

PROCEDIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO DO TEOR DE SÓDIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA EM BENTONITAS

H. S. Santos, K. L. B. da Silva, A. E. Zanini, D. dos S. Coelho, M. L. F. Nascimento, M. Embiruçu, C.
H. O. Fontes
Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Rua Aristides Novis, 2, Federação, Salvador, BA, Brasil. CEP:
40210-630. e-mail: zanini@ufba.br

RESUMO

As bentonitas nacionais possuem baixa concentração de sódio em seus espaçamentos interplanares. Isto constitui um problema na maioria das aplicações industriais, que exigem características de bentonitas sódicas. Para a resolução desta limitação, adiciona-se carbonato de sódio à argila virgem, promovendo a troca dos cátions interlamelares por sódio. Neste trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de sódio em bentonitas por fotometria de chama. Para tanto, utilizou-se de tal equipamento para a realização das análises em temperatura ambiente e uma pressão de ar de ≈ 15 lbf/pol². A calibração do equipamento foi feita com soluções-padrão de NaCl em concentrações entre 80 e 110 ppm, resultando em uma resposta linear. As amostras foram preparadas a partir de determinadas quantidades de bentonitas sodificadas industrialmente. Em seguida foram desalojados os cátions sódio interlamelares com solução de acetato de amônio 0,5 M e submetidos à ação de ultra-som por 40 minutos. As bentonitas destas suspensões foram separadas por centrifugação, sendo as soluções sobrenadantes analisadas no fotômetro de chama. As massas das amostras foram preparadas segundo as especificações do fabricante para conter quantidades de sódio detectáveis pelo fotômetro e dentro da curva de calibração. A conclusão final permitiu definir um método de cálculo rápido que poderá ser usado no controle de processo, possibilitando assim diferenciar o CT-Na do valor de capacidade de troca catiônica (CTC) da referida bentonita.

PALAVRAS-CHAVE: Fotometria, sódio, procedimento, caracterização, nanotecnologia, CT-Na, CTC.

1. INTRODUÇÃO

O termo bentonita tem sido empregado, usualmente, para designar argilas de origem vulcânica (Santos, 1992). Entretanto, no Brasil este termo é empregado de uma forma genérica, ou seja, uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita - não importando a origem geológica (Neves, 1968). Assim, podem ser consideradas bentonitas as argilas com teores elevados de montmorilonita e que apresentam comportamento reológico similar às de origem vulcânica (Santos, 1992).

As bentonitas possuem um alto conteúdo em montmorilonita a qual é uma esmectita e tem, em sua estrutura cristalina, cargas aniônicas geradas pela substituição isomórfica de um átomo de Al por um átomo de Mg (Santos, 1975; Utracki, 2004). Estes cátions que neutralizam tais cargas podem ser substituídos segundo regras comprovadas empiricamente (Santos, 1975); o valor estequiométrico é denominado CTC (Capacidade de Troca Catiônica). As bentonitas brasileiras, em especial as baianas, são em geral policatiônicas, ou seja, apresentam baixa ou até mesmo nula concentração de sódio e predomínio de metais “alcalino terrosos” em seus espaçamentos interplanares (Zanini, 2008). A maioria das aplicações industriais exige comportamentos reológicos próprios das bentonitas totalmente sódicas ou parcialmente sodificadas, o que industrialmente se resolve pela modificação catiônica das mesmas, geralmente feita com carbonato de sódio. O cátion sódio (CT-Na) tem a propriedade de aumentar a tixotropia estando a bentonita em suspensões aquosas, sendo uma das mais importantes propriedades em diversas aplicações industriais. No entanto, atingir a viscosidade adequada para uma determinada aplicação não requer a sodificação total, ou seja, CT-Na menor que CTC. Assim sendo, uma bentonita de um determinado tipo poderá conservar parte de sua composição catiônica original em suas galerias, o que é denominado de sodificação parcial. O agente de sodificação comumente usado em forma industrial é o carbonato de sódio, matéria-prima importada e com um valor muito superior ao da bentonita, o que demonstra a necessidade de uso controlado para não onerar, desnecessariamente, o produto acabado. Fatores logísticos como a importação, econômicos como o custo e industriais como a escala e velocidade produtiva exigem ter em laboratórios métodos dinâmicos precisos, de fácil execução e economicamente viáveis para promover o processo de sodificação em bentonitas brasileiras.

Uma determinação quantitativa e rápida do teor de metais alcalinos em soluções aquosas é a fotometria de chama (Barnes *et al.*, 1945). O princípio de operação baseia-se na “foto-emissão”, produzida pela excitação do átomo em questão, (neste trabalho, o sódio) quando tal solução é aspergida na chama de gases combustíveis tais como o GLP e o comburente, ar comprimido, em proporções adequadas para haver uma chama livre de fuligem e intensidade constante; emitindo assim duas linhas espectrais características: $D_1 = 588,9950 \text{ nm}$ e $D_2 = 589,5924 \text{ nm}$ (emissão de cor amarela facilmente reconhecível - Steck, 2000).

Aplicações deste método são bastante difundidas em diversas áreas, como na análise de água potável (Barnes *et al.*, 1945), solos, alimentos (Hald, 1947) e materiais de interesse biológicos (Ramsay, 1950; Chen *et al.*, 2005). A sua sensibilidade permite detectar pequenas quantidades (em ppm) e a intensidade da emissão será sempre uma função da concentração do cátion. No entanto, até onde os autores têm conhecimento, nenhuma aplicação específica do teor de sódio como controle de processo foi realizada em argilas modificadas nanoestruturalmente, utilizando-se a técnica de fotometria de chama. Pelo antes mencionado, qualquer cátion deste sistema cristalino poderá ser determinado em forma quantitativa por esta técnica cuja proposta é o desalojamento interlamelar dele e sua avaliação por fotometria de chama.

A quantificação foi feita, neste trabalho, por padronização de uma curva de calibração analítica, utilizando-se o método de padrão externo (Ribani *et al.*, 2004).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

2.1.1 Vidrarias

Utilizaram-se 12 tubos de centrífuga (com capacidade superior a 15mL); 1 pipeta volumétrica de 50,00mL; 1 balão volumétrico de 1000,00mL; 4 balões volumétricos de 50,00mL; 1 béquer de 50 mL; 1 funil de vidro de cano curto; 1 bastão de vidro; 4 erlenmeyers de 125 mL; 4 vidros de relógio.

2.1.2. Reagentes

Para a execução deste trabalho foram utilizadas os seguintes reagentes: *a*) acetato de amônio P.A. (VETEC); *b*) cloreto de sódio P.A. (VETEC); *c*) água destilada. Os reagentes acetato de amônio e água destilada foram testados no fotômetro de chama, para comprovar a ausência de contaminação com sódio. Aceitou-se como verdadeira a pureza descrita pelo fabricante do cloreto de sódio.

Utilizaram-se duas amostras para a realização das medidas de argilas brasileiras da jazida de Serra do Vital (Vitória da Conquista-BA), do estabelecimento industrial da CBB (Companhia Brasileira de Bentonita):

- i*) Amostra A – Tratada, em processo industrial, com quatro por cento de carbonato de sódio;
- ii*) Amostra B – Tratada, em processo industrial, com três por cento de carbonato de sódio.

2.1.3. Equipamentos

O instrumento utilizado para quantificação de sódio em argilas deste trabalho foi um fotômetro de chama, marca Analyser, modelo 910, que é um equipamento relativamente barato e bastante simples, tanto para operação quanto para a interpretação de resultados - sem a necessidade de uma alta especialização por parte do analista. O mesmo consiste em um sistema emissor (queimador com um aspersor), um sistema ótico que inclui filtros que evitam interferências nas medições, expurgando assim emissões de outros cátions, além de um sistema sensor que determina a intensidade da emissão do cátion em questão. Sua aplicabilidade pode ser estendida aos metais alcalinos e alcalino terrosos (Barnes *et al.*, 1945).

No procedimento experimental, foram ainda necessários os usos de uma balança analítica semi-micro com dupla escala (marca: Shimadzu, modelo AUW-D), um banho de ultra-som (marca: Unique group, modelo USc-2800, frequência: 50/60Hz) e uma centrífuga (marca: FANEM, modelo 206 BL, rotação de 3500 RPM, força de 1944g).

2.2 Metodologia

Seguindo as instruções do manual do fotômetro, as medidas foram feitas de modo a garantir um regime estável de operação.

A curva de calibração analítica foi calculada com as soluções-padrão de sódio, nas seguintes concentrações: 80, 90, 100 e 110 ppm (y_{Na} , em ppm). As massas de cloreto de sódio x_{NaCl} (em mg) correspondentes a cada uma dessas concentrações foram calculadas segundo a Equação (1), que envolve a massa molecular de cloreto de sódio (z_{NaCl}) e a massa atômica do Na (w_{Na}).

$$x_{NaCl} = \frac{y_{Na} \times z_{NaCl}}{w_{Na}} \quad \text{Eq. (1)}$$

As amostras de bentonitas foram coletadas da linha de produção aplicando-se o método de *quarteio* para garantir sua representatividade. Em seguida, foram realizados os procedimentos específicos de preparo das amostras: *a)* Lavou-se todo o material a ser utilizado e enxaguou-se com água destilada para eliminar possíveis resíduos de sódio; *b)* Preparou-se 1000 mL de uma solução $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de acetato de amônio;

Considerando-se que os resultados de CTC obtidos para as Amostras *A* e *B*, através das rotinas laboratoriais da indústria visitada foram de 68,39 (CTC/100meq) e 66,12 (CTC/meq), respectivamente, foi possível estabelecer uma fórmula que relacionasse o teor de carbonato de sódio estabelecido pelo fabricante e a concentração de sódio que seria obtida na solução, a partir da massa de argila pesada.

Assim, foram pesadas a massa de bentonita calculada em função do teor de carbonato de sódio declarado pelo fabricante, conforme Equação (2), com intuito de que o valor de sódio estivesse entre o máximo e mínimo da curva de calibração (80-110 ppm de Na).

$$w_{\text{Bentonita}} = \frac{k_{\text{Na}} \times eq_{\text{químico}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times 5}{p_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times w_{\text{Na}}} \quad \text{Eq. (2)}$$

em que $w_{\text{Bentonita}}$ corresponde a massa de bentonita a ser pesada (em mg); k_{Na} refere-se a concentração de sódio desejada na leitura (em ppm); $eq_{\text{químico}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ corresponde a metade da massa molecular do carbonato de sódio; $p_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ corresponde ao percentual de carbonato de sódio declarado pelo fabricante. A constante 5 é decorrente das gestões volumétricas e das conversões de unidades envolvidas.

Transferiu-se para um matraz de 50 ml a massa pesada e adicionou-se a solução de acetato de amônio em uma quantidade inferior ao volume total do balão (aproximadamente 1 cm abaixo da linha de aferição); a partir disto, colocou-se a suspensão da amostra no aparelho de ultra-som, submetendo-a ao valor máximo de frequência por 40 minutos; decorrido o tempo de aplicação do ultra-som, os matrizes foram retirados do banho, deixando-se que a temperatura se equilibrasse com a temperatura do laboratório. Completou-se então o volume de 50,00 ml com a solução de acetato de amônio. Esta suspensão, após agitação, foi submetida à centrifugação para decantar a fração de bentonita, a que poderia obstruir o tubo do sistema aspersor do fotômetro; por fim, realizou-se a leitura das diferentes soluções identificadas correspondentes aos padrões e as bentonitas.

3. RESULTADOS & DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados da calibração do fotômetro de chama e do teor das bentonitas sodificadas utilizando o mesmo aparelho.

3.1. Calibração do fotômetro de chama

O primeiro passo da elaboração da análise foi a calibração do equipamento, seguindo a metodologia apresentada no item anterior. Assim, estabeleceu-se as seguintes concentrações de soluções de sódio (partindo do uso de NaCl) para o cálculo da curva, obtendo-se os seguintes resultados (TABELA I):

Considerou-se a leitura de água destilada como o valor “zero” de concentração de sódio, sendo verificada antes de cada leitura de padrões e/ou amostras.

TABELA I: Resultado da calibração do fotômetro de chama (valores em ppm). As leituras dos padrões encontram-se nas colunas correspondentes a cada ensaio. O erro experimental de leitura do equipamento foi *estimado* em $\pm 0,50$ ppm, uma vez que a leitura mínima do equipamento é 1 ppm.

Concentração (ppm)	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio	Valor médio
80	80	82	79	80,33
90	86	85	88	86,33
100	92	92	93	92,33
110	97	97	96	96,67

A Figura 1 apresenta os dados dos valores médios da leitura do fotômetro e o correspondente desvio-padrão dos dados da TABELA I. A curva resultante tende a ser logarítmica numa escala maior, por exemplo entre 50 e 200 ppm, conforme resultados de outros autores referentes a diversos materiais (Barnes *et al.*, 1945; Walsh, 1952; Hald, 1947; Ramsay, 1950; Chen *et al.*, 2005), entretanto, observou-se uma linearidade considerável em um intervalo menor, para o caso particular dos materiais analisados neste trabalho. De todo modo, tais resultados estão de acordo com a limitação do equipamento e do procedimento experimental apresentado.

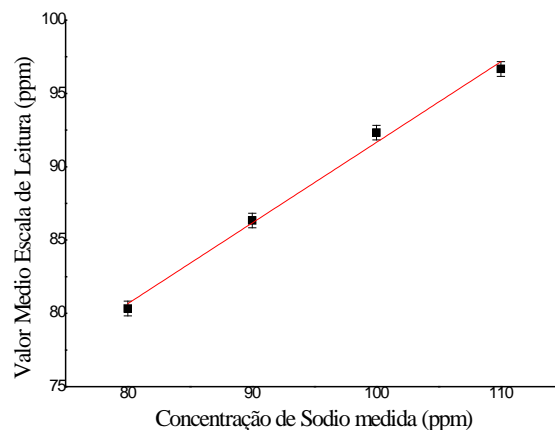


Figura 1. Curva de calibração do teor de sódio e a correspondente leitura do fotômetro de chama, considerando os valores apresentado na TABELA I.

É importante observar que a pressão, a quantidade de líquido e a umidade do ar comprimido podem influenciar os resultados (Barnes *et al.*, 1945; Walsh, 1952; Hald, 1947; Ramsay, 1950; Chen *et al.*, 2005). As concentrações trabalhadas foram escolhidas considerando que faixas elevadas apresentam o efeito da auto-absorção, *i.e.*, a absorção da luz do sódio emitida do interior (mais quente da chama, zona oxidante) pela parte mais exterior / periférica (e de mais baixas temperaturas, *i.e.*, zona redutora) da mesma, diminuindo assim a sensibilidade do detector (Barnes *et al.*, 1945). É cabível citar que, ao se utilizar amostras muito diluídas, um cuidado extremo deve ser exercido de forma a se evitar interferências espectrais devido a contaminação por outros elementos (Barnes *et al.*, 1945). O armazenamento das soluções foi feito evitando-se valores elevados de pH, porque determinadas soluções alcalinas não podem ser mantidas por muito tempo em vasilhames ordinários de vidro, pois os mesmos têm em sua composição diversos metais alcalinos e alcalino-terrosos (Nascimento e Zanotto, 2007), provocando uma contaminação deste tipo.

3.2. Análise do teor de sódio em argilas modificadas nanoestruturalmente

Os valores resultantes para cada amostra, obtido na leitura do fotômetro de chama, foram utilizados para calcular o percentual de sódio, assim como os percentuais de óxido de sódio e de

carbonato de sódio nas amostras referenciadas, considerando a aproximação linear entre 80 e 110 ppm de sódio apresentada na Figura 1, através das seguintes expressão:

$$\text{Na}(\%) = \frac{k_{\text{Na}} \times 5}{w_{\text{Bentonita}}} \quad \text{Eq. (3)}$$

A partir da equação acima é possível estimar a porcentagem do óxido de sódio em função da porcentagem de sódio obtida a partir de uma simples dependência linear: $\text{Na}_2\text{O}(\%) = 1,348 \cdot \text{Na}(\%)$, em que a constante 1,348 resulta do quociente entre a massa molecular do óxido de sódio e a massa atômica do sódio multiplicada por 2. É fácil concluir que a porcentagem de carbonato de sódio equivalente corresponde a: $\text{Na}_2\text{CO}_3(\%) = 1,710 \cdot \text{Na}_2\text{O}(\%)$, onde a constante 1,710 resulta do quociente entre a massa molecular do carbonato de sódio e a massa molecular do óxido de sódio.

Considerando-se que as argilas possuem diferentes teores de umidade, a expressão dos resultados referem-se à argila seca, a qual se calcula pela Equação (4).

$$w_{\text{Bentonita}} = w_{\text{Bentonita úmida}} \frac{100 - p_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \quad \text{Eq. (4)}$$

em que $w_{\text{Bentonita}}$ corresponde a massa de bentonita pesada, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ a porcentagem de água (H_2O) e $w_{\text{Bentonita.úmida}}$ refere-se a massa de bentonita úmida.

Baseando-se nas fórmulas mencionadas anteriormente, foram obtidos os resultados registrados na TABELA II:

TABELA II. Resultados do cálculo do teor de sódio das análises das bentonitas sodificadas utilizando fotômetro de chama calibrado. Os ensaios 1 e 2 correspondem aos resultados das análises da amostra *A* ao passo que os ensaios 3 e 4 correspondem aos resultados das análises da amostra *B*.

Ensaio	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	$w_{\text{Bentonita úmida}}$ (mg)	k_{Na} (ppm)	$w_{\text{Bentonita}}$ (mg)	Na (%)	Na_2O (%)	Na_2CO_3 (%)
A	1	272,5	88	234,9	1,87	2,52	4,32
	2	294,1	95	253,5	1,87	2,53	4,32
B	3	332,5	80	288,7	1,39	1,87	3,19
	4	389,6	95	338,3	1,40	1,89	3,24
Fator de Conversão de Na para Na_2O						1,348	
Fator de Conversão de Na_2O para Na_2CO_3						1,710	

Outros íons – como por exemplo Mg^{2+} e Ca^{2+} , que também formam parte das esmectitas policatiônicas, poderão ser quantificados por este método se houver um equipamento que permita tais leituras. Tal procedimento vale para equipamentos e / ou técnicas similares.

4. CONCLUSÕES

O método é prático, pois, não requer conhecimento aprofundado da técnica para sua efetivação e informa os resultados com rapidez. O procedimento apresentado resulta em valores razoáveis, com metodologia simples, rápida e de custo reduzido como método para acompanhamento da produção na avaliação das quantidades de sódio em argilas bentonitas modificadas nanoestruturalmente. A preparação das amostras não demanda demasiado tempo, e a curva de calibração do equipamento é de fácil obtenção. Tal curva pode resultar numa reta ou mesmo numa função logarítmica, sendo que as leituras das amostras poderão ser interpoladas aos limites da calibração. Em geral, espera-se que para intervalos pequenos (poucos ppm) a curva de calibração deva ser aproximadamente linear considerando pequenas variações de concentração do metal alcalino.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (contratos 305373/2009-9 e 479799/2010-5), CAPES, Companhia Brasileira de Bentonita (www.cbb.ind.br), Petrobras / FAPEX (contrato 4600251968: “Seleção, Purificação e Caracterização de Argilas Bentoníticas para obtenção de Nanocompositos Poliméricos”), FAPESB, Millenium e Lyondell Química do Brasil (atual Cristal) pelos apoios financeiros e técnicos na realização deste estudo. Os autores agradecem também a A. R. M. Junior, D. C. Souza, D. S. Coelho e R. M. Fontes, estudantes de iniciação científica do PROTEC-UFBA, pelo apoio na obtenção dos resultados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. E. Zanini; *Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos*. Dissertação de mestrado, PPG-Cemat / UFCG (2008).
- R. B. Barnes, d. Richardson, J. W. Berry, R. L. Hood; “Flame photometry: a rapid analytical procedure”. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17** (1945) 605-611.
- E. G. Walsh; “Internal standard flame photometry”, *J. Sci. Instrum.* **29** (1952) 23-25.
- P. M. Hald; “The flame photometer for the measurement of sodium and potassium in biological materials”. *J. Biol. Chem.* **167** (1947) 499-510.
- J. A. Ramsay; “The determination of sodium in small volumes of fluid by flame photometry”. *J. Exp. Biol.* **27** (1950) 253-499.
- M.-J. Chen, Y.-T. Hsieh, Y.-M. Weng, R. Y.-Y. Chiou; “Flame photometric determination of salinity in processed foods”. *Food Chem.* **91** (2005) 765-770.
- P. S. Santos; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. 1. Ed. Edgard Blücher Ltda (1992).
- L. E. Neves; “Estudo prático de argilas por difratometria de raios-X”. *Boletim Técnico da Petrobras* **11** (1968) 123-135.
- D. A. Steck. “Sodium D Line Data”. Los Alamos National Laboratory - Technical Report (2000).
- M. L. F. Nascimento, E. D. Zantotto; “Diffusion processes in vitreous silica revisited”. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **48** (2007) 201-217.
- M. Ribani; C. B. G. Bottoli,; C. H. Collins,; J. C. S. F. Jardim; “Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos”. *Química Nova* **27** (2004) 771-780.