

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS EM ARGILAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Vitorette, P. J.¹; Perdoná, C. R.^{1,3}; Piccoli, R.^{1,2,3}; Peruchi, P. B.¹; Nascimento, G. C.^{1,4}; Biff, G. E. M.¹.

¹SENAI_{SC}/Criciúma – CTCmat: Centro de Tecnologia em Materiais

²Programa de Pós-Graduação e Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis/SC

³Universidade Barriga Verde (UNIBAVE) – Orleans/SC

⁴Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) – Criciúma/SC

priscilajv@sc.senai.br

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo descrever o método de determinação da capacidade de troca de cátions em argilas, utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica.

A capacidade da troca de cátions de uma argila pode ser resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas.

Para o estudo das propriedades das argilas, a determinação da capacidade da troca de cátions é uma importante informação para a caracterização da matéria-prima em questão.

A forma para determinação da capacidade de troca de cátions consiste na saturação da argila com um cátion adequado, seguindo-se da determinação da concentração dos cátions que foram substituídos nesse processo. Esta saturação pode ser feita com solução de acetato de sódio, acetato de amônio ou cloreto de bário. Neste estudo será utilizado o cloreto de bário.

Palavras Chave: Argila, Capacidade de Troca de Cátions, AAS.

INTRODUÇÃO

As argilas são minerais que possuem a capacidade de troca de íons, ou seja, possuem íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação em sua estrutura cristalina ^[1]. A capacidade de troca de cátions de uma argila é expressa em mili-equivalentes por 100g (meq/100g) de argila seca a 110°C ^[1].

A capacidade de troca catiônica é a quantidade de cátions que uma argila pode adsorver e trocar sendo uma propriedade importante que resulta do desequilíbrio das suas cargas elétricas devido às substituições isomórficas podendo influenciar determinadas propriedades físico-químicas como plasticidade, poder ligante, entre outras ^[2].

A Espectrometria de Absorção Atômica se baseia na quantidade de radiação absorvida pelos átomos neutros no estado fundamental do elemento de interesse, os quais são produzidos por um processo de nebulização e queima. Esta absorção é proporcional à população de átomos no estado fundamental, e que por sua vez são proporcionais à concentração do elemento na amostra ^[3].

A radiação absorvida é produzida por uma fonte de luz denominada lâmpada de cátodo oco (HCL), que possui um cátodo formado pelo elemento em análise e que emite radiação em comprimento de onda característico em que só o próprio elemento presente na chama poderá absorver.

A quantidade absorvida, denominada absorbância, é medida pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento a ser determinado.

A concentração da solução em análise pode ser obtida através da comparação de sua absorbância com a absorbância de uma solução-padrão com concentração exatamente conhecida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizados agitadores magnéticos marca FISATON 30W, estufa da CERAMIC INSTRUMENTS com capacidade de operação à 110°C aproximadamente, pHmetro MICRONAL modelo B474, bureta com capacidade de

50 mL, balança analítica da BEL ENGINEERING com precisão de 0,0001g e Espectrômetro de Absorção Atômica em chama da marca UNICAM, modelo SOLLAR 969, lâmpada de cátodo oco mono elementar de cálcio, magnésio e sódio . Água deionizada, cloreto de bário P.A, azul de metileno P.A. e ácido sulfúrico P.A. Dessecador com sílica gel, erlenmeyer de 250 mL e balões volumétricos de 10, 25, 100 e 250 mL também foram utilizados na preparação das amostras.

Para verificação da eficácia do método de análise, as amostras foram analisadas paralelamente pelo método volumétrico de capacidade de troca catiônica por azul de metileno – ASTM C 837-81^[4]. Este método baseia-se no fato que o azul de metileno quando em solução aquosa e em contato com materiais superficialmente carregados negativamente, tem suas moléculas rapidamente adsorvidas mediante um mecanismo de troca iônica irreversível.

Os parâmetros do ensaio utilizados para Determinação dos Elementos no Espectrômetro de Absorção Atômica são descritos na tabela I.

Tabela I – Parâmetros Utilizados para Determinação dos Elementos no Espectrômetro de Absorção Atômica – UNICAM SOLLAR 969

Parâmetros	Sódio (Na)	Magnésio (Mg)	Cálcio (Ca)	Potássio (K)
Tipo de Lâmpada	Catodo ôco	Catodo ôco	Catodo ôco	-
Corrente	8 mA	3 mA	3 mA	
Comprimento de onda	589,0 nm	285,2 nm	422,7 nm	769,9nm
Correção de Background	-	deutério	-	-
Chama	Ar/Acetileno	Ar/Acetileno	Acetileno/Óxido Nitroso	Ar/Acetileno

Para o elemento potássio foi utilizado a técnica de emissão atômica, similar ao método de AAS, porém sem a utilização da lâmpada de cátodo oco. Nela é medida a quantidade de energia emitida pela amostra e pelos padrões para realizar a quantificação. Para a calibração do equipamento de Absorção Atômica, foram utilizados padrões de concentrações preparados a partir de uma solução padrão

Titrisol®⁴ Merck de 1000 mg/L de cada cátion Na, K, Ca e Mg apresentados na tabela II.

Tabela II – Padrões Utilizados para Calibração dos Elementos no Espectrômetro de Absorção Atômica – UNICAM SOLLAR 969

Elemento	Padrões-Concentração em ppm		
Cálcio	0,2	0,4	0,8
Potássio	0,4	0,8	1,0
Magnésio	0,1	0,2	0,3
Sódio	0,2	0,4	0,8

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E ANÁLISE

A amostra passante em peneira de malha de 200 mesh foi seca em estufa a 110 °C até massa constante e resfriada em dessecador até temperatura ambiente. Para a determinação via AAS foram pesadas 2 alíquotas diretamente em erlenmeyer. Adicionou-se solução de cloreto de bário 0,1 N, e estes foram agitados durante seis horas. Após a agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem rápida e em seguida transferidas quantitativamente para balões volumétricos e avolumadas. Para a determinação via gravimetria utilizando azul de metileno pesou-se 2 gramas da amostra em um béquero e acrescentou-se 200 mL de água deionizada e seu pH foi ajustado para uma faixa de 2,5 a 3,8. Após isso se iniciou a titulação sob agitação com azul de metileno até que a amostra apresentasse adsorção do mesmo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta os resultados de concentração, expressos em meq/100g, de sódio, potássio, magnésio e cálcio em cada alíquota analisada e o total para cada amostra. A partir das concentrações obtidas via análise por AAS (mg/L), foram calculadas as concentrações de cada cátion utilizando a equação (A) e a capacidade de troca de cátions total pelo somatório das concentrações individuais..

$$meq/100g = \left(\frac{C_{AA} \cdot F_d}{mol} \right) \cdot Val. 0,1.20 \quad (A)$$

⁴ Titrisol® é marca registrada da MERCK KGaA.

Onde:

meq/100g = Concentração em miliequivalente do cátion por 100g da amostra ;

C_{AA} = Leitura obtida pelo equipamento para cada alíquota expressa em mg/L;

Fd = Fator de diluição;

Mol = Massa molar do elemento;

Val = Valência do elemento;

0,1 = Volume de solução de cloreto de bário em litros;

20 = Fator de conversão.

Para o método de azul de metileno- ASTM C 837-81, o resultado total de troca catiônica é obtido através da equação (B) e também estão apresentados na tabela II.

$$meq/100g = 0,5 \cdot V \quad (B)$$

Onde:

meq/100g = Concentração em miliequivalente total por 100g da amostra

V = Volume em mililitros de solução de azul de metileno utilizado ate alcançar o ponto final.

Tabela III Resultados obtidos em meq/100g de amostra

Amostra/Método	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOTAL
Argila A/ AAS	1,41	0,39	14,03	41,72	57,55
Argila A/ ASTM	-	-	-	-	72,5
Argila B/AAS	1,77	0,39	20,28	63,32	85,76
Argila B/ ASTM	-	-	-	-	107,5
Argila C/ AAS	2,79	0,48	22,3	57,53	83,1
Argila C/ ASTM	-	-	-	-	95,0

Sabe-se que alguns interferentes podem causar a diferença dos resultados nas duas técnicas.

Um interferente conhecido na técnica de adsorção por azul de metileno é a quantidade de matéria orgânica encontrada na amostra e também a percepção do técnico que está executando este ensaio, pois a primeira etapa de obtenção do resultado é através de análise visual para posterior aplicação da equação.

Já na técnica de absorção atômica um interferente é a quantidade de sais presentes na amostra, uma vez que as amostras não se encontram saturadas.

CONCLUSÕES

A determinação da capacidade de troca catiônica utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica apresenta os resultados de troca individuais de cada cátion calculando-se a partir destes, o valor total de troca catiônica da amostra. Com os valores individuais de cada cátion é possível ter uma melhor idéia de composição e até mesmo de caracterização da amostra.

Já na determinação de troca catiônica utilizando o método gravimétrico de azul de metileno, fornece somente o somatório dos cátions trocáveis não sendo possível determinar os cátions individuais.

A utilização da técnica de absorção atômica fornece um valor mais preciso pois utiliza padrões de calibração onde os resultados das análises são obtidas a partir destes padrões, o que não acontece com a determinação gravimétrica (ASTM C 837-81) uma vez que é feito uma análise visual do resultado de adsorção de azul de metileno.

Por estas técnicas apresentarem diferentes formas de avaliar o resultado não se torna viável a comparação direta entre elas, porém pode-se ter uma noção de troca catiônica total utilizando a técnica gravimétrica com azul de metileno e posteriormente uma análise via AAS para se obter os resultados individuais de cada elemento.

REFERÊNCIAS

[1] SANTOS, Pêrsio de Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989.

[2] GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1988.

[3] CIENFUEGOS, Freddy. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

[4] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 837-81** Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay.

DETERMINATION OF CATION EXCHANGE CAPACITY IN CLAY THROUGH TECHNIQUE FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

ABSTRACT

This paper aims to describe the technique of determining the cation exchange capacity in clay, using the technique of atomic absorption spectrometry. The ability to exchange cations of clay mineral may be a result of the load imbalance resulting from isomorphic substitution in the crystal structure of chemical bonds broken in the edges of particles and the replacement of hydrogen by hydroxyl. To study the properties of clay, the determination of cation exchange capacity is an important information for the characterization of the raw material in question. The method for determining cation exchange capacity is the saturation of the clay with a suitable cation, followed by determining the quantity of the cation. This saturation can be done with a solution of sodium acetate, ammonium acetate or barium chloride. This study will be used to barium chloride.

Keywords: Clay, Saturation, Cation Exchange, AAS.