

ADSORÇÃO DE ESPÉCIES POLIMÉRICAS DE  
Al (III) EM CAOLINITA

TESE

Apresentada ao Decanato de Pesquisa e Pós-Graduação  
da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
para o Grau de Magister Scientiae

Joaquim Braga Bastos

dezembro de 1977

EXAMINADORES:

WALTER AUGUSTO GROSS BRAUN

JAIR ROCHA LEAL

ARY CARLOS XAVIER VELLOSO

## BIOGRAFIA DO AUTOR

JOAQUIM BRAGA BASTOS, natural de Belém Estado do Pará, nascido a 02 de maio de 1937.

Diplomou-se, em 1965, em Químico Industrial pela Escola Superior de Química da Universidade Federal do Pará.

Técnico do IPEAN-MA e responsável pelo laboratório de Análises Rápidas de Solo de 1966 a 1974.

Exerceu a mesma função no IPEAN-EMBRAPA de 1974 a 1975.

No momento, é pesquisador da EMBRAPA lotado na UE PAE de Manaus, sendo responsável pelo laboratório de Análise Foliar.

## AGRADECIMENTOS

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelo suporte financeiro e condições oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao professor Walter Augusto Gross Braun pela eficiente e incansável orientação ao longo de todo trabalho.

Ao professor Jair Rocha Leal pela revisão e sugestões apresentadas.

Aos professores Ary Carlos Xavier Velloso, Gabriel de Araujo Santos e Manlio Silvestre Fernandes pelos incentivos valiosos.

A Diva Monteiro da Silva pela eficiência na execução do serviço datilográfico.

Aos colegas de curso pelo amável convívio e a todas as pessoas que de alguma maneira colaboraram para que este trabalho se tornasse uma realidade.

À minha mãe,  
esposa e filha  
pelo zelo,  
incentivo  
e paciência  
os quais tornaram  
mais fácil tão árdua tarefa.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
2.1. Característica do Al(III) em meio aquoso .....	4
2.2. Efeito da temperatura sobre o processo hidrolítico .....	5
2.3. Reação do Al(III) com o solo .....	6
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	14
3.1. Preparação e tratamento das soluções de Al (III) ....	14
3.2. Preparação da argila-Na .....	14
3.3. Determinação da CTC da argila-Na .....	16
3.4. Titulação das soluções de Al (III) e suspensão da argila .....	17
3.5. As determinações das frações de Al (III).....	17
3.6. Determinação do Al (III) recuperável .....	24
3.7. Reação de troca iônica com a argila .....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27

4.1. Caracterização das soluções polimerizadas .....	27
4.1.1. Características acidimétricas .....	27
4.1.2. Características da reação com o 8-quinolínol .....	29
4.1.3. Características sedimentométricas e reativas .....	38
4.2. Reação das espécies de Al (III) com a caolinita .....	43
5. CONCLUSÕES .....	60
6. RESUMO .....	62
7. ABSTRACT .....	64
8. BIBLIOGRAFIA CITADA .....	66

## ÍNDICE DOS QUADROS

- QUADRO 1. Efeito da concentração de KCl na solução de  $AlCl_3$  sobre a percentagem de Al polimerizado determinado pelo 8-quinolinol após zero e 1 hora da adição do KCl..... 23
- QUADRO 2. Efeito da centrifugação, tempo de aquecimento da solução de  $AlCl_3 5 \times 10^{-4}$  M e tempo de envelhecimento após o aquecimento, sobre os teores de Al polimerizado e recuperado por digestão com ácido clorídrico. 40
- QUADRO 3. Efeito do tempo de reação do 8-quinolinol sobre a percentagem de Al determinável de uma solução, com e sem prévio aquecimento, de  $AlCl_3 5 \times 10^{-4}$  M. .... 42
- QUADRO 4. Valores de pH após diferentes períodos de contato em suspensão de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água e misturas de 10 ml desta

- suspensão com 30 ml de solução sem aquecimento de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{M}$  ou com 30 ml de solução  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{M}$  previamente aquecida a  $80^\circ\text{C}$  por 16 horas ..... 45
- QUADRO 5. Adsorção de Al em caolinita-Na em suspensão preparada pela mistura de 10 ml de suspensão de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água com 30 ml de solução de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{M}$  previamente aquecida a  $80^\circ\text{C}$  por 16 horas ..... 46
- QUADRO 6. a) Teores de Al "livre" ( $\text{Al}_L$ ) e polimerizado ( $\text{Al}_P$ ) e relações  $\text{Al}_L/\text{Al}_P$  em soluções envelhecidas por diferentes períodos de tempo de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{M}$  aquecida a  $80^\circ\text{C}$  por 16 horas ou parcialmente neutralizada a  $\text{OH}/\text{Al} = 1$ . b) Teores de Al "livre" ( $\text{Al}_L$ ) e polimerizado ( $\text{Al}_P$ ) e relações  $\text{Al}_L/\text{Al}_P$  e IS em suspensões de caolinita obtida pela mistura na proporção 1:3 de suspensão de caolinita-Na 2,5% (p/v) em água com as soluções indicadas em (a) ..... 51
- QUADRO 7. Teores de Al "livre" ( $\text{Al}_L$ ) e polimerizado ( $\text{Al}_P$ ) e relações  $\text{Al}_L/\text{Al}_P$  e IS de três extrações sucessivas com KCl 1 N de uma caolinita-Al obtida pela mistura na pro-

porção 1:3 de uma suspensão de caolinita-Na a 2,5%(p/v) em água com soluções envelhecidas por diferentes períodos de tempo de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  aquecidas a  $80^\circ\text{C}$  por 16 horas ou parcialmente neutralizada a  $\text{OH}/\text{Al}=1$ . .... 53

QUADRO 8. a) Teores de Al não polimerizado ( $\text{Al}_L$ ) e polimerizado ( $\text{Al}_P$ ) e relação ( $\text{Al}_L/\text{Al}_P$ ) em sistemas de troca iônica entre a caolinita-Na de uma suspensão a 2,5% (p/v) em água e Al de soluções de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  aquecidas a  $80^\circ\text{C}$  por diferentes períodos de tempo. b) Teores de Al não polimerizado ( $\text{Al}_L$ ) e polimerizado ( $\text{Al}_P$ ) e relação ( $\text{Al}_L/\text{Al}_P$ ) de três extrações sucessivas com KCl 1 N realizada na caolinita-Al dos sistemas de troca iônica em (a). .... 55

QUADRO 9. Teores de Al não polimerizado ( $\text{Al}_L$ ) e polimerizado. ( $\text{Al}_P$ ) e relação ( $\text{Al}_L/\text{Al}_P$ ) em sistemas de troca iônica em que a mistura de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água com soluções de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  era aquecida a  $80^\circ\text{C}$  por diferentes períodos de tempo; e teores dessas mesmas frações de Al e respectivas relações em três extrações sucessivas com KCl 1 N na caolinita-Al. .. 57

## ÍNDICE DAS FIGURAS

- FIGURA 1. Variação da absorbância com o pH da reação entre o 8-quinolinol e os padrões de Al acidificados. Na figura é indicado o pH recomendado pelo método. .... 20
- FIGURA 2. Percentagem de erro que afeta a determinação de Al em amostras contendo 2, 6 e 10 ppm de Al, quando o pH da reação colorimétrica é mantido a um valor de 4,85 para os padrões a diferentes valores para as amostras ..... 21
- FIGURA 3. Curvas de titulação de solução  $5 \times 10^{-4}$  M de **AlCl<sub>3</sub>** aquecidas a 80°C por 24 e 48 horas comparadas com a curva correspondente da mesma solução sem tratamento térmico. .... 28

FIGURA 4. Curvas das tangentes às curvas titulométricas da figura anterior. Os máximos e mínimos correspondem aos pontos de inflexão indicados naquelas curvas .....	31
FIGURA 5. Variação da absorbância com o pH para a reação entre o 8-quinolinol e o Al de : um padrão acidificado, uma solução polimerizada por neutralização parcial e uma solução polimerizada por aquecimento. ....	36

## 1. INTRODUÇÃO

A química do alumínio em sistemas aquáticos é fundamental para a compreensão dos processos pedogenéticos. Sua presença nos silicatos alumínicos é a abundância desses na crosta terrestre torna-o objeto de inúmeros trabalhos de pesquisa em química de solo e geoquímica. Entretanto, dificuldades inerentes à sua química básica, da qual decorrem suas propriedades e a de seus compostos no solo e na biosfera em geral, fazem com que se constitua em objeto de continuadas pesquisas que cada vez mais aprofundam e sofisticam o já extenso acervo de informações sobre as reações, processos e sistemas dos quais participa.

Na fertilidade dos solos a posição desse elemento apresenta características paradoxais já que, como constituinte das argilas silicatadas contribui para a estruturação dos solos e para suas propriedades sortivas, enquanto que, quando livre na solução do solo ou sob a forma trocável, adsorvi-

do nos próprios colóides do qual é constituinte, pode causar drásticas limitações no crescimento das plantas.

Em solos altamente intemperizados e de reação acen- tuadamente ácida, esta última forma reveste-se de especial importância, sendo sua determinação e posterior controle ob- jeto de inúmeros trabalhos.

Uma forma tradicionalmente aceita e empregada para o controle do alumínio livre é a calagem, que produz em con- sequência sua neutralização e imobilização. Recentemente, ob- servou-se que o simples aquecimento do solo por um breve pe- ríodo de tempo à temperaturas acima de 200°C, reduz pratica- mente a zero o alumínio trocável e elimina esse fator limi- tante nos solos ácidos (Santos, 1976). Esse é, em parte, res- ponsável pelo crescimento exuberante verificado em solos sub- metidos à queimada.

As reações químicas que se processam durante o a- quecimento são apenas superficialmente conhecidas, havendo ne- cessidade de estudar-se melhor a química do Al em sistemas submetidos a aquecimento para uma melhor compreensão desses processos químicos. Informações sobre esse processo contri- buem, por outro lado, para um melhor entendimento de processos pedogenéticos e geoquímicos.

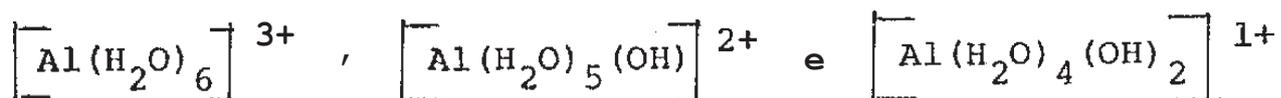
O presente trabalho tem assim o objetivo de acres- centar maiores informações sobre as reações do Al com argi- las do solo e nele busca-se estudar especificamente as rea-

ções de espécies químicas de Al produzidas por aquecimento com a superfície de argilas caoliníticas.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. CARACTERÍSTICA DO Al(III) EM MEIO AQUOSO.

Braun (1971) fez uma extensiva revisão da literatura sobre o Al em meio aquoso e organizou as informações existentes sobre o comportamento hidrolítico desse metal concluindo que as espécies monoméricas mais prováveis são:



O valor da constante hidrolítica para a formação do mono-hidroxo-alumínio que merece mais confiança é o calculado por Frink (1960) correspondendo a um  $\text{pK} = 5,02 \pm 0,03$ . Varias determinações desse parâmetro são encontradas na literatura e os valores produzidos são sempre próximos a 5,00. Já para o di-hidroxo-alumínio, nenhuma determinação merece suficiente confiança, uma vez que, complicações inerentes ao processo de polinucleação ou polimerização, tornam essa determinação praticamente impossível. Entretanto, Frink (1960)

chegou a calcular um valor igual a 6,00 para o  $pK_2$  enquanto que, Braun (1971), baseado em dados de Raupach (1963), calculou um valor igual a 3,64.

Alguns autores consideram a dimerização de Al como um estágio distinto no processo hidrolítico e cuja espécie resultante tem a fórmula  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ . Braun (1971) considera que após o primeiro estágio hidrolítico dá-se a formação da espécie dimérica, que por sua vez, tende a agregar-se à proporção que qualquer fator externo, como a adição de OH, ou aumento da temperatura, induz um grau maior de hidrólise. Nestas condições, a espécie di-hidroxo-alumínio praticamente não existe individualizada no sistema.

Ainda, Braun (1971) verificou que o aumento do grau de hidrólise à temperatura ambiente e conduz a formação do Al(OH<sub>3</sub>) na forma amorfa ou conjuntamente na forma gibsítica ou baerítica. A forma amorfa, por sua vez, dá lugar a um processo de cristalização conduzindo a formação de cristais de gibsita termodinamicamente mais estáveis.

## 2.2. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O PROCESSO HIDROLÍTICO:

De acordo com Braun (1971), à proporção que a temperatura aumenta, assim também aumenta o grau de hidrólise, conduzindo, inicialmente, à formação de um maior número de íons hidroxo-alumínio, entretanto, na ausência de núcleos

pré-existentes de gibsita, o aumento da temperatura acima de 50°C, conduz a formação de espécies com pontes oxigênicas em vez de hidrolíticas, permitindo então a nucleação de estruturas boemíticas. O aumento da força iônica retarda a formação das formas oxo-poliméricas, porém, não a impede. O sólido formado nestas condições é uma pseudoboemita com um grau de cristalinidade maior do que a do sólido de transição, formado quando da neutralização das soluções de Al à temperatura ambiente.

### 2.3. REAÇÃO DO Al(III) COM O SOLO:

O Al no solo tem sido estudado sob diversos aspectos. Deixando-se de considerar o Al constituinte da rede cristalina dos aluminossilicatos, diversas outras formas têm sido objeto de inúmeros estudos. Para efeito de fertilidade do solo, vários métodos de extração têm sido estudados comparativamente utilizando sais como o acetato de amônio, o cloreto de potássio e o cloreto de bário (Pratt e Blair, 1961), ou acetato de amônio, acetato de bário e cloreto de bário (McLean et al., 1958).

Os dois extratores mais comumente utilizados são o cloreto de potássio 1N e o acetato de amônio pH 4,8, sendo que o primeiro extrai a fração de Al considerada trocável, enquanto que o segundo extrai a fração trocável e formas não

trocáveis (Pionke e Corey, 1967).

Esses métodos de extração, quando empregados no solo, não permitem definir com clareza as espécies de Al presentes no extrato. Há, entretanto, alguns trabalhos em que a atividade do Al nos extratos tem sido calculada, inferindo-se nesse caso sobre as possíveis espécies iônicas presentes, como no trabalho publicado por Richburg e Adams (1970), onde consideram os autores a existência de espécies tais como:

$\text{Al}^{3+}$ ,  $[\text{AlSO}_4]^+$ ,  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$  e o polímero  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ .

Mais recentemente, Misra et al. (1974) consideraram presentes no extrato de solo as espécies  $\text{Al(OH)}_4^-$  (meio alcalino)  $[\text{Al(OH)}_2]^+$ ,  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (meio ácido).

Em trabalhos de troca iônica com argilas, alguns autores tem levado em consideração em seus cálculos, espécies tais como:  $\text{Al}^{3+}$  (Foscolos, 1968);  $\text{Al}^{3+}$ ,  $[\text{Al(OH)}_2]^+$  a pH 4,3 (Coulter, 1969);  $\text{Al}^{3+}$  a pH 3 e  $\text{Al}^{3+}$  e  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$  a pH 3 (Coulter e Talibudeen, 1968).

De um modo geral, a espécie  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$  é a única espécie hidrolisada considerada nesses experimentos de troca iônica.

Recentemente, uma grande quantidade de trabalhos sobre as reações de formas poliméricas de Al com a superfície de argilas silicatadas têm sido publicados. Rich reviu, em 1968, a literatura sobre o assunto, mas desde então numerosos outros trabalhos apareceram na literatura.

As informações colhidas nesses trabalhos indicam que: a) a adsorção das formas poliméricas é muito mais estável do que a das formas monoméricas sendo que, à proporção que o grau de neutralização da solução de Al em contato com a argila aumenta, também aumenta a atividade e a estabilidade do complexo hidroxó-Al-argila (Brown e Newman, 1973); b) a adsorção das formas poliméricas conduz à formação de intercamadas do tipo da clorita, produzindo a estabilização da distância de  $14\text{\AA}$ , mesmo após a saturação com K e aquecimento; c) a formação da intercamada aumenta com o grau de hidrólise da solução de Al, porém, à proporção que se dá a neutralização completa da solução por adição de  $\text{OH}^-$ , as formas poliméricas perdem carga positiva e deixam os pontos de adsorção, precipitando sobre a superfície da argila, ou cristalizando em forma de gibsite (Hsu e Rates, 1964); d) a adsorção de hidroxó-polímeros de Al nas intercamadas de argilas 2:1 conduz a um decréscimo da capacidade de troca do colóide e a intensidade desse decréscimo é dependente de como se deu a formação dos polímeros, isto é, se os mesmos foram formados antes do contato da solução de Al com as argilas, ou se foram durante a neutralização do sistema argila + solução de  $\text{AlCl}_3$  não polimerizada (Keren et al., 1977); e) a remoção dos polímeros da intercamada permite a restauração da carga perdida (Frink, 1965; Brown e Newman, 1973). Os pontos de carga das argilas 2:1 têm afinidade diferente para com os polímeros de Al (Hsu, 1968).

Através de um tratamento diferente Colombera et al. (1971) analisaram a adsorção de polímeros de Al numa illita; aplicando a isoterma de Langmuir, eles verificaram que para um mesmo grau de basicidade da solução de Al o processo de adsorção segue essa isoterma. A constante de ligação para Al e a quantidade deste que pode ser adsorvida aumenta com a basicidade. Admitem esses autores, que as espécies de hidroxalumínio na solução são adsorvidas em proporção constante, independentemente da diluição, mantida constante a força iônica.

Por outro lado, tem sido verificado que as intercadas de Al produzidas artificialmente são instáveis com relação a gibbsite e, após algum tempo elas deixam as superfícies das argilas para cristalizarem-se na fase gibbítica (Turner e Brydon, 1967a e 1967b).

Embora a formação de complexos de hidroxalumínio com as argilas 2:1 venha sendo estudada extensivamente, muito pouco se sabe sobre esse tipo de reação com as argilas 1:1.

Turner e Brydon (1967a) verificaram que quando a precipitação de  $Al(OH)_3$  sobre a caolinita era da ordem de 27 me/100g, a redução da capacidade de troca na argila era permanente, enquanto que, quando a relação era de 90 me/100g, uma apreciável recuperação da capacidade inicial de troca ocorreu. Assim, entre 27 me/100g e 90 me/100g iniciou-se a formação de gibbsite no sistema como uma fase separada, ocasio-

nando então a migração do Al do hidroxocomplexo para a fase gibsítica com a conseqüente restauração da carga da caolinita. Sugerem esses autores que o hidroxoalumínio estava redido, ou precipitado, nos bordos da argila e não nas suas superfícies planas.

Em condições naturais são encontradas também intercamadas de hidroxomagnésio em solos formados de sedimentos marinhos, ou intercamadas de hidroxoferro (II) quando as condições pedogenéticas são redutivas (Rich, 1968). Carstea et al. (1970a) sintetizaram intercamadas de hidroxomagnésio em vermiculita e montmorilonita, estudando as condições de sua formação e estabilidade. Posteriormente, (Carstea et al., 1970b; Carstea et al., 1970c) estudaram comparativamente a formação e a estabilidade das intercamadas de hidroxalumínio e hidroxoferro (III) concluindo que, enquanto em condições ácidas a formação de intercamadas desses íons em montmorilonita era favorecida, um comportamento diferente era observado com relação a vermiculita. Neste caso, condições ácidas favoreciam a formação de intercamadas de hidroxalumínio, enquanto a formação de intercamadas de hidroxoferro (III) era favorecida somente em condições alcalinas.

É interessante notar, que embora a boemita ocorra naturalmente em solos e a neutralização de solução de Al conduza facilmente à formação de estruturas transitórias de boemita (Hsu, 1967) e a desidratação da gibsita acima de 160°C possa conduzir a formação de estruturas boemíticas quando e-

xistem condições hidrotermais Lippens e Sterggerda, 1970), não há qualquer citação na literatura com referência a possibilidade de formação de complexos de oxo-hidroxo-alumínio com argilas.

Esses estudos sobre a formação de complexos de hidroxometálicos com as argilas são baseados em dois tipos de procedimentos: a) preparação prévia do hidroxometálico por neutralização parcial ou total de soluções de sais do metal, com contato posterior com a argila, ou b) formação do complexo hidroxometálico diretamente na superfície da argila, pela titulação da suspensão contendo o sal solúvel do metal e a argila saturada pelo íon metálico. Em um ou outro caso, dar-se-á, provavelmente, um rearranjo posterior dos polímeros, ou íons polinucleares, na própria superfície interna da argila. Nesse estudo, esses sistemas são preparados com grande excesso do metal e, normalmente, ocorre também a precipitação simultânea do hidróxido amorfo do metal. Em tais condições, é difícil estudar-se o processo seletivo de adsorção, que deve ocorrer entre as formas de maior e menor grau de agregação (espécies polinucleares ou poliméricas).

Por outro lado, nos estudos simples de troca iônica, como os relatados por Foscolos (1968) e Coulter e Talibudeen (1968), as condições de acidez e diluição permitem supor-se a inexistência de formas agregadas do metal, assim, apenas as formas monoméricas,  $Al^{3+}$  e  $[Al(OH)]^{2+}$ , são levadas em consideração.

É portanto admissível, que a utilização de soluções diluídas de Al, com concentrações do metal mais compatíveis com a ordem de grandeza encontrada nos sistemas aquáticos da biosfera, e ainda, com intensidade de agregação mais discreta, de modo a coexistirem formas mais baixas de agregação, ou núcleos, e quantidade apreciável das formas monoméricas, possa fornecer melhores informações sobre este tipo de adsorção, isto é, a formação de complexos de hidroxio-alumínio com a argila. Há também a necessidade de se estudar a possível formação de complexos, ou interações, entre formas oxo-hidroxio-metálicas, como as existentes nas estruturas boemiticas, com as argilas do solo.

A polimerização oxo-hidroxílica do Al induzida pelo calor foi constatada por Braun (1971) em soluções bastante diluídas (da ordem de  $1 \times 10^{-4} M$ ) e a temperaturas variando de 50 a 98°C. Nos solos tropicais temperaturas em torno do 19 valor, podem ser atingidas na sua superfície por insolação direta no verão (Costa e Godoy, 1962) enquanto que durante as queimadas, temperaturas de algumas centenas de graus centígrados têm sido relatadas (Cook, 1939 citado por Nye e Greenland, 1965).

O efeito da temperatura sobre o alumínio do solo foi estudado recentemente por Santos e Braun (1976), indicando alguma modificação dos teores de alumínio trocável e pH até temperaturas de 100°C e profundas modificações desses teores e ainda da própria mineralogia do solo quando as tem-

peraturas de tratamento variavam de 100 a 300°C. A esta temperatura a fase gibsítica existente nos solos desaparecia completamente dos difractogramas de raios - X. É provável portanto que, pelo efeito do calor, estruturas boemíticas houvessem se formado, embora sua detecção por difractometria fosse impossível. Essas estruturas devem, naturalmente, interagir com os minerais silicatados do solo, quer durante o tratamento, quer posteriormente a este quando água é adicionada ao sistema. É de se supor que embora como um fator de menor importância, as queimadas sucessivas conduzidas durante dezenas ou centenas de anos nos solos, tenha alguma importância à pedogênese dos horizontes mais superficiais.

### 3- MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. PREPARAÇÃO DE TRATAMENTO DAS SOLUÇÕES DE Al(III)

Todas as soluções foram preparadas com água destilada passada em resina de troca iônica.

Para a preparação das soluções de  $\text{AlCl}_3$  submetidas a aquecimento ou a neutralização parcial, foi empregado  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pró-análise sem posterior purificação.

As soluções submetidas a tratamento térmico, foram aquecidas a  $80^\circ\text{C}$  por períodos variáveis em um banho térmico, sem agitação. Para o aquecimento, as soluções, em quantidades aproximadas de 200 ml, foram colocadas em frascos de policarbonato.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DA ARGILA-Na

Uma caolinita da Georgia USA (3 Macon Georgia 48 w

0230 Ward's) foi convenientemente pulverizada em gral de mu-  
lita a um grau de finura que permitisse a separação de maior  
quantidade possível de argila, com diâmetro equivalente me-  
nor que  $2\mu$ .

Quatro porções de 15g cada uma de argila foram  
dispersadas em 250 ml de água deionizada, em agitador "Soil  
Test", durante 15 minutos e transferidas quantitativamente  
para uma proveta de 1000 ml, completando-se o volume com água  
deionizada. Depois de homogeneizada a suspensão foi deixada  
em repouso a fim de permitir a separação da fração com diâme-  
tro equivalente menor do que  $2\mu$  por sedimentação normal.

O volume da suspensão resultante das quatro repeti-  
ções foi a seguir reduzido em centrifugações sucessivas a  
10.000 rpm por períodos de 20 minutos, empregando-se uma cen-  
trífuga "SORVALL SUPERSPEED RC 2-B", até a suspensão atingir  
uma concentração em torno de 10% peso/volume.

Para saturar a caolinita com Na, empregou-se resi-  
na AMBERLITE-IR-120-HCP previamente transformada para sódica  
com NaCl e isenta de  $\text{Cl}^-$  ao teste de  $\text{AgNO}_3$ . A suspen-  
são foi agitada com a Amberlita numa relação de aproximada-  
mente 13g da argila para 60g da resina cuja capacidade nomi-  
nal de troca catiônica era de 4,6 me/g. Após quatro horas  
de agitação em agitador magnético, a argila foi separada da  
resina em uma peneira de cobre de 270 mesh. A resina foi re-  
saturada com Na e novamente agitada com a argila. Esse pro-  
cedimento de troca iônica foi efetuado ainda uma vez mais,

quando então a argila após a separação na peneira foi centrifugada e levada a secar em um dessecador a vácuo sobre  $\text{CaCl}_2$  anidro. Obteve-se assim, uma argila saturada com Na e isenta de  $\text{Cl}^-$ . A relação da CTC total das 13g de argila para a CTC das 60g de Amberlita nas reações de troca foi de aproximadamente 13/276 o que assegura uma saturação praticamente completa.

Para utilização nos experimentos de troca com o Al preparou-se uma suspensão, contendo 2,5% da caolinita-Na em água deionizada. Para produzir a dispersão necessária a mistura foi submetida à agitação em agitador magnético durante 4 horas, após o que foi a suspensão mantida em repouso com agitação ocasional, e principalmente antes de retirar-se qualquer alíquota para os experimentos.

### 3.3. DETERMINAÇÃO DA CTC DA ARGILA-Na

Pesar em duplicada, exata mente 2,5g da argila sódica as quais foram submetidas a lavagens sucessivas com 15 ml de  $\text{NH}_4.\text{OAc}$ . 1 N pH 7,0 com agitação vigorosa, e posterior centrifugação a 16000 rpm durante 30 minutos, sendo os supernadantes recolhidos para a determinação de Na por espectrometria de emissão em um aparelho Varian modelo AA6.

O resíduo, saturado com  $\text{NH}_4$ , foi lavado sucessivamente com metanol a 50 e 95% e acetona a 95%, para elimina-

ção do excesso de sal, sendo a seguir determinado o  $\text{NH}_4$  após arraste com vapor em meio alcalinizado com  $\text{MgO}$  (Bremner, 1965). A capacidade de troca catiônica (CTC) encontrada pela titulação do  $\text{NH}_4$  deslocado foi de 11,9 me%, enquanto o valor encontrado pela determinação do sódio deslocado foi de 8,0 me%. As razões dessa discrepância serão consideradas quando da discussão dos experimentos de troca com o Al.

#### 3.4. TITULAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE $\text{Al(III)}$ E SUSPENSÃO DE ARGILA.

Todas as titulações foram feitas em um Conti-titulado Metrohm Herisau Dosimat acoplado a um medidor de pH também Metrohm Herisau E-500 com leitura digital. Empregou-se a titulação por pontos, esperando-se apenas o tempo necessário para uma reprodutibilidade de leitura o que não excedia um minuto durante a adição da soda até o momento da leitura do pH; sendo a agitação mantida constante com o agitador magnético do aparelho.

#### 3.5. AS DETERMINAÇÕES DAS FRAÇÕES DE $\text{Al(III)}$

O método de Okura et al. (1962) posteriormente estudado por Goto e Yotsuyanagi (1968) e por Turner (1969) foi

empregado para a determinação do alumínio livre, isto é, da fração não polimerizada. Na aplicação desse método houve, entretanto, dificuldades que tiveram que ser superadas através de experimentos, por não haver dados na literatura que permitissem inferir sobre o comportamento do método nas condições prevalentes nos sistemas analisados no presente trabalho tais como: alta força iônica e o pH variável das amostras.

Inicialmente, com a finalidade de facilitar as determinações de Al, optou-se por uma ligeira modificação no procedimento da reação de complexação, sendo que o método em sua essência permaneceu o mesmo. Assim, o procedimento adotado para a reação colorimétrica foi o seguinte: Pipetar 15 ml de reagente misto (2 ml de solução de 8-Quinolinol a 1% em ácido acético a 2,5%, 2 ml de acetato de sódio 1 M e 11 ml de  $H_2O$ ) para um funil de separação piriforme de 125 ml. Adicionar 10 ml de clorofórmio e, a seguir uma alíquota adequada da solução a analisar. Agitar imediatamente durante 10 segundos e, após a separação das fases, drenar o clorofórmio com o complexo colorido para o tubo colorimétrico, tendo antes o cuidado de introduzir uma pequena mecha de algodão na haste do funil separador, a fim de remover a umidade do clorofórmio. Proceder a leitura imediatamente em um espectrofotômetro "Spectronic 20" a 395 nm. O pH da fase aquosa, após a reação, é mantido tamponado pelo acetato de sódio em torno do valor 4,85.

A expectativa de uma variação na acidez das amos-

tras a serem analisadas e a inexistência de um estudo sistemático do comportamento do método a diferentes valores de pH, justificava o experimento descrito a seguir.

Preparar para cada padrão uma série de determinações em diferentes valores de pH, obtidos pela adição de 0,18; 0,48; 0,58; 0,93 e 1,18 me de HCl e 0,12; 0,32 e 0,57 me de NaOH respectivamente, em cada preparação do reagente misto, tendo-se o cuidado de manter as concentrações dos reagentes e seu volume final igual a 15 ml. Este procedimento propiciou uma gama de valores de pH que variou para baixo e para cima do valor recomendado de 4,85. Para as leituras colorimétricas empregou-se água destilada para a aferição da absorvância "zero" a fim de que se pudesse detectar variações no "branco" normalmente usado para aquela aferição. Os resultados obtidos são mostrados na figura 1 que representa aspectos de pH para a reação estudada. É interessante notar que a sensibilidade do método cresce com o pH até um valor em torno de 5,1 quando então parece estabilizar. Por outro lado, há também um pequeno aumento de absorção na curva correspondente ao "branco" sem, entretanto, prejudicar a análise a valores de pH mais elevados que 5,1.

Com os valores desses espectrogramas de pH, construiu-se a figura 2, que representa a percentagem de erro esperada em determinações em que, o pH da amostra analisada, após a reação, distancia-se para mais, ou para menos, do valor de pH em que são mantidos os padrões, isto é, 4,85.

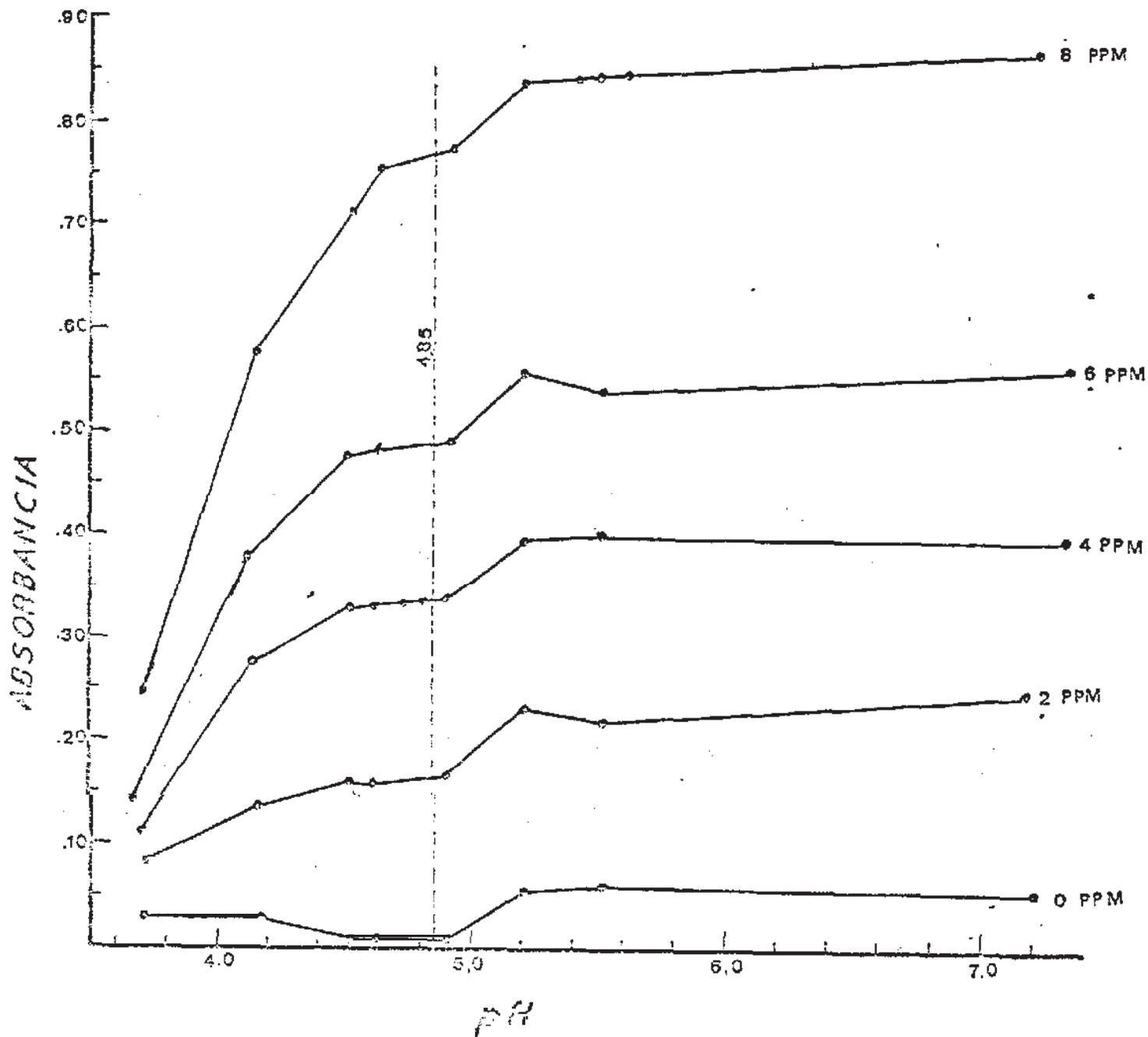


Figura 1. Variação da absorbância com pH da reação entre o 8-quinolinol e os padrões de Al acidificados. Na figura é indicado o pH recomendado pelo método.

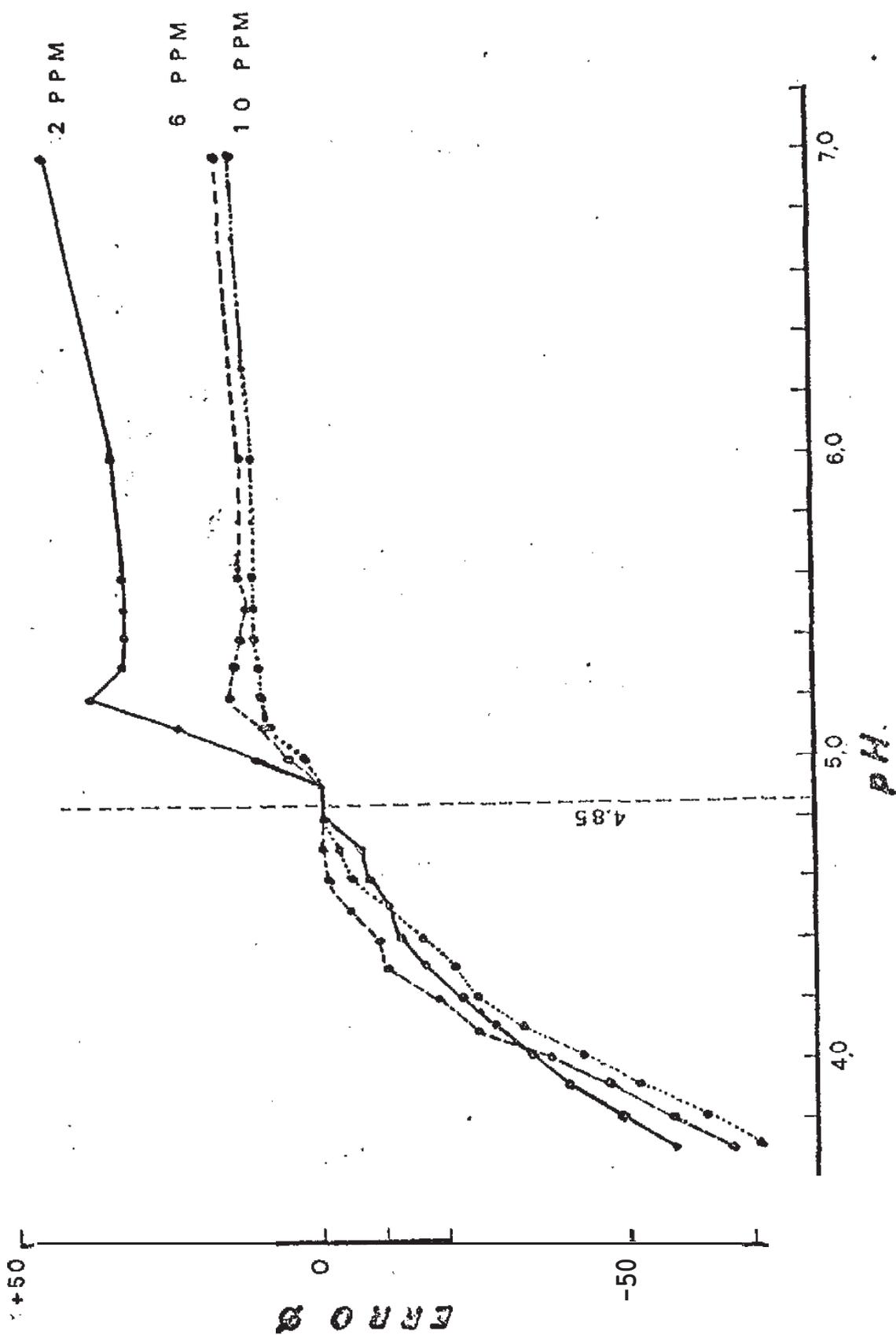


Figura 2. Percentagem de erro que afeta a determinação de Al em amostras contendo 2, 6 e 10 ppm de Al, quando o pH da reação colorimétrica é mantido a um valor de 4.85 para os padrões a diferentes valores para as amostras.

A redução do erro percentual indica uma faixa muito estreita de tolerância em torno do valor de pH estabelecido para a reação, faixa esta situada entre 4,80 e 4,90. É portanto, bastante crítica a manutenção do pH final entre esses dois valores. A proporção que o valor de pH distancia-se para baixo dessa faixa há um aumento contínuo do erro percentual, enquanto para valores acima dessa faixa há uma tendência a estabilização dos desvios. Isto reflete a localização da faixa escolhida para a reação que se situa antes da região de estabilização das curvas. Por não se encontrar na literatura qualquer estudo detalhado sobre a seleção do pH usado nessas análises e, em face dos inúmeros estudos prévios dessa reação na faixa de pH recomendada não se cogitou da modificação dessa faixa já que outras implicações forçosamente surgiriam e nenhuma vantagem acrescentaria ao método como utilizado no presente trabalho. As condições prevalentes no gráfico da figura 2 sugerem, entretanto, que alguma modificação deveria ser introduzida no método, deslocando-se a faixa de determinação para um valor de pH mais elevado e, portanto, menos crítico. É evidente que, neste caso, novas observações sobre a cinética da reação deveriam ser feitas a fim de garantir a reprodutibilidade das determinações do Al não polimerizado.

Com a necessidade de trabalhar-se com soluções de Al extraídas da argila com KCl 1 N e, na ausência de informações na literatura sobre o comportamento do método nessas condições, efetuou-se um experimento, empregando-se uma solução de  $\text{AlCl}_3$   $5 \times 10^{-4}$  M, parcialmente polimerizada por aque-

Quadro 1. Efeito da concentração de KCl na solução de  $\text{AlCl}_3$  sobre a percentagem de Al polimerizado determinado pelo 8-quinolinol após zero e 1 hora da adição do KCl.

Tempo de aquecimento (hora)	Concentração de KCl na solução (N)	Al polimerizado (%)	
		0 hora após adição do KCl	1 hora após adição do KCl
8	0,00	33,25	33,25
	0,25	33,25	30,77
	0,50	33,25	30,77
	0,75	30,77	30,77
	1,00	32,31	30,77
16	0,00	33,08	33,10
	0,25	34,62	30,00
	0,50	33,85	33,08
	0,75	33,08	31,54
	1,00	33,08	33,08

Obs. Na preparação da solução 20 ml de KCl de concentração igual a duas vezes a desejada eram adicionados a 20 ml de  $\text{AlCl}_3$   $5 \times 10^{-4}$  M aquecidos previamente a  $80^\circ\text{C}$ .

cimento, a qual foram adicionadas quantidades de KCl capazes de produzir concentrações variando de 0,0 a 1,0 M nesse sal. Procedeu-se então normalmente para a determinação do Al "livre", sendo os resultados obtidos apresentados no quadro 1. Para testar-se a influência do aumento da força iônica sobre o Al polimerizado antes da reação colorimétrica, efetuou-se em cada solução, duas determinações do Al "livre", sendo uma imediatamente após a adição do KCl e outra após decorrido uma hora da adição. Enquanto as determinações efetuadas uma hora após a adição do KCl, pareçam indicar uma ligeira diminuição do Al polimerizado no caso da solução aquecida por 8 horas, tal efeito é apenas perceptível no caso da solução aquecida por 16 horas. Assim, essa aparente diminuição não constitui limitação para a caracterização da presença do Al polimerizado e sua quantização nos futuros experimentos de extração da argila com KCl 1 N.

### 3.6. DETERMINAÇÃO DO Al(III) RECUPERÁVEL

Para a determinação do Al recuperável, quer nas amostras polimerizadas pelo calor (oxo-polímeros), quer nas amostras polimerizadas por neutralização (hidroxo-polímeros), efetuou-se uma digestão prévia da amostra em HCl com posterior neutralização, de acordo com o seguinte procedimento:

Transferir 25 ml da solução contendo Al polimeriza-

do para um balão volumétrico de 50 ml, adicionar 10 ml de HCl concentrado e levar a um banho térmico para digestão a 80°C por 30 minutos. Após a digestão, com a solução já resfriada, neutralizar o HCl adicionado com NaOH a 40%, calculando-se o volume para permitir um seguro excesso de HCl em torno de 0,06 N como nos padrões de Al. Com a finalidade de se aferir com segurança a acidez final da solução digerida, uma alíquota é retirada do balão volumétrico após completado o volume e titulada com uma pipeta graduada de 1 ml com HCl 1 N ou NaOH 1 N, dependendo da reação ao metil orange. Caso a acidez não se situe em torno de 0,06 N, o que é raro, uma correção é feita com a soda ou com o ácido, tendo-se o cuidado de anotar os volumes retirados e adicionados, a fim de que se possa calcular a correção para a concentração de Al encontrados. Essa correlação via de regra é irrelevante em face da sensibilidade do método colorimétrico.

### 3.7. REAÇÃO DE TROCA IÔNICA COM A ARGILA

Pipetar 10 ml da suspensão a 2,5% de caolinita só-dica para tubos de centrífuga de polipropileno com 50 ml de capacidade. Aos 10 ml: adicionar 30 ml da solução de  $\text{AlCl}_3$   $5 \times 10^{-4}$  M, previamente polimerizada, ou não. Após alguns segundos de agitação e o tempo de contato previsto, e centrifugar a suspensão 15.000 rpm por 30 minutos. Do

sobrenadante era então tomada uma alíquota para a determinação do Al "livre" e uma para a determinação do Al "livre" + Al recuperável. A fração do Al recuperável pode ser obtida pela diferença entre as duas determinações.

Transferir, em duplicata, uma alíquota de 25 ml da solução contendo Al polimerizado para um balão volumétrico de 50 ml, adicionando-se a seguir 3 ml de HCl 1N. A solução assim acidificada é levada à digestão em um banho térmico a 80°C durante um período de 30 minutos. Após o resfriamento, completar o volume a 50 ml e proceder normalmente a determinação do Al "livre". A acidez resultante desse tratamento situa-se em torno de 0,06 N em HCl, que é a acidez dos padrões.

Dificuldades encontradas na recuperação do Al "total em soluções polimerizadas pelo calor serão discutidas mais adiante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMERIZADAS

#### 4.1.1. CARACTERÍSTICAS ACIDIMÉTRICAS

Inicialmente, procedeu-se a um estudo do comportamento da solução de  $\text{AlCl}_3$   $5 \times 10^{-4}$  M, aquecida por diferentes períodos de tempo, quando titulada com uma base forte como o **NaOH**. Para isto, aqueceram-se alíquotas de 200 ml da solução de Al à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por períodos de tempo variando de 0 a 48 horas. Após o necessário repouso para o retorno à temperatura ambiente, essas soluções foram tituladas com NaOH de normalidade em torno de 0,02.

As curvas resultantes dessas titulações são apresentadas na figura 3. Nota-se, inicialmente, um decréscimo acentuado do pH das soluções submetidas ao aquecimento, conforme se verifica pelo ponto inicial das curvas de titulação.

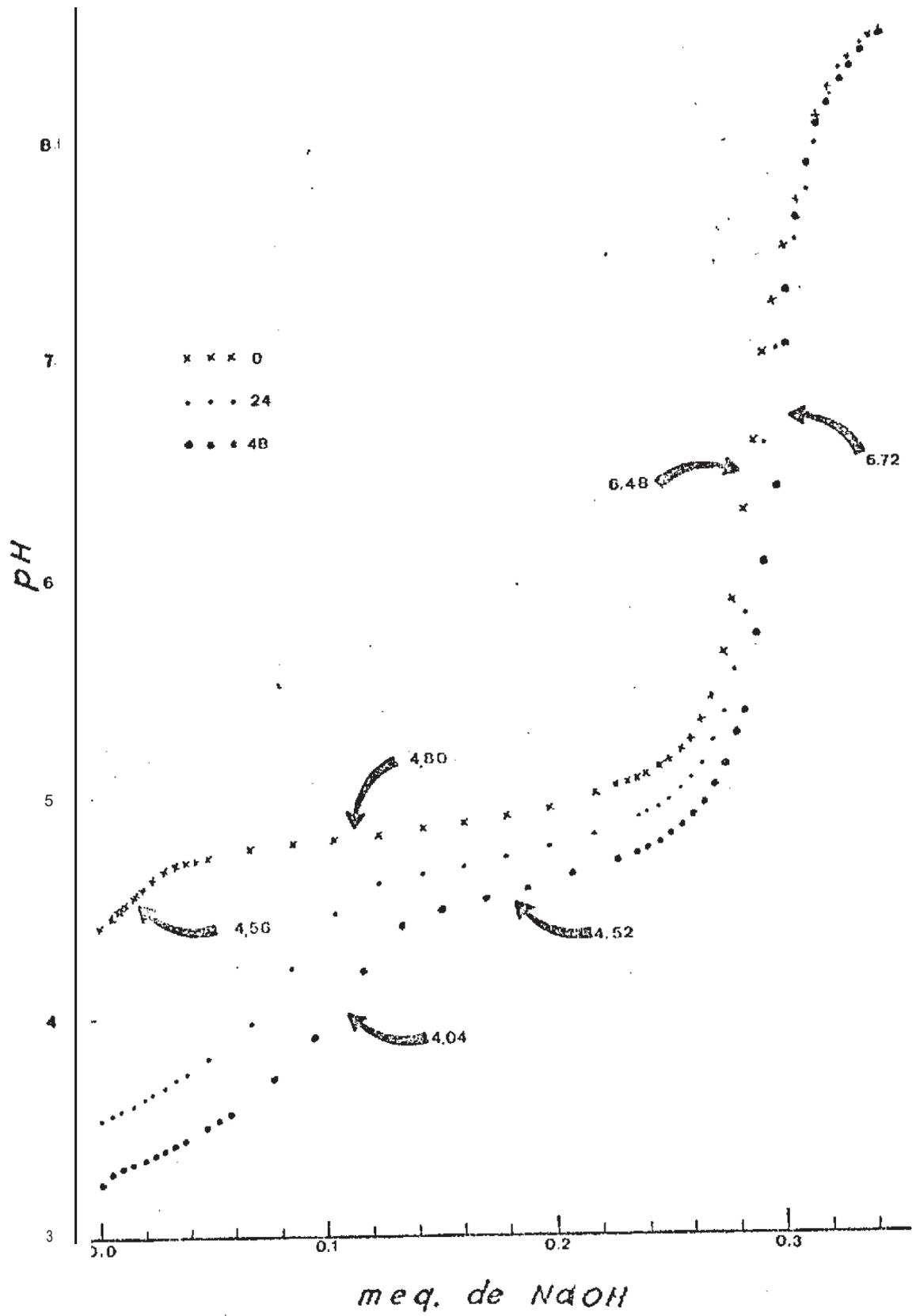


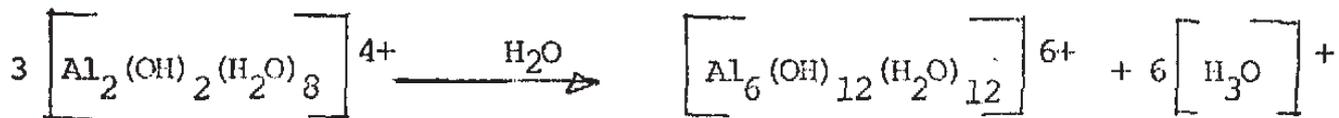
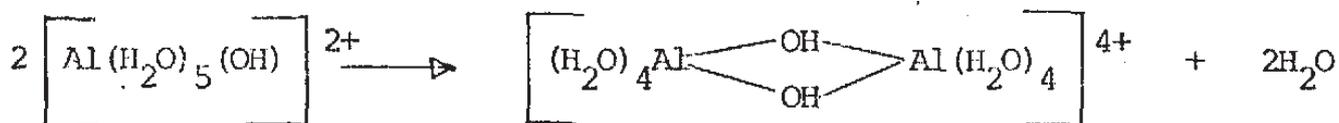
Figura 3. Curva de titulação de soluções  $5 \times 10^{-4}$  M de  $AlCl_3$  aquecidas a  $80^\circ C$  por 24 e 48 horas comparadas com a curva correspondente da mesma solução sem tratamento técnico.

Esse decréscimo é resultante da liberação de prótons em consequência do aumento do grau de hidrólise do Al e da formação de oxo-polímeros, como estudado por Braun (1971). Pode-se entender melhor esses processos de deprotonação e neutralização pelas reações que se seguem:



Onde se verifica que a passagem do próton dá-se da primeira esfera de hidratação para a água que circunda o hexa-hidrônio-alumínio.

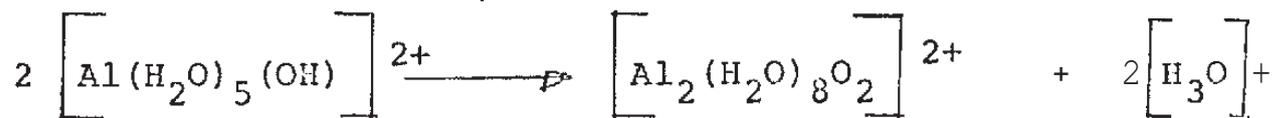
Um aumento do grau de hidrólise pela adição de  $\text{OH}^-$  conduz à formação de espécies poliméricas, em vez da sequência normal da 1a., 2a. e 3a. hidrólise (Braun, 1971).



A forma hexamérica acima é precursora da gibsitita ou da bayerita. Ela cresce simetricamente em camadas gibsíticas quando a hidrólise é lenta. Entretanto, quando a hidrólise é rápida o crescimento é desordenado, conduzindo a uma mistura de formas amorfas ou cristalizadas, estas porém, de baixo grau de cristalinidade.

Quando o grau de hidrólise é aumentado pela elevação da temperatura, há concomitantemente uma segunda deprotonação

nação que conduz à formação de pontes oxigênicas, gerando assim estruturas precursoras da pseudoboemita ou boemita. Essas estruturas são mais resistentes ao ataque de ácidos ou álcalis do que as estruturas hidroxopoliméricas. Esse tipo de polimerização ocorre provavelmente conforme a reação abaixo (Braun, 1971).



Diferentemente da formação do núcleo gibbsítico, nesse caso a polimerização ocorreria em cadeias lineares que ao se justaporem formariam os núcleos boemíticos.

O processo de dimerização representado pela reação acima admite vários mecanismos possíveis e, provavelmente, a nucleação se processe de forma mais complexa do que à partir de polímeros lineares (Braun, comunicação verbal). Praticamente, entretanto, o esquema acima é satisfatório e indica a formação de pontes oxigênicas entre átomos de Al do tipo encontrado na boemita. A esta altura não cabem aqui maiores especulações sobre o processo básico das nucleações nas soluções aquecidas, bastando considerar que núcleos e mesmo cristalitos de pseudoboemita estarão presentes na solução, dependendo do tempo de aquecimento.

O comportamento das curvas apresentadas na figura 3 é analisado na figura 4 onde é representada a função

$$\frac{dy}{dx} \quad \text{obtida graficamente pela aproximação} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

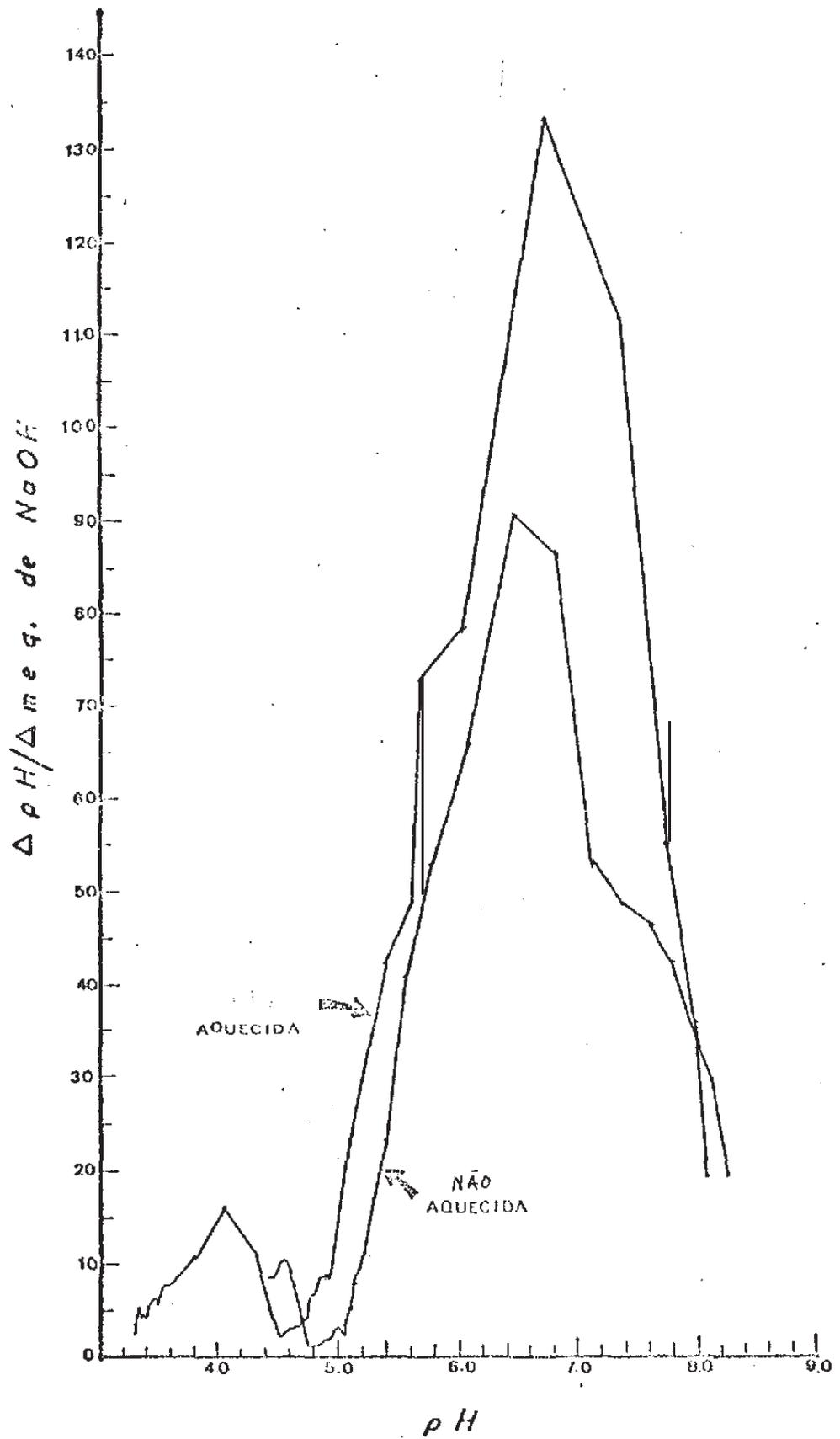


Figura 4. Cuvas das tangentes às curvas titulométricas da figura anterior. Os máximos e mínimos correspondem aos pontos de inflexão indicados naquelas curvas.

ou seja,  $\Delta \text{pH} / \Delta \text{ meq de NaOH}$ . Nestas curvas, referentes a solução não aquecida e a aquecida por 48 horas, os máximos e mínimos correspondem a pontos de inflexão nas curvas de titulação. Isto permite localizar com maior exatidão os três pontos de inflexão ao longo das curvas apresentadas na figura 3. Verifica-se, assim, três distintos pontos de inflexão em cada curva, que para a solução não aquecida correspondem aos valores de pH 4,56, 4,80 e 6,48, enquanto que para a solução aquecida a 48 horas correspondem aos valores 4,04, 4,52 e 6,72 respectivamente.

Frink e Sawhney (1967) analisando titulações potenciométricas de soluções diluídas de  $\text{AlCl}_3$  observaram duas anomalias aparentes: primeiro, "embora a simples reação hidrolítica monomérica pareça descrever as variações de pH quando da diluição de soluções de Al, as curvas de titulação não contém qualquer ponto de inflexão correspondente". Segundo, "o valor de pH correspondente a 50% de neutralização não é uma constante, mas sim uma função da concentração inicial de Al". Observaram ainda esses autores que, provavelmente, uma série de formas poliméricas básicas são intermediárias na formação do  $\text{Al(OH)}_3$  durante a neutralização. Por outro lado, verificaram que a curva de neutralização de uma solução diluída de um sal de Al pode ser predita, razoavelmente, considerando-se que o Al é precipitado estequiometricamente pela adição da base e que o pH é controlado pelo primeiro estágio hidrolítico do Al remanescente. Admitem eles, ainda, que discrepân-

cias entre o valor de pH predito e observado, próximo ao ponto de equivalência é devido a penetração aniônica no  $Al(OH)_3$ .

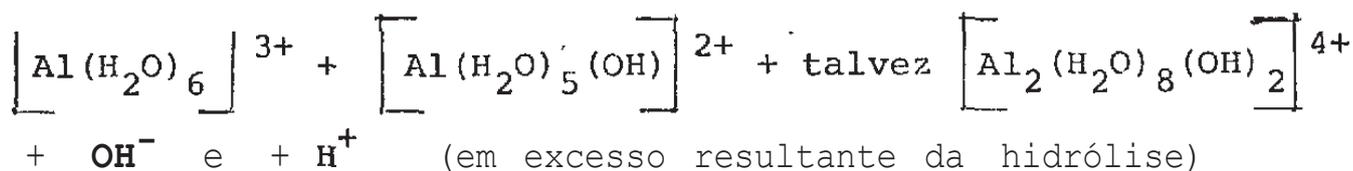
Com relação às curvas apresentadas nas figuras 3 e 4, observa-se de início o deslocamento do ponto de inflexão para valores aquém do ponto de equivalência correspondente aos 0,3 me do metal. Essa observação é compatível com a que fizeram Frink e Sawhney (1967). É interessante notar que o aumento do valor dessa 3a. inflexão para a solução aquecida por 48 horas, com relação a não aquecida, deve ser entendida em razão da menor penetração aniônica nas estruturas resultantes da neutralização daquela solução, uma vez que, a formação da estrutura cristalina dos núcleos de pseudoboemita, automaticamente exclui os anions e diminui a relação miliequivalente de anion penetrado/miliequivalente de Al precipitado.

Com referência às outras duas inflexões, perfeitamente detectáveis pelo tratamento diferencial, nas titulações em pauta, observa-se que a segunda no pH 4,80, no caso da solução não aquecida, aproxima-se do  $pK_1 = 5,02$ , enquanto que a primeira com um valor bastante baixo não tem sido discutida na literatura. Esta primeira porção da curva, correspondente a primeira inflexão, é provavelmente devida a titulação do  $H^+$  já presente na solução ao início da titulação e conseqüente do primeiro estágio hidrolítico que é rápido. A constante cinética  $K_1$  para essa reação de deprotonação do íon hexa-aquo-alumínio é igual a  $4,4 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  (Holmes et al., 1968).

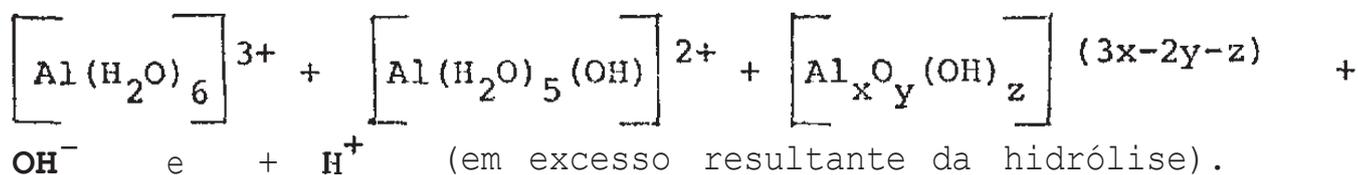
Nas soluções aquecidas, a reação de nucleação da

pseudoboemita, de reversibilidade bastante difícil, produz uma apreciável quantidade de prótons que conduz a um decréscimo dos valores de pH no início da titulação. A composição dessas soluções seria então:

1a. Solução não aquecida:



2a. Solução aquecida:



No ponto de equivalência estaria presente na solução não aquecida uma fração de  $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}(\text{Cl})_x$ , enquanto que nas soluções aquecidas estariam presentes as espécies  $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}(\text{Cl})_x$  e  $\text{AlO}(\text{OH})_{1-x}\text{Cl}_x$ , sendo x, em ambos os casos, um valor bem pequeno e resultante da penetração aniônica no precipitado.

#### 4.1.2. CARACTERÍSTICAS DA REAÇÃO COM O 8-QUINOLINOL

Essa caracterização foi baseada no método para determinação do Al não polimerizado já anteriormente descrito; entretanto, alguns experimentos preliminares foram efetuados

de modo a permitir sua aplicação aos sistemas de troca iônica com maior segurança analítica.

Inicialmente, uma solução aquecida à 80°C por várias horas foi comparada com uma hidrolisada por neutralização parcial, à temperatura ambiente, na qual sabe-se existirem espécies polimerizadas do tipo hidroxido-alumínio. Esta solução foi neutralizada até uma razão de  $\text{OH/Al} = 1,0$ .

Na figura 5 estão representadas as curvas de absorvância da reação com o 8-quinolinol, em função do pH do meio de reação, para um padrão de 6 ppm de Al em comparação com a solução aquecida e com a parcialmente neutralizada. Verifica-se que a curva correspondente à solução aquecida, acompanha, próximo e provavelmente dentro da dispersão normal de valores, a evolução da intensidade de cor observada para o padrão. Isto indica que o pH da reação não aumenta nem diminui a quantidade de Al "livre" nessa solução, sendo que a qualquer valor de pH essa quantidade é constante. Já no caso da solução polimerizada por neutralização parcial, a proporção que o pH da reação colorimétrica aumenta, uma menor quantidade de Al "livre" é obtida. Essa discrepância inicia-se a um valor de pH ao redor de 4,20, valor este próximo ao pH da solução analisada. Acima desse pH as discrepâncias não se acentuam. Tal comportamento pode ser resultado de uma estabilização de espécies agregadas de Al que, a valores mais baixos de pH, se decompõem para reagir com o complexante.

Turner (1969), em um estudo cinético do método em-

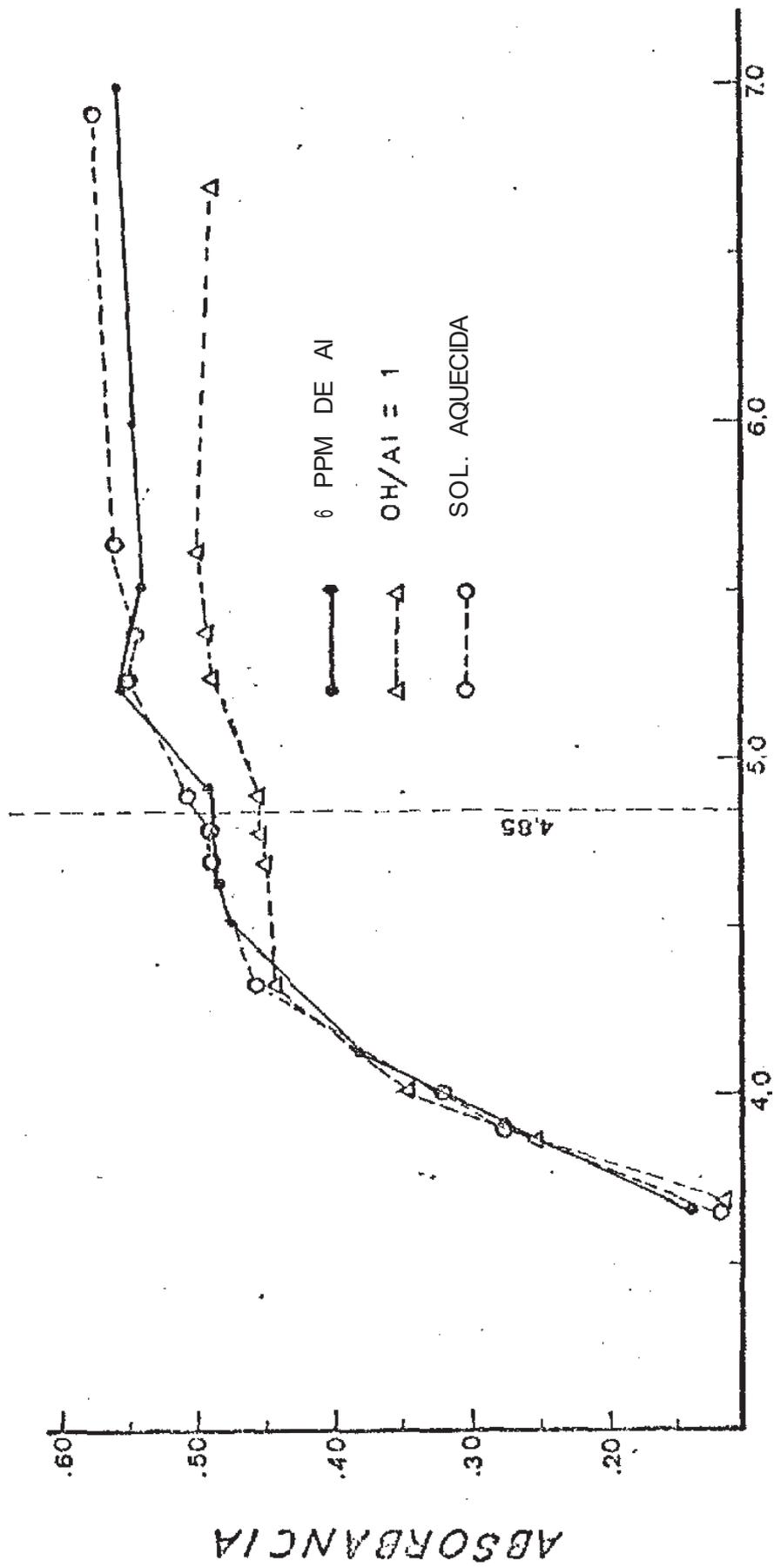


Figura 5. Variação da absorbância com o pH para a reação entre o 8-quinolinol e o Al de : um padrão acidificado, uma solução polimerizada por neutralização parcial e uma solução polimerizada por aquecimento.

pregado, questiona a afirmação de Okura et al. (1962) de que o método mede somente as espécies monoméricas  $Al^{3+}$  e  $Al(OH)^{2+}$ , excluindo a espécie dimérica. Segundo Turner, não há evidência convincente de que o método exclui as formas poliméricas de menor grau de agregação. Nesse caso, é possível que, a valores mais baixos de pH, algumas dessas formas de menor grau de agregação estivessem reagindo com o 8-quinolinol mesmo durante o breve tempo de contato de 10 segundos. Tais espécies não estariam presentes na solução aquecida, ou pelo menos seriam mais resistentes devido a presença das pontes oxigênicas.

Com outro complexante, o aluminon, e com maior tempo de contato, 1 a 2 horas, Braun (1971) verificou que a gib-sita cristalina não é decomposta mesmo quando mantida em suspensão no meio reativo por longos períodos, enquanto que formas menos resistentes, possivelmente amorfas reagem com o complexante durante o contato nas primeiras horas. O pH para a reação com o aluminon é mais ácido do que no caso do método do 8-quinolinol.

Conclui-se, pois, que o método do 8-quinolinol selecionado para este trabalho de fato, determina somente as formas não polimerizadas do Al, no caso das soluções aquecidas, e, provavelmente, também das soluções parcialmente neutralizadas, embora esta segregação não possa ser tomada como uma característica em termos absolutos. Deve-se entender que este é um método baseado em um processo cinético, portanto, baseado em velocidades de reações distintas, porém, concomitantes e

concorrentes. O método de Okura et al. (1962) apresenta, entretanto, características limitantes com relação ao pH, aspecto este, que aparentemente não foi considerado pelos autores acima e tão pouco pelos autores de trabalhos subseqüentes sobre o método (Goto e Yotsuyanagi, 1968; Turner, 1969).

A solução polimerizada pelo calor tem, portanto, duas frações de Al perfeitamente distintas, sendo que apenas a fração de Al "livre" é determinada a qualquer valor de pH.

#### **4.1.3. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOMÉTRICAS**

##### **E REATIVAS**

Em face da necessidade de se submeter os sistemas "argila + solução de Al" à centrifugação, quando dos estudos da adsorção, tornava-se imperativo conhecer as características sedimentométricas das soluções polimerizadas, quando submetidas à centrifugação a valores de rpm superiores ou, no mínimo, iguais aos utilizados na centrifugação daqueles sistemas. Este cuidado, sistematicamente relegado por outros pesquisadores, é de importância fundamental, uma vez que, no caso de acontecer sedimentação das espécies agregadas de Al da solução pura, haverá, necessariamente, esse tipo independente de sedimentação quando da centrifugação dos sistemas de adsorção estudados. Essa sedimentação é ocasional e reunirá partículas não associadas quimicamente na fase segregada, conduzindo

do, assim, a um erro na interpretação do grau de interação entre o Al e a argila.

No experimento efetuado para analisar esse comportamento consideraram-se ainda, outros dois fatores que devem contribuir para o grau de agregação das espécies polimerizadas, que são: o tempo de aquecimento das soluções de Al e o envelhecimento destas após o aquecimento. Braun (1971) verificou que os microcristais de pseudoboemita tendem a coalescer em partículas visíveis a olho nu após longo tempo de envelhecimento.

Os resultados desse experimento são apresentados no quadro 2. Verifica-se, inicialmente, nesse quadro que o efeito da centrifugação sobre a fração polimerizada é praticamente nula não sendo, portanto, sedimentadas essas espécies nas condições de centrifugação empregada. Cumpre observar aqui que todas essas determinações foram efetuadas na fase líquida e que nenhum resíduo foi observado no fundo do tubo após a centrifugação.

Verifica-se, também, que o tempo de envelhecimento não parece ter influenciado no grau de polimerização; entretanto, a fração recuperável (tratamento prévio com ácido, conforme descrito na metodologia) diminui. Este fato parece indicar que, ao envelhecer, o sistema permite uma maior estabilização das estruturas polimerizadas, o que é, naturalmente, esperado.

Finalmente, é interessante notar que o tempo de aquecimento não aumenta, consideravelmente, a fração polimeri-

Quadro 2. Efeito da centrifugação, tempo de aquecimento da solução de  $AlCl_3 \cdot 5 \times 10^{-4} M$  e tempo de envelhecimento após o aquecimento, sobre os teores de Al polimerizado e recuperado por digestão com ácido clorídrico.

Tempo de envelhecimento (Hora)	Frações de Al	Porcentagem de Al na solução											
		Aquecida 8 horas				Aquecida 16 horas				Aquecida 24 horas			
		C.	N/C.	Difer.		C.	N/C.	Difer.		C.	N/C.	Difer.	
2	Polim.	27,7	29,2	1,5	30,8	33,0	2,2	29,2	35,4	6,2			
	Recup.	75,0	86,8	11,8	65,0	72,1	7,1	63,2	65,2	2,0			
	Difer.	47,3	57,6		34,2	39,1		34,0	29,8				
6	Polim.	27,7	27,7	0,0	33,0	33,0	0,0	27,7	29,2	1,5			
	Recup.	80,6	80,6	0,0	67,4	69,8	2,4	66,7	68,4	1,7			
	Difer.	52,9	52,9		34,4	36,8		39,0	39,2				
12	Polim.	27,7	27,7	0,0	32,3	33,0	0,7	30,8	32,3	1,5			
	Recup.	80,6	75,0	-5,6	66,7	73,8	7,1	70,0	66,7	-3,3			
	Difer.	52,9	47,3		34,4	40,8		39,2	34,4				
24	Polim.	29,2	30,8	1,6	30,8	32,3	1,5	29,2	30,0	0,8			
	Recup.	60,5	65,0	4,5	60,0	64,3	4,3	63,2	61,5	-1,7			
	Difer.	31,3	34,2		29,2	32,0		34,0	31,5				
48	Polim.	26,2	27,7	1,5	30,8	30,8	0,0	30,0	30,8	0,8			
	Recup.	80,8	84,6	3,8	62,5	65,0	2,5	61,5	60,0	-1,5			
	Difer.	54,6	56,9		31,7	34,2		31,5	29,2				

Obs. Polim.= Polimerizado; Recup.= recuperado; Difer.= diferença; C.= centrifugado;

N/C.= não centrifugado.

Os dados são referidos a solução não aquecida com 100% de Al "livre" e 0% de polimerização. A centrifugação foi por 30 minutos a 15.000 rpm.

zada, como era de se esperar. De fato, observações anteriores indicam que à 90°C uma solução de  $\text{AlCl}_3$   $5 \times 10^{-4}$  M atinge o equilíbrio após 8 horas de aquecimento.

Um aspecto importante observado nesse experimento é a incapacidade do método de recuperação, por digestão ácida, em determinar todo o Al presente no sistema. Caso a recuperação fosse total, os valores referentes à fração recuperada não centrifugada deveriam ser todos 100%. A percentagem complementar para 100% representa, portanto, a fração de Al irrecuperável e que permanece na forma de estruturas boemíticas.

A resistência dessas estruturas ao ataque químico é surpreendente, como foi constatado em uma série de testes de recuperação empregando-se digestão ácida, digestão alcalina e mesmo aumentando-se o tempo de reação com o 8-quinolinol para 2 horas. Nessas condições a recuperação aumenta, porém, fica ainda bastante aquém do 100%. É ainda interessante notar que o método de recuperação por digestão ácida adotado recupera eficientemente o Al polimerizado como hidróxido-alumínio obtido pela neutralização parcial à temperatura ambiente.

Inúmeros testes foram efetuados para verificar possíveis perdas do metal nas paredes dos frascos de aquecimento. Todos esses testes deram resultados negativos, indicando que não ocorreu impregnação das paredes dos recipientes.

No quadro 3 são apresentados os resultados de um teste para verificar a susceptibilidade das espécies agrega-

Quadro 3. Efeito do tempo de reação do 8-quinolinol sobre a percentagem de Al determinável de uma solução, com e sem prévio aquecimento, de  $\text{AlCl}_3$   $5 \times 10^{-4}$  M.

Tempo de reação (minutos)	Percentagem de Al na solução	
	Sem aquecimento	Com aquecimento*
0	96,9	63,1
20	97,1	66,1
40	99,8	68,1
60	99,2	66,1
120	99,8	67,7

\* As soluções com aquecimento foram aquecidas a 80°C por 16 horas e deixadas esfriar antes da adição do 8-quinolinol.

das de Al à reação com o 8-quinolinol em função do tempo de contato. Verifica-se pelos valores apresentados que o aumento de Al determinável é apenas de 3 a 4% com o aumento do contato. Nota-se, também, que um aumento com aproximadamente a mesma ordem de grandeza é detectado para a solução não aquecida. É possível que mesmo essa solução a presente uma pequena fração de Al não reativo, em virtude do processo hidrolítico normal do Al, e que ao longo de um maior tempo de reação esta fração torne-se detectável em comparação com os padrões de Al mantidos a uma acidez de 0,06 N em HCl. Essa acidez nos padrões reduz o grau de hidrólise a um valor menor do que 0,02%, impedindo, assim, a formação de espécies poliméricas.

#### 4.2. REAÇÃO DAS ESPÉCIES DE AL (III) COM A CAOLINITA

Antes de se proceder aos experimentos finais sobre a adsorção do Al na caolinita efetuou-se um experimento preliminar para avaliar-se o pH da suspensão a ser empregada bem como a ordem de grandeza da adsorção. O pH da suspensão é importante para o aferimento do pH final da reação com o 8-quinolinol que deve ser em torno de 4,85, enquanto que a percentagem de adsorção, em relação à quantidade de Al adicionado, foi calculada de modo a prover um excesso de Al na solução após a adsorção em torno de 50%. Nestas condições é espe-

rado uma distribuição de espécies entre a solução e a superfície da argila de acordo com uma possível afinidade em função das cargas dessas espécies e de sua geometria. Um excesso muito grande de Al poderia saturar completamente a argila com as formas poliméricas, enquanto que uma insuficiência de Al poderia reduzir a sensibilidade da determinação de Al no centrífugo. Adicionou-se, assim, uma quantidade de Al em torno de um valor de simetria igual a 2 (miliequivalente de Al adicionado/C.T.C. da quantidade de argila empregada).

Os resultados desse experimento preliminar são apresentados nos quadros 4 e 5 e caracterizam as condições experimentais empregadas nos experimentos que serão agora relatados. Antes porém, cabem algumas considerações a respeito do tratamento aplicado aos dados analíticos.

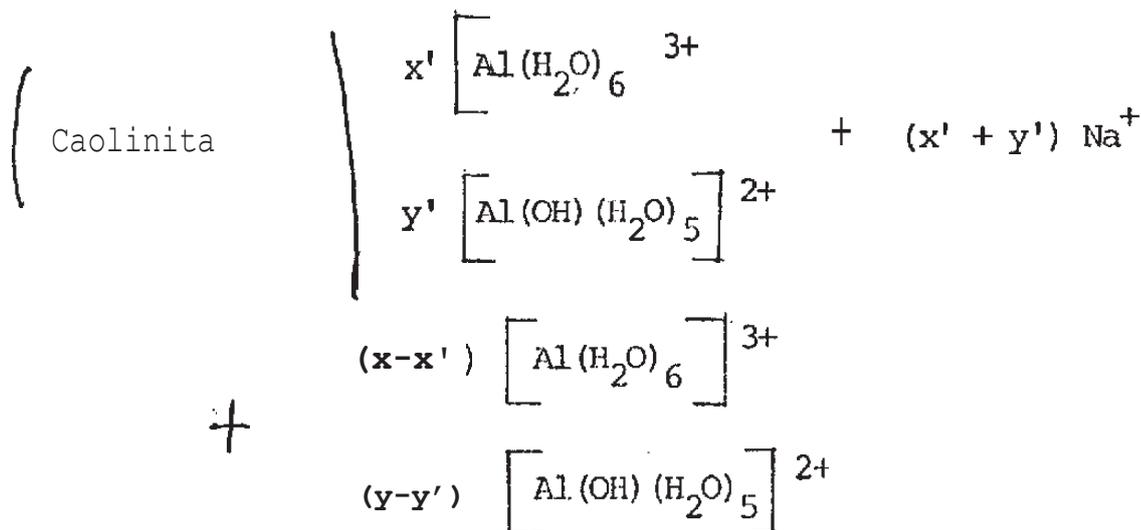
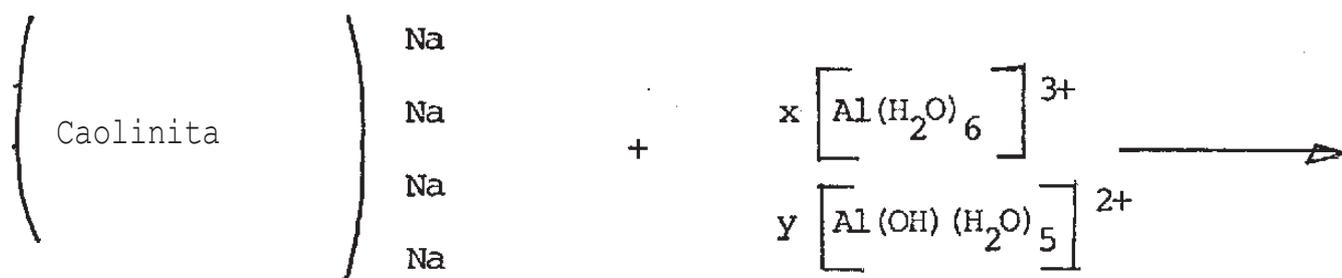
Consideremos, primeiramente, uma população de partículas de caolinita saturada com sódio em suspensão aquosa e que, a um dado momento se encontra em um meio com excesso de Al não polimerizado, portanto, contendo apenas as espécies monoméricas de  $Al^{3+}$  e  $[Al(OH)]^{2+}$ . Nessas condições, de acordo com a posição desses íons na série liotrópica, em face, também, da presença desse mesmo íon na estrutura da argila e em face do excesso de concentração do mesmo (valor de simetria em torno de 2) haverá praticamente, uma saturação total da argila com o Al de acordo com a reação abaixo:

Quadro 4. Valores de pH após diferentes períodos de contato em suspensão de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água e misturas de 10 ml desta suspensão com 30 ml de solução sem aquecimento de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4}$  M ou com 30 ml de solução de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4}$  M previamente aquecida a 80°C por 16 horas.

Suspensão de caolinita-Na	pH da suspensão			
	Após 0 hora	Após 1 hora	Após 2 horas	Após 24 horas
Em água	6,80	6,50	6,40	6,36
Em sol. de $\text{AlCl}_3$ sem aquecimento	3,85	3,80	3,80	3,75
Em sol. de $\text{AlCl}_3$ com aquecimento	3,55	3,55	3,55	3,58

Quadro 5. Adsorção de Al em caolinita-Na em suspensão preparada pela mistura de 10 ml de suspensão de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água com 30 ml de solução de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4}$  M sem aquecimento ou com 30 ml de solução de  $\text{AlCl}_3 5 \times 10^{-4}$  M previamente aquecida a 80°C por 16 horas.

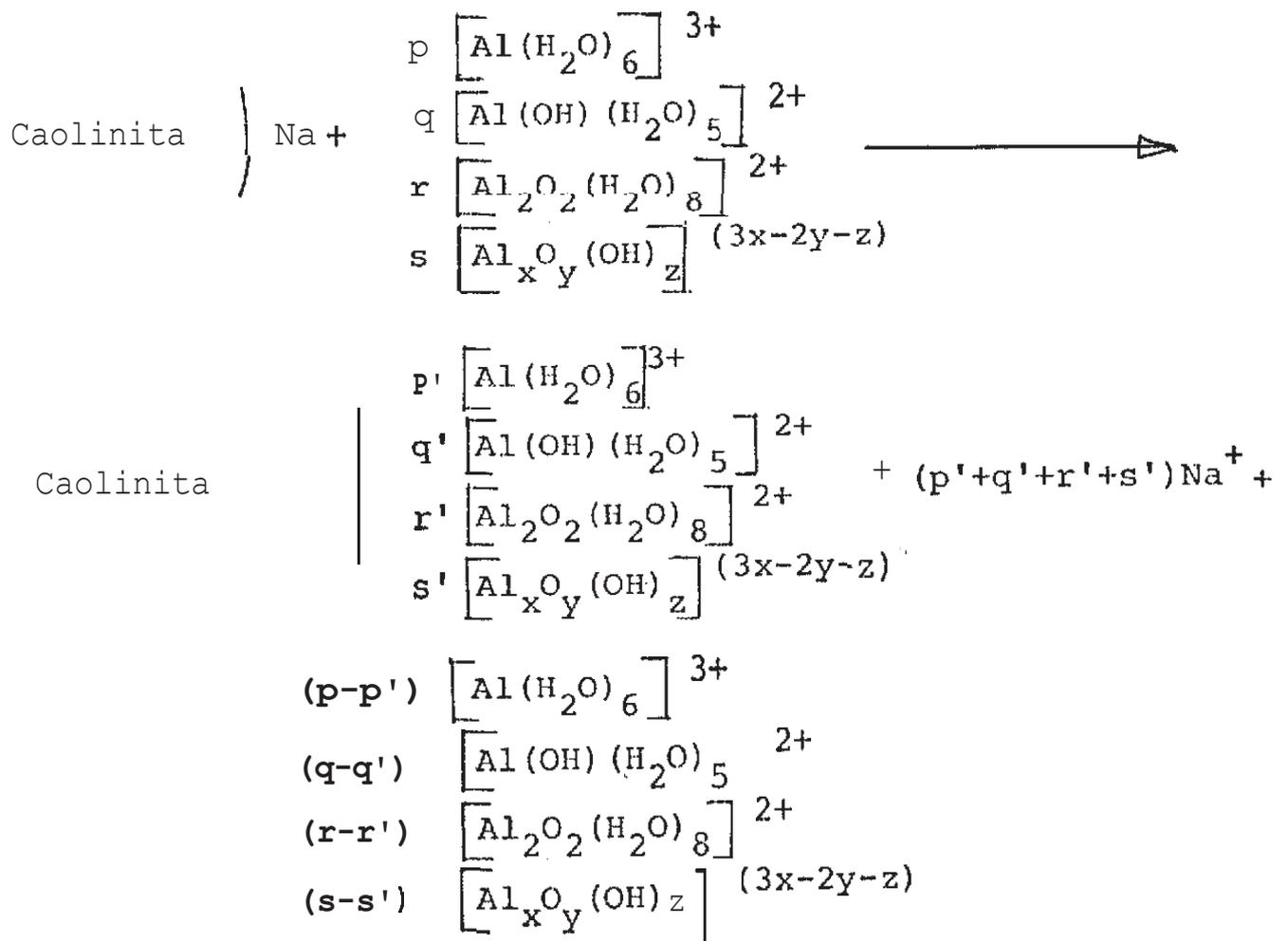
Suspensão de Caolinita-Na em solução de $\text{AlCl}_3$	Al adicionado		Al adsorvido	
	ug	ug/0,25g	% de adsorção	
Sem aquecimento	390	219,9	56,4	
Com aquecimento	390	253,2	64,9	



Como estas espécies monoméricas não são distinguidas pela reação com o 8-quinolinol e admitindo-se que modificações diferenciais posteriores não ocorram com estes íons após a adsorção, não é possível distinguir, com segurança, qualquer índice de seletividade para essas espécies; apenas inferências com relação a carga dos mesmos podem ser feitas. É possível, entretanto, que a superfície da argila atue como um catalisador para formar espécies poliméricas, já que, a geometria dessas espécies na forma de hidróxido-alumínio é a mesma da folha gibbítica da argila e, assim, ao aproximarem-se dois íons de Al na geometria adequada, uma deprotonação pode ocorrer, formando em consequência uma ponte hidroxílica. Essa catálise de superfície é provável. Brown e Newman (1973) consideram que o Al agregado pode penetrar nos espaços da intercâmara e hidrolisar-

se progressivamente, transformando-se em uma espécie polimérica. Após a catálise de superfície, especificamente no caso da caolinita, as espécies polimerizadas podem permanecer na superfície ou mesmo migrar para a solução, dando origem a núcleos gibsíticos que com tempo suficiente (meses, ou anos) promoveriam a cristalização da gibsita. Neste caso, a análise da solução em equilíbrio permitirá a detecção das formas polimerizadas. Da mesma forma, nos extratos de troca iônica que removessem o Al adsorvido, poderiam também ser detectadas essas formas polimerizadas.

Consideremos agora, a saturação da argila-Na com uma solução polimerizada por aquecimento. A reação correspondente será:



Onde  $p$ ,  $q$ ,  $r$  e  $s$  representam quantidades em miliequivalente. Neste caso haverá uma adsorção preferencial por algumas espécies em detrimento de outras. Tal situação poderá ser facilmente caracterizada pela comparação das proporções dessas formas na solução antes e depois do processo de adsorção; ou ainda pela determinação dessas proporções no extrato de troca iônica com outro íon empregado em grande excesso.

Não é possível distinguir-se cada uma das espécies acima de per si. Entretanto, pode-se agrupar as formas polimerizadas em uma fração e as monoméricas em outra e compará-las, já que a metodologia analítica permite essa separação.

Nos quadros 6, 7, 8 e 9 são apresentados os resultados dos experimentos de adsorção, em caolinita, com espécies de Al polimerizado ou dimerizado ( $Al_p$ ) e livre ou não polimerizado ( $Al_L$ ). A comparação das proporções dessas frações de Al na solução, antes do contato com a argila, representada por  $(Al_L/Al_p)_{so}$  e a mesma proporção na suspensão após centrifugação representada por  $(Al_L/Al_p)_{su}$  permite detectar a seletividade do processo de adsorção a qualquer dessas frações.

Essa comparação pode ser feita convenientemente através de um índice representado por IS (índice de seletividade) que corresponde a relação  $(Al_L/Al_p)_{su}/(Al_L/Al_p)_{so}$  e cujo valor é igual a unidade sempre que a superfície do colóide não apresentar preferência por qualquer das espécies de Al. Quando o IS for maior que 1 fica caracterizada a ocorrência de adsorção, ou qualquer forma de interação preferencial, en-

tre a argila e as formas polimerizadas. Inversamente, quando  $IS$  for menor que 1 ocorre, então, uma adsorção preferencial, de formas monoméricas em relação às espécies poliméricas.

No quadro 6 são apresentados os resultados referentes a um experimento que visa comparar o comportamento de soluções com espécies polimerizadas de oxo-hidroxo-alumínio (polimerização induzida pelo calor) com soluções contendo espécies polimerizadas de hidroxo-alumínio (polimerização induzida pela neutralização parcial) como também, comparar o comportamento dos sistemas de adsorção em função do tempo de contacto entre a solução de Al e a suspensão de argila-Na. São apresentados no quadro 7 os resultados de três extrações com KCl 1 N na proporção de 40 ml para os 0,25g da argila. Os extratos foram obtidos por centrifugação. Aplicou-se, através de pesagens, a correção para a solução residual retida no sólido após cada extração.

Verifica-se de imediato, no quadro 6, que houve sempre uma preferência pelas espécies polimerizadas de oxo-hidroxo-alumínio no processo de adsorção, como indicam os valores de  $IS > 1$ . Por outro lado, essa seletividade decresce com o tempo de contacto, como indica o decréscimo progressivo do  $IS$  de 3,1 para 1,9, à proporção que o tempo antes da centrifugação cresce de 0 a 24 horas. Há duas explicações para esse comportamento: Primeiro, a maior adsorção de formas polimerizadas observada de início dá lugar a um deslocamento posterior daquelas de menor afinidade em favor de espécies não polimeri-



zadas que, ao absorverem, podem permanecer monoméricas ou polimerizarem-se na superfície; segundo, a superfície da argila atua como um catalisador, produzindo catálise de superfície que resulta na formação e posterior liberação de uma pequena fração de novas espécies polimerizadas. Ambas as hipóteses resumem-se, basicamente numa só, que é a capacidade da superfície da caolinita funcionar como um agente ativo de catálise de superfície. Tal possibilidade é perfeitamente aceitável e tem sido implicitamente confirmada em alguns trabalhos de formação de complexos de hidroxó-alumínio com argilas (Brown e Newman, 1973).

Os dados relativos às soluções com hidroxó - alumínio indicam, também, uma seletividade para com essas espécies polimerizadas. Não é aparente, nesse caso, qualquer variação da seletividade, embora tenha havido um decréscimo na fração de Al "livre" na solução de 8,8 para 8,2, no período de 24 horas.

Os dados do quadro 7 referentes a extração com KCl indicam uma importante característica desse processo, que é a acentuada seletividade da 1.ª extração para com o Al "livre", enquanto que nas extrações subsequentes o IS diminui apreciavelmente, atingindo valores  $< 1$  e indicando, assim, que nessas sucessivas extrações, uma proporção muito maior das formas polimerizadas mais fortemente adsorvidas são então removidas.

Um outro experimento foi efetuado com o objetivo

Quadro 7. Teores de Al "livre" ( $Al_L$ ) e polimerizado ( $Al_p$ ) e relações  $Al_L/Al_p$  e  $IS^*$  de três extrações sucessivas com  $KCl$  1 N de uma caolinita-Al obtida pela mistura na proporção 1:3 de uma suspensão de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água com soluções envelhecidas por diferentes períodos de tempo de  $AlCl_3$   $5 \times 10^{-4}$  M aquecidas a 80°C por 16 horas ou parcialmente neutralizada a  $OH/Al=1$ .

Tratamento da solução de $AlCl_3$	Tempo de envelhecimento (horas)	Teores de Al em $\mu g/ml$ e relações											
		1a. Extração			2a. Extração			3a. Extração					
		$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	IS	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	IS	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	IS
Aquecida	0	10,30	0,60	17,20	4,90	0,43	0,61	0,70	0,20	0,16	0,72	0,20	0,06
	1	10,80	0,60	18,00	5,00	0,44	0,72	0,60	0,20	0,10	0,54	0,20	0,06
	12	10,90	0,60	18,20	5,00	0,60	0,72	0,80	0,20	0,16	0,56	0,30	0,08
	24	10,90	0,50	21,80	5,90	0,53	0,75	0,70	0,20	0,10	0,58	0,20	0,05
Neutralizada a $OH/Al=1$	0	9,55	0,85	11,20	5,30	0,73	0,79	0,90	0,40	0,26	0,74	0,40	0,20
	24	10,25	0,75	13,70	8,00	0,83	0,73	1,10	0,60	0,30	0,70	0,40	0,10

\*  $(Al_L/Al_p)_{su} / (Al_L/Al_p)_{so}$ .

de analisar, separadamente, o efeito do tratamento térmico, aplicado às soluções de Al, sobre o comportamento dessas soluções com relação ao processo de adsorção na caolinita. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 8. Neste caso, os valores do IS não foram determinados, entretanto, os valores de  $(Al_L/Al_p)_{su}$  são apresentados para a suspensão inicial e para as extrações com KCl. Nos três únicos casos em que o IS foi determinado e cujos valores, não incluídos no quadro, são respectivamente 1,9, 2,3 e 2,4 para soluções aquecidas por 8, 16 e 24 horas, confirma-se a observação anterior, isto é, a adsorção seletiva das espécies polimerizadas. A variação irregular dos valores para  $(Al_L/Al_p)_{su}$  não permite maiores conclusões com relação a um comportamento diferencial em função do tempo de aquecimento. Há, entretanto, uma tendência a um decréscimo do Al total  $(Al_L+Al_p)$  na suspensão à proporção que aumenta o tempo de aquecimento. O valor do Al total, que pode ser inferido pela soma das concentrações de Al "livre" e do Al polimerizado, decresce de 5,46 a 4,06. Esse decréscimo do Al na fase líquida da suspensão pode ser entendido como uma consequência do aumento do grau de agregação nas espécies polimerizadas. Essas espécies apresentam uma diminuição da carga livre por átomo de Al à proporção que cresce o número de átomos do metal nas espécies polimerizadas. Estas, ao serem adsorvidas, neutralizam, também, um menor número de cargas da superfície da argila.

Uma outra hipótese, que também satisfaria essa ob-

Quadro 8. a) Teores de Al não polimerizado ( $Al_L$ ) e polimerizado ( $Al_p$ ) e relação ( $Al_L/Al_p$ ) em sistemas de troca iônica entre a caolinita-Na de uma suspensão a 2,5% (p/v) em água e Al de soluções de  $AlCl_3$   $5 \times 10^{-4}$  M aquecidas a 80°C por diferentes períodos de tempo. b) Teores de Al não polimerizado ( $Al_L$ ) e polimerizado ( $Al_p$ ) e relação ( $Al_L/Al_p$ ) de três extrações sucessivas com KCl 1 N realizada na caolinita-Al dos sistemas de troca iônica em (a).

Tempo de aquecimento da solução de $AlCl_3$ (horas)	Al no sistema de troca iônica (a)			Teores de Al Extraído com KCl 1 N (b)							
	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	1a. Extração		2a. Extração		3a. Extração			
	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$	$Al_p$	$Al_L/Al_p$
0	4,90	0,56	8,80	11,40	1,10	10,40	0,66	0,50	1,30	0,20	0,60
2	4,40	0,66	6,70	10,80	1,00	10,80	0,43	0,53	0,80	0,16	0,64
4	4,33	0,41	10,60	10,60	0,90	11,80	0,43	0,49	0,90	0,08	3,72
6	4,53	0,53	8,50	10,95	1,25	8,80	0,46	0,74	0,60	0,10	0,62
8	4,47	0,66	6,80	10,80	0,20	54,00	0,47	0,85	0,60	0,12	1,06
12	3,73	0,67	5,60	10,95	0,45	24,30	0,37	0,91	0,40	0,08	0,73
16	3,67	0,45	8,20	-	-	-	0,40	0,80	0,50	0,16	0,98
24	3,57	0,49	7,30	-	-	-	0,60	0,80	0,60	0,93	0,93

Obs. Os valores de Al são expressos em  $\mu g/ml$  na suspensão ou no extrato de KCl. Na primeira extração alguns resultados inconsistentes por erro analítico foram suprimidos.

servação, é a que admite uma coprecipitação de formas poliméricas mais evoluídas e, portanto, mais pesadas. A simples sedimentação sem a presença das superfícies negativas das argilas não ocorre nas condições empregadas no experimento, como foi demonstrado anteriormente; assim, torna-se necessário um tipo de interação para haver o arrastamento das espécies poliméricas.

Os dados referentes as extrações com KCl, que aparecem no quadro 8, indicam, mais uma vez, que na primeira extração há uma predominância acentuada de formas não polimerizadas, o que não acontece nas extrações subseqüentes.

No quadro 9 são apresentados os resultados referentes a um experimento, em que, ao contrário do anterior, onde a solução de Al foi previamente aquecida, a suspensão da argila com a solução é que recebeu o tratamento térmico. Pretendia-se, assim, promover condições para que a polimerização ocorresse na presença da superfície caolinítica em um processo de catálise de superfície.

O decréscimo dos valores de  $(Al_L/Al_p)_{su}$  indica a ocorrência de polimerização nos sistemas e cresce com o tempo de aquecimento. Também, neste caso, há uma certa dispersão de valores, porém, a tendência do processo pode ser percebida. Mais uma vez, também os resultados das extrações com KCl indicam que as formas polimerizadas são menos acessíveis a troca com o K e removidas mais eficientemente na segunda e na terceira extração.

Quadro 9. Teores de Al não poimerizado ( $Al_L$ ) e polimerizado ( $Al_p$ ) e relação ( $Al_L/Al_p$ ) em sistemas de troca iônica em que a mistura de caolinita-Na a 2,5% (p/v) em água com soluções de  $AlCl_3$   $5 \times 10^{-4}$  M era aquecida a 80°C por diferentes períodos de tempo; e teores dessas mesmas frações de Al e respectivas relações em três extrações sucessivas com KCl 1 N na caolinita-Al.

Teores de Al extraído com KCl 1 N

Tempo de aquecimento da mistura. (Horas)	Al no sistema de troca iônica		Teores de Al extraído com KCl 1 N											
	$Al_L$	$Al_p$	1a. Extração		2a. Extração		3a. Extração							
	$Al_L$	$Al_p$	$Al_L$	$Al_L/Al_p$	$Al_L$	$Al_L/Al_p$	$Al_L$	$Al_L/Al_p$						
0	5,06	0,08	63,30		10,67	0,83	12,90	0,60	0,44	1,40	0,20	1,00	0,20	0,20
2	4,33	0,34	12,70		10,86	-	-	0,47	0,49	1,00	0,24	0,80	0,30	0,30
4	4,30	0,30	14,30		10,80	-	-	0,57	0,35	1,60	0,18	0,94	0,20	0,20
6	4,40	0,20	22,00		10,86	-	-	0,50	0,50	1,00	0,16	1,00	0,20	0,20
8	4,07	1,13	3,60		10,85	0,65	16,70	0,50	0,90	0,60	0,12	1,08	0,10	0,10
12	4,07	1,13	3,60		10,80	0,80	13,50	0,40	0,92	0,40	0,10	1,02	0,10	0,10
16	3,73	0,39	9,60		10,60	0,80	13,30	0,73	0,75	1,00	0,24	0,96	0,30	0,30
24	3,73	0,35	10,70		10,50	0,70	15,00	0,57	0,83	0,70	0,12	1,04	0,10	0,10

Obs. Os valores de Al são expressos em ug/ml na suspensão ou no extrato de KCl. Na primeira extração alguns resultados inconsistentes por erro analítico foram suprimidos.

Percebe-se, no quadro 3, que a relação  $(Al_L/Al_p)_{su}$  não apresentou os valores elevados que se deveria esperar já que todo o Al adicionado deveria ser monomérico. Entretanto, a presença de uma fração polimerizada na argila e na suspensão sem tratamento térmico pode ser também conseqüência da neutralização parcial da solução de Al ao entrar em contato com a argila-Na de pH mais alto. Isto acarretaria, necessariamente, a elevação do grau de hidrólise, favorecendo a formação de espécies polimerizadas de hidroxó-alumínio. Por outro lado, a suspensão pura da argila-Na deveria apresentar um pH alcalino já que a caolinita funciona como um ácido fraco, embora a presença de  $CO_2$  possa contribuir para a diminuição desse valor.

Para testar-se a homogeneidade da argila-Na procedeu-se a extração da mesma com KCl e determinou-se a provável presença de Al, tendo-se obtido para o líquido da suspensão uma concentração de 0,94 ug/ml de  $Al_L$  e 0,86 ug/ml de  $Al_p$ , o que resultou em uma relação  $(Al_L/Al_p)_{su} = 1,09$ , indicando, assim, não somente a presença de 3,2 me/100g de Al na argila-Na, mas ainda a presença de espécies polimerizadas na superfície da argila. A presença desse Al na argila, antes da adição da solução de Al, afeta, em parte, os resultados, principalmente a proporção dessas formas na suspensão correspondente ao tratamento com tempo zero de aquecimento, porém, não invalida as observações anteriores referentes a afinidade da argila pelas espécies polimerizadas, a dessorção preferencial das for-

mas menos agregadas nas primeiras extrações e a atividade catalítica da superfície da argila para a formação de hidroxalumínio. Por outro lado, confirma-se, mais uma vez, que a extração com KCl remove também espécies agregadas além das formas monoméricas.

As formas agregadas pré-existentes na argila-Na podem ser provenientes da fragmentação da rede cristalina nos bordos gibbsíticos da caolinita, quando então, fragmentos polimerizados e espécies monoméricas passariam para a superfície da argila como formas adsorvidas. Tais formas seriam, necessariamente, hidroxalumínio. A própria solubilização da sílica, em meio alcalino, induziria a liberação de Al que ao se hidrolisar abaixaria o pH da suspensão.

## 5. CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

1° Quanto a reação do 8-quinolinol com o Al:

a. O método de Okura et al. (1962) para a determinação do Al não polimerizado é criticamente dependente do pH do meio de reação. A intensidade da cor aumenta rapidamente com o pH até um valor de 4,85 após o qual praticamente estabiliza.

b. A determinação de Al não polimerizado, em soluções de  $\text{AlCl}_3$  aquecidas, pode ser feita a qualquer valor de pH na faixa considerada, enquanto que, esta mesma determinação em soluções submetidas à neutralização parcial é afetada pelo pH do meio de reação.

2° Quanto as características da solução de Al aquecida:

a. Pelo aquecimento a solução de  $AlCl_3$  acidifica-se à proporção que se formam as espécies polimerizadas com ligações oxigênicas, confirmando, assim, as observações de Braun (1971).

b. Nas curvas de titulação do  $AlCl_3$  são identificados três pontos distintos de inflexão os quais são deslocados por efeito do aquecimento.

c. Uma apreciável fração do Al polimerizado pelo calor é recuperado pela digestão a quente em ácido clorídrico, enquanto que uma pequena fração é altamente resistente.

3° Quanto a reação com a caolinita:

a. Tanto as espécies oxo-polimerizadas como as hidroxopolimerizadas apresentam afinidade preferencial pela superfície da caolinita quando comparadas com as respectivas espécies monoméricas com as quais se acham em equilíbrio.

b. Na dessorção com KCl 1 N, tanto as espécies monoméricas quanto as poliméricas são removidas, sendo que na primeira extração predominam as espécies simples e nas extrações posteriores predominam as espécies poliméricas.

c. A superfície da caolinita parece atuar como um agente de catálise heterogênea, promovendo a polimerização das espécies simples de Al que adsorve, através de um processo catalítico de superfície.

## 6. RESUMO

No presente trabalho estudaram-se as propriedades de soluções diluídas de  $\text{AlCl}_3$  da ordem de  $5 \times 10^{-4}$  M quando aquecidas a  $80^\circ\text{C}$  por tempo variável e o processo de adsorção do Al dessas soluções em caolinita sódica.

Com relação ao efeito da temperatura sobre o Al confirmaram-se observações anteriores (Braun, 1971), indicando que o calor desencadeia um processo de polimerização em que são formados oxo-hidroxo-polímeros de estrutura boemítica, com a conseqüente liberação de prótons e concomitante diminuição da fração monomérica de Al determinada pelo método de Okura et al. (1962).

Verifica-se também que as curvas de titulação das soluções de Al mostram três pontos distintos de inflexão, os quais sofrem deslocamentos proporcionais ao tempo de aquecimento a que foi submetida a solução. Por outro lado, o Al polimerizado é apenas parcialmente recuperado por digestão ácida e posterior determinação com 8-quinolinol. Uma pequena fração das formas

polimerizadas apresenta uma surpreendente resistência a decomposição em meio ácido ou alcalino.

Na reação com a caolinita-Na observou-se uma adsorção preferencial das formas poliméricas com relação às monoméricas ou de menor grau de agregação. Esta maior afinidade das formas poliméricas pela superfície da argila é ainda constatada quando da extração com KCl 1 N, observando-se na primeira extração uma sensível predominância de formas monoméricas, enquanto que, nas extrações posteriores aumenta consideravelmente a proporção de formas poliméricas. No processo de adsorção parece ocorrer uma catálise de superfície em que formas menos agregadas de Al são polimerizadas na superfície da argila, podendo, a seguir, serem liberadas na solução em equilíbrio. Este mecanismo pode constituir-se em um importante fator determinante da gênese de gibsite em solos intemperizados, quando a própria caolinita serviria de catalisador para a nucleação desse mineral a partir do Al existente na solução ácida do solo.

## 7. ABSTRACT

The properties of dilute  $\text{AlCl}_3$  ( $5 \times 10^{-4}$  M) solutions when heated at  $80^\circ\text{C}$  for increasing periods of time and the reactions of these heated solutions with Na-kaolinite were studied.

Heat treatments induced formation of oxy-hydroxy-polymeric species with boehmitic structure as previously observed by Braun (1971). Increasing heating time induced progressive disappearance of unpolymerized Al, as detected by the 8-quinolinol method of Okura et al. (1962), and concomitantly liberated proportional amounts of proton causing acidification of the solution.

Titration curves of  $\text{AlCl}_3$  solutions exhibited three different inflection points which were displaced by heat treatments, the intensity of the displacement being proportional to the heating time. The most part of the heat-polymerized Al could be recovered by an acid digestion

whereas a small fraction was resistant either to moderately strong acid or moderately strong alkali digestion.

In the adsorption process with Na-Kaolinite a preferential adsorption of the polymeric species in relation to monomeric ones could be effectively detected. On the other hand, extraction with KCl 1 N removed at first a larger proportion of non aggregated species of Al although a detectable fraction of polymeric Al was also removed. In subsequent extractions larger proportions of polymeric Al were removed and these proportions increased greatly in the third extraction.

Besides the preferential adsorption of polymeric species of Al it was observed what is possibly a process of surface catalysis by which aggregated ionic species of this metal can undergo further polymerization when adsorbed on the clay surface. Later, part of the old or the recently polymerized species can then leave the clay surface and diffuse to the solution phase where they act as precursors of crystal nucleus. Such a process can play an important pedogenetic role for gibbsite formation in highly weathered acid soils by leaving the right concentration of Al in solution.

## 8. BIBLIOGRAFIA CITADA

- BRAUN, W.A.G., 1971, Aquatic chemistry of Al(III). Ph.D. Thesis. Califórnia University, Davis: 274p.
- BREMNER, J.M., 1965, Inorganic forms of nitrogen. In: Black, C.A. et al. (eds.). Methods of soil analysis. Part 2. Agronomy 9: 1179-1232. Amer. Soc. Agron.
- BROWN, G. and NEWMAN, A.C.D., 1973, The reactions of soluble aluminium with montmorillonite. J. Soil. Sci. 24: 339-354.
- CARSTEA, D.D., HARWARD, M.E. and KNOX, E.G., 1970a, Formation and stability of hydroxy-Mg interlayers in phyllosilicates. Clays and Clay Minerals 18: 213-222.
- CARSTEA, D.D., HARWARD, M.E. and KNOX, E.G., 1970b, Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: 1. Formation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 517-521.

- CARSTEA, D.D., HARWARD, M.E. and KNOX, E.G., 1970c, Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: II. Dissolution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 522-526.
- COLOMBERA, P.M., POSNER, A.M. and QUIRK, J.P., 1971, The adsorption of aluminium from hydroxy-aluminium solutions on to fithian illite. J. Soil Sci. 22: 118-128.
- COOK, L.A., 1939, Contribution to our information on grass burning. S. African J. Sci. 36: 270-282.
- COSTA, A.C. da e GODOY, H., 1962, Contribuição para o conhecimento do clima do solo de Ribeirão Preto. Bragantia 21: 689-742.
- COULTER, B.S., 1969, The chemistry of hydrogen and aluminium in soils, clay minerals and resins. Soil and Fertilisers 32: 215-223.
- COULTER, B.S. and TALIBUDEEN, O., 1968, Calcium - aluminium exchange equilibria in clay minerals and acid soils. J. Soil Sci. 19: 237-250.
- FOSCOLOS, A.E., 1968, Cation exchange equilibrium constants of aluminum saturated montmorillonite and vermiculite clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32: 350-354.
- FRINK, C.R., 1960, Reactions of the aluminum ion in aqueous solutions and clay suspensions. Ph.D. Thesis. Cornell University (Libr. Congr, Card. n° Mic. 61-1427) 156p.

- FRINK, C.R., 1965, Characterization of aluminum interlayers in soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29: 379-382.
- FRINK, C.R. and SAWHNEY, B.L., 1967, Neutralization of dilute aqueous aluminum salt solutions. Soil Sci. 103: 144-148.
- GOTO, K. and YOTSUYANAGI, T., 1968, Determination of mononuclear aluminum complexions in the presence of large amounts of polynuclear aluminum species. Nippon Kagaku Zasshi 89: 49-53.
- HOLMES, L.P., COLE, D.L. and EYRING, E.M., 1968, Kinetics of aluminum ion hydrolysis in dilute solutions, J. Phys. Chem. 72: 301-304.
- HSU, P.H., 1967, Effect of salts on the formation of bayerite versus pseudo-boehmite. Soil Sci. 103:101-110.
- HSU, P.H., 1968, Heterogeneity of montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminum interlayers. Clays and Clay Minerals 16: 303-310.
- HSU, P.H. and BATES, T.F., 1964, Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. Soil Sci. Soc. Proc. 28: 763-769.
- KEREN, R., GAST, R.G. and BARNHISEL, R.I., 1977, Ion exchange reactions in nondried chambers montmorillonite hydroxy-aluminum complexes. Soil Sci. Soc. Amer. J. 41: 34-39.
- LIPPENS, B.C. and STERGGERDA, J.J., 1970, Active alumina In Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Cata-

lysts. Ed. by B.G. Lingeu. Accademic Press. N.W.: 171-211.

McLEAN, E.O., HEDDLESON, M.R., BARTLETT, R.J. and HOLOWAYCHUK, N., 1958, Aluminum in soil: I. Extraction and methods and manitudes in clays and Ohio soils. Soil Sci. Soc. Proc. 22:382-387.

MISRA, U.K., BLANCHAR, R.W. and UPCHURCH, W.J., 1974. Alumi-num content of soil extracts as a function of pH and ionic strenght. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38:897-902.

NYE, P.H. and GREENLAND, D.J., 1965, The soil under shifting cultivation. Technical Communication. Cowgate, Norvich (51): 156p.

OKURA, T., GOTO, K. and YOTSUYANAGI, T., 1962, Forms of alu-minum determined by 8-quinolinolate extraction method. Anal. Chem. 34:581-582.

PIONKE, H.B. and COREY, R.B., 1967, Relations between aci-dic aluminum and soil pH, clay and organic matter. Soil Sci. Amer. Proc. 31:749-72.

PRATT, P.F. and BAIR, F.L., 1961, A comparison of three rea-gents for the extraction of aluminum from soils. Soil Sci. 91:357-359.

RAUPACH, M, 1963, Solubility of simple aluminum compounds expected in soils. II. Hydrolysis and conductance of  $Al^{3+}$ . Aust. J. Soil Res. 1:36-45.

- RICH, C.I., 1968, Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals* 16:15-30.
- RICHBURG, J.S. and ADAMS, F., 1970, Solubility and hydrolysis of aluminium in soil solutions and saturated paste extracts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34:728-734.
- SANTOS, G. de A., 1976, Influência do tratamento térmico sobre o alumínio livre do solo. Tese. Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 90p.
- SANTOS, G. de A. e BRAUN, W.A.G., 1976, Influência do tratamento térmico sobre o alumínio do solo. Trabalho apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, São Luís-Ma. julho, 1977.
- TURNER, R.C., 1969, Three forms of aluminium in aqueous systems determined by 8-quinolinolate extraction methods. *Can. J. Chem.* 47: 2521-2527.
- TURNER, R.C. and BRYDON, J.E., 1967a, Effect of length of time of reactions on some properties of suspensions of Arizona bentonite, illite, and kaolinite in which aluminum hydroxide is precipitated. *Soil Sci.* 103:111-117.
- TURNER, R.C. and BRYDON, J.E., 1967b, Removal of interlayer aluminum hydroxide from montmorillonite by seeding the suspension with gibbsite. *Soil Sci.* 104:332-335.