

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CAULINITA COM
DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS

MARCONDES SILVA E SILVA

MANAUS
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



MARCONDES SILVA E SILVA

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CAULINITA COM
DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

MANAUS
2013

MARCONDES SILVA E SILVA

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CAULINITA COM
DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

Aprovado em 26 de abril de 2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, Presidente.
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof. Dr. Cláudio Augusto Milliotti, Membro.
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof. Dr. Renato Henriques de Souza, Membro.
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof. Dr. Marlon de Sousa Silva, Membro.
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof. Dr. Sávio José Filgueiras Ferreira, Membro.
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)

Dedicatória

*A minha mãe, meu filho e minha esposa pelo
incentivo e realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta oportunidade de enriquecimento profissional e pessoal.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, pelas sugestões na elaboração desta tese.

Ao CNPQ pelo financiamento concedido.

A UFAM pela utilização de seus laboratórios tornando possível a realização das análises químicas.

Aos professores, Dr. Clauzionor Lima da Silva, Dr. Marlon de Souza Silva e Dr. Ézio Sargentini Júnior pela participação e sugestões no exame de conhecimento.

Ao Laboratório de Técnica Mineralógicas do departamento de Geociências - DEGEO da UFAM, pela ajuda na leitura das micrografias.

A Liliam Gleyce de Souza Oliveira pela ajuda nas medidas de MEV.

Ao Grupo Mössbauer (UFMG - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA) pela ajuda nas medidas de Mössbauer, especialmente ao Prof. Dr. Jose Domingos Fabris e ao doutorando Cássius Klay Nascimento.

Aos amigos João Vitor Loureiro e Wamber Broni de Souza pelo companheirismo e contribuições acerca da discussão da temática.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, que contribuíram para a realização dessa pesquisa.

RESUMO

A estrutura de três caulinitas, bem como a sua capacidade para remover íons ortofosfato, foi investigada. As amostras de solo e sedimentos de fundo foram coletadas nos seguintes locais: i) Estrada do Turismo (Latossolo Amarelo), e ii) Bacia do Educandos (sedimento) e Campus da Universidade Federal do Amazonas (sedimento). As caulinitas foram obtidas a partir do fracionamento físico (peneiração/sifonação) e tratamento químico (HCl, H₂SO₄, H₂O₂, e KCl). A estrutura da caulinita foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX), Análises térmicas (TG/DTG/DTA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Mössbauer. A capacidade de adsorção dos íons ortofosfato foi calculada pelas equações de Freundlich e Langergren. Apesar de transições típicas de caulinitas puras, os resultados indicam a presença de um mineral de argila isomorficamente substituído por Fe³⁺. A substituição de Fe³⁺ modificou as estruturas da caulinitas puras conforme observadas nas propriedades ópticas principalmente pleocroísmo, redução do tamanho médio de partícula, número de defeitos de lavagem, propriedades magnéticas. A espectroscopia Mössbauer mostrou que a substituição isomórfica por Fe³⁺ ocorre em sítios octaédricos. Em todas as estruturas das caulinitas existem diferentes sítios octaédricos de Al³⁺ substituídos por Fe³⁺ formando octaedros do tipo *cis*-Fe³⁺ e *trans*-Fe³⁺. O Kao1, apresenta maior número sítios octaedrais *cis*-Fe³⁺, adsorvendo maior quantidade de íons ortofosfato que Kao2 e Kao3

Palavras-chave: substituição isomórfica, ortofosfato, Mössbauer

ABSTRACT

The lattice of three kaolinites as well as their ability to remove ions orthophosphate was investigated. The soil samples were collected in the following places: i) Estrada do Turismo (Oxisol, and ii) Bacia do Educandos (sediment) and Campus of the Universidade Federal do Amazonas (sediment). The kaolinites were obtained from soil samples using the physical fractionation (sieving/siphoning) and chemical treatment (HCl, H₂SO₄, H₂O₂, and KCl). The kaolinite lattice were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermal analyses (TG / DTA / DTG) and Mössbauer spectroscopy. The adsorption capacity of orthophosphate ions was calculated by equations of Freundlich and Langergren. Despite transitions of typical pure kaolinites, findings indicate the presence of a clay mineral isomorphically substituted by Fe³⁺. The Fe³⁺ substitution changed kaolinites lattice such as optical propriety mainly pleochroism, reducing mean particle size, rinsing number of defects, magnetic proprieties. Mössbauer spectroscopy showed that the isomorphic substitution by Fe³⁺ occurs in octahedral sites. In whole kaolinite lattices there are different octaedral sites of Al bounded by *cis*-Fe³⁺ and *trans*-Fe³⁺ octaedral sites. The Kao1, which has higher number of *cis*-Fe³⁺ octaedral sites, adsorbed higher contents of orthophosphate ions than Kao2 and Kao3.

Keywords: isomorphic substitution, orthophosphate, Mössbauer

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Visão Geral.....	16
2.2. Eutrofização.....	17
2.3. Íons fosfato	20
2.4. Argilominerais.....	24
2.5. Caulinita.....	29
2.6. Gênese e morfologia da caulinita	32
2.7. Técnicas físicas e mineralógicas de estudo das caulinitas.....	33
2.8. Capacidade de adsorção da caulinita.....	47
3. OBJETIVOS	56
3.1 Geral.....	56
3.2 Específicos	56
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.1 Área de Coleta.....	57
4.2 Materiais e Métodos	60
4.2.1 Coleta e preparo das amostras	60
4.2.2 Ativação ácida e purificação das amostras	60
4.2.3 Análises mineralógicas.....	62

4.2.3.1	Difratometria de raios X	62
4.2.3.2	Termoanálises (TG/DTA/DTG)	63
4.2.3.3	Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR)	63
4.2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
4.2.3.5	Análises de Espectroscopia de Mössbauer	64
4.2.4	Adsorção de Fosfato	64
4.2.4.1	Adsorção em termos de massa de adsorvente	64
4.2.4.2	Cinética de adsorção de fosfato	65
4.2.4.3	Medidas de fosfato	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	Propriedades físicas e químicas da caulinita	67
5.2	Isotermas e Cinética de adsorção de fosfato	82
6	CONCLUSÕES	84
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

Lista de Figuras

Figura 1: Processos de eutrofização.	20
Figura 2: Alguns oxo-ânions do fósforo.	21
Figura 3: Unidades e folhas tetraedrais e octaedrais básicas dos argilominerais.	26
Figura 4: Sítios carregados da caulinita.	29
Figura 5: Modelo estrutural da caulinita através das ligações de hidrogênio.	30
Figura 6: Representação do cristal lamelar de perfil hexagonal da caulinita.	31
Figura 7: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita .	34
Figura 8: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita .	35
Figura 9: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita .	35
Figura 10: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita	36
Figura 11: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita	36
Figura 12: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita	37
Figura 13: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita	38
Figura 14: Curvas de TG/DTG/DTA da caulinita.	40
Figura 15: Camadas sucessivas de um cristal de caulinita.	42
Figura 16: Espectro FTIR da caulinita.	43
Figura 17: Imagens de elétrons secundários obtidos do MEV da caulinita.	44
Figura 18: Imagens de elétrons secundários obtidos do MEV da caulinita.	44
Figura 19: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe da caulinita à temperatura ambiente.	46
Figura 20: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe da caulinita a 298 K e 4,2 K.	47
Figura 21: Sítios de adsorção na superfície da caulinita.	49
Figura 22: Isotermas de adsorção.	53
Figura 23: Locais dos pontos de coletas	57

Figura 24: Localização da área de estudo e pontos de coletas.....	59
Figura 25: Difratoograma de raios X das amostras de caulinita	69
Figura 26: FTIR das amostras de caulinita.....	72
Figura 27: Imagens de elétrons secundários e espectro EDS do MEV de Kao1..	75
Figura 28: Imagens de elétrons secundários e espectro EDS do MEV de Kao2..	76
Figura 29: Imagens de elétrons secundários e espectro EDS do MEV de Kao3..	78
Figura 30: Distribuição de tamanho de partículas de Kao1, Kao2 e Kao3.	79
Figura 31: Espectros Mössbauer das caulinitas a 298K e 80 K.	80

Lista de Tabelas

Tabela 1: Exemplos de ambientes eutrofizados pelo mundo e Brasil.....	19
Tabela 2: Percentagem das espécies iônicas de ortofosfato.....	22
Tabela 3: Classificação dos argilominerais.....	27
Tabela 4: Posição e as bandas das principais vibrações da caulinita	43
Tabela 5: Parâmetros de Lagergren em estudos cinéticos pela caulinita	54
Tabela 6: Parâmetros de Freundlich em estudo de adsorção pela caulinita.....	55
Tabela 7: Composição química de Kao1, Kao2 e Kao3, obtidas FRX.....	67
Tabela 8: Índices de cristalinidade da caulinita.....	70
Tabela 9: Parâmetros Mössbauer à 298 K e 80 K	81
Tabela 10: Parâmetros de Adsorção de Freundlich e Cinética Lagergren	83

Lista de Siglas e Abreviaturas

DTA – Análise Térmica Diferencial

Δ – Desdobramento quadrupolar

δ – Deslocamento isomérico

ε – Deslocamento quadrupolar

B_{hf} – Campo hiperfino magnético

CTA – Capacidade de Troca Aniônica

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

KCl – Cloreto de Potássio

DRX – Difração de Raios X

DTG – Termogravimetria Derivada

EM – Espectroscopia Mössbauer

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

FRX – Fluorescência de Raios X

HCl – Ácido Clorídrico

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

IH – Índice de Hinckley

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TG – Termogravimetria

1. INTRODUÇÃO

A remoção de íons fosfato dos corpos da água é de grande interesse devido à quantidade de materiais despejados nos ambientes aquáticos que contém este ânion. As indústrias de fertilizantes, detergentes e pigmentos são os que mais produzem efluentes com este ânion originário de seus processos (RODRIGUES e DA SILVA, 2009).

Embora seja um nutriente essencial, quando em excesso provoca o crescimento de macro e microrganismos aquáticos que se transformam na principal causa da eutrofização dos corpos de água receptores (GUNDUZ *et al.*, 2011). O excesso de íons fosfato em efluentes também causa acidificação e degradação dos corpos de água, destruindo a vida aquática (KARAGEORGIU *et al.*, 2007).

Existem vários processos desenvolvidos para remoção de íons fosfato de efluentes, dentre os quais a precipitação química, adsorção de materiais adequados e tratamentos biológicos se destacam (ZHANG *et al.*, 2011b).

A literatura reporta que existem vários adsorventes desenvolvidos para remover íons fosfato, tais como: hidróxidos duplos lamelares, óxidos hidratados, lama vermelha, dolomita, sulfato de alumínio, hidróxidos metálicos, goethita, entre outros. (RODRIGUES e DA SILVA, 2008).

A adsorção de íons ortofosfato por superfícies minerais, principalmente os argilominerais, é relativamente forte. Dentre esses, destaca-se o argilomineral caulinita que tem se tornado importante em processos de adsorção devido à

busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados (GUERRA *et al.*, 2008; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Devido à afinidade por íons ortofosfatos, a caulinita se apresenta como material promissor para a remoção desse íon de ambientes contaminados (KAMIYANGO *et al.*, 2009; ZHONG-LIANG *et al.*, 2011). A sua importância se deve as suas propriedades de interagir com ânions em determinado valor de pH. Em ambientes aquáticos a caulinita participa do processo de remoção OH^- e/ou liberação do H^+ de H_3PO_4 , H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} (POZZA *et al.* 2007).

A eficiência da caulinita pura, obtida de solo e sedimentos de fundo de igarapés, foi avaliada em remover íons ortofosfato por adsorção neste trabalho. As caulinitas puras, obtidas por tratamento químico com HCl, H_2SO_4 , H_2O_2 e KCl, foram estudadas por Fluorescência de Raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX), Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG, DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Mössbauer a fim de avaliar as propriedades físico-químicas da caulinita em diferentes tamanhos de partículas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Visão Geral

A eutrofização de ambientes aquáticos é um processo de degradação que tem início com a entrada de nutrientes, especialmente nitratos, amônio e fosfatos, trazidos pela drenagem superficial de áreas agrícolas e por descargas industriais e urbanas não tratadas. Dos nutrientes carreados ou despejados nos corpos de água, o fosfato é considerado como o mais limitante (CHEN *et al.*, 2013). Os íons ortofosfatos encontradas nos ambientes aquáticos são H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

Os íons ortofosfatos podem adsorvidos pelos grupos superficiais aluminol ($\equiv\text{AlOH}$) e silanol ($\equiv\text{SiOH}$) presentes na superfície do argilomineral caulinita (MATUSIK e BAJDA, 2013). Essa adsorção dos íons ortofosfato pela caulinita pode ser verificada quantitativamente pelos modelos cinético de adsorção de Lagergren e isotermas de adsorção de Freundlich (KHAN *et al.*, 2012b).

A caracterização mineralógica da caulinita também é importante para o entendimento dos processos de adsorção. Diversas são as técnicas experimentais utilizadas, entre as mais difundidas, destacam-se a Fluorescência de raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX), a Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Mössbauer (CHENG *et al.*, 2012; SPENCE e KELLEHER, 2012; LECOMTE-NANA *et al.*, 2013).

2.2. Eutrofização

Por definição, a eutrofização dos sistemas aquáticos é resultado do enriquecimento com nutrientes de vegetais, principalmente o fósforo. A eutrofização leva ao crescimento excessivo de plantas aquáticas, provocando desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade dos corpos lânticos (WASIGE *et al.*, 2013; QIAO *et al.*, 2013).

O excesso de íons fosfato, especificamente os ortofosfatos nos sistemas aquáticos também causam acidificação e degradação de corpos de água, devido à alta demanda biológica de oxigênio, destruindo a vida aquática e, propiciando o florescimento de algas que causam o esgotamento do oxigênio dissolvido (KOILRAJ e KANNAN, 2010).

O processo de eutrofização ocorre naturalmente ou pode ser induzido pela ação antrópica. Quando induzida pelo homem, a eutrofização é denominada artificial, cultural ou antrópica, sendo considerada uma forma drástica de poluição. As fontes artificiais mais comuns no ambiente são os esgotos domésticos, ricos em matéria orgânica biodegradável, microrganismos (bactérias e vírus, entre outros), nutrientes (fósforo e nitrogênio), óleos, graxas e detergentes (ROCHA *et al.*, 2009; MARCHI *et al.*, 2012). As águas residuárias industriais e agrícolas também são fontes de fósforo (KHAN *et al.*, 2012a; MARDAMOOTOO *et al.*, 2013; WENDLING *et al.*, 2013).

Existem várias fontes artificiais antrópicas que causam a eutrofização, por exemplo, o crescimento populacional desordenado, acompanhado de falta de políticas governamental que induzam uma gestão e educação ambiental inadequada à preservação dos recursos naturais (SAMUS *et al.*, 2013).

A eutrofização conduz a formação e proliferação de algas ricas em cianobactérias nocivas e responsáveis por mudanças consideráveis nos ecossistemas aquáticos (MARQUES *et al.*, 2013). Muitos gêneros de algas produzem cianobactérias fatais aos organismos vivos e, principalmente aos seres humanos (DE FIGUEIRÊDO *et al.*, 2007).

Em função do aumento da eutrofização, diversos lagos e reservatórios mundiais já perderam suas biodiversidades e capacidades de abastecimento de água potável. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) informou que, já em 1998, 40% dos problemas de qualidade de água já apresentavam problemas de eutrofização, sendo na época atribuída à agricultura (CHALAR *et al.*, 2013). Em 2000, 54% da área de todo ecossistema na Europa também já estavam comprometidos devido à eutrofização (HOLMBERG *et al.*, 2013). A Tabela 1 mostra que a eutrofização é um problema mundial. No Brasil, em praticamente todos os estados, existem diversos ecossistemas aquáticos afetados por esse processo de contaminação.

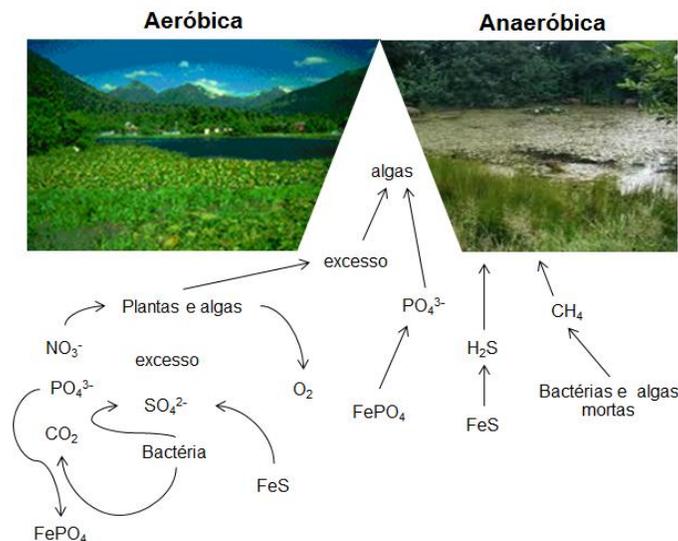
Nos ambientes onde ocorre a eutrofização, os ciclos naturais são afetados por excesso de um ou mais nutrientes tais como: nitrato ou fosfato (Figura 1). Em circunstâncias aeróbicas, os ciclos naturais podem ser em parte balanceados, até que um excesso de nitrato e/ou de fosfato seja introduzido no ecossistema aquático causando crescimento rápido de algas. Em circunstâncias anaeróbicas, causada pelo crescimento exagerado de algas, os fosfatos e nitratos contribuem para o crescimento de bactérias que reduzem a quantidade de oxigênio, contribuem para a formação de compostos de carbono em metano em vez do

dióxido de carbono, e o enxofre em sulfeto de hidrogênio (OPHARDT, 2012; EKHOLM e LEHTORANTA, 2012).

Tabela 1: Exemplos de ambientes eutrofizados pelo mundo e Brasil.

País	Cidade	Localidade	Referência
Austrália	Sydney	Reserva Burrinjuck	Walter <i>et al.</i> , 2001
China	Hangzou	Lago West	Hongpinga e Jianyi, 2002
Itália	Ferrara	Po River Delta	Bondavalli, 2003
Portugal	Figueira da Foz	Estuário do Mondego	Cardoso <i>et al.</i> , 2004
Argentina	Córdoba	Bacia do Rio Suquia	Nimptsch <i>et al.</i> , 2005
Canadá	Montreal	Estuário Saint-Lawrence	Thibodeau <i>et al.</i> , 2006
Croácia	Šibenik	Estuário Krka	Svensen <i>et al.</i> , 2007
EUA	Califórnia	Águas Costeiras	Kudela <i>et al.</i> , 2008
Inglaterra	Dorset	Rio Frome	Bowes <i>et al.</i> , 2009
França	Aix-les-Bains	Lago Bourget	Bryhn <i>et al.</i> , 2010
Turquia	Istanbul	Lago Küçükçekmece	Taner <i>et al.</i> , 2011
Suíça	Lausanne	Lago de Genebra	Thevenon <i>et al.</i> , 2012
	Rio de Janeiro	Baía de Guanabara	Aguiar <i>et al.</i> , 2011
	São Paulo	Rios Preto, turvo e Grande	Campanha <i>et al.</i> , 2010
Brasil	Minas Gerais	Lagoa Santa	Brighenti <i>et al.</i> , 2011
	Brasília	Lago Paranoá	Angelini <i>et al.</i> , 2009
	Manaus	Lagoa do Parque do Japiim	Oliveira e do Valle, 2010*

* Não publicado.



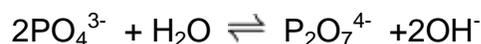
ADAPTADO DE: OPHARDT (2012).

Figura 1: Processos de eutrofização.

2.3. Íons fosfato

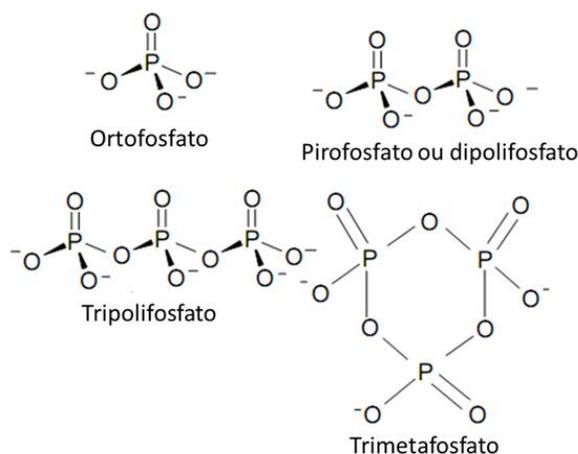
O fósforo ocorre como diversos oxianions, as formas aniônicas combinadas com oxigênio. A forma mais simples do fósforo é o ortofosfato, PO_4^{3-} . O íon ortofosfato tem três sítios de ligação H^+ . O ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , tem um pK_{a1} de 2,17, uma pK_{a2} de 7,31 e uma pK_{a3} de 12,36. Devido ao fato de o terceiro íon hidrogênio ser muito difícil de remover do ortofosfato, como mostra o valor muito alto de pK_{a3} , são necessárias condições muito básicas para que níveis significativos de PO_4^{3-} estejam presentes na água. Em águas naturais, o ortofosfato pode se originar da hidrólise de espécies de fosfato poliméricas (ZHAO *et al.*, 2012; MANAHAN, 2013).

O íon pirofosfato, $P_2O_7^{4-}$, é o primeiro de uma série de pirofosfatos de cadeia não ramificada produzidos pela condensação do ortofosfato (DE SOUZA *et al.*, 2012):



Uma longa série de polifosfatos linear é possível, da qual o segundo é o íon trifosfato, $P_3O_{10}^{5-}$. Essas espécies são formadas por tetraedros de PO_4 . Os tetraedros adjacentes compartilham um mesmo átomo de oxigênio em um de seus vértices.

Na Figura 2 são apresentadas as formas estruturais de alguns dos diversos tipos de fosfatos existentes e seus respectivos nomes (OSÓRIO e DE OLIVEIRA, 2001). Em águas naturais, o fósforo está presente em várias formas: dissolvidas, particuladas, absorvidas em plantas aquáticas e organismos, cujas concentrações variam de acordo com atividade biológica e condições físico-químicas (MOTOMIZU e LI, 2005).



FONTE: OSÓRIO e DE OLIVERIA (2001).

Figura 2: Alguns oxo-ânions do fósforo.

Na forma dissolvida, o fósforo é encontrado como: polifosfatos, associados à matéria orgânica e ortofosfatos (ESTELA e CERDÀ, 2005). Os ortofosfatos podem estar presentes nas espécies (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}), cuja quantidade depende do valor de pH em águas naturais (Tabela 2).

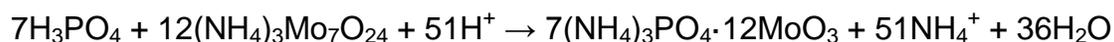
Tabela 2: Percentagem das espécies iônicas de ortofosfato

pH	%			
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
4	0,9	99,0	0,2	$7,0 \times 10^{-10}$
5	0,1	98,0	2,0	$7,0 \times 10^{-8}$
6	$8,0 \times 10^{-3}$	82,0	18,0	$6,0 \times 10^{-6}$
7	$3,0 \times 10^{-4}$	33,0	67,0	$2,0 \times 10^{-4}$
8	$4,0 \times 10^{-6}$	3,0	97,0	$2,0 \times 10^{-3}$
9	$5,0 \times 10^{-8}$	0,5	99,5	$4,0 \times 10^{-2}$

FONTE: HANRAHAN *et al.* (2005).

O intervalo de valor de pH mais frequentemente encontrado em águas naturais se encontra entre 5,0 e 9,0. Nesse intervalo as espécies predominantes são: H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} com $\text{pK}_{a1} = 2,2$ e $\text{pK}_{a2} = 7,2$, respectivamente (HANRAHAN *et al.*, 2005; KARAGEORGIU *et al.*, 2007; ARAI e LIVI, 2013).

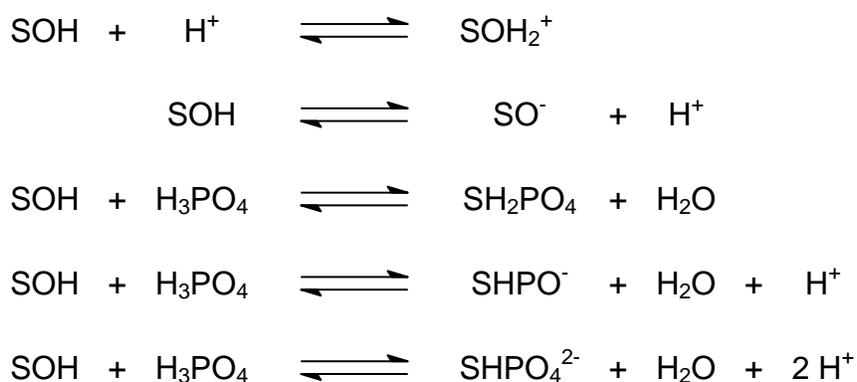
O fósforo solúvel ou ortofosfato solúvel são formas inorgânicas de fósforo, detectadas geralmente pelo método do ácido ascórbico em água filtrada em membrana de 0,45 μm . Esse método consiste em dosar o fósforo na forma de íon ortofosfato, os quais reagem em meio ácido com o molibdato de amônio seguindo uma relação estequiométrica 1:12 entre fósforo e molibdênio, formando o complexo fosfomolibdato, conforme reação abaixo:



O produto é amarelo, de modo que um agente redutor, geralmente ácido ascórbico, é usado para reduzir o Mo(VI) a Mo(V), numa reação catalisada pelo antimônio tartarato de potássio, formando então um complexo azul, conhecido como azul de molibdênio, que por sua vez que tem absorção máxima em 885 nm (SANTOS *et al.*, 2007; MASINI, 2008).

O ortofosfato solúvel em águas naturais corresponde as seguintes espécies: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} dependendo do valor de pH (ZAMPARAS *et al.*, 2012; WARWICK *et al.*, 2013). As espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} são consideradas as formas mais imediatamente biodisponíveis e correlacionadas aos processos de eutrofização (CAI *et al.*, 2013; LÜ *et al.*, 2013).

As espécies de ortofosfatos ao entrarem em contato com a superfície carregada dos filossilicatos principalmente micas, montmorilonita, caulinita, entre outros, são adsorvidas nas superfícies carregadas positivamente da seguinte forma (IOANNOU *et al.*, 1997).



O grupamento SOH representa a superfície ativa dos argilominerais (BENYOUCEF e AMRA, 2011).

De modo geral, os íons ortofosfatos podem ser facilmente adsorvidos pelos argilominerais, principalmente naqueles que apresentam em sua estrutura cristalina grupos funcionais octaedros Al-OH e Fe-OH. Deve ser salientado que a mobilização de íons ortofosfato no ambiente é influenciada pelos processos de adsorção/dessorção que ocorrem nas superfícies carregadas dos argilominerais (LUENGO *et al.*, 2007; PUCCIA *et al.*, 2009). Particularmente, os ortofosfatos possuem estreita relação com a caulinita; as características estruturais formadas por cargas permanentes e em menor quantidade de sítios reativos, como Al-OH, deste argilomineral favorecem a adsorção de ânions (TIAN *et al.*, 2009).

2.4. Argilominerais

As “argilas” são, em sua maioria, misturas de minerais aluminossilicáticos hidratados que formam a fração argila (<2 µm) encontrados em solos e sedimentos de fundo de igarapés (SINGH *et al.*, 2011; ANDREWS *et al.*, 2013). Quimicamente, são aluminossilicatos hidratados, podendo conter também impurezas em sua estrutura cristalina como calcita, dolomita, quartzo, pirita, matéria orgânica e entre outras (TIRONI *et al.*, 2012b).

Os argilominerais contêm em sua superfície íons trocáveis que desempenham papel importante no ambiente, agindo como “verdadeiro limpador natural” de poluentes, retirando cátions e/ou ânions (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008a). Os íons encontrados geralmente na superfície dos argilominerais são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . Esses íons podem ser trocados com outros íons facilmente sem afetar a estrutura dos argilominerais (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Os argilominerais possuem a área de superfície específica elevada, estabilidade química e mecânica, estrutura em camadas, alta capacidade de troca iônica, acidez de Brønsted-Lowry e Lewis. Por causa disso apresentam grande potencial de adsorção (ELOUSSAIEF e BENZINA, 2010).

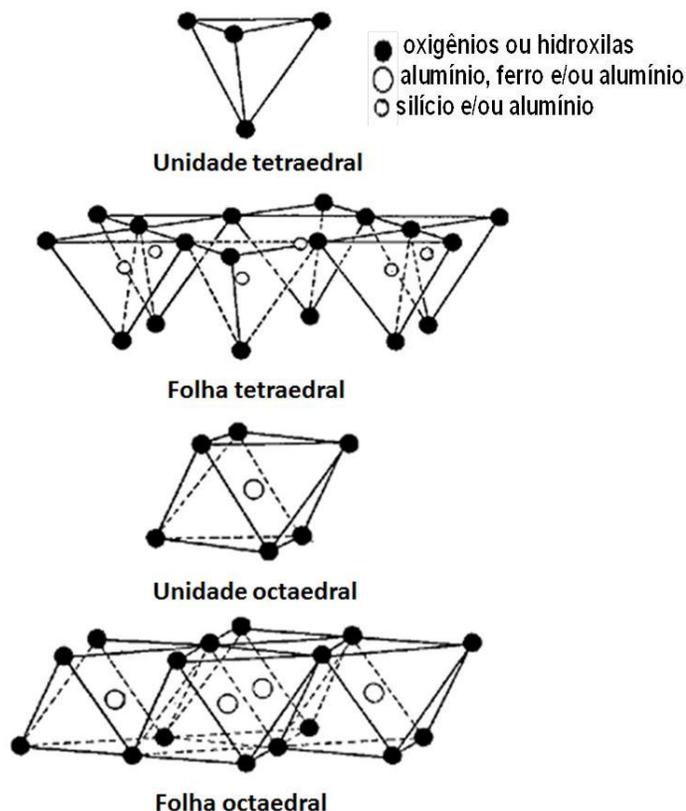
A Figura 3 apresenta as unidades tetraédricas e octaédricas podendo se encaixar para formar tipos estruturais (compostos por dois ou mais grupos) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:1:1, conforme Tabela 3 (HE *et al.*, 2013).

O argilomineral do tipo 2:1:1 apresenta uma folha octaédrica ensanduichada por duas folhas tetraédricas, podendo ser representado pelo grupo das cloritas. O argilomineral 2:1 apresenta duas folhas tetraedrais e uma folha octaedral interna. Dentre os argilominerais 2:1 estão talcos, montmorilonitas, micas, esmectitas, vermiculitas, etc. (CAVALCANTI *et al.*, 2009). Os argilominerais do tipo 1:1 apresentam uma folha tetraedral e uma folha octaedral, tendo como principal membro o grupo da caulinita (ZHANG *et al.*, 2010; VOLZONE e ORTIGA, 2011; LEE *et al.*, 2013).

Os argilominerais do tipo 2:1:1 apresentam distância basal determinada pela lei de Bragg em torno de 14,2 Å, 2:1 apresenta distância basal aproximadamente de 10,0 Å, enquanto 1:1 o valor é em torno de 7,1 Å. Salienta-se que esses valores dependem do grau de hidratação e da espécie do cátion intercalado (MBEY *et al.*, 2012).

Geralmente, os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são formados por átomos de oxigênio e hidroxila, ligados principalmente Si⁴⁺ e Al³⁺,

ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} . Dependendo dos processos geoquímicos os argilominerais apresentam certo grau de substituição isomórfica (COELHO e SANTOS, 2007a).



FONTE: MURRAY (2006).

Figura 3: Unidades e folhas tetraedrais e octaedrais básicas dos argilominerais.

As substituições isomórficas podem ocorrer tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas. Nos tetraedros, a substituição mais comum é a do íon Si^{4+} por Al^{3+} , enquanto os octaedros podem ser ocupados por Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} . Este tipo de substituição provoca um desbalanceamento elétrico, que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} (e mais raramente H_3O^+ , K^+ , Mg^{2+} e outros), que se posicionam entre as lamelas. O desbalanceamento elétrico gerado

por substituições isomórficas é compensado pela presença dos cátions interlamelares (ORTEGA-CASTRO *et al.*, 2009). Esses cátions de compensação podem ser trocados por outros cátions aos serem adsorvidos na superfície das partículas, conferindo aos argilominerais a propriedade de troca catiônica (MENEZES *et al.*, 2009).

Tabela 3: Classificação dos argilominerais.

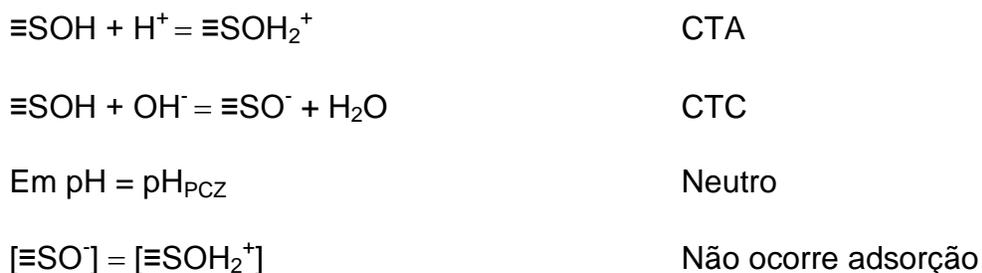
Tipo Estrutural	Grupo Estrutural	Sub-grupo estrutural	Espécies
2:1	Talco--Pirofilita	Trioctaédrico	Talco
		Diocetaédrico	Pirofilita
	Esmectitas	Trioctaédrico	Saponita
			Hectorita
			Stevensita
		Diocetaédrico	Montmorilonita
			Beidelita
			Nontronita
	Vermiculita	Trioctaédrico	Vermiculita
		Diocetaédrico	Vermiculita
	Micas	Trioctaédrico	Flogopita
			Biotita
Diocetaédrico		Moscovita	
2:1:1	Cloritas	Trioctaédrico	Mg- Clorita
			Fe- Clorita
		Diocetaédrico	Al- clorita
1:1	Caulinita Serpentina	Trioctaédrico	Mg- Serpentina
		Diocetaédrico	Fe- Serpentina Caulinita, dickite Haloisita

FONTE: GOMES, (2002).

O desequilíbrio de cargas elétricas provocado pelas substituições isomórficas, além das ligações químicas quebradas nos grupos octaédricos, possibilitam o aparecimento de cargas negativas superficiais. As cargas, geradas pela dissociação química de grupamentos OH, adsorvem cátions da solução do solo ou de sedimentos. Essa capacidade é denominada capacidade de troca catiônica (CTC) (HUSSIN *et al.*, 2011; OZDES *et al.*, 2011).

Os argilominerais apresentam também certa capacidade de troca aniônica (CTA). Esse fenômeno ocorre devido à troca de grupos OH estruturais nas bordas dos argilominerais que causa o aparecimento de cargas positivas (BERGAYA *et al.*, 2006a; BERGAYA *et al.*, 2006b). A CTA está diretamente relacionada ao aumento do ponto de carga zero (PCZ). Quando $\text{pH} < \text{PCZ}$ os argilominerais exibem carga superficial negativa, o que aumenta a capacidade de CTA (SAVIZI e JANIK, 2011).

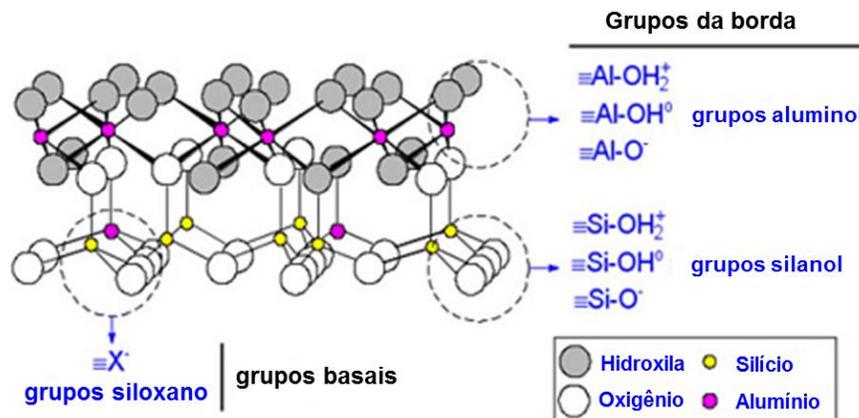
Portanto, a contribuição das arestas nos argilominerais depende do tamanho do cristal, do tipo de íons trocáveis e do valor de pH (PARVINZADEH e ESLAMI, 2012). As reações abaixo resumem as duas formas de troca iônica dos argilominerais em função do pH.



2.5. Caulinita

A caulinita é um argilomineral dioctaedral amplamente encontrado em solos e sedimentos de fundo de igarapés, principalmente, em regiões de clima quente e tropical úmido (LEAL *et al.*, 2011). A caulinita apresenta a fórmula estrutural da cela unitária $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ com composição percentual expressa em termos de óxidos de SiO_2 – 46,54%; Al_2O_3 – 39,50%; H_2O – 13,96% (DE RESENDE *et al.*, 2012).

A estrutura da caulinita é formada por folhas octaedrais (Al-O/AlOH) e tetraedrais (Si-O) (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). As folhas adjacentes são acopladas por ligações de hidrogênio envolvendo grupos silanol $\equiv\text{SiOH}$ e aluminol $\equiv\text{Al-OH}$, grupos O-H na borda do mineral e os sítios de carga permanente, $\equiv\text{X}$ na superfície basal, conforme Figura 4 (REHIM *et al.*, 2010).



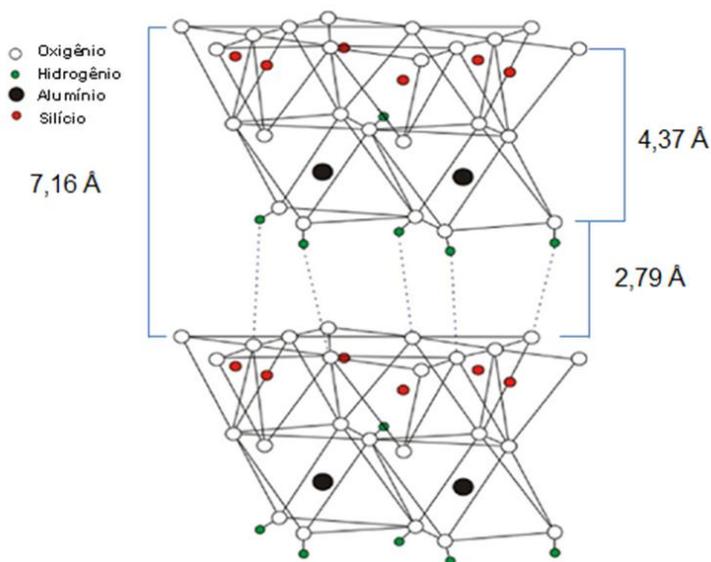
FONTE: GU e EVANS (2008).

Figura 4: Sítios carregados da caulinita.

A caulinita apresenta uma estrutura do tipo 1:1, sendo formada por uma folha tetraédrica, constituída de silício coordenados tetraedricamente por átomos

de oxigênio (SiO_4), e outra folha octaédrica, constituída por alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio e grupamentos OH (CAGLAR, 2012; CAGLAR *et al.*, 2013). Desta forma, um lado da folha contém alumínio recoberto com grupamentos OH e o outro por átomos de oxigênio, conforme Figura 5 (MAGRIOTIS *et al.*, 2010).

A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de 7,16 Å. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å e o espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas, moléculas essas com cerca de 2,90 Å de diâmetro. O comprimento da ligação Si-O para os oxigênios apicais tetraédricos são menores em relação aos comprimentos da ligação Al-O (KHAN *et al.*, 2012b).

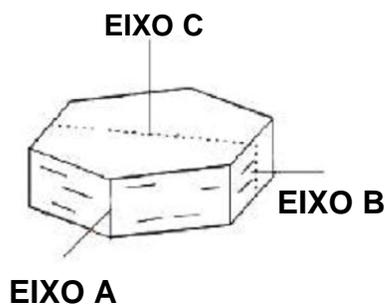


FONTE: CHENG *et al.* (2012).

Figura 5: Modelo estrutural da caulinita através das ligações de hidrogênio.

A caulinita é única entre os argilominerais lamelares por possuir folhas assimétricas e eletricamente neutras, tendo ânions OH^- de um lado e O^{2-} do outro lado das folhas 1:1. Essa estrutura cristalina confere um caráter hidrofílico ou lipofóbico às caulinitas (COELHO, *et al.*, 2007b).

A caulinita apresenta dois tipos de sequências de empilhamento das folhas octaédricas e tetraédricas. No primeiro empilhamento, a caulinita é considerada bem cristalizada, pois suas folhas se empilham simetricamente umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c* (Figura 6). Naturalmente, um leve deslocamento em relação ao eixo *a* é observado na caulinita (HANNA *et al.*, 2005).



FONTE: SANTOS (1989).

Figura 6: Representação do cristal lamelar de perfil hexagonal da caulinita.

No segundo empilhamento, as folhas da caulinita são empilhadas mais ou menos ao acaso, sendo considerada mal cristalizada. Neste caso, existem poucas substituições no seu interior, sendo mencionada apenas pouca evidência da presença de ferro e/ou titânio no sítio octaédrico de alumínio (GRIM, 1968). Esse tipo de caulinita apresenta maior plasticidade que a bem cristalizada. Isso é explicado

devido ao fato de a caulinita apresentar cristais de dimensão e espessura média menor (RIBEIRO *et al.*, 2003).

A caulinita praticamente não apresenta substituição isomórfica em sua estrutura, devido à existência da ligação de hidrogênio e ao baixo grau de carga permanente ($<0,01$ íon por célula unitária/ $-0,064$ a $-0,5$ C/m²) e, assim, a capacidade de troca catiônica da caulinita também sendo relativamente baixa, variando de 3 a 15 Cmolc kg⁻¹, enquanto sua área superficial específica varia de 10 a 20 m² g⁻¹ ou 10 a 50 m² g⁻¹ (COLES e YONG, 2002). Porém, a caulinita apresenta dois grupos superficiais que apresentam potenciais adsorventes: aluminol (Al≡OH) e silanol (Si≡OH) (LI *et al.*, 2010).

2.6. Gênese e morfologia da caulinita

A caulinita é o argilomineral mais abundante na maioria dos Latossolos brasileiros, com exceção dos mais intemperizados e do tipo gibsítico. A caulinita origina-se a partir da transformação de uma grande variedade de minerais primários, especialmente feldspatos e micas, ou minerais secundários (dissolução de argilominerais 2:1), em ambiente de condições diferentes. Em condições climáticas úmidas e quentes, a gênese da caulinita é favorecida pelos baixos valores de pH (SCHAEFER *et al.*, 2008).

Na Amazônia predominam Latossolos e Argissolos associados ao topo de perfis lateríticos desenvolvidos sobre rochas intensamente intemperizadas em condições de clima tropical úmido (HORBE *et al.*, 2007a).

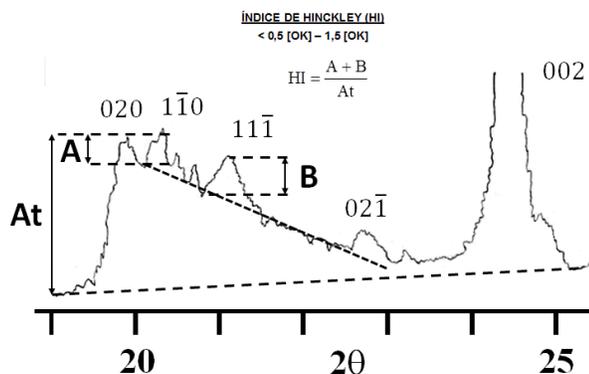
De acordo com Hughes e Brown (1979), a caulinita de solos de clima tropical úmido apresenta, frequentemente, baixa cristalinidade ou, de acordo com

Brindley *et al.*, (1986), alto grau de desordem estrutural. A gibbsita (teor de 1,27 dag Kg⁻¹ de argila) pode ser encontrada no latossolo da região de Manaus, condizendo com as condições de intemperismo na região de Manaus, cujo processo de dessilificação apresenta-se intenso (CORRÊA *et al.*, 2008).

As rochas da cidade de Manaus são constituídas por quartzo, caulinita, podendo ser encontrados hematita, goethita, titânio, óxidos diversos e zircão (BALAN *et al.*, 2005). Os sedimentos consistem principalmente de quartzo associados a magnetita e zircão, podendo conter até 30% de caulinita (CHAUVEL *et al.*, 1987). A caulinita sedimentar apresenta forma pseudo-hexagonal de tamanhos de partículas variando com diferentes níveis de ferro e titânio. A gênese e morfologia dos depósitos da cidade de Manaus apresentam uma sequência típica de solos lateríticos com caulinita pseudo-hexagonais, gibbsita e óxidos de ferro. As sequências de empilhamento da caulinita apresentam baixo defeito nos cristais da caulinita (WILSON, 2006).

2.7. Técnicas físicas e mineralógicas de estudo das caulinitas

O empilhamento da caulinita, ou seja, grau de cristalinidade pode ser verificado pelos planos basais d_{021} , d_{060} observados no DRX (MANTOVANI *et al.*, 2009). A Figura 7 mostra as alterações da estrutura cristalina da caulinita, que podem ser avaliadas pelo índice de Hinckley (IH) obtido pelo DRX. O IH é amplamente utilizado para descrever a cristalinidade e o grau de ordem/desordem da caulinita, utilizando as reflexões $d_{\bar{1}10}$ e $d_{1\bar{1}i}$ localizadas no intervalo de 20- 23° 2 θ .

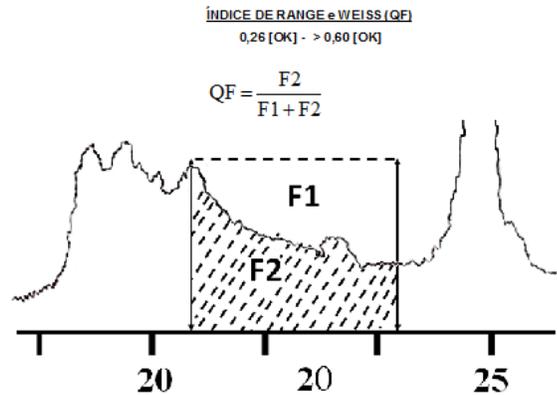


FONTE: BRIGATTI *et al.* (2006).

Figura 7: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita

Essas reflexões são intensas e bem definidas quando a caulinita tem elevado grau de ordenamento. Quando a desordem aumenta, o número de reflexões diminui e as reflexões remanescentes, alargam-se e decrescem de intensidade, indicando menor grau de ordenamento ou não ordenamento. Valores do IH $> 1,0$ indicam alta cristalinidade ou ordenamento; entre 0,5 e 0,25 o ordenamento é considerado baixo e $< 0,25$ muito baixo (MONTEIRO *et al.*, 2007; OKADA *et al.*, 2008; ZBIK e FROST, 2009). Outros índices também são utilizados para determinar o grau de cristalinidade e ordenamento: (i) Range e Weiss, (ii) Stoch, (iii) Lietárd, (iv) Hughes e Brown, (v) Amigó, (vi) Plançon e Zacharie.

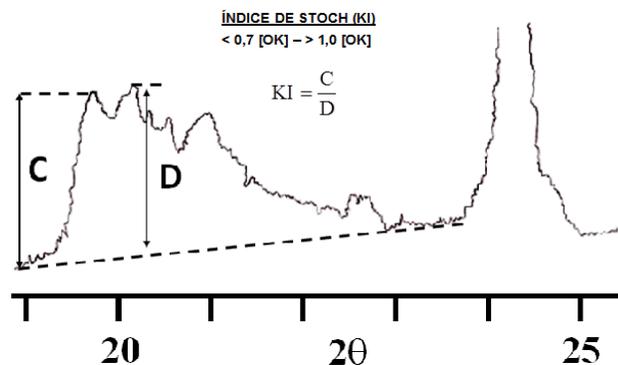
O índice de Range e Weiss têm por objetivo comparar a área da banda de difração entre os picos e $d_{11\bar{1}}$ e $d_{02\bar{1}}$ da área total de um retângulo formado com a altura do espaçamento basal $d_{11\bar{1}}$ e da distância que separa os espaçamentos basais $d_{11\bar{1}}$ e $d_{02\bar{1}}$ na base (Figura 8). Valores dos índices no intervalo $> 0,6$ sugerem uma caulinita desordenada e $\leq 0,26$, ordenada.



FONTE: BRIGATTI *et al.* (2006).

Figura 8: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita

O índice de Stoch (KI) relaciona-se diretamente à cristalinidade da caulinita, sendo medido na mesma região usada para determinar o IH (GALOS, 2011). O KI é calculado pela razão da altura acima dos espaçamentos basais d_{020} e d_{110} (Figura 9). Valores KI > 1,0 sugerem a existência de caulinita desordenada e KI < 0,7, ordenada.

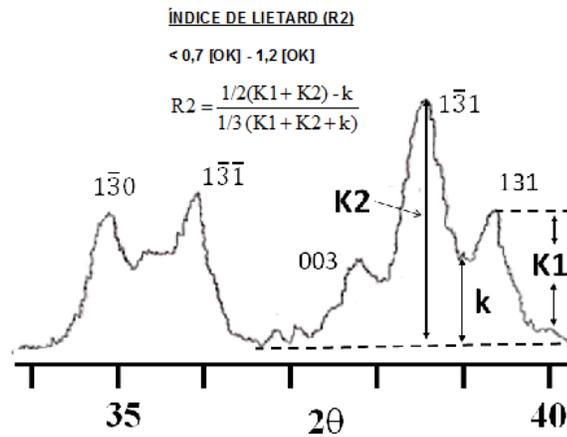


FONTE: APARÍCIO e GALAN (1999).

Figura 9: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita

O índice de Lietárd (R2) é sensível à presença de defeitos aleatórios, sendo calculado com os espaçamentos basais d_{131} e d_{131} e as contagens no vale entre

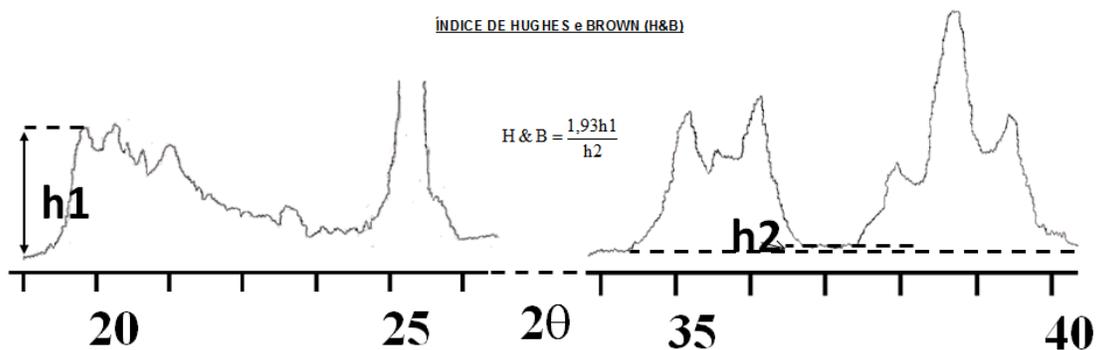
eles (Figura 10). Valores para índices de Lietárd < 0,7 indicam a presença de caulinita desordenada e 1,2, ordenada.



FONTE: APARÍCIO e GALAN (1999).

Figura 10: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita

O índice de Hughes e Brown (H&B) utiliza a razão entre dos espaçamentos basais d_{020} e altura de d_{131} e d_{003} (Figura 11).



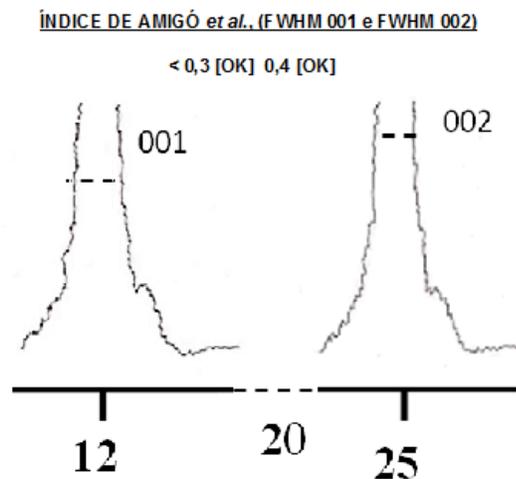
FONTE: APARÍCIO e GALAN (1999).

Figura 11: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita

O índice de Amigó, FWHM (001) e FWHM (002), são os únicos derivados agregados orientados. Eles são determinados a partir da largura dos

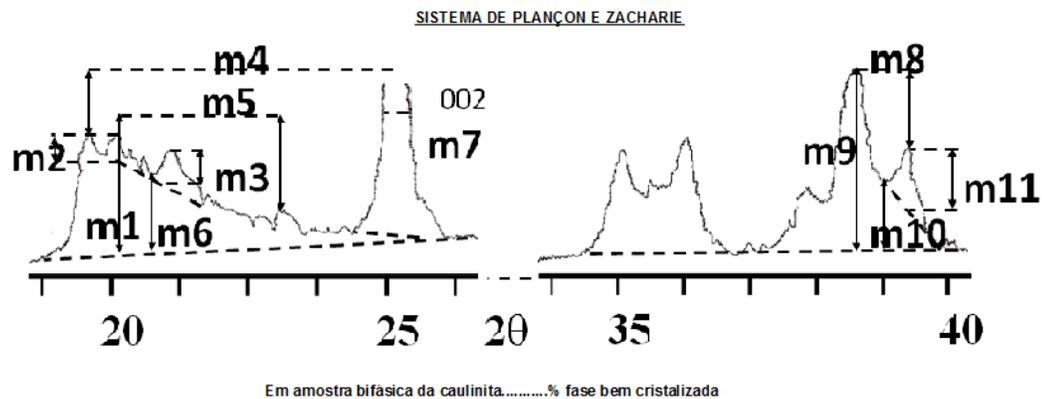
espaçamentos basais d_{001} e d_{002} (Figura 12). Valores encontrados $> 0,4$ indicam caulinita desordenada e $< 0,3$, ordenada.

O índice de Plançon e Zacharie é proposto pelas medidas das sequências $d_{02\ell}$ e $d_{11\ell}$: m1, altura de $d_{1\bar{1}0}$; m2 e m3 intensidades de $d_{1\bar{1}0}$ e $d_{11\bar{1}}$, respectivamente (Figura 13).; m4, distância entre d_{020} e d_{002} ; m5, distância entre $d_{1\bar{1}0}$ e $d_{02\bar{1}}$; m6, a altura entre $d_{1\bar{1}0}$ e $d_{11\bar{1}}$; e m7 FWHM para d_{002} . Para a sequência $d_{13\ell}$ e $d_{02\ell}$: m8, distância entre $d_{1\bar{3}1}$ e d_{131} ; m9, altura $d_{1\bar{3}1}$; m10, altura entre $d_{1\bar{3}1}$ e d_{131} ; e m11, intensidade d_{131} ; m10, altura entre $d_{1\bar{3}1}$ e d_{131} ; e m11, intensidade d_{131} .



FONTE: APARÍCIO e GALAN (1999).

Figura 12: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita



FONTE: APARÍCIO e GALAN (1999).

Figura 13: Método utilizado para avaliar o grau de ordem estrutural em caulinita

As técnicas Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG, DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) também corroboram com o DRX da caulinita, principalmente com perdas de massa nas temperaturas ≤ 400 °C; entre 400 e 650 °C e >700 °C (PTÁČEK *et al.*, 2011a). A perda de massa que ocorre ≤ 400 °C é atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvida sobre a superfície externa das partículas da caulinita. A possibilidade da existência de outro tipo de água é naturalmente descartada, pois a caulinita não apresenta cátions entre as camadas ou água intercalada naturalmente (CHENG *et al.*, 2012).

A perda de massa (teoricamente de 13,96%) entre 450 e 650 °C é atribuída à formação de metacaulinita, cuja formação pode ser expressada como se segue:



A reação que nesse intervalo ocorre é a eliminação de duas moléculas de água por desidroxilação dos grupos OH ligados às folhas octaédricas do Al. No DTA (análise térmica diferencial) a desidroxilação para caulinita é caracterizada por um

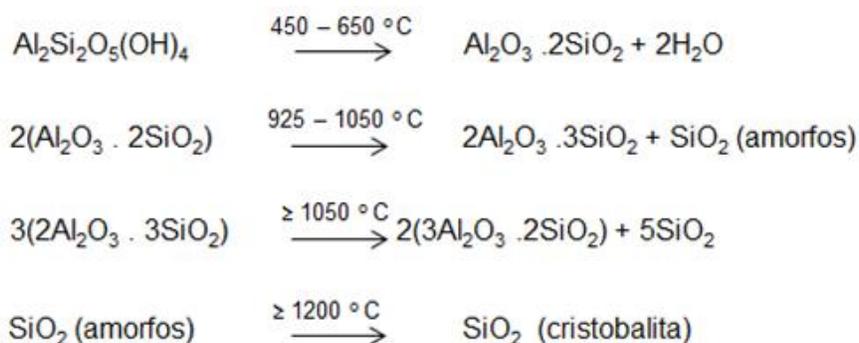
pico intenso endotérmico entre 400 e 650 °C (SEI *et al.*, 2006; CHENG *et al.*, 2010a; LIEW *et al.*, 2012; CAGLAR *et al.*, 2013).

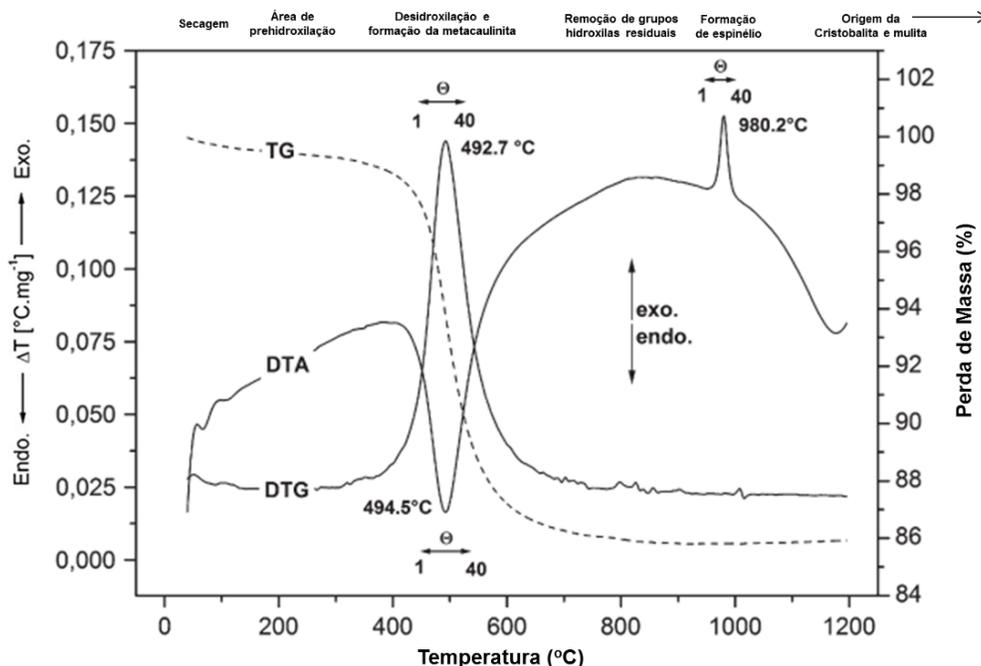
O comportamento térmico da região de alta temperatura observada >700 °C é representado por um pico endotérmico (DTA). Em torno de 950 a 1000 °C, a metacaulinita é transformada em uma estrutura de espinélio γ -Al₂O₃ ou em sílica amorfa (DRZAL *et al.*, 1983; PTÁČEK *et al.*, 2010b).

A transformação da metacaulinita se inicia com a combinação dos grupos SiO₄ com os grupos AlO₆, o que origina preliminarmente uma fase espinélio Al-Si. Essa fase permanece estável até ~1000 °C. Nesse ponto, a fase espinélio Al-Si é destruída formando o espinélio γ -Al₂O₃ (ALKAN *et al.*, 2008; PTÁČEK *et al.*, 2011b).

Em T > 1000 °C, observa-se a primeira fase da formação da mulita, cuja estabilidade é alcançada a 1100 °C. Em T > 1100 °C ocorre a cristalização da cristobalita, um mineral proveniente da sílica amorfa (PTÁČEK *et al.*, 2010a). A Figura 14 apresenta o comportamento da caulinita em diversas temperaturas.

A transformação da caulinita nas diversas temperaturas pode ser descrita pelas seguintes reações:





FONTE: PTÁČEK *et al.* (2010b).

Figura 14: Curvas de TG/DTG/DTA da caulinita.

O FTIR é utilizado frequentemente como uma técnica para estudar os modos vibracionais (deformações e estiramentos) das ligações químicas da caulinita auxiliando ou comprovando informações obtidas no DRX (MAKÓ *et al.*, 2009; MANOHARAN *et al.*, 2012; TIRONI *et al.*, 2012a). Na região de mais alta energia observa-se de 3695 a 3620 cm^{-1} vibrações características de deformações axiais dos grupamentos O-H (grupos hidroxilas).

Para uma caulinita bem cristalizada, o FTIR apresenta quatro bandas de vibrações O-H em 3695, 3669, 3652 e 3620 cm^{-1} (Figura 15). A desordem na cristalinidade da caulinita pode ser detectada nessa região, se o duplete de linhas em 3669 e 3652 cm^{-1} for substituído por uma linha larga simples em 3653 cm^{-1} (DE RESENDE *et al.*, 2012). As bandas em 3695, 3669 e 3652 cm^{-1} são atribuídas às deformações axiais dos grupamentos O-H localizados na superfície da folha

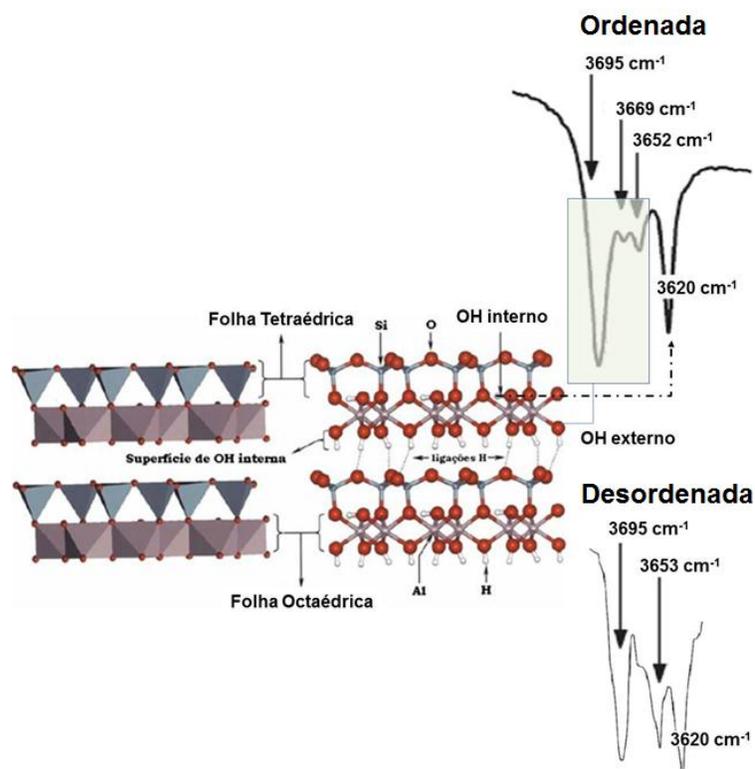
octaedral. Geralmente, esses três modos vibracionais são conhecidos como hidróxidos externos (KAUFHOLD *et al.*, 2012; MORETTI *et al.*, 2012; TIRONI *et al.*, 2012b). A vibração em 3620 cm^{-1} é atribuída ao grupamento O-H interno, localizado no plano comum dos oxigênios apicais da folha tetraedral.

No intervalo de 1000 a 1120 cm^{-1} , o FTIR apresenta bandas de deformações axiais Si-O-Si e Si-O apical da caulinita (FROST e JOHANSSON, 1998c; HIDALGO *et al.*, 2010). Neste intervalo de frequência, a caulinita apresenta três bandas de deformações axiais, aproximadamente em 1115 cm^{-1} atribuída à vibração Si-O apical do plano comum entre as folhas tetraedral e octaedral (LIEW *et al.*, 2012; VASILIADOU *et al.*, 2011). As outras duas em 1033 e 1008 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento Si-O-Si do plano interno da folha tetraedral (CHENG *et al.*, 2010a; KUTLÁKOVÁ *et al.*, 2011; MANOHARAN *et al.*, 2012).

No intervalo de 900 a 700 cm^{-1} é possível observar no FTIR quatro bandas de deformações angulares Al-O-H e de translação O-H (CASTELLANO *et al.*, 2010). Em 938 e 914 cm^{-1} o espectro FTIR mostra duas bandas de deformações angulares (Al-O-H). A vibração da ligação angular observada em 938 cm^{-1} corresponde às vibrações de grupos O-H da superfície interna da folha octaedral de uma caulinita e a banda de deformação angular 914 cm^{-1} a vibração de O-H interno (DA PAZ *et al.*, 2010; LUNGU *et al.*, 2012). Em 795 e 755 cm^{-1} estão localizados as outras duas bandas, que são referentes às deformações translacionais dos grupamentos O-H (ELIMBI *et al.*, 2011; KHAN *et al.*, 2012b).

No intervalo de 700 - 400 cm^{-1} existem bandas de deformações angulares Si-O e Si-O-Al da caulinita (JIANG *et al.*, 2009; RÍOS *et al.*, 2009). Nessa região,

observam-se três bandas de vibrações angulares em 696, 468 e 431 cm^{-1} e uma banda de deformação Si-O-Al em 539 cm^{-1} (VOLZONE e ORTIGA, 2011). Em geral, a presença de bandas de vibração, tanto Si-O quanto Si-O-Si caracterizam que os tetraedros de silício da caulinita estão intactos e sem deformações. E as bandas de vibração Si-O-Al indicam a existência do plano comum entre as folhas de silício e alumínio (CAGLAR, 2012).

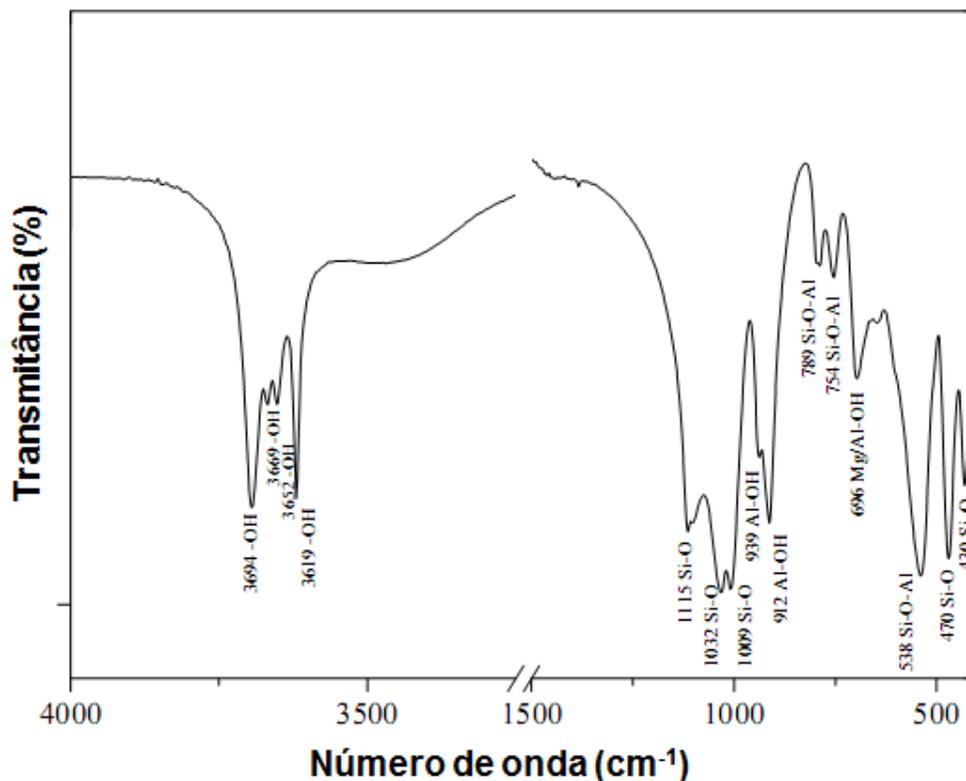


ADAPTADO DE: DENG *et al.* (2002).

Figura 15: Camadas sucessivas de um cristal de caulinita.

Além disso, nessa região do FTIR, existe ainda a possibilidade de ser observada a presença de bandas adicionais do tipo Si-O-X, referentes à substituição isomórfica ou mesmo de cátions metálicos ligados à superfície externa da caulinita (HAJJAJI *et al.*, 2002). A Figura 16 apresenta as principais

bandas de vibração da caulinita. A Tabela 4 mostra as principais bandas de vibrações da caulinita no FTIR observada por outros autores.



FONTE: TIRONI *et al.* (2012a).

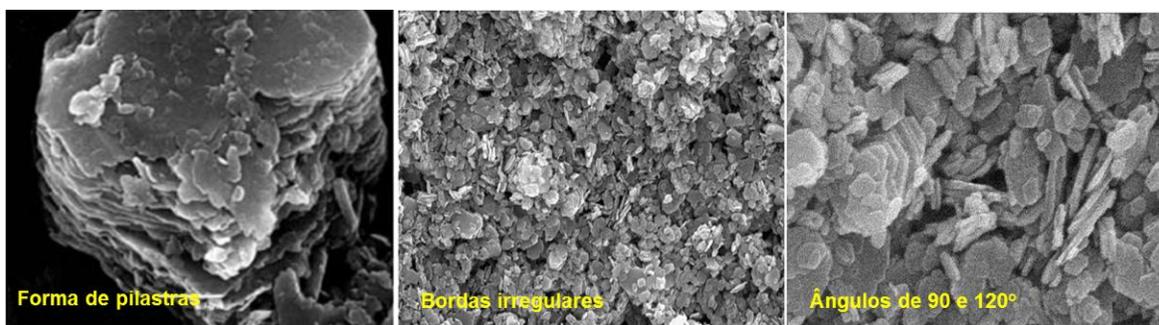
Figura 16: Espectro FTIR da caulinita.

Tabela 4: Posição e as bandas das principais vibrações da caulinita

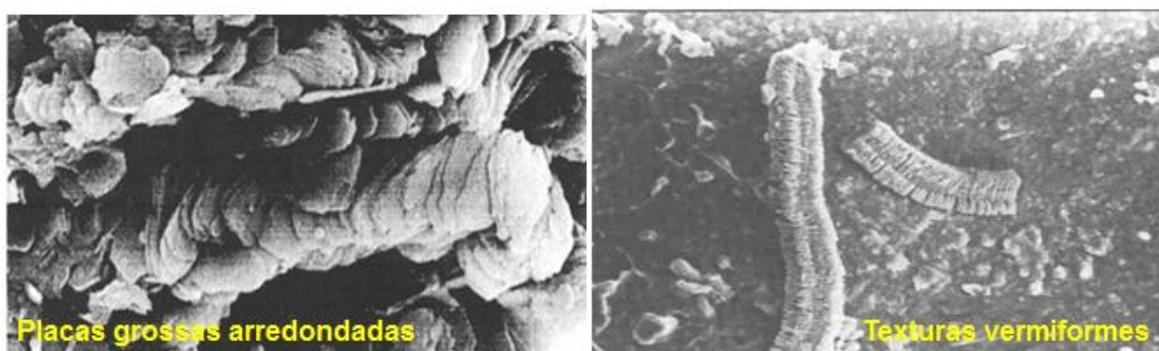
Posição (cm ⁻¹)	Bandas de vibração
3697, 3685, 3669, 3652	Al-OH superfície interna
3620	Al-OH interna
1115	Si-O apical
1033, 1008	Si-O-Si vibrações de estiramento
938, 914	Al-O-H angular
795, 755	O-H translacionais
696	O-H translacionais
539	Si-O-Al plano comum
468	Si-O angular
431	Si-O angular

FONTE: Frost *et al.* (2002a); Frost *et al.* (2002b); Frost *et al.* (2004); Kaufhold *et al.* (2012); Manoharan *et al.* (2012); Spence e Kelleher, 2012.

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) contribui para o estudo da caulinita para a visualização das formas, dimensões, texturas e, principalmente, de suas relações com outras partículas do solo e/ou sedimento (DA CUNHA *et al.*, 2007). Nesse tipo de análise a caulinita pura apresenta cristais pseudo-hexagonais na forma de pilastras e cristais planos na forma de lamelas com bordas irregulares. A maioria dos cristais apresenta cantos definidos e ângulos próximos a 90 e 120°, característicos da estrutura da caulinita conforme Figura 17 (MONTEIRO *et al.*, 2007 ; GUERRA *et al.*, 2008). A literatura também relata placas grossas arredondadas ou texturas vermiformes bem desenvolvidas na caulinita (Figura 18) (APARÍCIO *et al.*, 2009; ELKOSSE, 2010).



FONTE: MONTEIRO *et al.* (2007) e GUERRA *et al.* (2008).
Figura 17: Imagens de elétrons secundários obtidos do MEV da caulinita.



FONTE: APARÍCIO *et al.* (2009) e ELKOSSE (2010).
Figura 18: Imagens de elétrons secundários obtidos do MEV da caulinita.

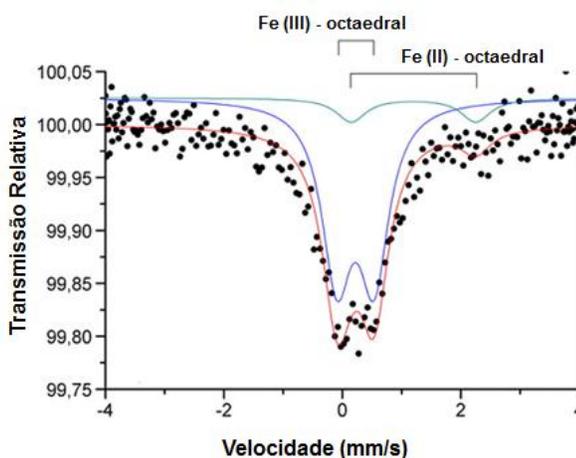
A caulinita é um argilomineral diamagnético, mas qualquer defeito em sua estrutura cristalina, como substituição isomórfica por ferro, causa desordem e alteração da interação *spin-spin* tornando-a paramagnética (GAITE *et al.*, 1997). Por causa desse fenômeno, a substituição isomórfica por ferro pode ser estudada espectroscopia de Mössbauer do ^{57}Fe . A incorporação de Fe na estrutura da caulinita representa acentuada correlação inversa com a cristalinidade deste argilomineral (BENTABOL *et al.*, 2009; GEATCHES *et al.*, 2012; PENTRÁK *et al.*, 2012; PIRES *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2013). O ferro (Fe) pode estar presente nos sítios octaédricos da caulinita na forma de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} *cis* e *trans*, podendo ser observado nos espectros de Mössbauer (CASTELEIN *et al.*, 2002).

De modo geral, medidas dos valores de deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar elétrico (ε , Δ) e o campo magnético hiperfino (h_B) são usadas para distinguir os estados de oxidação do Fe em vários sítios estruturais. A redução do tamanho de partícula causada pela substituição isomórfica provoca o aparecimento de efeitos superparamagnéticos nos espectros Mössbauer (VANDERBERGUE, 1991; VANDERBERGUE e DE GRAVE, 2013).

A substituição isomórfica dos átomos de Al^{3+} pelo Fe^{3+} ou Fe^{2+} , nos sítios octaédricos e Si^{4+} pelo Fe^{3+} ou Fe^{2+} nos sítios tetraédricos da caulinita pode ser observada na Espectroscopia de Mössbauer para valores de δ e ε (ou Δ) (PÉREZ *et al.*, 2004).

Nos sítios octaédricos a substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} podem encontrados nos espectros à 298K pelos valores de $\delta = 0,35 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 0,57 \text{ mm s}^{-1}$

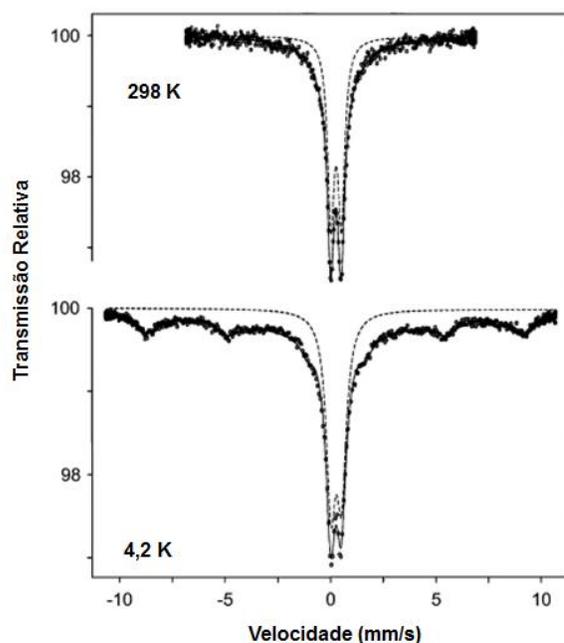
(PADUANI *et al.*, 2009) e $\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 0,58 \text{ mm s}^{-1}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2012). Outros autores encontraram valores próximos de Δ que variam entre 0,54 e 0,59 mm s^{-1} , e δ entre 0,36 e 0,38 mm s^{-1} (VANDERBERGUE, 1991; PÉREZ *et al.*, 2004; MURAD, 2006; BENTABOL *et al.*, 2009). A substituição do Al^{3+} pelo Fe^{2+} é caracterizada pelos valores de $\delta = 1,17 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,20 \text{ mm s}^{-1}$ (TRAORÉ *et al.*, 2003) e $\delta = 1,13 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,53 \text{ mm s}^{-1}$ (STUCKI, 2006), e $\delta = 1,31 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,10 \text{ mm s}^{-1}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2012) à 298K. A Figura 19 apresenta as substituições do Al^{3+} pelo Fe^{3+} e Fe^{2+} nos sítios octaédricos da caulinita à 298K (SILVA *et al.*, 2009). Em 4,2 K a substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} na caulinita apresenta $\delta = 0,48 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 0,52 \text{ mm s}^{-1}$ (VANDERBERGUE e DE GRAVE, 2013). Os efeitos de relaxamento paramagnético lentamente nestas temperaturas são evidentemente diferentes.



FONTE: SILVA *et al.* (2009).

Figura 19: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe da caulinita à temperatura ambiente.

A Figura 20 apresenta os componentes não relaxantes resultantes de Fe^{3+} em sítios octaédricos, indicado pelo subspectro quebrado, têm parâmetros idênticos ($\delta = 0,35$ e $\Delta = 0,51 \text{ mm s}^{-1}$) (MURAD *et al.*, 2006).



FONTE: MURAD *et al.* (2006).

Figura 20: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe da caulinita a 298 K e 4,2 K.

Por outro lado, a substituição isomórfica dos átomos de Si^{4+} pelo Fe^{3+} nos sítios tetraédricos da caulinita, pode ser caracterizada pelos valores de $\delta = 0,20 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 1,00 \text{ mm s}^{-1}$ a 298 K (CASTELEIN *et al.*, 2002; PADUANI *et al.*, 2009).

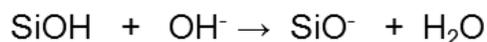
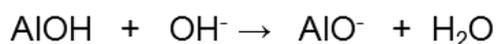
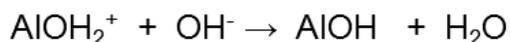
2.8. Capacidade de adsorção da caulinita

Ao ser dissociada, a caulinita forma os complexos silanol ($\equiv \text{SiOH}$) e aluminol ($\equiv \text{AlOH}$), responsáveis por algumas de suas propriedades físico-químicas. As propriedades ácidas e básicas da caulinita, por exemplo, são

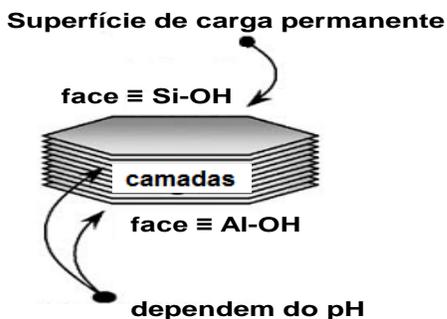
atribuídas a protonação e desprotonação do grupo funcional aluminol ($\equiv \text{Al-OH}$) na borda do argilomineral (GU e EVANS, 2008; HIZAL, J. e APAK, 2006).

A desprotonação do grupo silanol ($\equiv \text{Si-OH}$) ocorre na borda, e protonação e desprotonação no plano basal duplamente coordenado pelos grupos O-H (ISHIDA *et al.*, 2012).

As desprotonações dos grupos silanóis contribuem apenas para formar complexos aniônicos (negativos). Por outro lado, o grupamento aluminol é anfótero, isto é, dependendo do valor de pH protonam ou desprotonam. Em baixos valores de pH, formam complexos catiônicos; em valor altos complexos aniônicos (DA CUNHA *et al.*, 2007). As reações abaixo mostram como protonação/desprotonação da caulinita ocorrem:



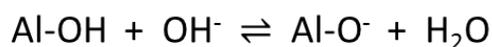
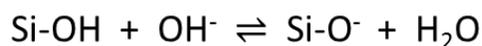
A Figura 21 apresenta dois sítios de adsorção da caulinita: (i) o primeiro ocorre na folha octaedral e nas faces laterais do cristal, que pode ser positiva AlOH_2^+ ou negativa AlO^- conforme o pH do meio e, por isso, é classificado como sítio de carga variável; (ii) O segundo sítio ocorre na superfície da folha de silício e não depende do valor de pH, sendo classificado como sítio de carga permanente (MA e BRUCKARD, 2010; ZHANG *et al.*, 2012).



FONTE: TOMBÁ CZ e SZEKERES (2006).

Figura 21: Sítios de adsorção na superfície da caulinita.

Geralmente, a superfície da caulinita é carregada positivamente para valores de $\text{pH} < 3,2$ e carregada negativamente para $\text{pH} > 3,2$. Entretanto, quando as suas partículas são trituradas muitas das ligações O-H são rompidas, resultando na presença de oxigênio na superfície de carga permanente negativa (LIU *et al.*, 2009). Uma vez expostos às condições ambientais, os grupos O-H apresentam os seguintes comportamentos:



Verifica-se que as ionizações são diretamente influenciadas pelo valor de pH , sendo sua capacidade de adsorção iônica diretamente relacionada com o ponto de carga zero (PCZ). Por exemplo, no caso de caulinita o PCZ é da ordem $\text{pH} 4,0$ (DEMATTÊ e DEMATTÊ, 1993; AL-HAMDAN e REDDY, 2005; KHAWMEE *et al.*, 2013). Abaixo desse valor a caulinita adsorve ânions e acima cátions. Kim *et al.* (2012), relatam que a adsorção ou dissociação de H^+ e OH^- é o fator dominante

no mecanismo de carga na superfície caulinita. Independente do valor de pH, a interação entre caulinita (sólida) e os cátions/ânions (adsorbato) é tão forte que sua adsorção apresenta características de uma reação química; ou seja, quimissorção (UNUABONAH *et al.*, 2007; BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010).

Especificamente no caso da adsorção de ortofosfato pela caulinita, a literatura sugere que a superfície dos grupos hidroxilas, principalmente, pelos grupos aluminol, são os responsáveis pela adsorção (BROGGI *et al.*, 2010). Normalmente, o ortofosfato é adsorvido por quimissorção, sendo que a forma estrutural potencializa o efeito desta adsorção (BROGGI *et al.*, 2011). A afinidade do ortofosfato é suficiente para remover OH^- da superfície da caulinita e/ou liberar H^+ de H_3PO_4 , H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} (POZZA *et al.*, 2007).

A adsorção de ortofosfato pela caulinita pode ser descrita pelos seguintes modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem (Lagergren) (VENDITTI *et al.*, 2011; ERRAIS *et al.*, 2011; AKAR *et al.*, 2013). A equação cinética da pseudo-primeira ordem é largamente utilizada para prever a cinética de adsorção de íons fosfatos.

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo-primeira ordem dada pela equação de Lagergren para a adsorção em sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido (BUENO e CARVALHO, 2007). A equação de Lagergren, que é a mais usada para a adsorção de um adsorbato de uma solução aquosa, assume que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido (DEBRASSI *et al.*, 2011).

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada por:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,203} t$$

q_e são as quantidades de íons fosfato adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_t a quantidade adsorvida em qualquer tempo t (min), k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

A equação cinética da pseudossegunda ordem, por sua vez, é baseada na velocidade da reação que é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (DE CARVALHO *et al.*, 2010). O modelo de pseudo-segunda ordem é representado por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). O produto $k_2 q_e^2$ corresponde à velocidade inicial de adsorção, representada por h_0 . A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de aplicações das equações de Lagergren.

A adsorção pode ser avaliada também quantitativamente por isotermas cujo procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007; GIMBERT *et al.*, 2008; JEPPU e CLEMENT, 2012). Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (W em mg g^{-1}). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre

o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (SANHUEZA, 2008). A Figura 22 apresenta as formas mais comuns de isothermas de adsorção.

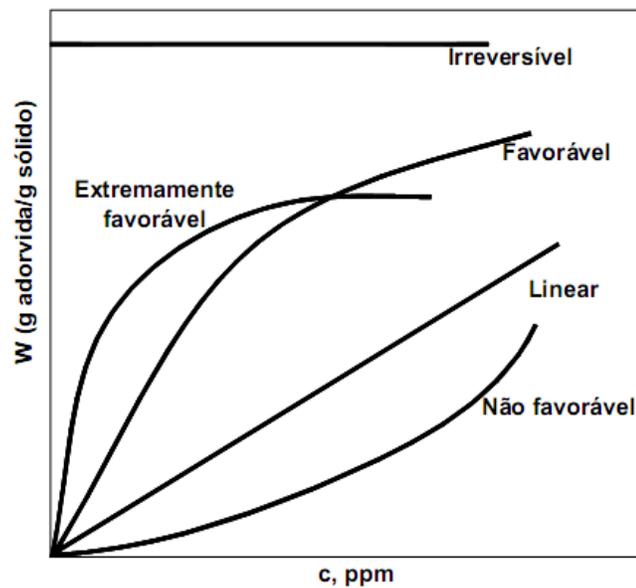
Dotto *et al.*, 2011, afirmam que a isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato e é apresentada na forma linear pela equação:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

A forma não linear da isoterma de Freundlich pode ser representada da seguinte forma

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

onde, K_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade. Sendo q_e a quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F a constante relacionada com a capacidade de adsorção e $1/n$ a constante de Freundlich. Se o valor de $1/n$ é menor que 1 a adsorção é favorável.



FONTE: SANHUEZA, 2008.

Figura 22: Isothermas de adsorção.

A Tabela 6 apresenta parâmetros de Freundlich encontrados na literatura no estudo de adsorção da caulinita.

Tabela 5: Parâmetros de Lagergren em estudos cinéticos pela caulinita

Origem	Caulinita	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			Referência
		$q_{e_{exp}}$ ($mg\ g^{-1}$)	$q_{e_{calc}}$ ($mg\ g^{-1}$)	K1 (min^{-1})	R^2	$q_{e_{calc}}$ ($mg\ g^{-1}$)	K2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	
EUA	N	5,25				6,43	$3,50 \times 10^2$	0,99	1
	A	6,25				7,33	$4,10 \times 10^2$	0,99	
Turquia	M		1,21	$4,49 \times 10^{-2}$	0,82	2,50	$5,52 \times 10^{-2}$	0,99	2
Austrália	M	6,35	3,78	$0,80 \times 10^{-2}$	0,95	7,00	$3,00 \times 10^{-2}$	0,99	3
EUA	N	3,90	4,50	$3,10 \times 10^2$	-0,98	4,30	$9,50 \times 10^2$	0,99	4
	A	4,80	3,50	$2,80 \times 10^2$	-0,96	5,10	$12,00 \times 10^2$	0,99	
Irã/China	N	6,41	2,41	$0,11 \times 10^{-2}$	0,97	6,47	$0,02 \times 10^{-2}$	0,99	5
		3,41	1,51	$0,13 \times 10^{-2}$	0,99	3,46	$0,03 \times 10^{-2}$	0,99	
		3,00	1,30	$0,13 \times 10^{-2}$	0,96	3,04	$0,04 \times 10^{-2}$	0,99	
Índia	M	6,40	11,49	$6,54 \times 10^{-2}$	0,90	8,46	$0,05 \times 10^{-2}$	0,97	6
Manaus/AM	M	0,36	0,315	$1,61 \times 10^{-2}$	0,86	0,45	$0,03 \times 10^{-2}$	0,97	7
		0,36	0,245	$1,38 \times 10^{-2}$	0,74	0,40	$0,06 \times 10^{-2}$	0,99	
		0,36	0,332	$2,30 \times 10^{-2}$	0,90	0,40	$0,06 \times 10^{-2}$	0,99	

LEGENDA: Natural (N); Modificada (M).

Referências: (1) Bhattacharyya e Gupta, 2006a; (2) Sari *et al.*, 2007; (3) Vimonses *et al.*, 2009; (4) Bhattacharyya e Gupta, 2011 ; (5) Kalalagh *et al.*, 2011; (6) Khan *et al.*, 2012a; (7) Monteiro e Santana, 2012.

Tabela 6: Parâmetros de Freundlich em estudo de adsorção pela caulinita

Origem	Caulinita	Freundlich			Referência
		K_F $\text{mg}(1-1/n) \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$	n (g L^{-1})	R^2	
EUA	N	0,37	0,73	0,99	1
	A	0,55	0,58	0,99	
Índia	A	1,28	0,52	0,99	2
China	N	0,81	3,42	0,86	3
	M	6,94	3,56	0,88	
China	N	0,53	2,05	0,99	4
		0,15	1,43	0,99	
		0,09	1,52	0,98	
		0,14	2,05	0,99	
EUA	N	1,10	0,40	0,98	5
	A	1,30	0,40	0,98	
China	M	0,47	4,09	0,93	6

LEGENDA: Natural (N); Ativação ácida (A); Modificada (M).Referências: (1) Bhattacharyya e Gupta, 2006a; (2) Gogoi e Baruah, 2008; (3) Jiang *et al.*, 2009; (4) Jiang *et al.*, 2010; (5) Bhattacharyya e Gupta, 2011; (6) Wei e Xiang, 2012.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

- Estabelecer a estrutura cristalina das caulinitas por técnicas físicas (FRX, DRX, MEV, análises térmicas (TG, DTG, DTA), FTIR e Espectroscopia Mössbauer);

3.2 Específicos

- Avaliar a capacidade de adsorção de íons ortofosfato por isotermas e cinéticas químicas;
- Relacionar a estrutura da caulinita com a adsorção de íons ortofosfatos.
- Avaliar a eficiência da caulinita em remover íons ortofosfato por adsorção.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Área de Coleta

As amostras de Latossolo Amarelo (Kao1) e Sedimentos de fundo de igarapés (Kao2 e Kao3) foram coletadas na profundidade de 0-20 cm, sob vegetação natural, após retirar a vegetação e os restos orgânicos presentes na superfície. A Figura 23 apresenta os pontos de coleta da amostra Kao1 no trecho da estrada do turismo, sentido do Aeroporto Internacional Eduardo Gomes, em Manaus (S 03°02'55.3" e W 60° 04' 21,4"), Kao2 na Bacia do Educandos (S 03°08'45.9" e W° 60°01'05,4") e Kao3 na área do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas (S 03°05'53.9" e W° 59°58'15"). O mapa de coleta foi feito com o Arcgis (versão 9.1) (Figura 24).



Figura 23: Locais dos pontos de coletas

A amostra de Latossolo Amarelo (Kao1) apresenta um perfil caracterizado por ter sobre a camada laterítica, solo cuja coloração acima é predominantemente amarela e abaixo predominância vermelha. “Ao contrário dos outros perfis, a camada laterítica tem estágio menos avançado de intemperismo, sendo possível encontrar rocha sedimentar” (BALAN *et al.*, 2005).

De Oliveira (2002) afirma que o Latossolo da região possui composição mineralógica diversificada, mas destaca a abundância da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8$). Outros componentes que podem ser encontrados com certa frequência são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), quartzo (SiO_2) e anatásio e rutilo (TiO_2). Para Lucas (1997) nos latossolos da região existe uma variação progressiva nas características da caulinita, com influências diretas no ordenamento cristalográfico deste argilomineral.

As amostras de sedimento de fundo de Igarapés Kao2 e Kao3 são constituídas principalmente de minerais resistentes ao intemperismo, tais como a caulinita, quartzo, goethita, magnetita, oxi-hidróxidos de ferro e, gibsitita (CHAUVEL, 1981; BERRÊDO *et al.*, 2008b).

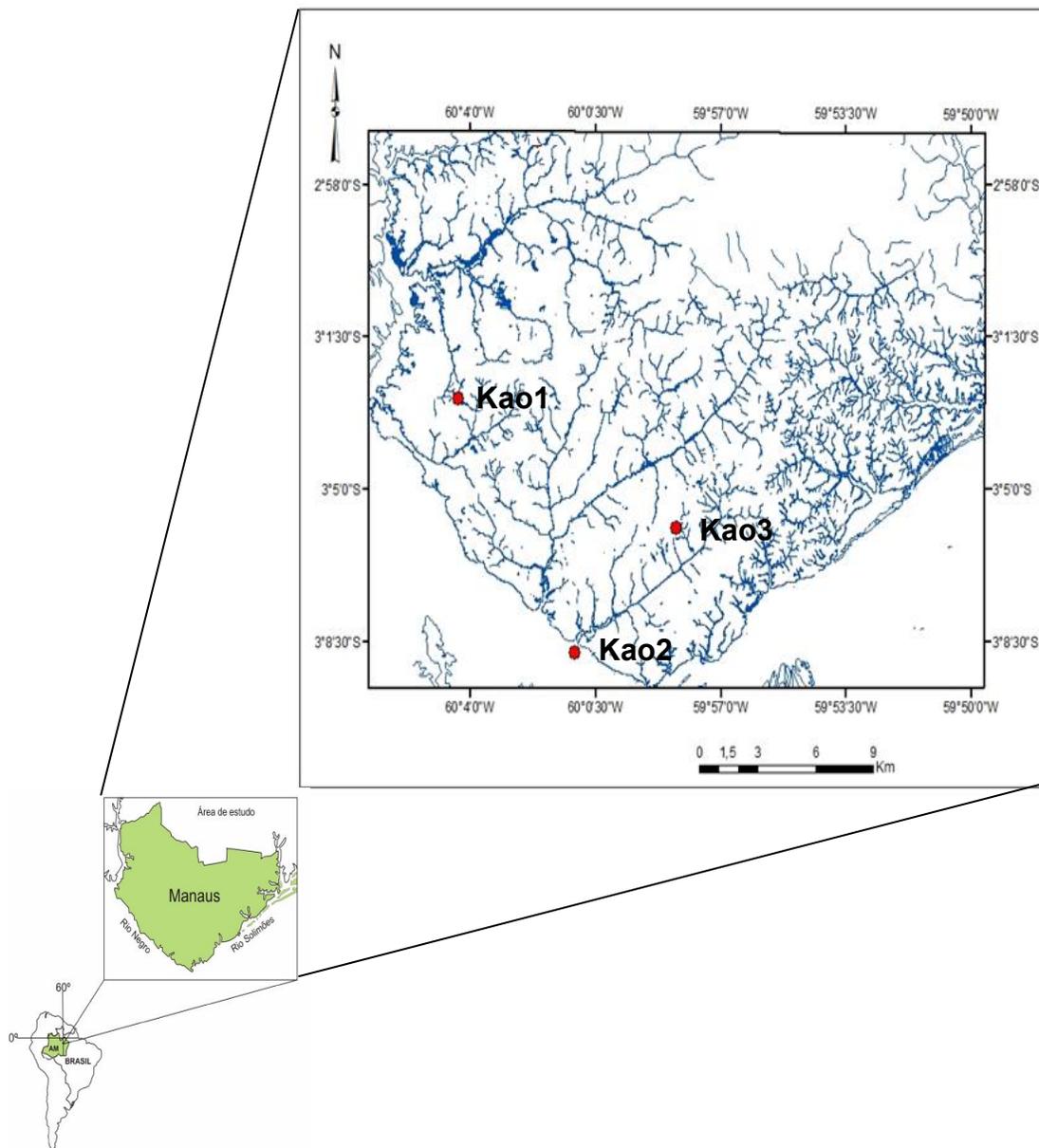


Figura 24: Localização da área de estudo e pontos de coletas

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Coleta e preparo das amostras

Após coleta em campo as amostras Kao1, Kao2 e Kao3 foram secas a temperatura do ambiente. Em seguida peneiradas em malha de 2 mm, e depois tamisadas em peneiras de 0,053 mm com auxílio de pincel e água desmineralizada. O sobrenadante, então, foi seco à temperatura ambiente por uma semana e, recolhido em recipientes plásticos. As frações < 0,053 mm foram trituradas em almofariz de ágata e armazenadas.

4.2.2 Ativação ácida e purificação das amostras

A amostra Kao1 foi tratada pela adição de uma solução 50% de ácido clorídrico (P.A) e deixado em repouso por uma semana e, centrifugada a 3000 rpm (DAMON/HN-SII) por 5 minutos e lavada várias vezes com água deionizada para eliminação de cloreto. Para garantir a eliminação completa de íons Cl^- da fração ativada, o sobrenadante do centrifugado foi submetido ao teste com solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 .

A caulinita no estado natural apresenta pouco poder adsorvente por íons, devido a sua baixa capacidade de troca catiônica, porém, quando ativada por tratamento com ácidos fortes, aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas, através de modificações estruturais, garantindo uma maior capacidade de troca catiônica, maior dispersão das partículas com consequente aumento da

área superficial específica, aumento da porosidade aberta e diâmetro dos poros, maior acidez, além de boa estabilidade térmica (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008b). Esse processo geralmente aumenta a área superficial de argilas brutas em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas (MORALES-CARRERA, *et al.*, 2009; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

O processo de ativação ácida é geralmente realizado através do tratamento com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico e tem como objetivos eliminar impurezas cimentantes adsorvidas naturalmente nos cristais, substituir cátions trocáveis (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos e abrir as bordas dos cristais (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008a; STEUDEL, *et al.*, 2009; NGUETNKAM, *et al.*, 2011). Numerosos estudos têm sido reportados na literatura no tratamento ácido de argilominerais como a caulinita (KARAOĞLU *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2011; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2012; MOHAMMADNEJAD *et al.*, 2013)

As amostras de sedimento de fundo de igarapés Kao2 e Kao3, foram tratadas com 50 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido sulfúrico concentrado, 200 mL de água deionizada, seguido da lixiviação de 10 mL de ácido clorídrico (HCl) sob prévio aquecimento a 100 °C até a redução do volume para 100,0 mL. O material foi resfriado à temperatura ambiente, seguida pela centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos, repetidas vezes, até eliminação completa

de íons Cl^- da solução (o sobrenadante do centrifugado passou por teste com solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3).

As amostras Kao1, Kao2 e Kao3 passaram por um período de agitação com $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo agitadas em mesa horizontal por 12 horas e deixadas em repouso por mais 12 horas e sifonados, sendo o sobrenadante descartado, secados a temperatura do ambiente, triturados em gral de ágata e armazenadas.

4.2.3 Análises mineralógicas

4.2.3.1 Difratometria de raios X

A composição mineralógica dos componentes da fração argila ativada foi determinada por difratometria de raios x (DRX), em um aparelho Shimadzu 6000 LabX, fonte de $\text{Cu } (K\alpha)$ e ângulo de difração variando de 5 a 60° ($1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, constante de tempo 5 s), utilizando o método de pó. O método consiste na preparação de uma lâmina de alumínio contendo amostra seca e pulverizada, dispostas ao acaso e que apresenta orientação preferencial, sendo submetida a uma fonte de raios X que sofrem colisões com os átomos do cristal e refratam formando um cone de raios difratados e que são capturados pelo detector que acompanha cada mudança de ângulo da lâmina durante a análise.

Os dados obtidos pela DRX foram analisados no programa "OriginPro" versão 8.0, com o qual também foram quantificadas as propriedades cristalográficas das caulinitas, segundo o Método Especialista de Plançon e Zacharie - tradução livre de expert system – (ME) (PLANÇON e ZACHARIE,

1990). Os índices de Hinckley e Liètard foram determinados para avaliar o grau de desordem e os possíveis defeitos estruturais da caulinita.

4.2.3.2 Termoanálises (TG/DTA/DTG)

As termoanálises (TG/DTA/DTG) das amostras foram realizadas em um equipamento thermal analysis SHIMADZU (DTG60H), com aquecimento de cerca 3,50 mg de amostra de forma contínua de 25 a 700 °C, taxa de 10 °C min⁻¹ em fluxo de ar, tendo a alumina ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) como material de referência.

4.2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR)

Essa análise foi utilizada para caracterizar as vibrações das ligações químicas da caulinita e verificar as possíveis variações estruturais após o processo de ativação ácida.

As análises foram realizadas por meio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Varian modelo FTIR 640 no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ (MADEJOVÁ *et al.*, 2009), utilizando pastilhas de KBr (previamente seca em mufla a 300°C por 1 hora) e de amostra + KBr numa razão 1:300.

4.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens das amostras obtidas por elétrons secundários foram geradas pelo microscópio eletrônico de varredura modelo QUANTA 250 da FEI, no Departamento de Geociências da UFAM, sob tensão de aceleração de 20 kV, corrente de $6,0 \times 10^{-11}$ A e pressão 5×10^{-7} torr. As amostras em pó, foram

depositadas sobre uma fita condutora, foram recobertas com uma camada de ouro (metalização), para a realização da análise morfológica. Além disso, foi feito mapeamento de elementos por Sistema de Energia dispersiva (EDS) modelo EDAX.

4.2.3.5 Análises de Espectroscopia de Mössbauer

As amostras Kao1, Kao2 e Kao3 foram caracterizadas com a Espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe em 298 e 80K. Os espectros Mössbauer foram coletados em um conjunto de transmissão convencional, com uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe , um padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados foram ajustados numericamente com funções lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o programa de computador NORMOS® 90, escrito por RA Brand, Laboratorium für Physik Angewandte, Duisburg Universität, D-47048, Duisburg-Alemanha.

4.2.4 Adsorção de Fosfato

4.2.4.1 Adsorção em termos de massa de adsorvente

Os experimentos em função do aumento da massa foram realizados nas amostras Kao1, Kao2 e Kao3. A porcentagem de remoção foi obtida a partir de soluções de KH_2PO_4 a 3 mg L^{-1} e o valor de pH ~ 4 ajustado com HNO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para as seguintes massas (g): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 e 0,50. Em tubos de poliestileno de 50 mL adicionaram-se as massas pesadas em 20 mL de solução de KH_2PO_4 . As suspensões foram agitadas em

agitador horizontal por 2 horas e, em seguida, centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos. Os sobrenadantes foram filtrados em membrana Millipore a base de éster de celulose com 45 μm de poro e 47 mm de diâmetro. Estes procedimentos foram realizados em triplicatas.

De modo geral, a caulinita apresenta um ponto de carga zero (PCZ) próximo à 4 e pH natural do solo próximo ao PCZ (CHAVEZ *et al.*, 1997; CHAVES, 1999). Spósito (1989) relata que o PCZ da caulinita em Latossolos encontra-se no valor de $\text{pH} \approx 4,0$ e para a sílica e grupo silanol, presente na borda da caulinita, o PCZ é ainda menor em um valor de $\text{pH} \approx 2$ (TARÌ *et al.*, 1999). Da Silva *et al.* (2008), relatam que a caulinita é formada por mais de um radical em sua estrutura, como é o caso dos radicais ácidos fracos Al-OH e radicais ácidos fortes Si-OH, e o PCZ da caulinita ($\text{pH} 3,5 - 4,0$) é uma média do comportamento do conjunto desses radicais.

4.2.4.2 Cinética de adsorção de fosfato

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada usando 0,3 g de Kao1, Kao2 e Kao3 em 20 mL de solução de KH_2PO_4 a 3 mg L^{-1} e $\text{pH} \sim 4$ ajustado com HNO_3 a 0,1 mol L^{-1} . O conjunto composto por 10 tubos de centrifuga polietileno de 50 mL foram agitados em mesa agitadora horizontal por 120 min, sendo retirados da agitação em intervalos de 12 minutos. Os sobrenadantes foram centrifugados a 3000 rpm por 5 minutos e filtrados em filtros de membrana Millipore a base de éster de celulose com 45 μm de poro e 47 mm de diâmetro e analisados para o teor de fósforo.

Nesta etapa, uma alíquota de 10 mL do sobrenadante filtrado foi colocada em tubo plástico transparente e adicionou-se 1 mL de solução reagente (molibdato de amônio, ácido sulfúrico, ácido ascórbico e antimoniato tartarato de potássio) (DEVAU *et al.*; 2011). Após um período de reação de 20 minutos, os sobrenadantes foram analisados. Os experimentos de cinética de adsorção de fósforo foram realizados em triplicata.

4.2.4.3 Medidas de fosfato

Foi retirada uma alíquota de 10 mL dos sobrenadantes filtrados anteriormente e adicionou-se 1 mL de solução reagente (molibdato de amônio, ácido sulfúrico, ácido ascórbico e antimoniato tartarato de potássio) (DE VICENTE *et al.*; 2008). Após um período de reação de 20 minutos, os sobrenadantes foram submetidos à análise em um espectrômetro SHIMADZU modelo: UV 160PC aplicando-se o método do molibdato de amônio a 885 nm. Foi utilizada a curva de calibração constituída de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mol L⁻¹ (SANTOS *et al.*, 2007).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades físicas e químicas da caulinita

A Tabela 7, apresenta os resultados obtidos das amostras Kao1, Kao2 e Kao3 para FRX, indicando uma ordem decrescente nos valores em relação ao SiO_2 e crescente em relação ao Al_2O_3 . Entretanto a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maiores valores para Kao1 em relação a Kao2 e Kao3. Estes resultados indicam que na amostra Kao1 ocorreu maior grau de substituição isomórfica do Al^{3+} por Fe^{3+} na camada octaédrica em relação a Kao2 e Kao3 (MELO *et al.*, 2002).

Os valores encontrados para Fe_2O_3 e TiO_2 , estão relacionados, a: 1) a presença de minerais acessórios como hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), anatásio ou rutilo (TiO_2), ou 2) a substituição isomórfica em ambos os casos (CARNEIRO *et al.*, 2003).

Tabela 7: Composição química de Kao1, Kao2 e Kao3, obtidas FRX.

Óxidos	Kao1	Kao2	Kao3
	-----%-----		
SiO_2	66,4	53,3	52,2
Al_2O_3	24,7	35,0	37,0
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,70	1,52	1,41
Fe_2O_3	2,3	5,5	2,3
TiO_2	6,0	3,0	2,3
Outros	0,6	3,2	6,3

Os resultados obtidos são diferentes daqueles encontrados na literatura, 46,5 % (SiO_2) e 39,5 % (Al_2O_3) para as amostras Kao1 e Kao2, e próximos dos valores para a amostra Kao3 (DA PAZ *et al.*, 2010).

De acordo com os padrões de DRX as reflexões basais em $19,7^\circ$, $20,3^\circ$, $21,2^\circ$, $21,5^\circ$ e $23,0^\circ$ 2θ , correspondem aos minerais caulinita (C), quartzo (Q), gibbsita (Gb), goethita (G) (CASTELLANO *et al.*, 2010). A análise dos difratogramas de raios X das amostras Kao1, Kao2 e Kao3 (Figura 25) sugere a existência de minerais de argila e quartzo. Da presença de quartzo, resulta pico bem definido e de grande intensidade apenas na amostra Kao2. O DRX mostra também que $d_{1\bar{1}0}$, $d_{11\bar{1}}$ e $d_{1\bar{1}\bar{1}}$ são indistinguíveis nas amostras Kao1, Kao2 e Kao3 indicando modificações estruturais nas três caulinitas. Na região de $19-23,5^\circ$ 2θ (DRX), Kao2 se apresentou como bem ordenada (bem cristalizada) com reflexões bem definidas, enquanto que as amostras Kao1 e Kao3 desordenadas (mal cristalizadas) apresentando reflexões mal definidas. A caulinita pode apresentar modificações no hkl com $k \neq 3n$ ($n = 1,2,3,\dots$). A perda da ordem cristalográfica e/ou surgimento de defeitos na estrutura da caulinita ocasiona deslocamentos do tipo $\pm b/3$ ou rotações $\pm 2\pi/3$ (AGLIETTI *et al.*, 1986).

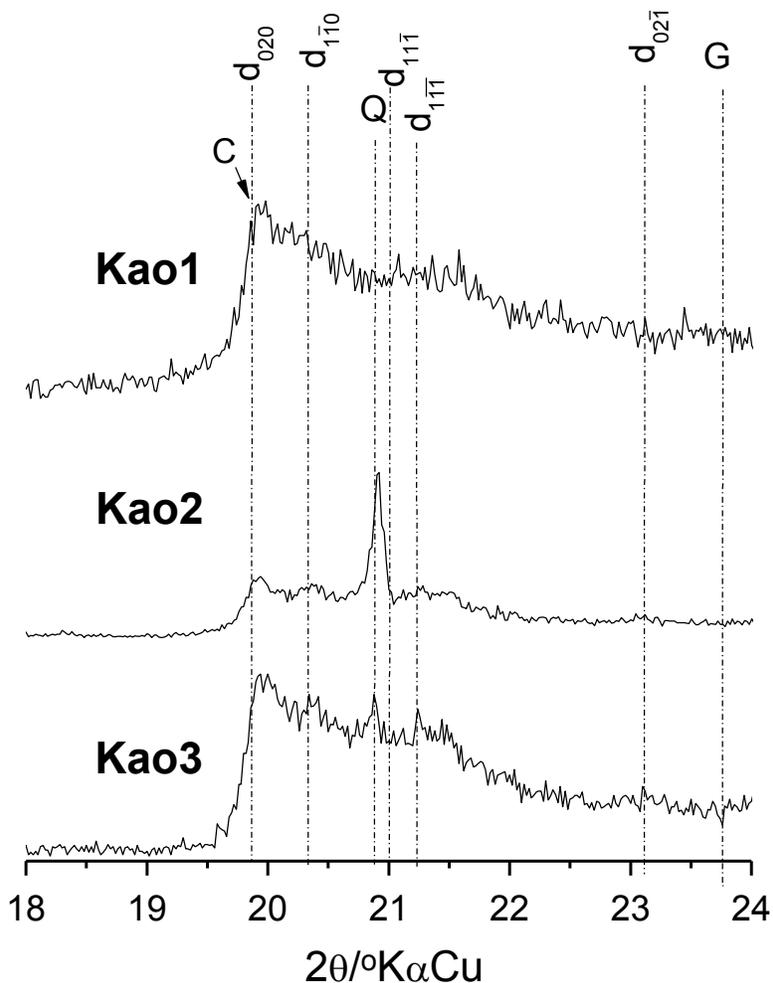


Figura 25: Difratoograma de raios X das amostras de caulinita

A desordem das estruturas cristalinas da caulinita foi determinada pelo índice de Hinckley (Tabela 8), cuja cristalinidade das amostras Kao1 e Kao3 estão abaixo da Kao2. Como a gênese de Kao1, Kao2 e Kao3 é a formação Alter do Chão, a influência das presenças de quartzo, clorita, halloysita, feldspatos, illita e esmectita, podem ter comprometido os valores dos índices de Hinckley (APARICIO *et al.*, 2006). Por outro lado, Kao1, Kao2 e Kao3 são oriundas de

feldspatos, cujos produtos de intemperismo são caulinitas bem e/ou mal ordenada principalmente ao longo do eixo *b* (IRION, 1984).

Tabela 8: Índices de cristalinidade da caulinita

Amostra	Hinckley	Defeito*	Liètard (R2)	Defeito*
Kao1	0,549	Médio	0,026	Alto
Kao2	0,837	Médio	0,871	Médio
Kao3	0,465	Alto	0,453	Alto

*Classificado conforme Aparicio *et al.*, (2006).

Os resultados obtidos não são confirmados pelo índice de Liètard, que revelam alta quantidade de defeitos para Kao1 e Kao3 e média para Kao2 (APARICIO e GALAN, 1999). Os defeitos estruturais segundo o índice de Liètard podem ser classificados da seguinte forma: Kao1 > Kao3 > Kao2. Em principio esse resultado explica a quantidade relativamente alta de SiO₂ encontrada na composição química da amostra Kao1.

Dentre as possíveis causas da alteração estrutural da caulinita se encontram a substituição isomórfica por Fe³⁺, vacâncias causadas pela perda de Al³⁺ ou defeitos eletrônicos (GAITE *et al.*, 1997). A presença de ferro e vacâncias na estrutura da caulinita da amostra Kao1 não pode ser destacada, pois as análises químicas indicam uma quantidade relativamente alta de Fe₂O₃ e perda de cerca de 15,0% de Al₂O₃ e aumento de 20,0 % de SiO₂. O que poderia causar também modificações no deslocamento do tipo $\pm b/3$ ou rotação $\pm 2\pi/3$. Por outro

lado, os resultados da composição química de Kao2 e Kao3 não estão de acordo com DRX.

As medidas de TG/DTG/DTA apresentaram temperaturas de transição típicas caulinita puras para as amostras Kao1 e Kao2 (478-482 e 696 °C), diferenciando apenas nas perdas de massa (CHENG *et al.*, 2012). Para a amostra Kao1 ocorrem duas perdas de massa em 123,3 °C (3,21%) e 696,7 (9,60%). Em Kao2, as medidas térmicas se caracterizam por ter temperaturas de transição de caulinita e óxidos de ferro; 308,4, 482,26 e 696,99 °C, respectivamente. As perdas de massas ocorrem em 114,93 (1,71%), 325,99 (4,49%) e 696,96 (15,44%) °C. Em relação a amostra Kao3 apenas uma perda de massa em 697,41 °C (14,18%).

Os espectros FTIR possuem bandas de absorção vibracionais de estiramentos relativas aos grupamentos O-H internos e externos (Figura 26). Em 3619-3621 cm^{-1} constata-se uma banda de estiramento vibracional de absorção paralela ao plano *ab*; ou seja, no plano comum dos oxigênios apicais da folha tetraédrica. Como as bandas de absorção vibracionais nas quatro amostras permaneceram praticamente inalteradas é possível afirmar que o grupamento O-H interno da caulinita não teve qualquer tipo de alteração na parte interna de suas camadas.

Para o grupamento O-H superficial, cujo modo vibracional é perpendicular à camada octaedral, os espectros FTIR são caracterizados pela presença em 3696 cm^{-1} uma banda inalterada de estiramento em todas as amostras. Essa característica indica que Kao1, Kao2 e Kao3 têm seus hidrogênios formados com átomos de oxigênio ligados à superfície da camada octaedral sem mudanças

consideráveis. Isso é comprovado pelo modo vibracional de O-H ligado ao átomo de alumínio da camada octaedral.

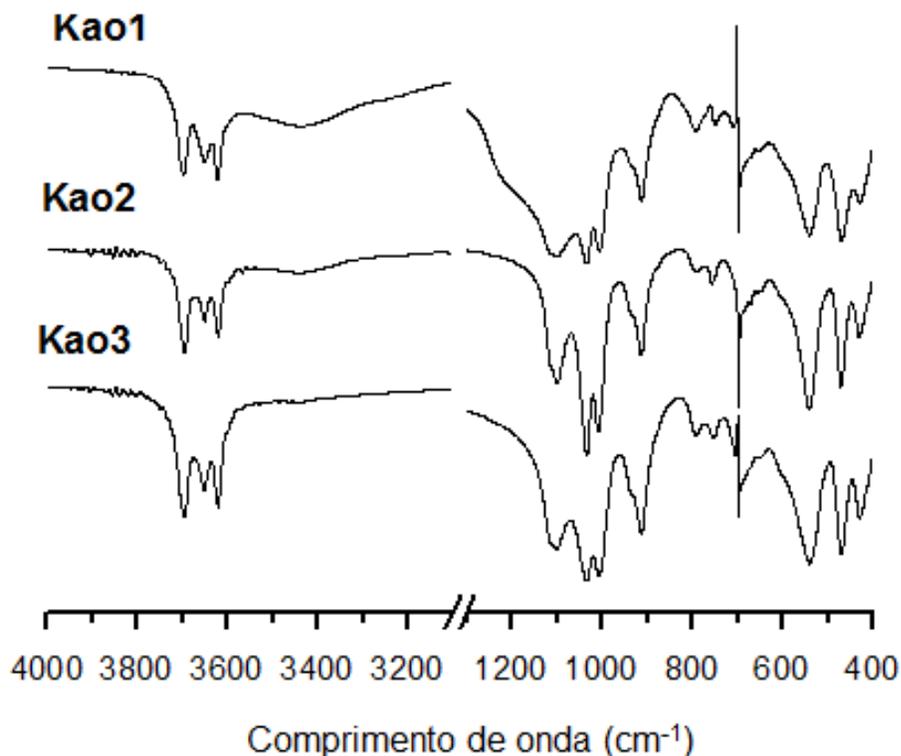


Figura 26: FTIR das amostras de caulinita.

No entanto, as relações de intensidade das bandas de estiramento 3619-3621 e 3696 cm^{-1} indicam níveis diferentes de pleocroísmo de Kao1, Kao2 e Kao3. Kao1 apresenta uma inversão de intensidade das bandas; ou seja, ausência de pleocroísmo ocasionada por causa da rotação $\pm 2\pi/3$, observada no DRX (AGLIETTI *et al.*, 1986). Essa afirmação é confirmada pela relação de intensidade das bandas em 795 e 755 cm^{-1} , sendo que Kao1 apresentou maior intensidade de suas bandas em relação a Kao2 e Kao3, demonstrando também a perda do pleocroísmo. Segundo Deng *et al.* (2002) esse comportamento está relacionado

ao tamanho de partículas. Adicionalmente, as quatro bandas de estiramento vibracionais de absorção (3619-3621, 3652, 3669 e 3696 cm^{-1}) em Kao1, Kao2 e Kao3 indicam uma superfície externa intacta e praticamente sem deformações estruturais (FRASER e RUSSEL, 1994, FROST *et al.*, 2001, FARMER, 2000).

Devido a banda vibracional de absorção angular em 938 cm^{-1} quase que completamente definida em todas as amostras indica que as caulinitas possuem poucas ligações hidrogênio na superfície octaédrica. Essa afirmação é confirmada pela presença da outra banda vibracional angular em 914 cm^{-1} , cuja largura a meia altura indica que o grupo aluminol (Al-O-H) não apresenta pouca deformação. Além disso, a ligação O-H não apresenta qualquer alteração das camadas octaedral e tetraedral da mesma forma que foi mostrada pela banda de estiramento em 3619-3621 cm^{-1} .

Na região de 1100 cm^{-1} , intervalo onde ocorre a banda de absorção de estiramento de Si-O, cuja largura a meia altura é sensivelmente influenciada pelo tamanho de partícula ou baixa cristalinidade, nota-se uma diferença relativa entre Kao1, Kao2 e Kao3 (SHOVAL *et al.*, 1999). Kao1 possui banda com baixa definição indicando claramente que sua cristalinidade e/ou tamanho de partículas são bem diferentes de Kao2 e Kao3. É interessante citar que as concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 são diferentes em Kao2 e Kao3, o que permitir sugerir dois tipos de caulinitas. Além das intensidades relativas 468 e 431 cm^{-1} (banda de vibração angular de Si-O) e 539 cm^{-1} (banda de vibração angular de Si-O-Al) demonstra que a caulinita da amostra Kao1, aliado com a baixa quantidade de Al_2O_3 , conduz a afirmação de que o Si substitui o Al. Essa substituição altera a quantidade de

carga negativa em virtude do aumento de carga positiva, provocado pelo estado de oxidação 4+ do Si.

As modificações detectadas nos modos vibracionais por perda de pleocroísmo, diferenças nas vibrações angulares sugerem que Kao1 possui estrutura cristalina alterada por substituição isomórfica. Para reforçar essa afirmação deve levar em conta a quantidade de SiO₂ presente em Kao1.

As imagens obtidas por elétrons secundários no MEV revelaram, assim como na FTIR e TG/DTG/DTA, a dominância de caulinita nas amostras Kao1, Kao2 e Kao3. A seguir é apresentada a descrição em detalhes das imagens obtidas das amostras.

As imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura para a amostra Kao1 evidenciam, estruturas em forma de pequenas folhas agrupadas em forma de pilastras (“planos organizados”) podem ser observadas nas imagens, o que é característico da caulinita (Figura 27).

Nas Figuras 27a e 27b observa-se a presença de partículas características da estrutura de caulinita para estes materiais, mostrando-se agrupadas e empilhadas na forma de pilastras e cristais na forma de lamelas organizadas em uma estrutura denominada *booklet*. A Figura 27b apresenta também imagens cilíndricas, com vacâncias geradas pela porosidade da amostra e placas não pronunciadas. A Figura 27c apresenta os cristais individuais como flocos de morfologia pseudo-hexagonal. A presença de partículas aglomeradas nanodimensionais também foi observada nesta amostra, além de ângulos e arestas bem definidas. O mapeamento por elementos através de EDS indicou a

presença de Si, Al, Fe e Ti, os quais ratificam os dados de composição química, indicando a presença de caulinita conforme Tabela 7.

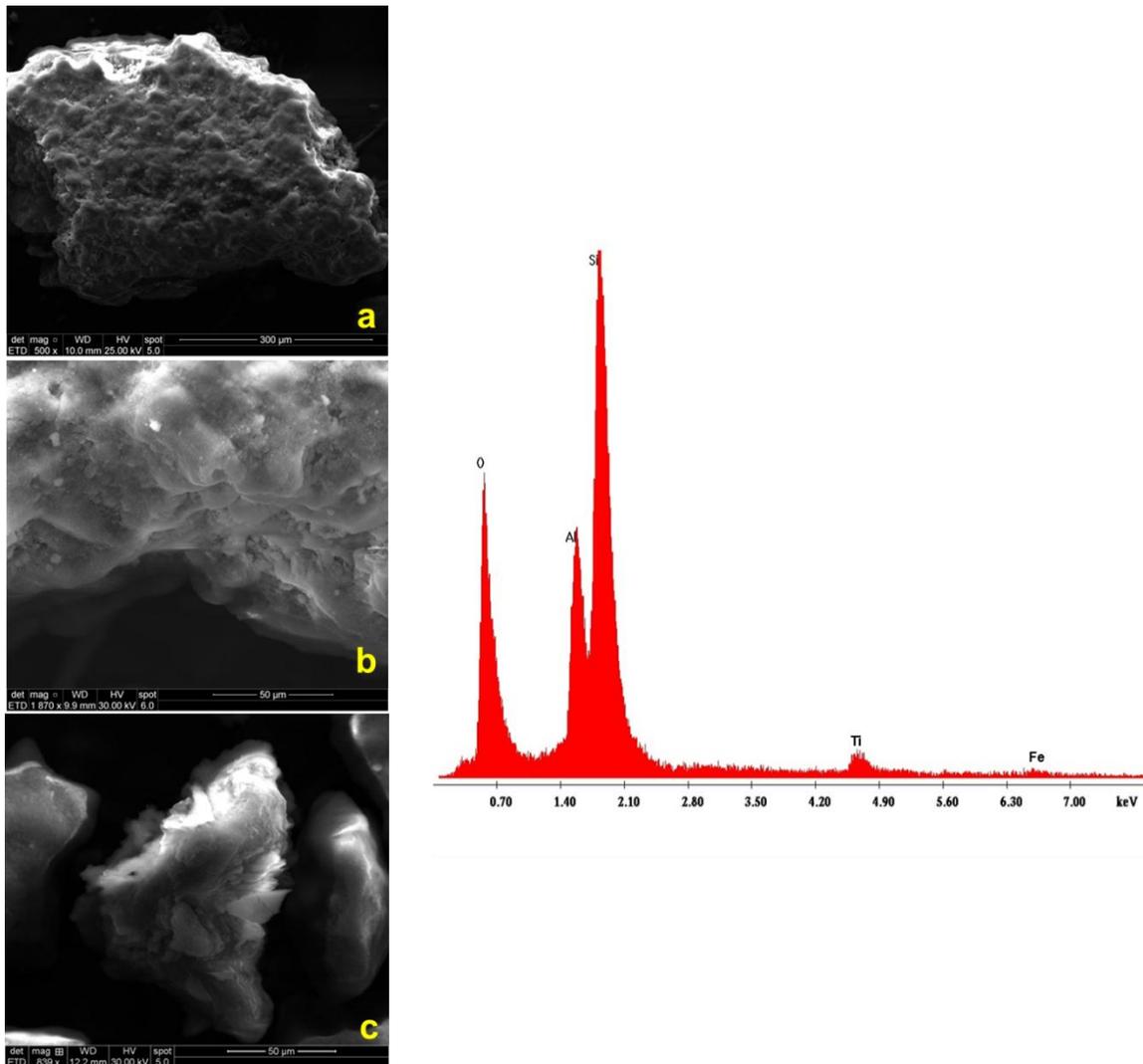


Figura 27: Imagens de elétrons secundários e espectro EDS do MEV de Kao1.

As imagens da amostra Kao2 apresentam um hábito maciço e coeso, não apresentando forma de placas em forma de pilastras, nem pseudo-hexagonais (Figura 28a e 28b). A Figura 28c apresenta forma de “estalactite” em bastonete, apresentando-se melhor cristalizada. Observa-se no espectro de EDS que essa

amostra é constituída basicamente pelos elementos Si, Al, O, Fe e Ti, indicando a presença de caulinita, conforme os dados obtidos da Fluorescência de raios X na Tabela 7.

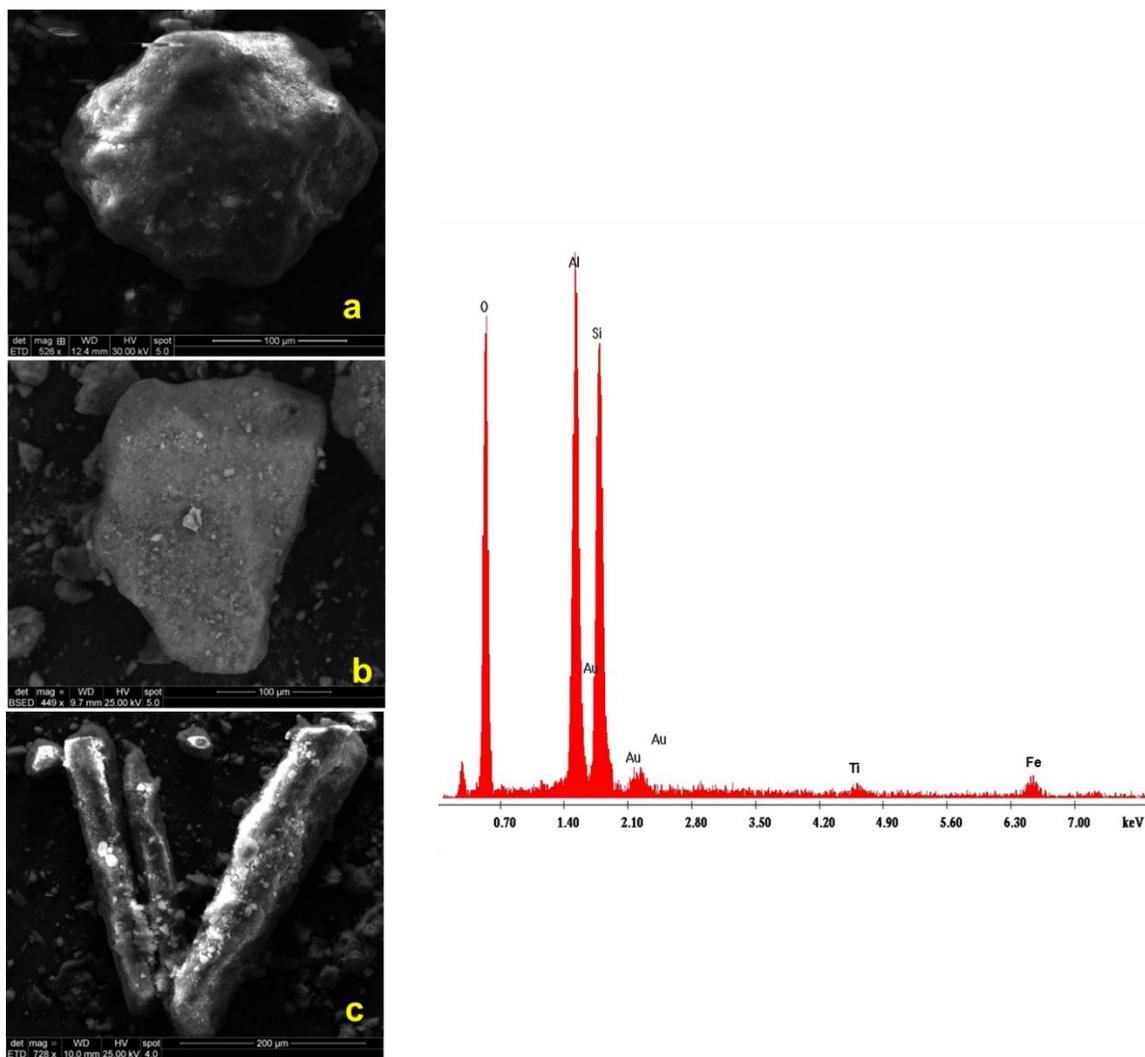


Figura 28: Imagens de elétrons secundários e espectro EDS do MEV de Kao2.

Para a amostra Kao3, observa-se que os cristais da caulinita (Figura 29) apresentam hábito hexagonal de tamanhos irregulares, aglomerados em pequenas placas pseudo-hexagonais, confirmando o que é relatado na literatura. Essa amostra apresenta também placas distribuídas aleatoriamente, de forma não

organizadas e com bordas irregulares. Na Figura 29, tem-se a visão geral das estruturas das partículas da amostra, onde são observados cristais de formato lamelar com bordas irregulares assemelhando-se a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais típicas da caulinita. A Figura 29a apresenta grandes flocos de caulinita e partículas grandes que parecem ter sido formados por várias partículas empilhados em forma de aglomerados, porém com o formato de cristal com as mesmas características da caulinita. Na Figura 29b e 29c são observados placóides fortes em folhas, com crescimento vertical na direção do eixo cristalográfico *c*, apresentando hábito mineral não bem definido. Observa-se no espectro de EDS realizada na amostra Kao3 que os elementos predominantes são Si, Al, O, Fe e Ti, confirmando os dados da Tabela 7.

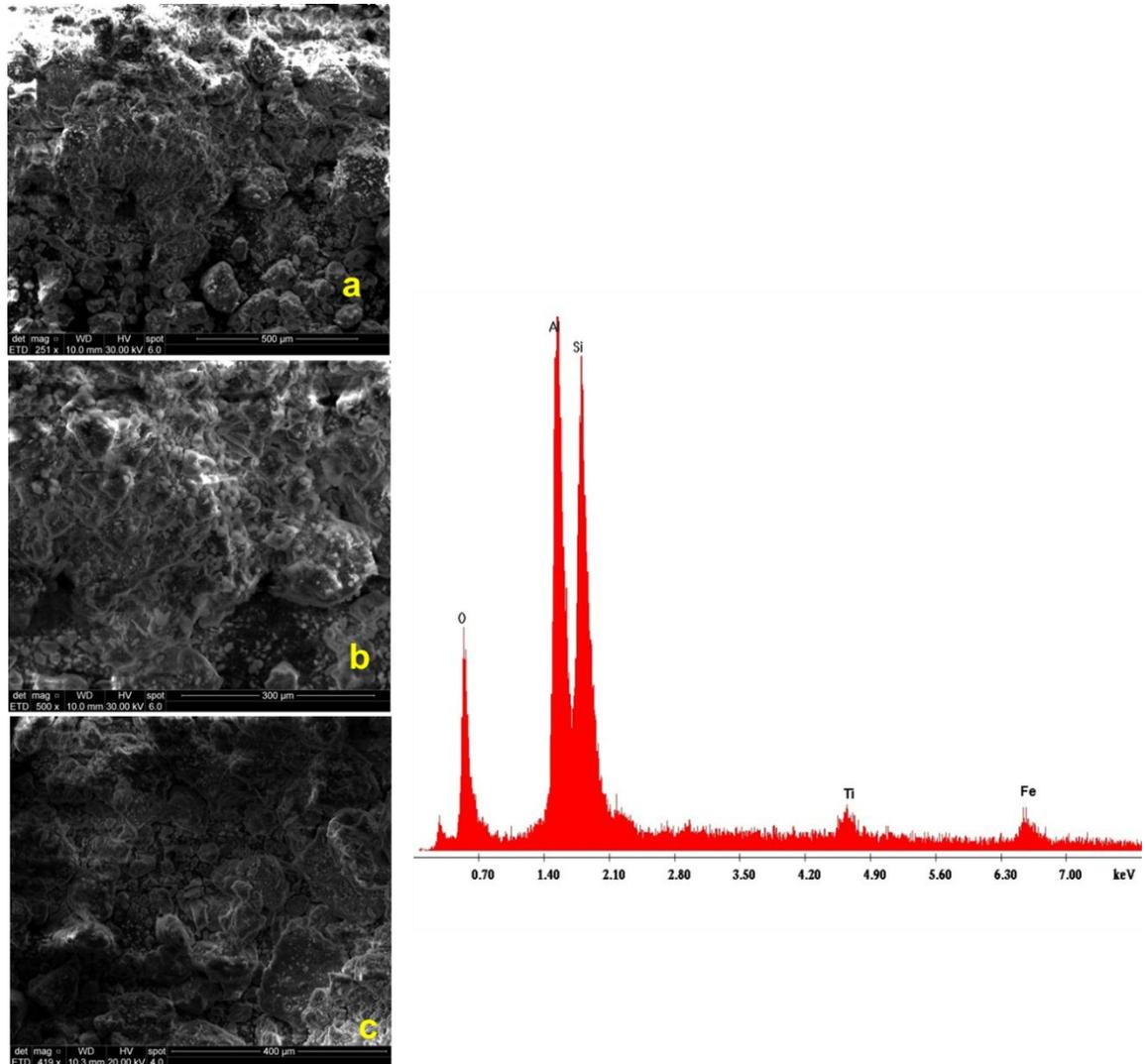


Figura 29: Imagens de elétrons secundários e espectro EDS do MEV de Kao3.

As medianas relacionadas aos tamanhos de partículas das amostras obtidas pelo gráfico de *boxplot* mostram a seguinte sequência de tamanhos de partículas: Kao3 > Kao2 > Kao1 (Figura 30).

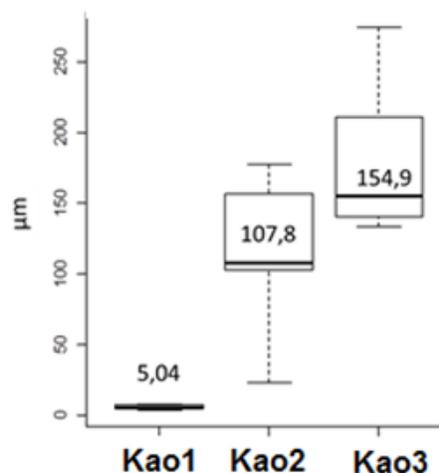


Figura 30: Distribuição de tamanho de partículas de Kao1, Kao2 e Kao3.

Os espectros e parâmetros de Mössbauer de ^{57}Fe das amostras Kao1, Kao2 e Kao3, medidos na temperatura ambiente, indicam que as amostras possuem Fe^{3+} paramagnético, sugerindo substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} nos sítios octaedrais (Figura 31 e Tabela 9).

Os parâmetros Mössbauer indicam que Kao1, Kao2 e Kao3, não contém Fe^{2+} como substituinte isomórfico. Não foram encontrados valores de $\delta = 1,130 \pm 0,050 \text{ mm s}^{-1}$ referentes ao Fe^{2+} como substituinte do sítio octaedral (STUCKI, 2006). Os parâmetros Mössbauer encontrados para Fe^{3+} são característicos de substituição isomórfica na posição *cis* e *trans* (TANEJA e RAJ, 1993); ou seja, observam-se apenas diferenças estruturais das caulinitas causadas por defeitos e formas octaedrais diferentes (HELLER-KALLAI e ROZENSON, 1981).

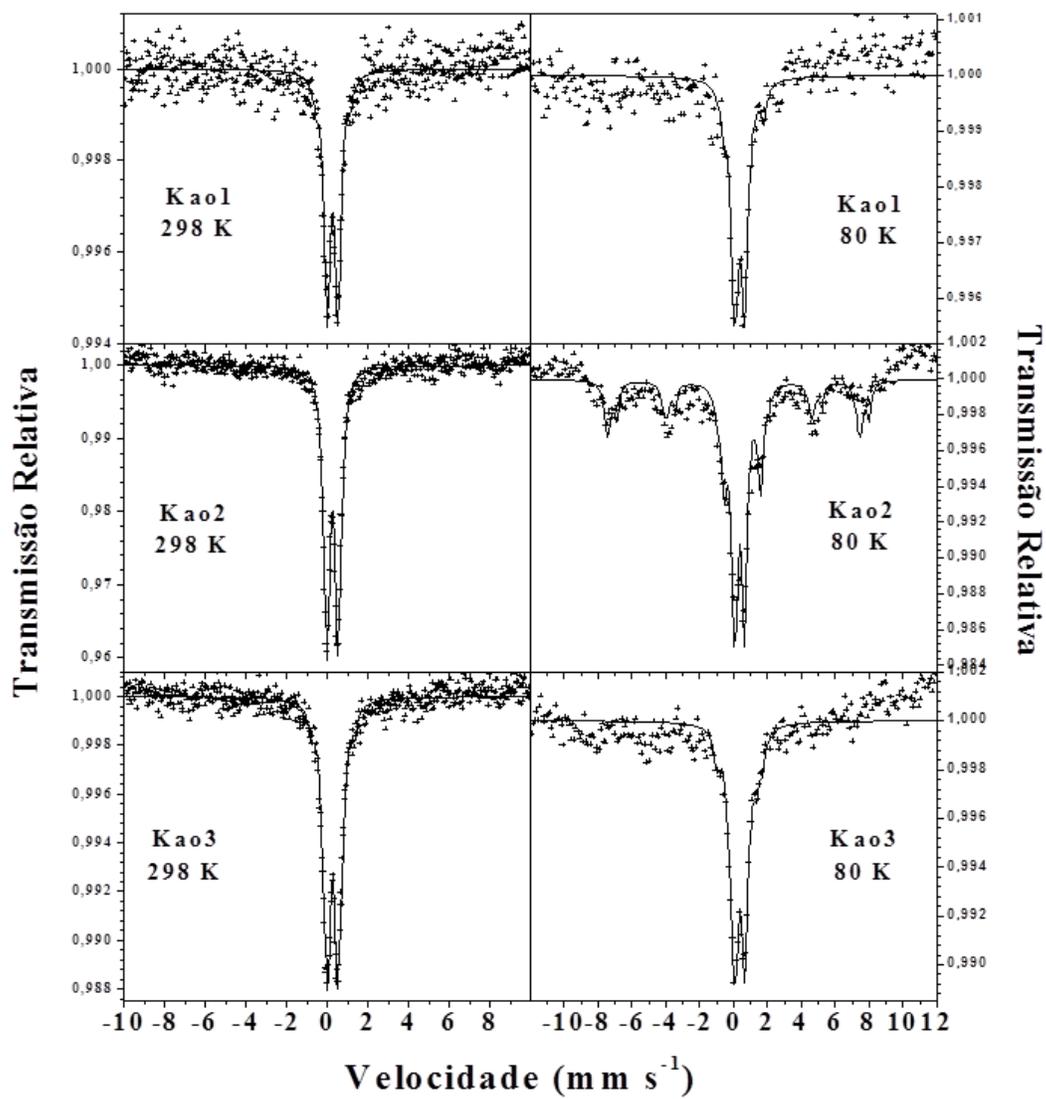


Figura 31: Espectros Mössbauer das caulinitas a 298K e 80 K.

Tabela 9: Parâmetros Mössbauer à 298 K e 80 K

Amostra	Sítio (^{57}Fe)	δ (mm s $^{-1}$)	Δ, ϵ (mm s $^{-1}$)	B_{hf} (T)	AR (%)
Temperatura ambiente					
Kao1	Fe^{3+} <i>cis</i>	0,355(5)	0,529(9)	0,0	91,3(2)
	Fe^{3+} <i>trans</i>	0,38(5)	1,6(1)	0,0	8,7(2)
Kao2	Fe^{3+} <i>cis</i>	0,351(2)	0,511(5)	0,0	80(2)
	Fe^{3+} <i>trans</i>	0,37(1)	0,93(4)	0,0	20(2)
Kao3	Fe^{3+} <i>cis</i>	0,355(3)	0,474(9)	0,0	69(2)
	Fe^{3+} <i>trans</i>	0,36(1)	0,93(3)	0,0	25(2)
	Fe^{3+}	0,37(3)	2,11(6)	-----	6,9(8)
80 K					
Kao1	Fe^{3+} <i>cis</i>	0,455(7)	0,59(1)	0,0	89(1)
	Fe^{3+} <i>trans</i>	0,69(3)	2,39(7)	0,0	11(1)
Kao2	$\text{Fe}^{3+}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$	0,48(2)	-0,20(2)	52,0(1)	8,0(8)
	$\text{Fe}^{3+}(\alpha\text{-FeOOH})$	0,45(1)	-0,23(2)	46,28(8)	30(1)
	Fe^{3+} <i>cis</i>	0,456(4)	0,550(6)	0,0	44,8(5)
	Fe^{3+} <i>trans</i>	0,56(1)	1,87(2)	0,0	16,9(6)
Kao3	Fe^{3+} <i>cis</i>	0,463(7)	0,59(1)	0,0	80(2)
	Fe^{3+} <i>trans</i>	0,60(3)	1,65(5)(3)	0,0	11(2)
	Fe^{3+}	0,47(4)	2,67(9)	0,0	9(2)

De fato o comportamento paramagnético observado revela que a caulinita contém defeitos estruturais em sua rede cristalina devido à substituição isomórfica por Fe^{3+} , que causa desordem e alteração da interação *spin-spin* tornando-a paramagnética (GAITE *et al.*, 1997). As áreas relativas dos ajustes Mössbauer indicam que a substituição isomórfica é maior no sítio octaedral na posição *cis*, obedecendo a seguinte ordem de razão AR-*cis*/AR-*trans*: Kao1 (10,5) > Kao2 (4,0) > Kao3 (2,8). Nos espectros Mössbauer ainda existem δ Δ (ϵ) típicas do Fe^{3+} paramagnético de silicatos e/ou óxidos de ferro, não identificados pelas técnicas

físicas anteriores. Os espectros de Mössbauer à baixa temperatura (80 K) demonstram que apenas Kao2 apresenta pequena quantidade de óxidos de ferro, conforme pode ser notado pelos valores de δ , Δ (ϵ) e B_{hf} típicos de hematita (α - Fe_2O_3) e goethita (α - $FeOOH$). Esse comportamento permite afirmar que apenas a Kao2 apresenta pequeno efeito de superparamagnetismo com transição de duplete para sexteto a baixas temperaturas (ROZENSON *et al.*, 1982).

O estudo da estrutura cristalina observada para Kao1, Kao2 e Kao3 está relacionado ao grau de substituição por Fe^{3+} nos sítios octaedrais, caracterizada pela presença de Fe^{3+} nas posições *cis/trans*, causando defeitos na estrutura dos cristais de caulinita, alterando o arranjo cristalino e tamanho médio de partículas. As medidas físicas revelam uma quantidade maior de octaedros formado por Fe^{3+} na posição *cis* para Kao1, diferenciando-se consideravelmente em relação à Kao2 e Kao3.

5.2 Isotermas e Cinética de adsorção de fosfato

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos das isotermas e cinéticas de adsorção de Freundlich e Largegren, respectivamente.

O processo de adsorção de ortofosfato é caracterizado por apresentar parâmetros dos ajustes das isotermas de Freundlich com valores $R^2 \sim 0,99$ indicando que ocorre a presença de sítios heteronucleares.

Os resultados indicam não existem diferenças entre os parâmetros o que sugere que o processo de adsorção de ortofosfato é similar para Kao1, Kao2 e Kao3. Esse resultado é explicado pelas medidas físicas principalmente pela

substituição de Fe^{3+} , responsável pela diferenciação de sítios octaédrais *cis* e *trans*.

Tabela 10: Parâmetros de Adsorção de Freundlich e Cinética Largegren

Freundlich					
Amostra	K_f	N	R^2	Log $q_e = B + AX$	
Kao1	17,333	-1,160	0,99	1,239 - 0,984 Log m	
Kao2	17,954	-1,321	0,99	1,250 - 0,768 Log m	
Kao3	18,192	-0,989	0,99	1,260 - 1,010 Log m	
Largegren (2º ordem)					
	q_e	k_2	H	R^2	t/q_t
Kao1	0,108	-2,534	-0,030	0,97	-33,803+ 9,256t
Kao2	0,174	-10,313	-0,310	0,99	-3,218+ 5,761
Kao3	0,183	-46,021	-1,550	0,99	-0,644+ 5,443

A capacidade de adsorção obedece a seguinte ordem $\text{Kao1} \approx \text{Kao2} > \text{Kao3}$. Os parâmetros de Largegren (equação pseudo-segunda-ordem) mostram que Kao1 retém mais rapidamente ortofosfato em sua superfície. Esse fenômeno pode ser explicado pela maior formação de sítios octaédrais tipo Fe^{3+} -*cis* ser maior em Kao1 do que Kao2 e Kao3.

6 CONCLUSÕES

- A composição mineral das amostras foi caracterizada, contendo caulinita, quartzo, gibbsite e goethita. No DRX foram observadas presença de goethita nas amostras Kao1 e Kao3, caracterizando intemperismo nessas amostras, fazendo com que suas estruturas sejam mal cristalizadas/ordenadas. Enquanto que para a amostra Kao2 não foi observada a presença de goethita, caracterizando-se como melhor ordenada/cristalizada.
- A análise de FTIR indicou que a amostra Kao1 apresentou maior inversão das bandas de vibração dos grupos hidroxilas no intervalo de 3619 a 3696 cm^{-1} em relação às amostras Kao2 e Kao3 e, também em 795 e 755 cm^{-1} apresentando ausência de pleocroísmo, sendo estas duas últimas bandas associadas ao tamanho de partícula.
- As imagens obtidas do MEV apresentaram relação com a cristalinidade das amostras Kao1, Kao2 e Kao3. As imagens de elétrons secundários de Kao2 revelaram melhor cristalização, sendo observada pelos índices de Hinckley e Liètard. Enquanto que Kao1 e Kao3 se apresentaram como mal cristalizada, onde os índices de cristalinidade sofreram alterações, devido a uma maior presença de goethita. Os espectros EDS e a fluorescência de raios X apresentaram como elementos principais Al e Si, confirmando a presença de caulinita.
- As amostras possuem como substituinte principal o Fe^{3+} , cuja característica principal é a formação de octaedros do tipo OH-*cis* e OH-*trans*. Destacam-se as amostras Kao1 por ter maior número de octaedros do tipo OH-*cis* e

Kao2 que além de caulinita substituída por Fe^{3+} possuem goethita de pequeno tamanho partícula aderida à sua superfície. Essa substituição modifica as propriedades magnéticas das caulinitas para paramagnética e perda do pleocroísmo, conforme mostrado pela FTIR e espectroscopia Mössbauer. Essas substituições isomórficas ocasionadas por Fe^{3+} nos sítios octaédricos modificaram estruturalmente a rede cristalina das amostras Kao1, Kao2 e Kao3, tornando-as com defeitos, redução do tamanho médio de partículas. Como consequência a adsorção de ortofosfato apresentou maior eficiência na amostra Kao1, sendo diretamente relacionada à presença octaedro do tipo $\text{Fe}^{3+}\text{-OH-cis}$ em relação Kao2 e Kao3.

- O estudo por espectroscopia Mössbauer confirmou a presença do argilomineral caulinita com baixa cristalinidade para as amostras Kao1 e Kao3 e melhor cristalinidade para Kao2.
- O efeito do tamanho de partícula *versus* processo de adsorção de ortofosfatos pela amostra Kao1 está associado ao menor tamanho de partícula e, conseqüentemente maior adsorção em relação a Kao2 e Kao3. Essa maior adsorção de Kao1 em relação a Kao2 e Kao3, foi confirmada pelo menor tamanho de partícula obtido das medianas de *boxplot*.
- As isotermas de adsorção de Freundlich e cinéticas de Largegren são caracterizadas por apresentar sítios heteronucleares mostrando que Kao1 retém mais rapidamente ortofosfato em sua superfície.
- A perspectiva deste trabalho de caulinita possa contribuir em processos de adsorção, através de suas propriedades físico-químicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGLIETTI, E. F., PORTO LOPES, J. M., PEREIRA, E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding II. Structural aspects. **International Journal of Mineral Processing**, v, 16, 135-146, 1986.

AGUIAR, V. M. C.; NETO, J. A. B.; RANGEL, C. M. Eutrophication and hypoxia in four streams discharging in Guanabara Bay, RJ, Brazil, a case study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, 1915-1919, 2011.

AKAR, T.; CELIK, S.; ARI, A. G.; AKAR, S. T. Removal of Pb²⁺ ions from contaminated solutions by microbial composite: Combined action of a soilborne fungus *Mucor plumbeus* and alunite matrix. **Chemical Engineering Journal**, 215-216, 2013.

AL-HAMDAN, A.; REDDY, K. R. Surface speciation modeling of heavy metals in kaolin: implications for electrokinetic soil remediation process. **Adsorption**, v. 11, 529- 546, 2005.

ALKAN, M.; KALAY, B.; DOGAN, M.; ÖZKAN, D. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, 867-876, 2008.

ANDREWS, A.; ADAM, J.; GAWU, S. K. Y. Development of fireclay aluminosilicate refractory from lithomargic clay deposits. **Ceramics International**, v. 39, 779-783, 2013.

ANGELINI, R.; BINI, L. M.; STARLING, F. L. R. M. Efeitos de diferentes intervenções no processo de eutrofização do lago Paranoá (Brasília – DF). **Oecologia Brasiliensia**, v. 12, 564-571, 2009.

APARÍCIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. **Clay and Clay Minerals**, v. 47, 12-27, 1999.

APARICIO, P., GALÁN, E., FERRELL, R. E. A new kaolinite order index based XRD profile fitting. **Clay Minerals**, v. 41, 811-817, 2006.

APARÍCIO, P.; GALÁN, E.; VALDRÈ, G.; MORO, D. Effect of pressure on kaolinite nanomorphology under wet and dry conditions Correlation with other kaolinite properties. **Applied Clay Science**, v. 46, 202-208, 2009.

ARAI, Y.; LIVI, K. J. Underassessed phosphorus fixation mechanisms in soil sand fraction. **Geoderma**, v. 192, 422–429, 2013.

BALAN, E.; ALLARD, T.; FRITSCH, E.; SÉLO, M; FALGUÈRES, C.; CHABAUX, F.; PIERRET, M.; CALAS, G. Formation and evolution of lateric profiles in the

middle Amazon Basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, 2193-2204, 2005.

BENTABOL, M.; CRUZ, M. D. R.; HUERTAS, F. J. Isomorphous substitution vs. defect density in hydrothermally synthesized (200°C) Fe³⁺, Ga³⁺ and Cr³⁺ - substituted kaolinites. **Applied Clay Science**, v. 45, 36-43, 2009.

BENYOUCEF, S. e AMRA, M. Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent. **Desalination**, v. 275, 231-236, 2011.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. Cation and anion exchange. **Developments in Clay Science**, v. 1, 979-1001, 2006a.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: clays, clay minerals, and clay science. **Developments in Clay Science**, v. 1, 1-18, 2006b.

BERRÊDO, J. F.; DA COSTA, M. L.; VILHENA, M. P. S. P.; DOS SANTOS, J. T. Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, 24 - 35, 2008b.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v.157, 277-296, 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces A**, v. 277, 191-200, 2006a.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, 114-131, 2008a.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. **Applied Clay Science**, v. 41, 1-9, 2008b.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. **Desalination**, v. 272, 66-75, 2011.

BONDAVALLI, C. Effect of eutrophication upon radionuclide dynamics in the Sacca di Goro lagoon (Po River Delta, Italy): a combined field, experimental and modeling study. **Environmental Pollution**, v. 125, 433-446, 2003.

BOWES, M. J.; SMITH, J. T.; JARVIE, H. P.; NEAL, C.; BARDEN, R. Changes in point and diffuse source phosphorus inputs to the River Frome (Dorset, UK) from 1966 to 2006. **Science the total environment**, v. 407, 1954-1966, 2009.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. **Transactions of the Faraday Society**, v. 1, 19-86, 2006.

BRIGHENTI, L. S.; PINTO-COELHO, R. M.; BEZERRA-NETO, J. F.; GONZAGA, A. V. Parâmetros morfométricos da Lagoa Central (Lagoa Santa, Estado de Minas Gerais): comparação de duas metodologias. **Acta Scientiarum Biological Sciences**, v. 33, 281-287, 2011.

BRINDLEY, G. W.; KAO, C.; HARRISON, J. L.; LIPSICAS, M.; RAYTHATHA, R. The relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickite. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, 239-249, 1986.

BROGGI, F.; DE OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S.; DO NASCIMENTO, C. W. A. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 35, 77-83, 2011.

BROGGI, F.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S.; DO NASCIMENTO, C. W. A. DE OLIVEIRA, A. C. Avaliação da disponibilidade, adsorção e níveis críticos de fósforo em diferentes solos. **Ceres, Viçosa**, v. 57, 247-252, 2010.

BRYHN, A. C.; GIREL, C.; PAOLINI, G.; JACQUET, S. Predicting future effects from nutrient abatement and climate change on phosphorus concentrations in Lake Bourget, France. **Ecological Modelling**, v. 221, 1440-1450, 2010.

BUENO, C. I. C; CARVALHO, W. A. M. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, 1911-1918, 2007.

CAGLAR, B. Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1020, 48- 55, 2012.

CAGLAR, B.; ÇIRAK, C.; TABAK, A.; AFSIN, B.; EREN, E. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, 12- 22, 2013.

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater stream by microalgae: Status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, 360-369, 2013.

CAMPANHA, M. B. *et al.* Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios turvo, preto e grande no estado de São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 33, 1831-1836, 2010.

CARDOSO, P. G.; PARDAL, M. A.; LILLEBØ, A. I.; FERREIRA, S. M. Dynamic changes in seagrass assemblages under eutrophication and implications for

recovery. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 302, 233-248, 2004.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; DE CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, 237-244, 2003.

CASTELEIN, O.; ALDON, L.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J. C.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. ^{57}Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and heating rate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, 1767- 1773, 2002.

CASTELLANO, M.; TURTURRO, A.; RIANI, P.; MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; BUSCA.; Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, v. 48, 446-454, 2010.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; DE ABREU, C. A. M.; SOBRINHO, M. A. M. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorventes de fenol. **Química Nova**, v. 32, 2051-2057, 2009.

CHALAR, G.; DELBENE, L.; GONZÁLEZ-BERGONZONI, I.; AROCENA, R. Fish assemblage changes along a trophic gradient induced by agricultural activities (Santa Lúcia, Uruguay). **Ecological Indicators**, v. 24, 582- 588, 2013.

CHAVES, L. H. G.; QUEIROZ, M. F.; DE OLIVEIRA, E. L.; SANTANA, E. F. Efeito do carbonato de cálcio na dispersão de argila de um Latossolo. **Agropecuária Técnica**, v.18, 1-7, 1997.

CHAVES, L. H. G. Alterações físico-hídricas relacionadas às propriedades eletroquímicas do solo. Revisão Bibliográfica. **Agropecuária Técnica**, v.20, 76-81, 1999.

CHAUVEL, A. Contribuição para o estudo da evolução dos latossolos amarelos, distróficos, argilosos na borda do platô, na região de Manaus,: mecanismos e gíbsitização. **Acta Amazônica**, v. 11, 227-245, 1981.

CHAUVEL, A.; LUCAS, Y.; BOULET, R. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. **Experientia**, v. 43, 234-241, 1987.

CHEN, X.; YANG, X.; DONG, X.; LIU, E. Environmental changes in chaou lake (southeast, China) since the mid 20th century: The interactive impacts of nutrients, hidrology and climate. **Limnologia**, v. 43, 10- 17, 2013.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 507- 508, 84-90, 2010a.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes – A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, 1- 13, 2012.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, 146-152, 2007a.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, 1282- 1294, 2007b.

COLES, C. A.; YONG, R. N. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. **Applied Clay Science**, v. 22, 39 - 45, 2002.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, 1857-1872, 2008.

DA CUNHA, F. O.; TOREM, M. L.; D'ABREU, J. C. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. **Escola Minas, Ouro Preto**, v. 60, 505-511, 2007.

DA PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, 579-583, 2010.

DA SILVA, V.; MOTTA, A. C. V.; MELO, F. V. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, 551-559, 2008.

DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, 358-363, 2010.

DE FIGUEIRÊDO, M. C. B.; TEIXEIRA, A. S.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, F. M.; PAULINO, W. D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J. C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, 399-409, 2007.

DE OLIVEIRA, T.C.S. Distribuição de metais pesados em sedimento na região do Distrito Industrial de Manaus-Amazonas. (2002). 92F. **Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais)**-Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

DE RESENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MANGONI, A. P.; SCARPELLINI, M.; CASELLATO, A.; FERNÁNDEZ, T. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. **Química Nova**, v. 35, 257-261, 2012.

DE SOUZA, C. R.; GHOSH, A. K.; DA SILVA, I. R.; DE ALVARENGA, E. S.; NOVAIS, R. F.; DE JESUS, G. L. Phosphorus transformation in poultry litter and litter-treated oxisol of Brazil assessed by P-NMR and wet chemical fractionation. **Revista Brasileira de Ciência do solo**. V. 36, 1516-1527, 2012.

DEVAU, N.; HINSINGER, P.; LE CADRE, E.; COLOMB, B.; GÉRARD, F. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, 2980-2996, 2011.

DE VICENTE, I.; JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. O. Factors affecting phosphate adsorption to aluminum in lake water: Implications for lake resoration. **Science of the Total Environment**, v. 389, 29- 36, 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, 764-770, 2011.

DEMATTÊ, J. L. I.; DEMATTÊ, J. A. M. Comparações entre as propriedades químicas de solos das regiões da floresta Amazônica e do cerrado do Brasil Central. **Scientia Agricola**, v. 50, 272 - 286, 1993.

DENG, Y.; WHITE, G. N. E.; DIXONAL, J.B. Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, 379-393, 2002.

DOS SANTOS, E.; SCORZELLI, R. B.; BERTOLINO, L. C.; ALVES, O.C.; MUNAYCO. Characterization of kaolin from the Capim River region - Brasil. **Applied Clay Science**, v. 55, 164-167, 2012.

DOTTO, L. G.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, 1193 - 1199, 2011.

DRZAL, L. T.; RYND, J. P.; JR, T. F. Effects of calcination on the surfasse properties of kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 93, 126 - 139, 1983.

EKHOLM, P.; LEHTORANTA, J. Does control of soil erosion inhibit aquatic eutrophication. **Journal of Environmental Management**, v. 93, 140-146, 2012.

ELIMBI, A.; TCHAKOUTE, H. K.; NJPWOUO, D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. **Construction and Building Materials**, v.25, 2805-2812, 2011.

ELKOSSE, G. Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy, and utilization. **Applied Clay Science**, v. 50, 212-236, 2010.

ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, 753-757, 2010.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, 74-81, 2011.

ESTELA, J.M.; CERDÀ, V. Flow analysis techniques for phosphorus: An overview. **Talanta**, v. 66, 307-331, 2005.

FARMER, V. C. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. **Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 56, 927-930, 2000.

FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, 63-67, 2013.

FRASER, A. R., RUSSEL, J. D. **Infrared methods-Chapter 2**. 1° edição. Editora: Chapman & Hall, New York, 11-67, 1994.

FROST, R. L.; JOHANSSON, U. Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins – a drift spectroscopic study. **Clay and Clay Minerals**, v. 46, 446- 477, 1998c.

FROST, R. L.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; KLOPROGGE, J. T. The modification of hydroxyl surfaces of formamide-intercalated kaolinites synthesized by controlled rate thermal analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 239, 126-133, 2001.

FROST, R. L.; MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; KLOPROGGE, J. T. Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment – a mid-IR and near-IR spectroscopic study. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 58, 2849- 2859, 2002a.

FROST, R. L.; GAASST, S. J. V. D.; ZBIK, M.; KLOPROGGE, J. T.; PAROZ, G. N. Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate – an XRD, SEM and Raman spectroscopic study. **Applied Clay Science**, v. 20, 177-187, 2002b.

FROST, R. L.; KRISTOF, J. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation. **Interface Science and Technology**, v. 1, 184-215, 2004.

GAITE, J. M.; ERMAKOFF, P.; ALLARD, TH.; MULLER, J. P. Paramagnetic Fe³⁺: A sensitive probe for disorder in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, 496 - 505, 1997.

GALOS, K. Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles. **Ceramics International**, v. 37, 851- 861, 2011.

GEATCHES, D. L.; CLARK, S. J. GREENWELL, H. C. Iron reduction in nontronite-type clay minerals: Modelling a complex system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 81, 13- 27, 2012.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, 34–46, 2008.

GOGOI, P. K.; BARUAH, R. Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay. **Indian Journal of Chemical Technology** v. 15, 500–503, 2008.

GOMES, C. S. F. **Argilas: aplicações na indústria**. 1º edição. Editora: O Liberal, Empresa de Artes Gráficas LTDA, Aveiro, 17-19, 2002.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2º edição. Editora: McGraw-Hill Book Company, Estados Unidos, 1-596, 1968.

GU, X.; EVANS, L. J. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, 267-276, 2008.

GUERRA, D. L.; SOUSA, J. A.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn(II) em meio aquoso cinética do processo de adsorção. **Cerâmica**, v. 54, 273-279, 2008.

GUNDUZ, B.; AYDIN, F.; AYDIN, I.; HAMAMCI, C. Study of phosphorus distribution in coastal surface sediment by sequential extraction procedure (NE Mediterranean Sea, Antalya-Turkey). **Microchemical Journal**, v. 98, 72- 76, 2011.

HAJJAJI, M.; KACIM, S.; BOULMANE, M. Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). **Applied Clay Science**, v. 21, 203-212, 2002.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, 401–411, 2007.

HANNA, R. A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A. L. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP, como adsorventes de compostos petroquímicos. **Ciência e Engenharia**, v. 15, 59-66, 2005.

HANRAHAN, G.; SALMASSI, T. M.; KHACHIKIAN, C. S.; FOSTER, K. L. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. **Talanta**, v. 66, 435-444, 2005.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, 15-20, 2013.

HELLER-KALLAI, L.; ROZENSON, I. The use of Mössbauer Spectroscopy of iron in clay mineralogy. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 7, 223-238, 1981.

HIDALGO, C.; ETCHEVERS, J. D.; MARTÍNEZ-RICHA, A.; YEE-MADEIRA, H.; CALDERON, H. A.; VERA-GRAZIANO, R.; MATUS, F. Mineralogical characterization of the fine fraction (< 2 μm) of degraded volcanic soils and *tepetates* in Mexico. **Applied Clay Science**, v. 49, 348- 358, 2010.

HIZAL, J.; APAK, R. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, 1-13, 2006.

HOLMBERG, M. *et al.* Relationship between critical load exceedances and empirical impact indicators at Integrated Monitoring sites across Europe. **Ecological Indicators**, v. 24, 256-265, 2013.

HONGPING, P.; JIANYI, M. Study on the algal dynamic model for West Lake, Hangzhou. **Ecological Modelling**, v. 148, 67-77, 2002.

HORBE, A. M. C.; PAIVA, M. R. P.; MOTTA, M. B.; HORBE, M. A. Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari - AM. **Acta Amazônica**, v. 37, 81- 90, 2007a.

HUGHES, J. C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. **Journal Soil Science**, v. 30, 557-563, 1979.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, 90-106, 2011.

IOANNOU A.; DIMIRKOU, A. Phosphate Adsorption on Hematite, Kaolinite, and Kaolinite–Hematite (k–h) Systems As Described by a Constant Capacitance Model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 192, 119–128, 1997.

IRION, G. Clay minerals of Amazonian soils. In: **The Amazon, Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin**. Dordrecht: W. Junk Publishers, 1984, pp 537-579.

ISHIDA, K.; SAITO, T.; AOYAGI, N.; KIMURA, T.; NAGAISHI, R.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. Surface speciation of Eu^{3+} adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 374, 258–266, 2012.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129-130, 46–53, 2012.

JIANG, M. Q.; WANG, Q. P.; JIN, XX. Y.; CHEN, Z. L. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, 332-339, 2009.

JIANG, M. Q.; JIN, X. Y.; LU, X. Q.; CHEN, ZU. L. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, v.252, 33-39, 2010.

KALALAGH, S.; BABAZADEH, H.; NAZEMI, A. H.; MANSHOORI, M. Isotherm and Kinetic studies on adsorption of Pb, Zn, and Cu by kaolinite. **Caspian Journal of Environmental Sciences**, v. 9, 243-255, 2011.

KAMIYANGO, M. W.; MASAMBA, W. R. L.; SAJIDU, S. M. I.; FABIANO, E. Phosphate removal from aqueous solutions using kaolinite obtained from Linthipe, Malawi. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 34, 850-856, 2009.

KARAGEORGIU, K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G. N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. A139, 447-452, 2007.

KARAOĞLU, M. H.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, v. 256, 154–165, 2010.

KAUFHOLD, S.; HEIN, M.; DOHRMANN, R.; UFER, K. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 59, 29- 39, 2012.

KHAN, K. F.; DAR, S. A; KHAN, S. A. Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. **Chemie der Erde**, v. 72, 117-125, 2012a

KHAN, T. A.; IMRAN, S. D.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium dynamics and thermodynamics studies on their adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 69, 58-66, 2012b.

KHAWMEE, K.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SINGH, B. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**, v. 192, 120-131, 2013.

KIM, H.; PHENRAT, T.; TILTON, R. D.; LOWRY, G. V. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 370, 1-10, 2012.

KOILRAJ, P.; KANNAN, S. Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, 289-297, 2010.

KUDELA, R. M.; LANE, J. Q.; COCHLAN, W. P. The potential role of anthropogenically derived nitrogen in the growth of harmful algae in California, USA. **Harmful algae**, v. 8, 103-110, 2008.

KUTLÁKOVÁ, K. M.; TOKARSKÝ, J.; KOVÁR, P.; VOJTESKOVÁ, S.; KOVAROVÁ, A.; SMETANA, B.; KIKITSCHOVÁ, J.; CAPKOVÁ, P.; MATEJKA, V. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, 212-220, 2011.

LEAL, P. V. B.; DOS ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, 38-42, 2011.

LEE, S. G.; CHOI, J. L.; KOH, W.; JANG, S. S. Adsorption of β -D-glucose and cellobiose on kaolinite surfaces: Density functional theory (DFT) approach. **Applied Clay Science**, v. 71, 73-81, 2013.

LECOMTE-NAN, G.; BONNET, J. P.; SORO, N. Influence of iron onto the structural reorganization process during the sintering of kaolins. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, 661-668, 2013.

LI, Z.; SCHULZ, L.; ACKLEY, C.; FENSKE, N. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, 254-260, 2010.

LIEW, Y. M.; KAMARUDIN, H.; AL BAKRI, A. M. M. ; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.; RUZAIDI, C. M. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials**, v. 30, 794-802, 2012.

LIU, C.; HU, Y.; CAO, X. Substituent effects in kaolinite flotation using dodecyl tertiary amines. **Minerals Engineering**, v. 22, 849-852, 2009.

LÜ, J.; LIU, H.; LIU, R.; ZHAO, X.; SUN, L.; QU, J. Adsorptive removal of phosphate by nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent. **Powder Technology**, v. 233, 146-154, 2013.

LUENGO, C.; BRIGANTE, M.; AVENA, M. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, 354-360, 2007.

LUCAS, Y. Biogeoquímica em ambiente equatorial: um exemplo dos sistemas Latossolo Podzóis da Amazônia. **In: Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa**, v. 4, 9-12, 1997.

LUNGU, A.; PERRIN, F. X.; BELEC, L.; SARBU, A.; TEODORESCU, M. Kaolin/poly (acrylic acid) composites as precursors for porous kaolin ceramics. **Applied Clay Science**, v. 62-63, 63-69, 2012.

MA, X.; BRUCKARD, W. J. The effect of pH and ionic strength on starch-kaolinite interactions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, 111- 114, 2010.

MADEJOVÁ, J.; PENTRÁK, M.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. **Vibrational Spectroscopy**, v. 49, 211–218, 2009.

MAGRIOTIS, Z, M.; LEAL, P. V. B.; SALES, P. F.; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. M. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, 465-471, 2010.

MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; VÁGVÖLGYI, V. Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspensor techniques – A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, 367- 373, 2009.

MANAHAN, S.E. **Química Ambiental**, Lewis Publishers: Flórida, 9ª edição, 2013, p 89-90.

MANOHARAN, C.; SUTHARSAN, P.; DHANAPANDIAN, S.; VENKATACHALAPATHY, R. Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, Índia. **Journal of Molecular Structure**, v. 1027, 99-103, 2012.

MANTOVANI, M.; ESCUDERO, A.; ALBA, M. D.; BECERRO, A. I. Stability of phyllosilicates in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution: Influence of layer nature, octahedral occupation, presence of tetrahedral Al and degree of crystallinity. **Applied Geochemistry**, v. 24, 1251-1260, 2009.

MARCHIA, M. *et al.* Effects of eutrophication and exotic crayfish on health status of two Spanish lakes: a joint application of ecological indicators. **Ecological Indicators**, v. 20, 92-100, 2012.

MARDAMOOTOO, T.; KWONG, K. F. N. K.; DU PREEZ, C. C. D. Assessing environmental phosphorus status of soils in Mauritius following long-term phosphorus fertilization of sugarcane. **Agricultural Water Management**, v. 117, 26-32, 2013.

MARQUES, L.; CARRIÇO, A.; BESSA, F.; GASPAR, R.; NETO, J. M.; PATRÍCIO, J. Response of intertidal macrobenthic communities and primary producers to

mitigation measures in a temperate estuary. **Ecological Indicators**, v. 25, 10-22, 2013.

MASINI, J. C. Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção sequencial. **Química Nova**, v. 31, 704-708, 2008.

MATUSIK, J. e BAJDA, T. Immobilization and reduction of hexavalent chromium in the interlayer space of positively charged kaolinites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, 74-81, 2013.

MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, 213-222, 2012.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SING, B.; NOVAIS, R. F.; FONTES M. P. F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, 53-64, 2002.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, 163-169, 2009.

MOHAMMADNEJAD, S.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Reduction of gold (III) chloride to gold (0) on silicate surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 389, 252-259, 2013.

MONTEIRO, D. N. C.; HORBE, A. M. C.; DA SILVA, C. C. A caulinita de perfis intempéricos sobre a Formação Alter do Chão – Estudo de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho e termogravimétrica. **Contribuições à Geologia da Amazônia**, v. 5, 133-142, 2007.

MONTEIRO, E. P.; SANTANA, G. P. Remoção de íons Pb^{2+} de solução de bateria automotiva por caulinita modificada com óxido de manganês. **Química Nova**, v. 35, 1151-1156, 2012.

MORALES-CARRERA, A. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A., STACHISSINI, A. S. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, v. 32, 2287-2293, 2009.

MORETTI, E.; STORARO, L.; CHESSA, G.; TALON, A.; CALLONE, E.; MUELLER, K. J.; ENRICH, F.; LENARDA, M. Stepwise dansyl grafting on the kaolinite interlayer surface. **Journal of Colloid and Interface**, v. 375, 112- 117, 2012.

MOTOMIZU, S.; LI, Z. H. Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques. **Talanta**, v. 66, p. 332-340, 2005.

MURAD, E. Mössbauer spectroscopy of clays and clay minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 755-764, 2006.

MURRAY, H. H. Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. **Developments in Clay Science**, v. 2, 7-31, 2006.

NIMPTSCH, J.; WUNDERLIN, D. A.; DOLLAN, A.; PFLUGMACHER, S. Antioxidant and biotransformation enzymes in *Myriophyllum quitense* as biomarkers of heavy metal exposure and eutrophication in Suquia River basin (Córdoba, Argentina). **Chemosphere**, v. 61, 147-157, 2005.

NGUETNKAM, J. P.; KAMGA, R.; VILLIÉRAS, F.; EKODECK, G. E.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A.; YVON, J. Alteration of Cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. **Applied Clay Science**, v. 52, 122-132, 2011.

OKADA, K.; YOSHIZAKI, H.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. Effect of the crystallinity of kaolinite precursors on the properties of mesoporous silicas. **Applied Clay Science**, v. 41, 10-16, 2008.

OLIVEIRA, R. S.; DO VALLE, C. M. Impactos da eutrofização em uma lagoa urbana em Manaus/AM. 2010.

OPHARDT, C. E. Virtual Chembook - **Phosphorus Cycle**. Disponível em <<http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook>>. acesso em: 10, dezembro de 2012.

ORTEGA-CASTRO, J.; HERNÁNDEZ-HARO, N.; MUÑOZ-SANTIBURCIO, D.; HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.; SAINZ-DIAZ, C. I. Crystal structure and hydroxyl group vibrational frequencies of phyllosilicates by DFT methods. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 912, 82-87, 2009.

OSÓRIO, V. K. L.; OLIVEIRA, W. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais, **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 700-708, 2001.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. **Journal of Environmental Management**, v. 92, 3082-3090, 2011.

PADUANI, C.; PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; ARDISSON, J. D. Mineralogical characterization of iron-rich clayey soils from the middle plateau in the southern region of Brazil. **Applied Clay Science**, v. 42, 559-562, 2009.

PARVINZADEH, M. G. e ESLAMI, S. Structural, optical and electromagnetic properties of aluminum – clay nanocomposites. **Superlattices and Microstructures**, v. 51, 135-148, 2012.

PENTRÁK, M.; CZÍMEROVÁ, A.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Changes in layer of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 55, 100-107, 2012.

PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; MARCOS, J. L. N.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D. Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe. **Cerâmica**, v. 50, 115-121, 2004.

PIRES, C. T. G. V. M. T.; COSTA, J. R.; AIROLDI, C. Isomorphic silicon/aluminum substitution on layered illerite – structural study and calorimetry of copper interaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163,1-10, 2012.

PLANÇON, A.; ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 37, 203-210, 1990.

POZZA, A. A. A.; CURI, N. *et al.* Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibsitita natural de solo. Pesquisas Agropecuárias Brasileiras, Brasília, **Química Nova**, v.42, 1627-1633, 2007.

PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T. Isothermal kinetic analysis of thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, v. 501, 24-29, 2010a.

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**, v. 208, 20- 25, 2011b.

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVÁ, M.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas analysis technique. **Powder Technology**, v. 204, 222- 227, 2010b.

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVÁ, M.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin. **Journal of solid State Chemistry**, v. 184, 2661- 2667, 2011a.

PUCCIA, V.; LUENGO, C.; AVENA, M. Phosphate desorption kinetics from goethite as induced by arsenate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 348, 221-227, 2009.

QIAO, Q.; LIANG, H.; ZHANG, X. Effect of cyanobacteria on immune function of crucian carp (*Carassius auratus*) via chronic exposure in diet. **Chemosphere**, v. 90, 1167-1176, 2013.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, 70–80, 2010.

REHIM, M. H. A.; YOUSSEF, A. M.; ESSAWY, H. A. Hybridization of kaolinite by consecutive intercalation: Preparation and characterization of hyperbranched poly (amidoamine) – kaolinite nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, 546–552, 2010.

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A. Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmicas vermelhas. **Cerâmica Industrial**, v. 8, 1, 2003.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, v.42, 446-454, 2009.

ROCHA, S. A.; LOUGON, M. S.; GARCIA, G. O. Influência de diferentes fontes de poluição no processo de eutrofização. **Revista Verde**, v. 4, 01-06, 2009.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de íons fosfato em matriz inorgânica. **Cerâmica**, v. 54, 92-96, 2008.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, 1206-1211, 2009.

ROZENSON, I.; SPIRO, B.; ZAK, I. Transformations of iron-bearing kaolinite to iron-free kaolinite, goethite, and hematite. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, 207-214, 1982.

SAMUS, T.; LANG, B.; ROHN, H. Assessing the natural resource use and the resource efficiency potential of the Desertec concept. **Solar Energy**, v. 87, 176-183, 2013.

SANHUEZA, J. T. Capítulo V: **Método de Remoção de Cromo de Águas Residuais**. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneneria/capitulo.pdf>. 12 Nov. 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª edição. Editora: Edgard Blücher, São Paulo, v.1, 53-73, 1989.

SANTOS, M. L. M.; MUNIZ, K.; FEITOSA, A. N.; NETO, B. B. Estudos das diferentes formas de fósforo nas águas da plataforma continental do Amazonas. **Química Nova**, v. 30, 569-573, 2007.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, 283-291, 2007.

SAVIZI, I. S. P.; JANIK, M. J. Acetate and phosphate anion adsorption linear sweep voltammograms simulated using density functional theory. **Electrochimica Acta**, v. 56, 3996-4006, 2011.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): A review. **Clay Minerals**, v. 43, 137-154, 2008.

SEI, J.; MORATO, F.; KRA, G. STAUTON, S.; QUIQUAMPOIX, H.; JUMAS, J. C.; OLIVIER-FOURCADE, J. Mineralogical, crystallographic and morphological characteristics of natural kaolins from the Ivory coast (West Africa). **Journal of African Earth Sciences**, v. 46, 245-252, 2006.

SHOVAL, S.; YARIV, S.; MICHAELIAN, K. H.; LAPIDES, I.; BOUDEUILLE, M.; PANCZER, G. A Fifth OH-Stretching Band in IR Spectra of Kaolinities. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 212, 523- 529, 1999.

SILVA, F. A. N. G.; LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B.; DUTTINE, M.; DA SILVA, F. T. Technological characterization of kaolin: Study of the case the Borborema-Seridó region (Brazil). **Applied Clay Science**, v. 44, 189-193, 2009.

SINGH, B. K.; BHADAURIA, J.; TOMAR, R.; TOMAR, B. S. Effect of humic acid on sorption of trace metal ions by sodium aluminosilicate, **Desalination**, v. 268, 189 - 194, 2011.

SPENCE, A.; KELLEHER, B. P. FTIR spectroscopic analysis of kaolinite-microbial interactions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 61, 151- 155, 2012.

SPÓSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L. F.; FISCHER, H. R.; WEIDLER, P. G.; EMMERICH, K. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, 95–104, 2009.

STUCKI, J. W. Properties and behavior of iron in clay minerals. **Developments in Clay Science**, v. 01, 423-475, 2006.

SUN, D.; LI, B.; LI, Y.; YU, C.; ZHANG, B.; FEI, H. Characterization of exfoliated/delamination kaolinite. **Materials Research Bulletin**, v. 46, 101-104, 2011.

SVENSEN, C.; VILICIC, D.; WASSMANN, P.; ARASHKEVICH, E.; RATKOVA, T. Plankton distribution and vertical flux of biogenic matter during high summer stratification in the Krka estuary (Eastern Adriatic). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 71, 381-390, 2007.

TANEJA, S. P.; RAJ, D. Mössbauer and X-ray studies of soils. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B76, 233-235, 1993.

TANER, M. U.; ÜSTÜN, B.; ERDİNÇLER, A.; A simple tool for the assessment of water quality in polluted lagoon systems: A case study for Küçükçekmece Lagoon, turkey. **Ecological Indicators**, v. 11, 749-756, 2011.

TANG, A.; SU, L.; LI, C. Effect of dry grinding on the physicochemical properties of silica materials prepared from kaolin residue. **Powder Technology**, v. 218, 86-89, 2012.

TARÌ, G.; BOBOS, I.; GOMES, C.S.F.; FERREIRA, J.M.F. Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. **Journal Colloid Interface Science**, v. 210, 360-366, 1999.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quimica Nova**, v. 32, 809-817, 2009.

THEVENON, F.; ADATTE, T.; WILDI, W.; POTÉ, J. Antibiotic resistant bacteria/genes dissemination in lacustrine sediments highly increased following cultural eutrophication of Lake Geneva (Switzerland). **Chemosphere**, v. 86, 468-476, 2012.

THIBODEAU, B.; DE VERNAL, A.; MUCCI, A. Recent eutrophication and consequent hypoxia in the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary: Micropaleontological and geochemical evidence. **Marine Geology**, v. 231, 37-50, 2006.

TIAN, S.; JIANG, P.; NING, P.; SU, Y. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, 141-148, 2009.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F.; SCIAN, A. N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, 343-350, 2012a.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, 276-281, 2012b.

TOMBÁ CZ, E. E SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous in comparison with montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 34, 105-124, 2006.

TRAORÉ, K.; KABRÉ, T. S.; BLANCHART, P. Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix. **Ceramics International**, v. 29, 377-383, 2003.

UNUABONAH, E. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O.; OFOMAJA, A. E. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, 202-211, 2007.

VALÁŠKOVÁ, M.; BARABASZOVÁ, K.; HUNDÁKOVA, M.; RITZ, M.; PLEVOVÁ, E. Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. **Applied Clay Science**, v. 54, 70- 76, 2011.

VANDENBERGHE, R. E. **Mössbauer spectroscopy and applications in geology**. Springer Berlin Heidelberg, Belgium, 2^a edição, 1991, p 94.

VANDENBERGHE, R. E. V. e DE GRAVE, E. **Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences**. Springer Berlin Heidelberg, Belgium, 2013, p 185.

VASILIADOU, I. A.; DIMITRIS, P.; CHRYSIKOPOULOS, C. V.; PANAGIOTARAS, D.; KARAKOSTA, E.; FARDIS, M.; PAPAVALASSILIOU, G. Attachment of *Pseudomonas putida* onto differently structured kaolinite minerals: A combined ATR-FTIR and ¹H NMR study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, 354-359, 2011.

VENDITTI, F.; BUFALO, G.; LOPEZ, F. AMBROSONE, L. Pollutants adsorption from aqueous solutions: the role of the mean lifetime. **Chemical Engineering**, v. 66, 5922- 5929, 2011.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, 465- 472, 2009.

VOLZONE, C.; ORTIGA, J. SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, 2590-2595, 2011.

WARWICK, C.; GUERREIRO, A.; SOARES, A. Sensing and analysis of soluble phosphates in environmental samples: A review. **Biosensor and Bioelectronics**, v. 41, 1-11, 2013.

WASIGE, J. E.; GROEN, T. A.; SMALING, E.; JETTEN, V. Monitoring basin-scale land cover changes in Kagera Basin of Lake Victoria using ancillary data and remote sensing. **International Journal of applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 21, 32 -42, 2013.

WALTER, M.; RECKNAGEL, F.; CARPENTER, C.; BORMANS, M. Predicting eutrophication effects in the Burrinjuck Reservoir (Austrália) by means of the

deterministic model SALMO and the recurrent neural network model ANNA. **Ecological Modelling**, v. 146, 97-113, 2001.

WEI, S.; XIANG, W. Surface properties and adsorption characteristics for fluoride of kaolinite ferrihydrite and kaolinite-ferrihydrite association. **Journal of Food, Agriculture e Environment**, v. 10, 923 -929, 2012.

WENDLING, L. A.; DOUGLAS, G. B.; COLEMAN, S.; YUAN, Z. Nutrient and dissolved organic carbon removal from natural waters using industrial by-products. **Science of the Total Environment**, v. 442, 63 -72, 2013.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. **Clay Minerals**, v. 41, 697-716, 2006.

ZAMPARAS, M.; GIANNI, A.; STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y.; ZACHARIAS, L. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. **Applied Clay Science**, v. 62-63, 101-106, 2012.

ZBIK, M. S. e FROST, R. L. Micro-structure differences in kaolinite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, 110-116, 2009.

ZHANG, D.; ZHOU, CHUN- HUI.; LIN, CHUN-XIANG.; TONG, DONG-SHEN.; YU WEI-HUA. **Synthesis of clay minerals**. Applied Clay Science, v. 50, 1-11, 2010.

ZHANG, J.; SHEN, Z.; MEI, Z.; LI, S.; WANG. W. Removal of phosphate by Fe-coordinated amino-functionalized 3D mesoporous silicates hybrid materials. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, 199- 205, 2011b.

ZHANG, L.; LU, Q.; XU, Z.; LIU, Q.; ZENG, H. Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, 222- 231, 2012.

ZHONG-LIANG, S.; FU-MEI, L.; SHU-HUA, Y. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. **New Carbon Materials**, v. 26, 299-306, 2011.

ZHAO, Y.; YUE, Q.; LI, Q.; GAO, B.; HAN, S.; YU, H. Influence of sintering temperature of orthophosphate and pyrophosphate removal behaviors of red mud granular adsorbents (RMGA). **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 394, 1-7, 2012.

GLOSSÁRIO

Aeróbicas: (1) Organismo que pode viver e crescer somente na presença de oxigênio (2) Pertencente ou induzido por organismos aeróbicos.

Anaeróbicas: tipo de respiração ou de organismo (especialmente bactéria) que pode viver independentemente do oxigênio livre. Há dois tipos de organismos anaeróbicos: a) facultativo – que vive tanto na presença como na ausência de oxigênio e b) obrigatório – que pode viver só na ausência de oxigênio. Por exemplo as sulfobactérias desenvolvem-se no fundo submarino sem oxigênio livre e produzem bioquimicamente o gás sulfídrico (H_2S).

Argilas: refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais.

Argilominerais: composto basicamente constituído de silicato de alumínio hidratado, podendo conter também elementos como Mg, Fe, Ca, Na, K, Li e outros, com estrutura cristalina constituída de camadas ou de fibras.

Ativação ácida: altera a estrutura de um argilomineral, aumentando consideravelmente suas propriedades adsortivas.

Calcita: mineral do sistema hexagonal de composição $CaCO_3$. Usualmente, é de origem secundária e principal constituinte do calcário.

Camada: termo que designa um membro unitário de uma rocha sedimentar estratificada. Cada camada ou estrato origina-se de uma modificação por vezes

muito acentuada na qualidade do material depositado ou nas condições de sedimentação.

Cianobactérias: são organismos fotoautótrofos procariontes de organização talina simples, geralmente unicelulares isolados ou formando colônias envolvidas por mucilagem, e filamentos.

Corpo lêntico: ambiente que se refere a água parada ou organismo que vive em água parada, com movimento lento ou estagnado.

Desdobramento quadrupolar (Δ): resulta do levantamento parcial da degenerescência dos níveis de energia nuclear, em consequência de interações

Deslocamento isomérico (δ): é o resultado da interação eletrostática entre a carga do núcleo e os elétrons que têm a probabilidade finita de estar presentes na região do núcleo, podendo assim deslocar os níveis de energia nuclear.

Detritos: 1) Termo geral que designa qualquer sedimento ou material de rocha depositado por uma geleira ou pela liquefação de geleiras. 2) Sedimento transportado por correntes à costa ao longo da área litorânea. 3) Matéria orgânica em decomposição encontrada no chão de uma floresta. Também chamada de serapilheira ou líter. 4) Poeira fina de carvão, também conhecida com carvão miúdo.

Dioctaedral: é quando a folha octaédrica, apresenta o centro metálico constituído pelos cátions de Al^{3+} e Fe^{3+} , ocupando apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis.

Dolomita é um mineral de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, muito abundante na natureza na forma de rochas dolomíticas, utilizado como fonte de magnésio, sobretudo para a fabricação de materiais refratários.

Esmectitas: É formada pelo empilhamento regular de camadas 2:1, grupo de argilominerais com estrutura de filossilicatos, com fórmula de filossilicato, e fórmula teórica $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$, constituído de duas folhas de silicato tetraédricas separadas por uma folha hidróxido octaédrica.

Espectroscopia Mössbauer: é uma técnica espectroscópica (fundamentada em medidas de energia) nuclear, em que o isótopo ^{57}Fe é a principal sonda, tendo em conta as propriedades nucleares favoráveis e a abundância isotópica natural.

Feldspato: grupo de minerais composto por silicato de alumínio e potássio e/ou sódio e/ou cálcio. Ex. feldspato potássico, plagioclásio cálcico, plagioclásio sódico.

Filossilicato: Silicato com estrutura constituída de grupos tetraédricos, ligados bidimensionalmente entre si, num arranjo hexagonal contínuo, para formar folhas de composição $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$. Os argilominerais resultam da combinação dessa folha silicato tetraédrica com a folha hidróxido octaédrica.

Hematita: é um mineral de fórmula química óxido de ferro III, (Fe_2O_3) , um dos diversos óxidos de ferro.

Índice de cristalinidade: é uma medida questionável que pode fornecer informação direta sobre o grau de organização tridimensional do material. Baseia-se empiricamente em alguma razão de um padrão cristalino de difração à

intensidade de espalhamento da porção amorfa, podendo ser uma medida da área ou de alguma função de altura dos picos e vales.

Intemperismo: Conjunto de processo físicos, químicos e biológicos, que atuam sobre as rochas e minerais expostos na interface litosfera-atmosfera, desintegrando-os e decompondo-os quimicamente. A alteração química provoca a lixiviação, em graus variados, de seus constituintes, sendo o Al, Fe e Si, sob condições de boa drenagem, os menos removidos, o que promove a síntese de argilominerais e oxidróxidos de Fe e Al, mais estáveis sob condições ambientais. A lixiviação é mais intensa para os seguintes elementos, relacionados em ordem crescente de remoção: K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- . A ação do intemperismo, que propicia a formação do material de origem do solo, prossegue durante todo o desenvolvimento do perfil do solo.

Lamelas: Dá se tal designação a camadas sedimentares, de espessura em geral inferior a 1 cm.

Lixiviação: é o processo de extração de uma substância de sólido através da sua dissolução num líquido. É um termo utilizado em vários campos da ciência como a geologia, ciências do solo, metalurgia e química.

Micas: filossilicato do tipo 2:1 constituído de duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha hidróxido octaédrica, com cátions retidos fortemente (fixados) nas entrecamadas, balanceando sua alta carga de camadas.

Mineral: é um elemento ou composto químico inorgânico que é normalmente cristalino e que se formou como resultado de um processo geológico; portanto um mineral tem composição química e propriedades cristalográficas bem definidas.

Montmorilonita: é mineral constituído por camadas compostas de duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina.

Pirita: mineral isométrico, sulfeto de ferro (FeS_2), que ocorre em solos tiomórficos, além de vários tipos de rocha.

Pleocroísmo: é causado pela refração dupla da radiação eletromagnética por um mineral.

Polifosfatos: são poliânions constituídos por grupos fosfato em conformação tetraédrica interligados por meio de átomos de oxigênio em comum, formando assim uma estrutura linear representada por $[\text{PO}_3^-]_n$, onde n assume valores de 2 a 10^6 .

Ponto de Carga Zero (PCZ): é igual ao valor de pH para o qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, sendo determinado por um valor particular de atividade dos íons determinantes de potencial na fase sólida. Ou seja, quando os casos extremos de protonação com formação do máximo de cargas positivas, e desprotonação com formação do máximo de carga negativa. Entre os extremos de carga positiva e negativa há um ponto em que a carga é zero ou pela ausência de cargas ou pela presença de quantidades iguais de carga positiva e negativa.

Quartzo importante mineral formador de rochas de composição química SiO_2 (sílica cristalina), na proporção de 46,7% de Si e 53,3% de O.

Quimissorção: resulta de uma interação intensa entre o adsorvente e o adsorbato, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção.

Rocha: é um agregado de um de cristais de um ou mais minerais, de composição mais ou menos constante, claramente individualizado e que faz parte essencial da crosta terrestre.

Sedimento: material originado da destruição de qualquer tipo de rocha, transportado e depositado em um dos muitos ambientes da superfície terrestre, ou material de origem biológica. Caracteriza-se em geral pela presença de estratificação. Classifica-se de acordo com: ambiente de sedimentação - continental (fluvial, lacustre, glacial, eólico), marinho (nerítico, batial, abissal), intermediário ou de meio salobro (lagunar): tipo de sedimentação - mecânica ou clástica, química, biológica; composição do sedimento - calcário, marga, sílex.

Silicato: grupo de minerais formados basicamente por um átomo de silício, circundado por quatro átomos de oxigênio, num arranjo tetraédrico. Essa unidade isolada ou combinada constitui as diferentes estruturas de silicatos, por exemplo: neossilicato (SiO_4)⁴⁻; sorossilicato (Si_2O_7)⁶⁻, (Si_3O_9)⁶⁻ e (Si_6O_{18})¹²⁻; inossilicato de cadeia simples (Si_2O_6)⁴⁻ e de cadeia dupla (Si_4O_{11})⁶⁻; filossilicato (Si_4O_{10})⁴⁻, e tectossilicato (SiO_2). No tetraedro fundamental pode ocorrer a substituição do Si pelo Al, havendo necessidade da presença de íons metálicos adicionais para manter a neutralidade elétrica do sistema.

Sistema de Energia dispersiva (EDS): é uma técnica que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de Raios-X característicos.

Substituição isomórfica: substituição de um determinado íon na estrutura de um cristal, por outro, de tamanho similar, mas não necessariamente de mesma

valência, mantendo-se o mesmo arranjo com variação, ou não, nas dimensões da cela unitária do cristal.

Talco é um mineral filossilicato, com composição química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.