

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS E DIATOMITAS E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES

Enéderson Rossetto, Rosa Beraldin, Fábio Garcia Penha e Sibe B. C. Pergher*

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim – RS, Brasil

Recebido em 23/9/08; aceito em 28/4/09; publicado na web em 6/10/09

BENTONITES AND DIATOMITES CLAYS CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN ADSORPTION. Five samples of natural clays denominated: diatomite, CN-20, CN-29, CN-40 and CN-45 from Aliança Latina LTDA were characterized by different supplementary techniques such as: XRD, chemical analysis, adsorption N_2 measurements, infrared spectroscopy analysis, thermogravimetric analysis. Clays were tested in adsorption of blue methylene. All of isotherms adjust in a model of physics adsorption with formation of multilayers, however in the case of diatomite was a favorable adsorption (type II) and the CNs were a not favorable adsorption (type III). In the case of CNs had flocculation of clay in high concentration of coloring.

Keywords: characterization; adsorption; clays.

INTRODUÇÃO

As argilas, por serem um material natural e considerado barato, estão sendo muito estudadas nos últimos anos como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes.¹⁻⁷ Estes minerais são filossilicatos hidratados que, devido ao fenômeno de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar, por exemplo, de Si^{+4} por Al^{+3} , apresentam cátions trocáveis entre as lâminas e por isto possuem alta capacidade de troca catiônica (CTC).⁸

Bentonitas⁷ são argilas do grupo das montmorillonitas, que possuem como cátions de compensação Na^+ e Ca^{+2} . A montmorillonita é uma argila que possui unidade estrutural tipo 2:1, uma folha de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais (Figura 1S, material suplementar).⁹

Diatomitas^{10,11} são argilas formadas pela acumulação de esqueletos de algas marinhas que contêm 87-91% de sílica SiO_2 , com quantidades significativas de alumina, Al_2O_3 , e óxido de ferro, Fe_2O_3 . Apresentam estrutura porosa, podendo ser usadas como material adsorvente e em catálise.

O azul de metileno, um corante catiônico, apresenta afinidade pela superfície das argilas e pode ser usado como uma molécula sonda no auxílio da determinação das características da superfície do mineral e, também, para propor modelos de adsorção para outras moléculas semelhantes a este corante.²

O trabalho tem como objetivos caracterizar amostras de argilas naturais fornecidas pela Aliança Latina Ltda. e estudar as propriedades de adsorção destes materiais.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Cinco amostras de argilas naturais, denominadas CN-20, CN-29, CN-40, CN-45 e Diatomita foram fornecidas pela Aliança Latina Ltda. (Rio Negro - Argentina).

Caracterização

As amostras de argilas naturais foram caracterizadas através de diversas técnicas complementares, tais como difração de raios X (DRX), análise mineralógica, medidas de adsorção de N_2 , análise espectroscópica no infravermelho, análise termogravimétrica, análise química e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O equipamento utilizado para as análises de DRX foi um difratômetro modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A análise textural dos materiais foi realizada utilizando um Autosorb-1 da Quantachrome (Nova-2200e). Antes da análise, cerca de 100 mg de amostra foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 300 °C por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido (77 K). As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras foram obtidas em um MEV SSZ 550 Shimadzu e as amostras foram previamente atomizadas com ouro.

A análise termogravimétrica foi realizada em um TGA Q50 V6.4. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em fluxo de N_2 de 40-60 mL/min.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo 8300. O espectro foi obtido com 32 varreduras e com 4 cm^{-1} de resolução. Para a análise, a amostra foi preparada na forma de pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Uma diluição de cerca de 10% de amostra foi realizada com KBr.

A análise da composição foi realizada por fluorescência de raios X (FRX). Para esta análise, a argila é misturada com um fundente (mistura de tetraaborato e metaborato de lítio), numa relação em massa de 1:5 (argila:fundente). Esta mistura é homogeneizada e, a seguir, são adicionadas 0,3 mL de solução de LiBr a 4% em peso. O cadinho contendo a mistura é levado à fusão num forno Rigaku à 1200 °C, por aproximadamente 7 min. A pastilha formada é analisada utilizando-se um espectro de raios Philips modelo PW 148D. Este equipamento possui um tubo gerador de raios de ródio.

Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados empregando-se 100 mg de cada argila e 50 mL de solução de azul de metileno, nas concentrações de $5 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. A argila e o corante fo-

*e-mail: pergher@uri.com.br

ram colocados em contato durante 2 h sob agitação de 125 rpm a 26 °C. A quantidade adsorvida foi determinada pela diferença da concentração de azul de metileno das soluções antes e após o processo de adsorção. A concentração de azul de metileno foi medida via espectrofotometria de UV (Spectrometer Perkinelmer Lambda EZ 150) em 665 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise por DRX

As amostras de argilas foram inicialmente caracterizadas por difração de raios X. A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos. Observa-se que os materiais, excetuando-se a diatomita, possuem um pico em aproximadamente $2\theta = 7^\circ$ indicando que são essencialmente montmorillonitas. Ao calcinar os materiais a 500 °C por 3 h (Figura 2S, material suplementar) ocorre um deslocamento deste primeiro pico, indicando uma diminuição do espaçamento basal (d 001). O que está de acordo com a idéia de que a 500 °C ocorre eliminação de águas de hidratação de cátions interlamelares, provocando o colapso da estrutura (Figura 3S, material suplementar). Os valores do espaçamento basal encontrados estão na Tabela 1. Observam-se diferentes intensidades para o primeiro pico nos diferentes materiais. Isso seria um indicativo da organização dos materiais lamelares (empilhamento). No caso das amostras naturais, a CN-29 aparentemente seria um material mais ordenado. A diatomita calcinada apresentou um pico de aproximadamente 9° , que poderia ser a presença de montmorillonita que aparece normalmente junto com as diatomitas.

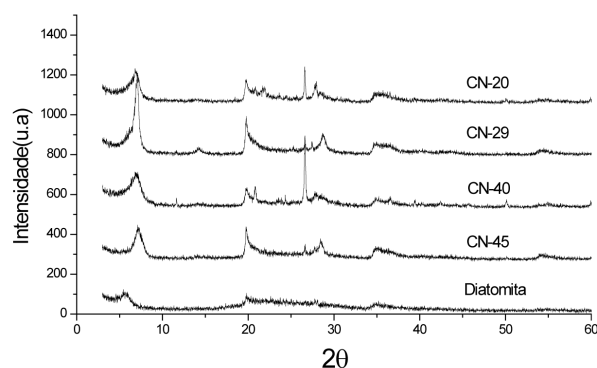


Figura 1. Difratograma de raios X das argilas naturais

Tabela 1. Valores dos espaçamentos basais d001 dos materiais

Espaçamento Basal		
Amostras	d natural (Å)	d calcinada (Å)
CN-20	12,80	9,80
CN-29	12,60	9,87
CN-40	12,90	9,80
CN-45	12,32	9,60
Diatomita	17,11	9,92 (pouco intenso)

A análise mineralógica realizada comparando-se os difratogramas obtidos com os padrões da biblioteca do equipamento de DRX mostrou que os materiais são essencialmente montmorillonitas e que possuem como impurezas gipso, plagioclásio, quartzo, feldspato alcalino e anatásio (Tabela 2).

Tabela 2. Composição Mineralógica dos materiais

Amostras	CN-20	CN-29	CN-40	CN-45	Diatomita
Montmorillonita	X	X	X	X	X
Gipso		X	X		
Quartzo	X	X	X	X	
Plagioclásio	X		X		
Feldspato		X			
Anatásio		X			
Diatomita					X

Área superficial específica

Através da análise dos dados de adsorção de N_2 nos diferentes materiais, foram calculadas as áreas superficiais específicas segundo o método BET.¹² Os resultados estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que os materiais apresentam elevadas áreas superficiais, sendo que a maior foi a da diatomita. As áreas obtidas são similares às normalmente obtidas para materiais lamelares e argilas montmorillonitas. A ordem crescente de áreas superficiais é $CN-45 < CN-29 < CN-20 < CN-40 < diatomita$. Isto está de acordo a porosidade dos materiais e a acessibilidade de molécula de N_2 . No caso da diatomita observa-se uma área superficial elevada (153 m²/g) devido a sua morfologia e porosidade.

Tabela 3. Áreas superficiais específicas BET dos materiais

Amostras	Área superficial (m ² /g)
CN-20	76,30
CN-29	46,24
CN-40	79,96
CN-45	30,73
Diatomita	153,13

Infravermelho

A Figura 2 apresenta os espectros de refletância difusa na região do infravermelho, os sinais aparecem na região de estiramento e deformação de OH. A banda observada a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a combinações de oscilações simétricas e assimétricas do OH

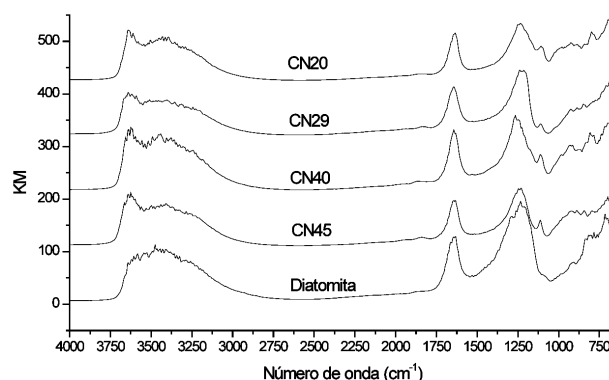


Figura 2. Espectro de infravermelho dos materiais

da molécula de água ou pode ser devida a oscilações de molécula de água localizadas em posições diferentes da estrutura.^{13,14}

A banda observada a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ refere-se à interação do OH com o oxigênio da estrutura da argila. Na região entre 600 e 1500 cm^{-1} observam-se vibrações referentes à estrutura da montmorillonita. A vibração em 1120 cm^{-1} refere-se à vibração do estiramento Si-O dos oxigênios apical da lâmina tetraédrica. A banda a $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ é devida ao grupo OH ligado aos átomos de Al. A região de $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ está relacionada a diferentes vibrações Si-O e Si-O-Al.¹⁵ A banda a $\sim 1235\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento assimétrico de Si-O-Si da estrutura.¹⁶

Analisando o espectro da Diatomita, observam-se grandes diferenças na região de 600 a 1500 cm^{-1} , indicando que não se trata de uma argila montmorillonita. Ocorre o desaparecimento das bandas a 1120 e 930 cm^{-1} , referentes a vibrações Si-O e OH-Al típicas das lâminas das argilas. Observa-se uma intensificação da banda a 1235 cm^{-1} referente à vibração Si-O-Si, típica de diatomitas por possuírem elevada quantidade de SiO_2 .

Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica (Tabela 4) mostram que as montmorillonitas possuem uma perda de peso similar nas etapas de aquecimento. A primeira etapa de aquecimento (até 100°C) refere-se à água adsorvida nos materiais e é a que apresenta a maior perda de massa. As etapas seguintes referem-se a perdas de água de hidratação dos cátions interlamelares. A temperaturas mais elevadas ocorre desidroxilação da estrutura, com o seu colapso. A diatomita apresentou uma maior perda de peso, indicando uma maior quantidade de água adsorvida, o que está de acordo com sua maior área superficial.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias (Figura 3) mostraram que os materiais, exceto a diatomita, apresentam morfologia lamelar. Os diâmetros das partículas variam de 5 a $150\text{ }\mu\text{m}$ para as montmorillonitas. A diatomita apresenta diâmetros pequenos ($<10\text{ }\mu\text{m}$), em sua grande maioria, observa-se na amostra de diatomita uma morfologia tubular com poros, característica destes materiais, além de cristais de material lamelar que provavelmente seja a montmorillonita.

Isotermas de adsorção

A Figura 4a mostra a isoterma de adsorção para a CN-45, sendo que para a CN29 e CN20 o resultado foi semelhante e está apresentado na Figura 5S. A Figura 4b mostra a isoterma da adsorção para a diatomita. Observa-se que todas as isotermas se ajustam a um modelo de adsorção física com formação de multicamadas, porém a diatomita mostra uma adsorção favorável (tipo II) e as CNs, uma adsorção não favorável (tipo III). A diferença entre os modelos de adsorção entre a

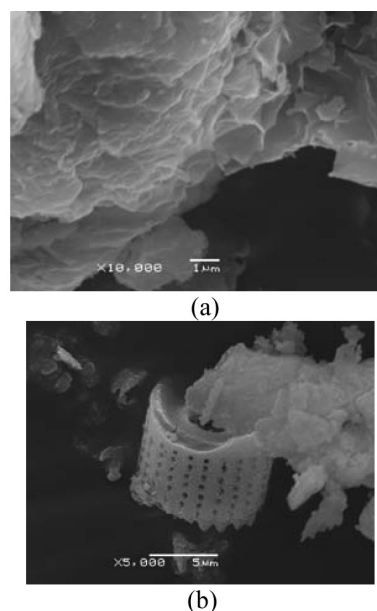


Figura 3. Micrografias (MEV) (a) CN-45 (b) diatomita (as micrografias dos outros materiais estão na Figura 4S do material suplementar)

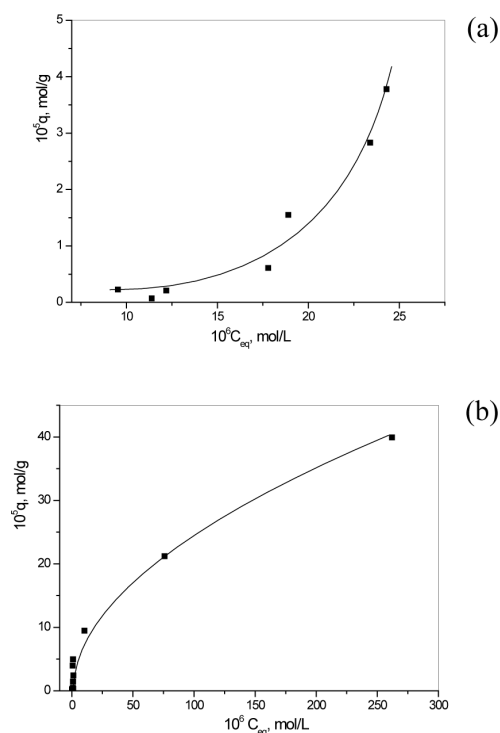


Figura 4. Isotermas de adsorção: (a) CN-45 e (b) diatomita, $T = 26^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,00$

Tabela 4. Resultados da análise termogravimétrica

Amostras	Temperatura $^\circ\text{C}$					% Resíduo
	25-100	100-200	200-400	400-600	600-800	
CN-20	9,59%	0,51%	0,65%	2,09%	0,99%	85,62%
CN-29	9,25%	0,56%	0,59%	1,53%	2,56%	84,18%
CN-40	9,05%	0,52%	0,55%	2,70%	0,67%	86,96%
CN-45	10,1%	0,40%	0,42%	1,43%	2,86%	85,90%
Diatomita	14,0%	2,59%	2,12%	1,87%	0,68%	78,91%

diatomita e as CNs é devida a suas estruturas cristalinas e composições químicas diferentes. Um modelo de adsorção para as CNs está representado na Figura 5 e para a diatomita, na Figura 6.

A adsorção não favorável para as CNs pode ser devida ao fato delas apresentarem uma estrutura lamelar, que dificulta a adsorção interna do corante, etapa 1 (Figura 6). A adsorção sobre a superfície externa da argila parece não ser favorável, ou seja, o corante não apresenta afinidade pela superfície externa das CNs. A molécula do corante deve se difundir para a região interlamelar⁸ e só após esta etapa a adsorção passa a ser favorável. Portanto, o corante apresenta afinidade pela região interlamelar da argila, provavelmente por um

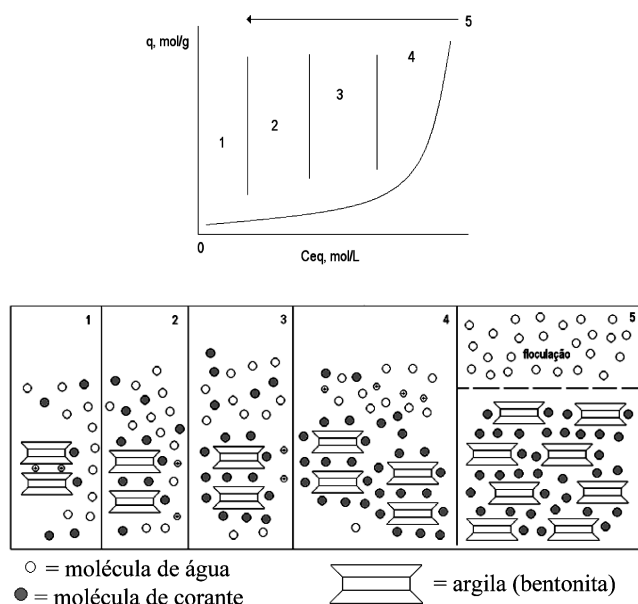


Figura 5. Modelo de adsorção para as CNs

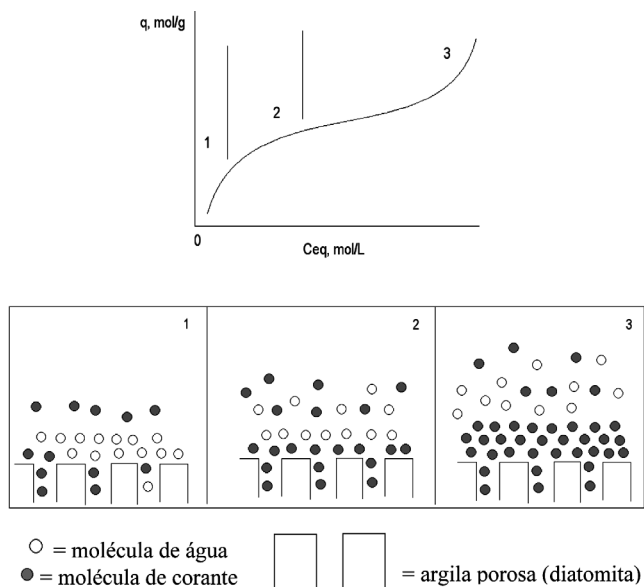


Figura 6. Modelo de adsorção para a diatomita

processo de troca catiônica, etapas 2 e 3. Neste ponto começam a ocorrer interações entre as partículas de argilas adsorvidas com o corante, etapa 4. Chega-se então num ponto, etapa 5, onde existe a atração de muitas partículas de argilas adsorvidas com o corante e ocorre a floculação da argila. Neste ponto a solução aquosa fica incolor e a concentração do corante de equilíbrio tende a zero.

A diatomita não apresenta estrutura lamelar, e sim estrutura porosa. O modelo de adsorção é de outro tipo (tipo II) e nota-se que a quantidade de corante adsorvido pela diatomita é bem maior do que para as CNs, o que está de acordo com sua maior área superficial. Neste caso, como a adsorção é preferencialmente interna, não ocorre a floculação.

CONCLUSÕES

A série de argilas CNs apresentaram características similares, eram essencialmente motmorillonitas e apresentaram uma adsorção não favorável (tipo III). Em elevadas concentrações ocorre floculação.

A diatomita apresentou características diferenciadas, sua estrutura particular proporcionou uma elevada área superficial e apresentou uma adsorção favorável (tipo II). Os resultados indicam que a morfologia, área superficial e composição química dos materiais cumprem um papel importante na adsorção.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, encontram-se as Figuras 1S a 5S.

REFERÊNCIAS

- Hajjaji, M.; Alami, A.; Bouadili, A. E.; *J. Hazard. Mater. B* **2006**, 135, 188.
- Gurses, A.; Dogar, Ç.; Yalçın, M.; Açıkyıldız, M.; Bayrak, R.; Karaca, S.; *J. Hazard. Mater. B* **2006**, 131, 217.
- Bukallah, S. B.; Raulf, M. A.; AlAli, S. S.; *Dyes Pigm.* **2007**, 74, 85.
- Eren, E.; Afsin, B.; *Dyes Pigm.* **2008**, 76, 220.
- Hu, Q. H.; Qiao, S. Z.; Haghseresht, F.; Wilson, M. A.; Lu, G. Q.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 733.
- Mouzdahir, Y. E.; Elmchaouri, A.; Mahboub, R.; Gil, A.; Korili, S. A.; *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 521621.
- Ozacar, M.; Sengil, I. A.; *J. Environm. Manag.* **2006**, 80, 372.
- Neumann, M. G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, R. A.; Cavaleiro, C. C. S.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 818.
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1282.
- Tsai, W.-T.; Lai, C.-W.; Hsien, K.-J.; *J. Colloid Interf. Sci* **2006**, 297, 749.
- Hadjadj-Aoul, O.; Belabbles, R.; Belkadi, M.; Guermouche, M. H.; *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 240, 131.
- Gregg, S. I.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, surface Area and Porosity*, Academic Press: London, 1982.
- Gianeto, G.; Montes, A.; Rodrigues, G.; *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Edit: Caracas, 2000.
- Hunger, J.; Beta, I. A.; Bolhlig, H.; Ling, C.; Jobic, H.; Hunger, B.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 342.
- Tichit, D.; Fajula, F.; Figueras, F.; Ducourant, B.; Mascherpa, G.; Gueguen, C.; *Clays Clay Miner.* **1988**, 36, 369.
- Araujo, R. S.; Azevedo, D. C. S.; Rodrigues-Castellan, E.; Jiménez-López, A.; Calvacante Jr., C. L.; *J. Mol. Catal A: Chem.* **2008**, 281, 154.