

Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo

Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté- Basin – São Paulo

DOI:10.34115/basrv5n1-004

Recebimento dos originais: 03/12/2020

Aceitação para publicação: 07/01/2021

Nancy Isabel Alvarez Acevedo

Doutora

Instituto Politécnico/UERJ

Endereço; R. Bonfim 25, Vila Nova, CEP 28625-570, Nova Friburgo, RJ, Brasil

E-mail: nacevedo@iprj.uerj.br

Marisa Cristina Guimarães Rocha

Professora Doutora, Instituto Politécnico/UERJ

Endereço; R. Bonfim 25, Vila Nova, CEP 28625-570, Nova Friburgo, RJ

E-mail: mrocha@iprj.uerj.br

Luiz Carlos Bertolino

Professor, Doutor

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ

Tecnologista, Centro de Tecnologia Mineral

Endereço; Av. Pedro Calmon 900, CEP 21941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

A área superficial específica é uma das propriedades que exercem efeito significativo nas características adsorptivas de argilas e conseqüentemente sobre seu potencial de aplicação industrial. Neste trabalho, a área superficial específica e a porosidade de duas amostras de argilas provenientes da Bacia de Taubaté, São Paulo, denominadas AA e SF, foram determinadas utilizando-se o equipamento *Area Surface and Porosity Analyser* (ASAP 2020) da Micromeritics, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas. A área superficial específica foi calculada através da aplicação da equação derivada por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O diâmetro médio e o volume de poros nas etapas de adsorção e dessorção foram calculados com base no método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). A área e o volume de microporos foram calculados pelo método t-plot. Nenhuma diferença significativa entre as argilas foi observada a partir dos dados coletados. Ambas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV(a) com laço de histerese tipo H3, características de materiais mesoporosos com poros tipo fenda de tamanho não uniforme. Os valores de área superficial obtidos para a amostra AA, 128,5 m²/g e para a amostra SF, 112,6 m²/g, são comparáveis com os valores observados em bentonitas adsorventes. A análise da distribuição de tamanho de poros revela uma ampla distribuição de tamanhos de poros com predominância de mesoporos na faixa de 150-350 Å. Os

resultados obtidos sugerem que as argilas estudadas podem ser uma alternativa de adsorvente de baixo custo.

Palavras-Chave: argilas, equação de BET, porosidade.

ABSTRACT

The specific surface plays an important role in the adsorption characteristic of clays. Therefore, this property has a great influence on the industrial applications of the clays. In this work, the specific surface area and porosity of two clays samples originated from Taubaté Basin, São Paulo, were evaluated through adsorption and desorption isotherms of N₂ by using the ASAP 2020 equipment. The specific surface area was calculated from the Brunauer, Emmett and Teller (BET) equation. The total volume and average diameter of pores were calculated using the method of Barret, Joyner and Halenda (BJH). The micropores area and volume were calculated using the t-plot method. No significant differences between the clays were observed from the collected data. Both samples presented Type IV (a) isotherms and H3 hysteresis loop, attributed to mesoporous materials with a wide distribution of pore size and slit-like pores. The found specific surface area values were 128.51 m²/g and 112.61 m²/g for sample clays AA and SF, respectively. Both, presents a ample pore distribution with predominance of size mesopores between 150-350 Å.

Keywords: clay, BET equation, porosity.

1 INTRODUÇÃO

As argilas são empregadas em uma série de produtos acabados, por apresentarem propriedades adequadas, pela alta disponibilidade (abundância) e pelo fácil manuseio. Em função da composição mineral e química, as argilas distinguem-se por determinadas propriedades, tais como granulometria, superfície específica, capacidade de troca iônica e viscosidade, que as tornam distinguíveis uma das outras. A sua aplicação industrial baseia-se fundamentalmente nas suas propriedades físico-químicas, as quais, por sua vez, são decorrentes de três fatores: o reduzido tamanho das partículas (inferior a dois micrômetros); a morfologia dos cristais (lamelas) e as substituições isomórficas que podem ocorrer nos argilominerais presentes [1,2].

Por seu poder adsorvente podem ser empregados como peneiras moleculares, agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais minerais, suportes catalíticos, agentes de filtração, adsorventes de óleos em água, adsorventes de pesticidas, veículo para liberação de nutrientes inorgânicos no solo, agente de remediação ambiental por imobilização de metais pesados ou radioisótopos no meio ambiente, etc. [1-6]. A área superficial específica é uma das propriedades que exercem efeito significativo nas

características adsorptivas de argilas e conseqüentemente sobre seu potencial de aplicação industrial pelo que sua avaliação é de grande importância.

Diversos métodos e técnicas têm sido desenvolvidos para determinar a área superficial específica de materiais. Para argilominerais, os métodos mais empregados estão baseados na formação de camadas monomoleculares sobre a superfície do material seja por adsorção química (quimissorção) de moléculas polares como glicerol, etileno glicol e etileno glicol mono etil éter (EGME), ou por adsorção física (fisissorção) de moléculas gasosas apolares como nitrogênio, argônio oxigênio [7-9].

A adsorção física de moléculas gasosas apolares resulta de forças de atração fracas (forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio) estabelecidas entre as moléculas de gás adsorvidas (adsorvato) e a superfície do adsorvente. Conhecendo a capacidade de monocamada, r_m^f [moles], definida como a quantidade de adsorvato requerido para cobrir toda a superfície do sólido com uma monocamada de moléculas; e a área efetivamente ocupada por uma molécula adsorvida nesta monocamada completamente formada, a_m ; a área superficial, AS , é obtida da Eq. (1) [10].

$$AS = r_m^f \cdot N \cdot a_m \quad (1)$$

na qual, N é a constante de Avogadro.

A área superficial específica ou superfície específica é definida como a razão da área superficial absoluta de um sólido para sua massa expressa em m^2/g ; inclui as superfícies externas das partículas sólidas, bem como todas as porções das superfícies internas acessíveis ao adsorvato. A sua magnitude é influenciada por vários fatores, tais como: densidade, distribuição dimensional do grão, forma das partículas e regularidade da(s) superfície(s) [2,11].

A porosidade das partículas que constituem o sólido também influencia na magnitude da superfície específica [11]. Argilas e argilominerais são materiais porosos conformados por diversas estruturas empilhadas multiescala. A estrutura básica dos argilominerais lamelares está constituída de camadas (lamelas) constituídas por folhas tetraédricas (T) de sílica e folhas octaédricas (O) de hidróxido de alumínio condensadas em formato tipo T:O ou T:O:T; Partículas (cristalitos) são formadas por empilhamento em arranjos paralelos dessas lamelas; Agrupamentos dessas partículas formam agregados

e ainda há agrupamentos desses agregados [12]. Aylmore *et al.* [13] descrevem a presença de regiões nas que as lamelas se encontram empilhadas em arranjos paralelos não necessariamente em perfeita ordem cristalino, essas regiões desordenadas denominaram regiões “quasecristalinas”.

Materiais porosos são classificados em função do tamanho dos poros que contem na sua estrutura como: microporosos (contem poros de tamanho menor de 2 nm), mesoporosos (contem poros de tamanho de ≈ 2 até 50 nm) e macroporosos (contem poros de tamanho maior de 50 nm) de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) [10]. Nos argilominerais, os macroporos (tamanho maior de 50 nm) são geralmente poros interagregados, gerados pelo empilhamento de agregados com alinhamento preferencial [12]. Esses poros não contribuem significativamente nos processos de adsorção comparado com os meso e microporos. Os mesoporos (poros de tamanho na faixa de 2-50 nm) são principalmente poros interpartículas e exercem influência menor do que os microporos na área superficial. Os microporos (poros de tamanho menor de 2 nm) podem se localizar nos espaçamentos intrapartícula nas regiões empilhadas “quasecristalinas” e no espaçamento intercamada parcialmente acessíveis ao adsorvato nas bordas das partículas de argilominerais expansíveis [5, 8, 13-16]

A área superficial específica dos aluminossilicatos é avaliada normalmente através dos dados fornecidos pelas isotermas de adsorção de nitrogênio (N_2) a 77 K, as quais são obtidas como função da quantidade de N_2 adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, a temperatura constante [17]. Modelos clássicos utilizados para determinar a área superficial específica são: o modelo de Langmuir, desenvolvido para adsorção monocamada, e o modelo de Brunauer-Emmet-Teller [18] desenvolvido para adsorção em multicamadas

Argilas apresentam valores de superfície específica entre 5 – 200 m^2/g [2,16]. Argilominerais como caulinita e algumas micas apresentam somente superfícies externas que fornecem valores na faixa de 10-70 m^2/g , minerais do grupo da esmectita e vermiculita apresentam extensas área externas e internas que podem gerar valores totais de até 820 m^2/g [9]. Valores entre 750-800 m^2/g são valores máximos calculados para uma montmorilonita “teórica” [19,20]. As ilitas apresentam valores de superfície específica entre 50-100 [21].

As isotermas também permitem quantificar o volume de gás adsorvido em meso e microporos presentes no material. Isto, no primeiro caso a partir da avaliação do loop

de histerese entre as curvas de adsorção e dessorção e no segundo caso do análise da curva de adsorção na faixa das baixas pressões parciais. Um parâmetro muito importante no estudo da estrutura porosa é a distribuição de tamanho de poro ou volume de poro em função do tamanho do poro. Um método muito utilizado com esta finalidade é o desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda [22] conhecido como método BJH, o qual calcula a distribuição de mesoporos usando o modelo de Kelvin para a condensação capilar.

O método desenvolvido por De Boer e Lipens [23] é o método mais utilizado para análise de microporosidade usando gás nitrogênio [243]. Este método baseia-se na comparação da isoterma do material com uma isoterma de referência obtida para um material não poroso quimicamente semelhante ao material em estudo.

O trabalho tem como objetivo determinar a área específica e a porosidades de duas amostras de argilas provenientes da Bacia de Taubaté no estado de São Paulo, baseados na adsorção de gás nitrogênio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento do estudo foram utilizadas amostras de argilas provenientes da Bacia de Taubaté fornecidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Previamente as amostras foram submetidas ao processo de beneficiamento visando à remoção das impurezas mineralógicas e a concentração dos argilominerais. Neste estudo foi utilizada a fração menor de 0,022 mm.

A análise granulométrica, baseada no método de sedimentação por gravidade, foi realizada com o equipamento Sedigraph 5100 da Micromeritics. Preparou-se uma dispersão utilizando-se 60 ml de água deionizada, contendo 3g de amostra. Em seguida, homogeneizou-se, por 30 minutos, em agitador magnético, e por 4 minutos, em ultrassom (amplitude 30). O objetivo dessa análise é determinar o teor da fração argila nas amostras.

O análise mineralógico pela técnica de difração de raios X (DRX) foi desenvolvido em um difratômetro Bruker-D4 Endeavor (radiação Co-K α , $\lambda=1,79 \text{ \AA}$), 40 kV/40 mA; com velocidade do goniômetro 0.02° em 2θ / passo; tempo de contagem/passo de 0.5 s e barrido de $4-80^\circ$ em 2θ . A interpretação qualitativa do espectro foi feita por comparação com padrões contidos na base de dados PDF02 (ICDD, 2006), com o software DiffracPlus Bruker. A análise química foi realizada com a técnica de fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento Shimadzu EDX-720 com a amostra em p \hat{o} submetida a vácuo.

A determinação de área superficial específica e análise da porosidade foram determinadas por adsorção de nitrogênio a temperatura ≈ 77 K, usando o equipamento Micromeritics, ASAP 2020, no Laboratório de Caracterização Instrumental do Instituto de Química na UERJ-Rio de Janeiro.

As amostras, condicionadas em tubo de amostras, inicialmente foram submetidas a um pré-tratamento de degaseificação (DEGAS) a 120°C por 60 horas, para eliminar substâncias que podem ter sido adsorvidas do meio ambiente. Finalizada a etapa de degaseificação foram transferidas para a unidade de análise. Na unidade de análise o tubo contendo a amostra é colocado dentro de um recipiente isolado termicamente (*Dewar*), contendo N_2 líquido, e submetido ao vácuo por uns minutos antes de iniciar a injeção do gás N_2 .

Na Tabela 1 se mostra as condições do ensaio adsorção/dessorção do N_2 .

Tabela 1 – Condições experimentais do ensaio de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Amostra	Massa amostra (g)	Temperatura do banho ($^{\circ}\text{C}$)	Intervalo de equilíbrio (s)
AA	0,7085	-197,671	10
SF	0,7862	-195,666	10

Isotermas de adsorção são obtidas registrando a quantidade de gás adsorvida sobre a amostra em cada incremento de pressão até a saturação, na faixa de pressões relativas entre 0,009 - 0,99. Atingida a saturação, se inicia o processo inverso, a dessorção, processo no qual a pressão diminui gradativamente. Registrando a quantidade dessorvida em cada decréscimo de pressão obtém-se a isoterma de dessorção.

A amostra permanece dentro do *Dewar* até finalizar a análise. Todo o processo é controlado automaticamente e analisado com software próprio do equipamento. Ao término da análise foram obtidas as respectivas isotermas de adsorção- dessorção. Reporta-se:

- A área superficial específica determinada usando o método BET pela técnica de multiponto. Para isso, foi utilizada a Equação BET na sua forma linear, Eq. (2) [24]

$$\frac{1}{v_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C-1}{v_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m \cdot C}$$

(2)

onde: v_a [cm^3/g] é o volume específico do N_2 adsorvido nas CNTP (273,15 K; 760 mmHg); v_m [cm^3/g] é a capacidade monocamada de adsorção do material, definida como o volume específico de gás adsorvido nas CNTP para produzir uma monocamada completa sobre a superfície da amostra a uma pressão parcial P [mmHg], de adsorvato N_2 em equilíbrio com a superfície a 77,4 K (ponto de ebulição do N_2); P_0 [mmHg] é a pressão de saturação do N_2 a 77,4 K; C é uma constante adimensional relacionada com a entalpia de adsorção do N_2 sobre a amostra (primeira camada adsorvida) e P/P_0 é a pressão relativa. Para os cálculos assumisse que a molécula de nitrogênio ocupa uma área efetiva de adsorção de $16,2 \text{ \AA}^2$, e que a densidade do nitrogênio condensado nos poros é igual à densidade do nitrogênio líquido a 77 K, $\rho_{\text{N-líquido}} = 0,81 \text{ g/cm}^3$.

A representação gráfica da Eq. (2) permite determinar a capacidade monocamada do material. O método de mínimos quadrados é utilizado para ajustar os dados experimentais à equação de uma reta ($y=mx+b$), onde o primeiro termo da Eq. 2 é a variável dependente e P/P_0 é a variável independente. Dos coeficientes da reta obtida derivam-se a capacidade monocamada e a constante BET. O declive da reta, m é $(C-1)/v_m C$ e o coeficiente linear, b é $1/v_m C$.

Calculado v_m , a área superficial do adsorvente determinada pelo método BET, αS_{BET} [m^2/g] pode ser determinada através da Eq. (3),

$$\alpha S_{\text{BET}} = \frac{v_m N_A A_E}{v_m(g)}$$

(3)

onde N_A é o número de Avogadro, A_E é a área efetiva da molécula adsorvida e $v_m(g)$ é o volume do gás - CNTP.

- O volume total de poros (V_T) determinado à pressão relativa máxima do ramo de adsorção na isoterma, $P/P_0=0,98$, pelo volume cumulado de gás adsorvido dentro dos poros transformado em volume equivalente de N_2 líquido.
- A distribuição de tamanho do poro (DTP) e o tamanho médio dos poros. A DTP é expressa graficamente na forma de $dV/d(\log D)$, derivada de volume de poro normalizado para intervalo do diâmetro de poro, *versus* tamanho de poro. O parâmetro, tamanho médio dos poros é determinado a partir dos picos das curvas DTP utilizando-se o método BJH [21]. O método determina a distribuição de tamanho de mesoporos, assumindo o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão e que os poros estão totalmente preenchidos quando $P/P_0 \approx 1$. O poro perde conteúdo de adsorvato líquido condensado (núcleo do poro), a uma pressão relativa particular relacionada com o raio do núcleo pela equação de Kelvin, Eq. (4),

$$r = \left(\frac{-2\gamma_{LV}v_M}{RT} \times \frac{1}{\ln(P/P_0)} \right)$$

(4)

onde: P é a pressão de equilíbrio, γ_{LV} é a tensão superficial líquido-vapor, v_M é o volume molar do adsorvato líquido e r é o raio do poro.

Para essa particular pressão relativa, evaporado o núcleo do poro, permanece sobre as suas paredes uma camada de adsorvato cuja espessura pode ser calculada usando a Equação de Espessura de Halsey, Eq. (4).

$$t = 3,54[-5/\ln(P/P_0)]^{0,333}$$

(5)

Deste modo pode se relacionar para cada ponto o volume de poro com seu diâmetro obtendo-se o gráfico de distribuição de tamanhos de poro.

- A área e o volume de microporos. Esses parâmetros são determinados pelas curvas-t. No método, a quantidade de nitrogênio adsorvido é colocada em gráfico em função da espessura da multicamada $t[\text{Å}]$ medida sobre um material poroso padrão com constante C de BET comparável, usando a equação de Harkins-Jura, Eq. (6),

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right]^{0,5}$$

(6)

O volume de microporos v_{microp} [cm^3 líquido/g] é obtido da extrapolação da reta do platô até o eixo y, e usando a Eq. (7),

$$v_{microp} = (b [\text{cm}^3/\text{g CNIP}]) \times (D [\text{cm}^3 \text{ líquido}/\text{cm}^3 \text{ CNIP}])$$

(7)

onde, b é o coeficiente linear da reta no gráfico.

A área de microporos, a_{microp} [m^2/g], é simplesmente a diferença entre a área superficial total, a_{BET} e a área externa, a_{SE} [m^2/g], a qual é determinada com a Eq. (8),

$$a_{SE} = \frac{(m [\text{cm}^3/\text{g} - \text{Å STP}]) \times (10^{10} \text{ Å}/\text{m}) \times (D [\text{cm}^3 \text{ líquido}/\text{cm}^3 \text{ STP}])}{F \times (10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}$$

(8)

onde: m é o coeficiente angular da reta no gráfico, $F=1,000$ é o fator de correção da área superficial para N_2 ; $D=0,0015468$ é o fator de conversão de densidade [25].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram uma alta concentração de fração argila nas amostras avaliadas, ao redor de 88%, com diferença quase imperceptível entre seus valores. A fração argila considerada como a fração abaixo do tamanho de 0,002 mm (2 μm), é a fração rica em argilominerais.

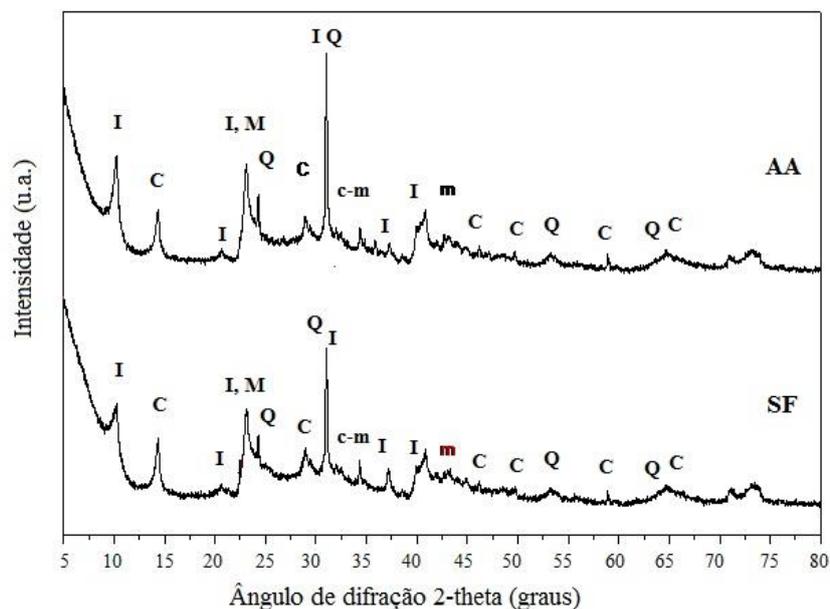
Tabela 2 - Distribuição granulométrica (em %) das argilas AA e SF.

Amostra	Fração (%)		
	Areia (diâmetro $>0,53 \mu\text{m}$)	Silte (diâmetro $2 - 53 \mu\text{m}$)	Argila (diâmetro $<2 \mu\text{m}$)
AA	0,3	12,3	87,4
SF	0,0	11,4	88,6

O alto conteúdo de fração argila presente nos materiais avaliados é um indicativo de boas propriedades adsorventes do material. O tamanho de partícula é um dos fatores que afetam a área superficial de um sólido. Quanto menor o tamanho das partículas maior a área superficial específica; conseqüentemente maior a eficiência e capacidade de adsorção [26, 27].

A análise mineralógica, com base nos difratogramas apresentados na Figura 1, indica presença dos argilominerais: ilita (I) e caulinita (C), associados a quartzo (Q) como minerais predominantes em ambas as argilas, e indícios de presença de montmorilonita.

Figura 1- Difratogramas das amostras AA e SF - (I: ilita, C: caulinita, Q:quartzo; M: montmorilonita; c: calcita; m: muscovita).



A composição química das argilas é também bastante semelhante, como mostra a Tabela 3. As semelhanças encontradas nas caracterizações até aqui apresentadas evidenciam que as amostras de argilas provavelmente sejam da mesma formação geológica.

Tabela 3 – Composição química (em %) das amostras de argilas

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	Traços	P.F.*
AA	50,84	21,48	7,98	3,33	2,78	2,12	0,93	0,50	0,22	0,11	0,08	9,4
SF	49,26	21,33	9,35	2,72	2,61	1,95	0,97	0,45	0,22	0,12	0,09	10,9

*Perda ao fogo

Ambas as argilas contêm alto conteúdo de potássio e de ferro. A presença do óxido de potássio está associada à presença de illita, muscovita e feldspatos. O alto conteúdo de potássio (3,33% e 2,72%) apresentado pelas amostras de argila AA e SF corresponde com a presença do argilomineral illita como observado nos difratogramas e sugere predominância de illita na composição do material [27].

A presença de Fe pode estar relacionada à presença de óxidos de Fe não identificados, e/ou a presença de illita e minerais esmectíticos como a montmorilonita, os que contêm Fe [27]. Argilas brasileiras comumente apresentam valores maiores de 4% de óxido de Fe.

A perda ao fogo (PF) é atribuída principalmente à perda de água formada a partir das hidroxilas do argilominerais e hidróxidos de ferro e alumínio. Inclui também, a perda de CO₂ proveniente de matéria orgânica, sulfatos e sulfetos, e perda de água não liberada a 100 °C por alguns argilominerais [28].

A Figura 2(a) mostra as isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio para as amostras AA e SF. As isotermas obtidas correspondem da isoterma de tipo IV(a) com um laço de histerese compatível com o tipo H3, de acordo com a classificação IUPAC [10]. Muitos adsorvedores industriais mesoporosos respondem com este tipo de isoterma.

Esta variedade de isoterma tem sido reportada para adsorção/dessorção de N₂ e O₂ em montmorilonita naturais. A ausência do planalto na região de altas pressões relativas indica enchimento incompleto dos mesoporos [29].

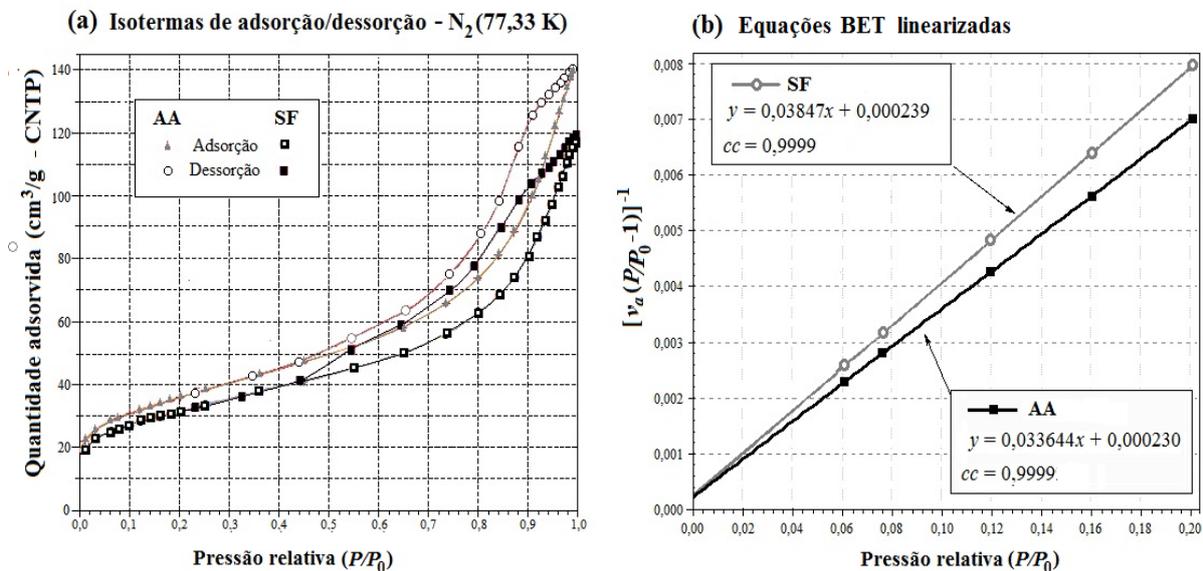
O laço de histerese H3 indica presença de microporos associados à mesoporos e macroporos. Esse tipo de laço é normalmente observado em presença de agregados não

rígidos de partículas em forma de placas originando poros tipo fenda [10], características concordantes com a estrutura de materiais lamelares.

A histerese é um fenômeno gerado pela diferença na pressão de saturação entre a condensação e a evaporação no interior dos poros para um mesmo volume. Esse fenômeno se observa nas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K quando os mesoporos são de tamanho maior de aproximadamente 4 nm [30].

Em baixa pressão, o ponto de fechamento de histerese para o nitrogênio é geralmente observado próximo de $P/P_0=0,42$, independente do adsorvente e da distribuição de tamanho de poros [10].

Figura 2 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; e (b) representação gráfica da Equação de BET linearizada para a isoterma de adsorção das argilas avaliadas.



O baixo volume adsorvido observado nas isotermas a baixas pressões relativas corresponde com a presença de baixa quantidade de microporos. O volume adsorvido aumenta significativamente à medida que a pressão relativa aumenta a partir de $\approx P/P_0=0,8$ indicando enchimento dos poros de maior tamanho e da superfície externa [10].

A Figura 2(b) mostra as retas obtidas no ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET e as respectivas equações e coeficientes de correlação (cc). Na Tabela 4 são listados os coeficientes das retas obtidas e também os valores de cc .

A faixa de linearidade da reta ajustada aos dados experimentais e dos coeficientes de correlação obtidos validam a aplicação do modelo de BET nas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de argila AA e SF. Os valores dos

coeficientes de correlação são maiores a 0,9975, valor mínimo exigido para considerar os dados aceitáveis para o modelo de BET [24].

Tabela 4 – Coeficientes da Equação de BET linearizada para as isotermas de adsorção das argilas AA e SF e respectivos coeficientes de correlação.

Amostra	Declive da reta [g/cm ³]	Coefficiente linear da reta [g/cm ³]	Coefficiente de correlação (cc)
AA	0,033644 ± 0,000083	0,000230 ± 0,000011	0,9999
SE	0,038417 ± 0,000130	0,000239 ± 0,000017	0,9999

Faixa de linearidade: 0,06 – 0,2

A região de linearidade utilizada no cálculo dos coeficientes da Equação de BET (faixa de pressão relativa de 0,06 - 0,2) se encontra dentro do intervalo de linearidade da Equação de BET apresentado pela maioria dos sistemas adsorvato/adsorvente (0,05 < P/P_0 < 0,35) [24,10]. Às pressões relativas maiores ou menores que este intervalo, a equação de BET faz prever quantidades adsorvidas que são, respectivamente, menores e maiores do que as quantidades reais [31]. O valor máximo da faixa de linearidade determina o início da formação de camadas múltiplas na região mesoporosa das isotermas [15].

Os valores obtidos para os parâmetros da equação de BET determinada a partir dos dados da isoterma e os valores da área superficial específica $\alpha_{S_{BET}}$ calculados a partir desses valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros da Equação de BET e valores da área superficial específica, calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras de argilas AA e SF.

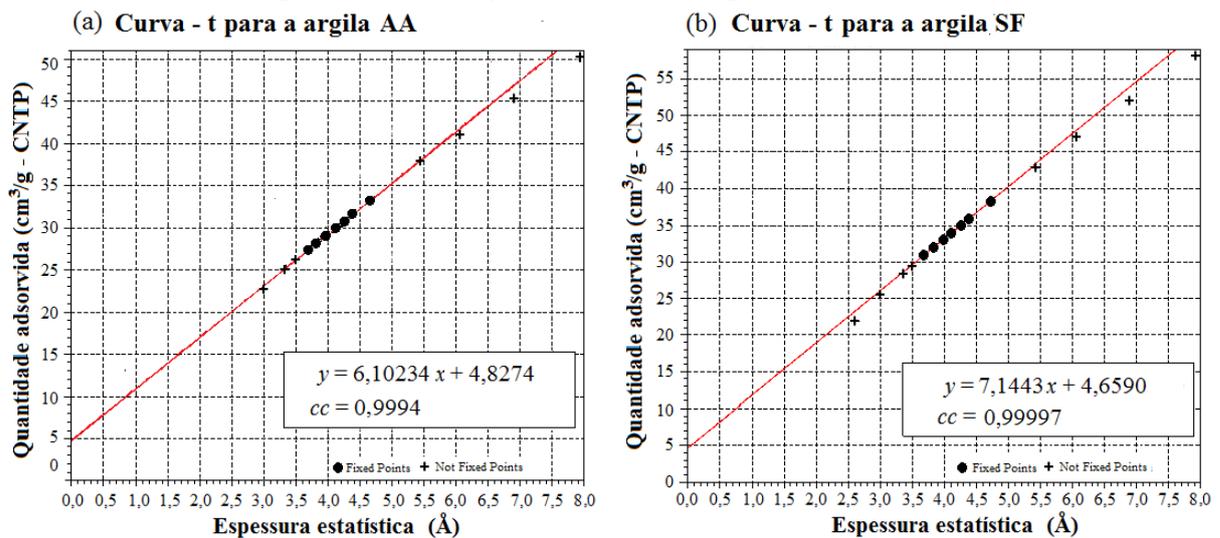
Amostra	V_m [cm ³ /g - CNTP]	C	$\alpha_{S_{BET}}$ [m ² /g]
AA	29,52	147,07	128,51 ± 0,32
SF	25,87	161,50	112,61 ± 0,38

Analisando os dados da Tabela 5, observa-se que a amostra de argila AA apresenta maior área superficial do que amostra SF. Essa diferença pode ser resultado da presença de diferentes tipos e proporções distintas dos argilominerais componentes nas argilas. Ainda que o material seja da mesma formação geológica, os diferentes estágios de alteração geológica também geram diferenças nos valores das áreas superficiais específicas das argilas [32].

Argilas contendo esmectitas apresentam maior área superficial. Abidi *et al.* [33] relataram áreas superficiais específicas de: 80 m²/g para uma argila contendo principalmente esmectita (60%), caulinita (30%) e ilita (10%), e 47 m²/g para uma argila composta predominantemente por ilita (38%) e caulinita (62%). Rosseto *et al.* [34] relataram valores de área superficial específica entre 30 e 80 m²/g para argilas montmoriloníticas naturais.

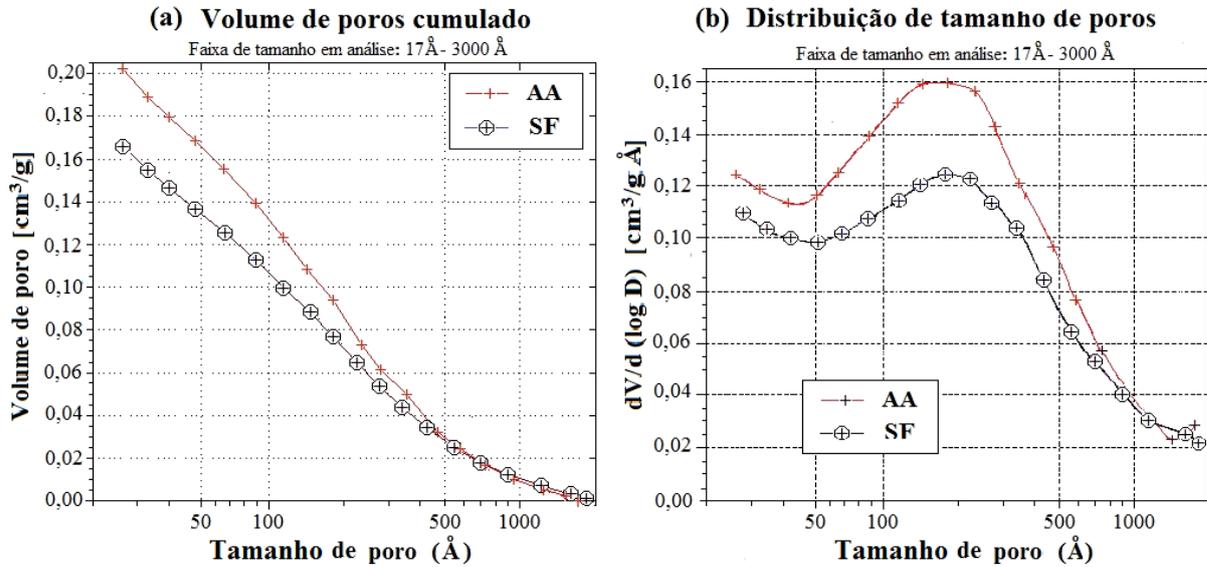
As Figuras 3 (a) e (b), para a análise de microporosidade (faixa de tamanhos de poro entre 1-3 Å) foram obtidas no intervalo de pressões relativas entre 0,009-0,7 usando a Eq. (5) para calcular a espessura da multicamada. A obtenção de uma reta e os valores de coeficientes de correlação obtidos validam os resultados obtidos na região microporosa avaliada.

Figura 3 – Curvas – t para as amostras de argilas avaliadas



O volume total de poros no método BJH é obtido da gráfica do volume de poros acumulado *versus* o tamanho médio do poro na faixa de 17-3000 Å. Usando dados da curva de adsorção obteve-se a gráfica da Figura 4(a), de onde foi determinado um volume total de poros de 0,2023 cm³/g na argila AA e 0,1663 cm³/g para a SF. A curva de distribuição de tamanhos de poros, Figura 4(b), mostra uma ampla distribuição não uniforme de poros com predominância de mesoporos na faixa de ≈150 Å a 300 Å

Figura 4 – (a) Volume de poros cumulado *versus* tamanho médio do poro e (b) Distribuição de tamanhos de poro obtido pelo método BJJ, das amostras de argila AA e SF.



Os diferentes parâmetros determinados a partir do ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio para as argilas avaliadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros texturais obtidos pela análise das isotermas de adsorção de N₂ para as amostras de argila AA e SF

Amostra	AS_{BET} [m ² /g]	AS_e [m ² /g]	AS_{microp} [cm ² /g]	V_{microp} [cm ³ /g]	V_{BJJ} [cm ³ /g]	A_{ac}^* [m ² /g]	Tamanho médio de poro** [Å]
AA	128,51	110,51	18,0	0,0072	0,2023	91,376	88,557
SF	112,61	94,39	18,2	0,0075	0,1663	76,086	87,427

* A_{ac} é a área adsorvida acumulada determinada pelo método BJJ; ** calculado como $4V_{BJJ}/A_{ac}$

Na Tabela 6 observa-se que a superfície externa é a superfície dominante nas amostras de argilas. Essa característica resulta de uma estrutura lamelar muito fechada e sem acesso ao interior do espaço interlamelar nas argilas, observado em esmectitas [35]. Também, é observado que enquanto a amostra AA apresenta maior AS_{BET} , e conseqüentemente uma estrutura mais mesoporosa; a amostra SF apresenta menor AS_{BET} e uma estrutura mais microporosa. A área microporosa representa o 14% da área superficial específica na amostra de argila AA, e 16% na amostra SF.

A amostra de argila AA apresenta um volume de poros de 0,2023 cm³/g e tamanho médio de poros de 88,557 Å. A amostra de argila SF apresenta um volume de poros menor, 0,1663 cm³/g, e tamanho médio de poros de 87,427 Å, bastante semelhante ao da amostra AA.

Os valores de área superficial BET apresentadas pelas amostras AA e SF sugerem a possibilidade de uso como adsorventes. Em um estudo de sistemas alternativos de tratamento de efluentes, Tomasella *et al.* [36] obtiveram uma eficiência de remoção de chumbo (Pb) de 88,0% usando como adsorvente uma argila do Vale de Paraíba que apresentou uma área superficial BET de 106,6 m²/g, volume de poros de 0,19 cm³/g e tamanho de poro de 78,624 Å; valores próximos aos apresentados pelas amostras de argila avaliadas.

4 CONCLUSÕES

As amostras de argilas avaliadas apresentam características granulométricas, mineralógicas e químicas muito semelhantes: faixa granulométrica menor de 53 µm com alto teor de fração argila, maior de 85% da massa total; presença predominante dos argilominerais illita e caulinita associados a quartzo como minerais principais; indícios de presença de montmorilonita e altos teores de óxido de ferro e óxido de potássio. Esses resultados evidenciam uma alta probabilidade de as amostras de argilas estudadas pertencerem à mesma formação geológica.

As análises das isotermas revelam que as amostras de argilas estudadas são materiais heterogêneos predominantemente mesoporosos com poros de tamanhos no uniforme, com predominância na faixa de 150 Å a 300 Å; e de formato principalmente do tipo fenda concordantes com a estrutura lamelar característica das argilas. O valor de área superficial específica apresentadas pelas amostras de argila são comparáveis às apresentadas por muitas bentonitas utilizadas como adsorventes. Apresentam área superficial externa predominante concordante com a estrutura dos argilominerais constituintes: illita e caulinita, considerados minerais não expansíveis, e montmorilonita, argilomineral expansível.

Os resultados obtidos sugerem que as argilas estudadas podem ser uma alternativa de adsorvente de baixo custo.

REFERENCIAS

- [1]. Duarte-Neto, J.F.; Cartaxo, J.M.; Neves, G.A.; Menezes, R.R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: Uma revisão. *REMAP*, 9(1): 51–59, 2014. ISSN 1809-8797.
- [2]. Dos Reis, M.T.M.C.A. *Argilas/lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: Propriedades físicas e químicas relevantes*. Dissertação (Mestrado em Minerais e Rochas Industriais), Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro, Portugal, 2005.
- [3]. De Lima, A.E.A.; Sales, H.B.; De Lima, L.C.; Santos, J.C.O.; Dos Santos, I.M.G. De Souza, A.G.; Rosenhaim, R. Argila natural aplicada à clarificação de óleo lubrificante automotivo usado. *Cerâmica*, 63(368): 517-523, 2017. [https://doi.org/10.1590/0366 - 69132017633672126](https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672126).
- [4]. Mangoni, A.P.; Dias, P.M.; Constantino, V.R.L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. *Eclét. Quím. J.* 40(1): 192-203, 2015. ISSN: 0100-4670. DOI: <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v40.1.2015.p192-203>.
- [5]. Patrício, J.S; Hotza, D.; De Noni Junior, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. *Cerâmica*, 60(354):171-178, 2014.
- [6]. Dos Santos, C.P.F.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F.; Sobrinho, E.V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, 48(308): 178-182, 2002. ISSN 0366-6913. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132002000400002>
- [7]. Ugochukwu, U.C. Measurement of surface area of modified clays by ethylene glycol monoethyl ether method. *Chem. Asian J.*, 29(9):1891-1896, 2017. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20538>.
- [8]. Macht, F.; Eusterhues, K.; Pronk, G.J.; Totsche, K.U. Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and –liquid (EGME) adsorption methods. *Appl. Clay Sci.*, 53(1): 20-26, 2011.
- [9]. Carter, D.L; Mortland, M.M; Kemper, W.D. Specific Surface. In: Kluthe A.(ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. 2^a ed. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Inc. - Soil Science Society of America, Inc. 1986. cap. 16, p. 413-423. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000500009>.
- [10]. Thommes, M.; Kaneko, K; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical report). *Pure Appl. Chem.* 87(9-10):1051-1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [11]. Cessa, R.M.A.; Celi, L.; Vitorino, A.C.T.; Novelino, J.O.; Barbeis, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 33(5):1153-1162, 2009.

- [12]. Bergaya, F; Lagaly, G. Clays, clay minerals, and clay science. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly (editores), *Handbook of Clay Science*, Developments in Clay Science, 1, Cap. 1, 1-18. Elsevier Ltd. 2006. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- [13]. Aylmore, L.A.G.; Sills, I.D.; Quirk, J.P. Surface area of homoionic illite and montmorillonite clay minerals as measured by the sorption of nitrogen and carbon dioxide. *Clays and Clay Minerals*, 18: 91-96, 1970.
- [14]. Kuila, U.; Prasad, M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophysic. Prospect.*, 61, 341–362, 2013. DOI: 10.1111/1365-2478.12028
- [15]. Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*, 24(6):808-818, 2001.
- [16]. Novikova, L.; Belchinskaya, L. Adsorption of industrial pollutants by natural and modified aluminosilicates. In: G.M. do Nascimento (editor), *Clays, Clays Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals*, Cap. 4. London: IntechOpen Ltda., 2016. DOI: 10.5772/61678.
- [17]. Ismadji, S.; Soetaredjo, F.E.; Ayucitra, A. *Clay Materials for Environmental Remediation*. 1ª ed., Cap 5. 93 - SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-16712-1
- [18]. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2):309 – 319, 1938.
- [19]. Silva, I.A.; Costa, J.M.R.; Ferreira, H.S.; Menezes, R.R.; Neves, G.A.; Ferreira, H.C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não iônicos visando seu uso em fluídos de perfuração de óleo. *Cerâmica*, 58(347): 317-327, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000300007>.
- [20]. Coelho, A.C.V.; Santos, P. de S.; Santos, H. de S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Quim. Nova*, 30(5): 1282-1294, 2007.
- [21]. De Oliveira, D.M. *Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, S.C, 2003.
- [22]. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1):373 – 380, 1951. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [23]. De Boer, J.H.; Lippens, B.C.; Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 21(4):405-414, 1966. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7).

- [24]. Council of Europe - Method of analysis: Pharmaceutical technical procedures: Specific surface area by gas adsorption. In: *European Pharmacopoeia*, 7^a. ed., v.1, cap 2, Strasborg: European Directorate for the Quality of Medicines & Health Care (EDQM) - Council of Europe, Cap, 2, 291-293, 2010.
- [25]. Micromeritics, ASAP2020 Operator's manual V4.01 (2011).
- [26]. Rehman, M.S.U.; Munir, M.; Ashfaq, M.; Rashid, N.; Nazar, M.F.; Danish, M.; Han, J-I. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chem. Eng. J.* 228:54–62, 2013.
- [27]. Hajjaji, W.; Pullar, R.C.; Labrincha, J.A.; Rocha, F. Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. *Appl. Clay Sci.*, 126:197-206, 2016.
- [28]. Torres, M.M.; Christofolletti, S.R.; Sardinha, D. de S.; Godoy, L.H. Análise geoquímica de rochas sedimentares argilosas a partir do conteúdo dos elementos maiores, perda ao fogo e difração de raios X. *Geociências*, 31(1): 39-53, 2018.
- [29]. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S.W.; Llewellyn, P.; Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. 2^a ed. London: Elsevier Ltda, 2012.
- [30]. Sotomayor, F. J.; Cychosz, K.A.; Thommes, M. Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: Concepts and case studies. *Acc. Mater. Surf. Res.* 3(2): 34-50, 2018.
- [31]. Proença, M.S.F. *Preparação de carvões ativados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2011.
- [32]. Patrício, J.S. *Caracterização de argilas naturais e ativadas aplicadas na clarificação do óleo de soja*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Santa Catarina, 2013.
- [33]. Abidi, N.; Errais, E.; Duplay, J.; Berez, A.; Jrad, A.; SchÄfer, G.; Ghazi, M.; Semhi, K.; Trabelsi-Ayadi, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *J. Clean. Prod.*, 86(1): 432-440, 2015.
- [34]. Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha, F.G.; Pergher, S.B.C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Quím. Nova*, 32(8): 2064-2067,
- [35]. Carriazo, J; Molina, R.; Moreno S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Rev. Colomb. Quím.* , 36(2):213-225, 2007. ISSN 23573791
- [36]. Tomasella, R.C.; De Oliveira, E.G.; De Angelis, D. de F.; Garcia, M.L. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial. *Eng. Sanit. Ambient.*, 20(2):251-258, 2015. DOI: 10.1590/S1413-41522015020000125291.