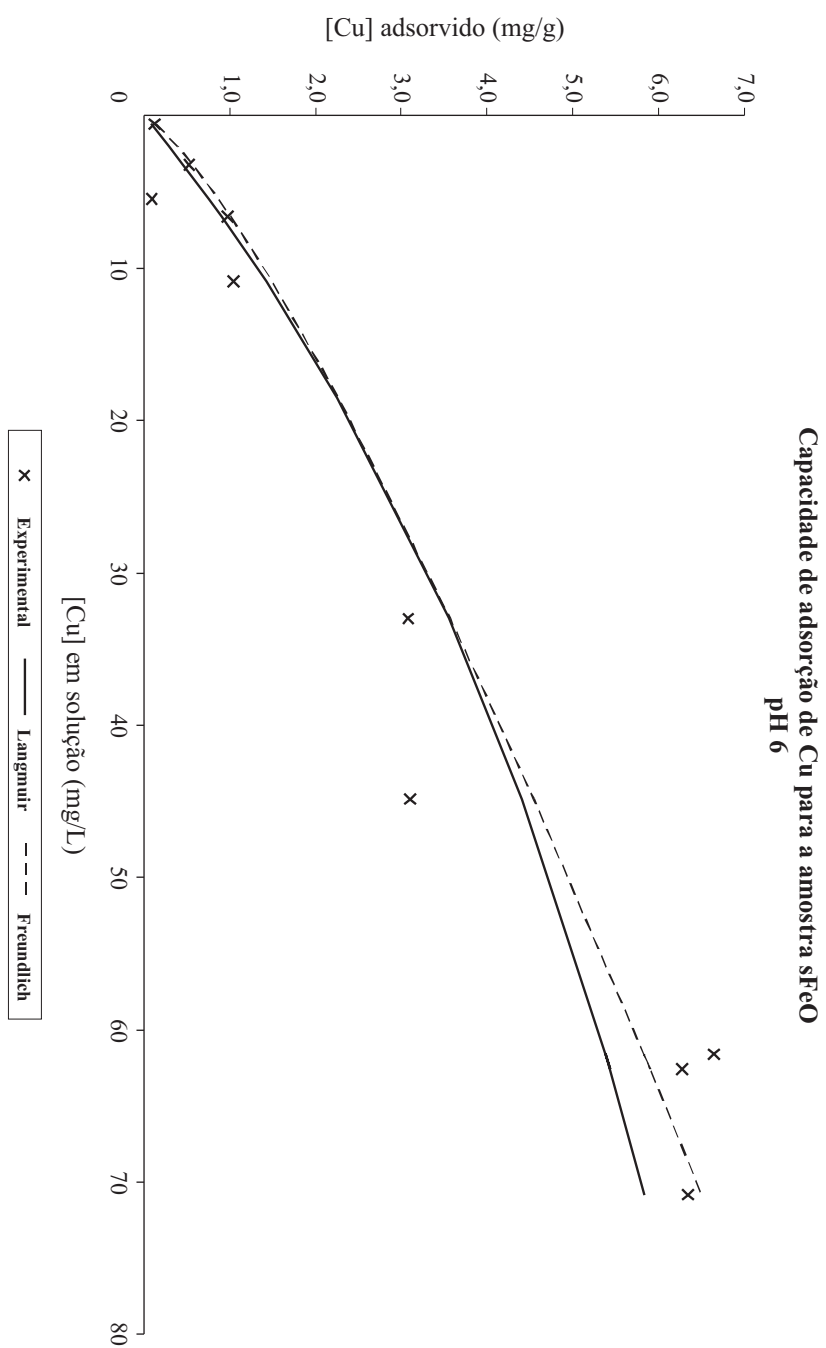


Figura xxix: Capacidade de Adsorção da Amostra sem óxidos/hidróxidos de Fe com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 6.

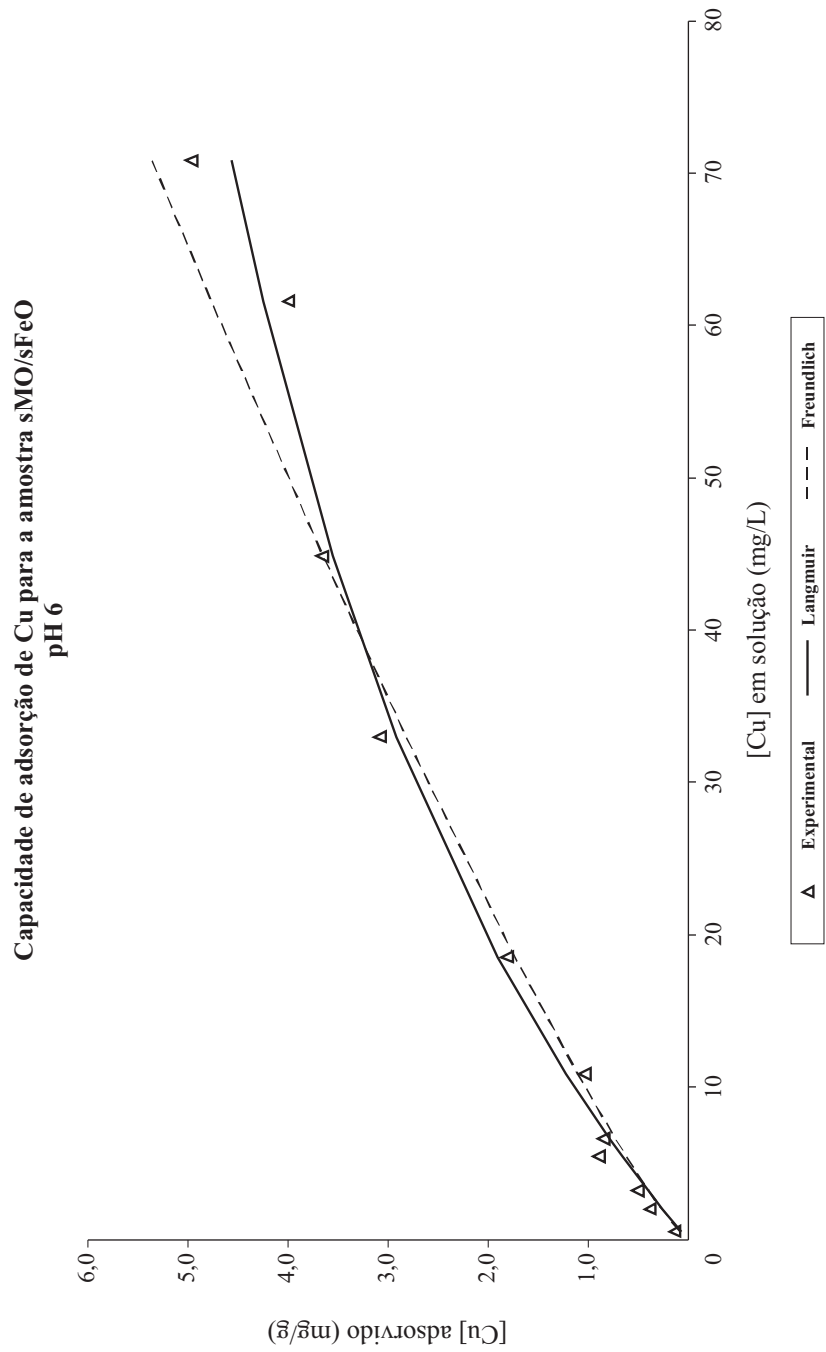


Figura xxx: Capacidade de Adsorção da Amostra sem matéria orgânica e sem óxidos/hidróxidos de Fe com as isotérmicas de adsorção de Freundlich e de Langmuir a pH 6.