

ARGILAS MONTMORILLONITAS PARAIBANAS BENEFICIADAS POR MOAGEM E PENEIRAMENTO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DE RODAMINA

Montmorillonite clays from Paraíba state processed by grinding and screening: Rhodamine adsorption study

Paloma Russely Dantas Simão de Freitas¹; Malena Pergher Palmieri¹; Anderson Parodia²;
Sibele Berenice Castellã Pergher².

¹ Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN Natal, RN. *E-mail*: paloma.russely@hotmail.com

² LABPEMOL – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN Natal, RN.

Data do recebimento: 10/04/2018 - Data do aceite: 14/06/2018

RESUMO: Argilas bentonitas, essencialmente montmorillonitas, são materiais de grande interesse devido a sua aplicação em vários setores e em especial para processos adsortivos. Uma argila muito empregada é a Bofe, entretanto sua jazida está se esgotando. Em vista disso, vários estudos de novas argilas vêm sendo realizados para ver a viabilidade de substituição da Bofe. Neste sentido, este trabalho visa caracterizar, beneficiar e avaliar as capacidades adsortivas de novas argilas montmorillonitas (FCN e CN Clara), provenientes de uma jazida ao norte da Paraíba. As argilas foram beneficiadas por processos de diminuição granulométrica (moinho de bolas e peneiramento) e caracterizadas por análises de composição química (FRX), fases cristalográficas (DRX) e testes de adsorção de rodamina B (empregando UV-Vis). Os resultados apontaram que as argilas apresentam boas propriedades adsortivas, podendo ser empregadas industrialmente, e que o processo de beneficiamento por moagem é eficiente para a separação de quartzo dos argilominerais.

Palavras-chave: Argila. Montmorillonita. Adsorção. Rodamina B. Beneficiamento.

ABSTRACT: Bentonites Clays, mainly montmorillonites are materials of great interest due to their application in several sectors and especially for adsorptive processes. Bofe is a widely used clay, although its deposit is running out. In view of this, several studies of new clays have been carried out

in order to see the feasibility of replacing Bofe. Therefore, this work aims to characterize, benefit and evaluate the adsorptive capacities of new montmorillonite clays (FCN and CN Clara) from a deposit situated in the north of Paraíba state. The clays were characterized by chemical composition analysis (FRX), crystallographic phases (XRD) and adsorption tests of rhodamine B (using UV-Vis) by granulometric reduction processes (ball mill and sieving). The results indicated that the clays have good adsorptive properties, and can be used industrially and that the milling process is efficient for the separation of quartz from the clay minerals.

Keywords: Clay. Montmorillonite. Adsorption. Rhodamine B. Benefit.

Introdução

As argilas são materiais naturais que apresentam algumas propriedades muito interessantes que possibilitam diversas aplicações industriais. Entre elas, estão as argilas Bentonitas, pertencentes à família das esmectitas, as quais apresentam em sua composição o argilomineral montmorillonita. Esse material pode ser aplicado como matéria-prima em massa cerâmica, catalisadores, processos de adsorção, purificação da água, em novos setores industriais, como na nanotecnologia, entre outros. No Brasil, existe uma ampla diversidade de jazidas de argilas com potencial de aplicação industrial. A Paraíba foi o estado que apresentou as primeiras reservas das argilas bentonitas, encontradas em 1961, no município de Boa Vista (CUTRIM, 2015; THOMPSON, 2012).

A importância que esse material apresenta dentro do desenvolvimento tecnológico atual vai além dos rudimentares usos dos povos primitivos, tais como a utilização de barro rico em argilas para fabricação de utensílios de usos diários, como vasos para armazenamento de líquidos ou alimentos, assim como seu diversificado uso em artes, em cerâmicas artesanais, por exemplo. (NAVARRO, 2006; FILHO, 1999; TEIXEIRA-NETO;

TEIXEIRA-NETO, 2009a; BERTOLINO et al., 2016).

No Brasil, uma das argilas mais utilizadas é a BOFE (bentonítica), também encontrada na Paraíba e muito utilizada na indústria brasileira. Porém, a disponibilidade dessa argila está em declínio, ou seja, suas reservas estão esgotando. Por isso, muitos estudos vêm sendo realizados com as argilas Bentonitas de novas jazidas com a finalidade de substituir a argila BOFE (TONNESEN, 2012).

Argilas possuem uma estrutura lamelar, sendo que essas lamelas são formadas pela associação de folhas de silício ordenadas tetraedricamente e folhas de alumínio ordenados octaedricamente, porém, essas lamelas possuem um balanço de cargas negativas, por isso, no espaçamento formado entre as lamelas, ocorre a presença de cátions (Na, Ca, Fe, entre outros) (BERTELLA, 2015; LEITE, 2008).

Os cátions presentes na região interlamelar não são fixados fortemente, sendo possível sua troca por outros cátions ou compostos. Dessa forma, uma boa maneira de estudar esses materiais é em estudos de adsorção. Corantes vêm sendo utilizados para esse propósito em trabalhos presentes na literatura, além de um cunho ambiental (POSTAI, 2013; CANNING, 2014).

As argilas estudadas neste trabalho (denominadas CN-clara e FCN) foram retiradas de uma nova jazida situada entre os municípios de Junco do Seridó, Soledade e Boa Vista (Região norte da Paraíba). Elas foram submetidas a um processo de beneficiamento por meio de moagem e peneiramento. Durante cada etapa do processo, as argilas foram submetidas a uma análise de Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX), com o objetivo de observar as diferenças geradas em sua estrutura cristalina e composição química, respectivamente. Os materiais obtidos foram utilizados para adsorção do corante catiônico Rodamina B*, com o objetivo de avaliar o processo de beneficiamento empregado, por meio da adsorção desse composto.

Procedimento Experimental

As argilas empregadas neste trabalho foram fornecidas pelo CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), no Rio de Janeiro, e provêm do estado da Paraíba. O procedimento experimental adotado neste trabalho está discriminado nos tópicos abaixo, como beneficiamento, caracterização dos materiais e os testes de adsorção.

Beneficiamento

O processo de beneficiamento de um argilomineral visa, inicialmente, remover impurezas e concentrar a fase argilomineral. Para tal, as argilas foram moídas e depois separadas por uma série de peneiras com os seguintes mesh: #80, #100, #325, #635. A Figura 1 representa este processo.

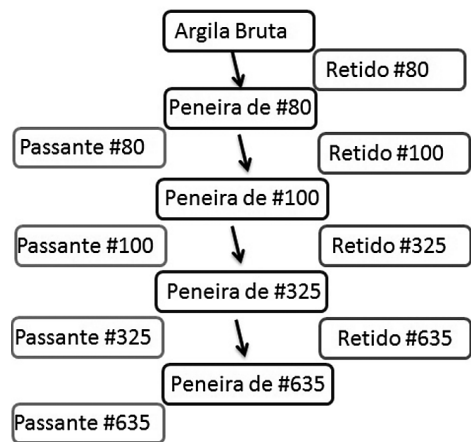
As amostras foram denominadas da seguinte forma: N X #n

Onde:

N = Nome da argila (FCN ou CNClara),
 X = Passante (fração que passou na peneira) ou Retido (fração que ficou retida na peneira),

#n (tamanho da malha da peneira em escala mesh). Exemplo: FCN Passante#100 equivale à fração de argila FCN que passou pela peneira de 100 mesh.

Figura 1 - Procedimento de Peneiramento das Argilas. Passante significa o que passou pelas peneiras e Retido, o que ficou retido.



Caracterização

Os materiais (Passante e Retido, Figura 1) foram caracterizados por Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX) para avaliar a composição química e fases cristalinas presentes nos materiais.

Fluorescência de Raios X

As análises de fluorescência de Raios X (FRX) foram realizadas num aparelho da Bruker, S2 Ranger, com radiação de Pd, ânodo de Ag e detector Xflash® Silicon Drift. A potência máxima é de 50 W, a voltagem máxima de 50 kV e a intensidade máxima de 2mA.

*Rodamina B é um corante violeta muito utilizado como marcador e por possuir fluorescência.

Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio do difratômetro Bruker D2 Phaser, empregando uma radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com um filtro de Ni, com intervalo 2θ de 2 e 70° com passo de $0,02^\circ$, utilizando uma corrente de 10 mA , a uma voltagem de 30kV , utilizando um detector Lynxeye.

Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados empregando 100 mL de uma solução de 50 ppm de rodamina B com 500 mg de cada fração de argila. Os mesmos foram conduzidos numa mesa orbital Solab modelo SL 180/DT na rotação de 150 rpm , em tempos de 10 a 60 min .

Após este tempo, o sobrenadante foi analisado em um espectroscópio de UV-Vis Hach modelo DR 5000, para avaliar a concentração de Rodamina B e, conseqüentemente, a adsorção pela fração de argila.

Uma curva de calibração foi realizada para relacionar a absorbância do UV-Vis com a concentração das soluções de Rodamina B. Para tal, foram preparadas diferentes soluções de Rodamina B com diferentes concentrações conhecidas e analisadas pelo UV-Vis. Para melhor definição de qual comprimento de onda utilizar, efetuou-se uma

varredura em toda a faixa do UV-VIS, dessa forma definiu-se que para este composto o comprimento de onda é 555nm .

Resultados

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X para algumas amostras selecionadas das frações obtidas das argilas FCN e CN Clara.

Figura 2 - Difratograma de raios X das diferentes frações para amostras CN Clara e FCN. (c: caulim; m: montmorillonita; q: quartzo)

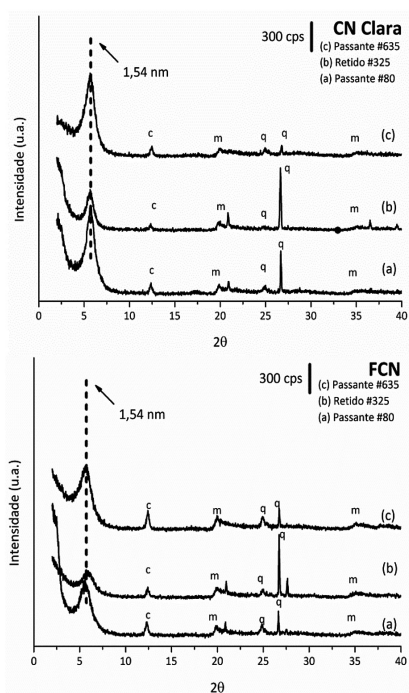


Tabela I - Resultados da análise química para a amostra CN Clara ($P = \text{Passante}; R = \text{Retido}$)

	CN Clara (frações em %)						
	R#80	P#80	R#100	P#100	R#325	P#325	P#635
SiO ₂	64,55	61,34	61,15	61,20	67,75	60,22	58,33
Al ₂ O ₃	19,45	20,73	20,84	20,87	16,71	20,77	21,22
Na ₂ O	1,4	0,7	1	1,1	0,5	0,9	1,2
K ₂ O	0,5	0,51	0,41	0,52	0,65	0,56	0,46
CaO	1,73	1,77	1,37	1,73	1,83	1,89	1,59
Fe ₂ O ₃	7,02	9,55	9,81	9,15	7,82	10,15	11,46

Observa-se que por meio do peneiramento é possível separar uma parte do quartzo do argilomineral, sendo representado na Figura 2 por uma reflexão intensa em 2θ igual a 25° e 27° . Principalmente na CN Clara (Figura 2) consegue-se separar o quartzo; constata-se que a fração passante #635 praticamente não possui quartzo, observa-se isso por meio da diminuição da intensidade da reflexão referente ao quartzo ($\sim 27^\circ 2\theta$). Além, é possível observar que na fração retida #325 da amostra FCN, há uma quantidade maior de quartzo em relação as outras frações. Portanto, é possível, através da moagem e peneiramento, reduzir os teores de quartzo de frações de argilas.

Além observa-se as reflexões típicas de uma argila bentonita, tais como o plano d001, as reflexões representadas na Figura 2 em 20° e $35^\circ 2\theta$ (referentes ao argilomineral montmorillonita), além da presença de caulinita, presente nos difratogramas na posição 2θ entre 10° e 15° (SANTOS, 1989).

Observa-se na Tabela 1 que as amostras apresentam como maiores constituintes os elementos silício e alumínio, além de apresentarem outros elementos que podem ser encontrados na região interlamelar dos materiais, tais como o sódio, cálcio e potássio. Outro ponto que pode ser observado é a presença em uma certa quantidade é o ferro, podendo ele estar na forma estrutural (dentro das lamelas das argilas) ou como cátion compensador de carga na região interlamelar.

Os resultados obtidos através da análise química por FRX também confirmam os resultados apresentados na Figura 2, as frações retidas possuem maior teor de SiO_2 do que as passantes, comprovando que se está retendo preferencialmente quartzo. Isso se observa principalmente na amostra retida #325 da CN Clara.

Para a amostra FCN observa-se que há uma maior porcentagem de alumínio em relação ao silício, quando comparado com os resultados obtidos para a amostra CN Clara, deve-se isso as características de formação dessa argila. Uma característica dos argilo minerais é que devido ao processo de formação um argilomineral de uma região pode apresentar composição e características distintas de um mesmo argilomineral de outra região, devido a isso processos industriais tendem a homogeneizar as amostras assim que extraídas das jazidas. (LUZ, 2018)

Para a amostra P#325 não foram determinadas as composições químicas devido ao fato que durante o processo de peneiramento em #635 toda amostra passou pela peneira.

Assim com a amostra CN Clara, a amostra FCN apresenta quantidades de sódio, cálcio, potássio e ferro como constituintes, estando estes na forma de cátion compensador de carga, somente o ferro podendo estar na forma estrutural, como citado acima.

Tabela II - Resultados da análise química para a amostra FCN

	FCN (frações em %)					
	R#80	P#80	R#100	P#100	R#325	P#635
SiO_2	59,31	57,30	55,82	57,09	59,28	56,81
Al_2O_3	24,30	24,87	25,30	24,37	24,02	25,23
Na_2O	0,3	1,3	1,3	1,2	0,9	-
K_2O	0,87	1,11	0,97	1,27	1,38	1,10
CaO	0,72	0,74	0,85	0,83	0,70	1
Fe_2O_3	8,71	8,42	9,41	9,02	8,12	9,74

Testes de Adsorção

Foram preparadas soluções de Rodamina B em diferentes concentrações: 10 a 50 ppm. Para a análise no UV-Vis, foi retirado 1 mL de cada concentração e diluído em 10 mL de água destilada. A Figura 3 apresenta a curva de calibração obtida por meio das soluções mencionadas.

Para essas soluções foi medida a absorbância no UV-Vis e o valor obtido foi plotado (Figura 3). Observa-se que a resposta é linear e os dados seguem a equação da reta $y = 0,0221x - 0,0859$, onde y é a absorbância observada no equipamento de UV-Vis e x é a concentração de Rodamina B em ppm na solução. Assim, uma solução de concentração desconhecida de rodamina B poderá ser medida usando o UV-Vis e calibrada através desta equação.

Figura 3 - Curva de calibração para determinação da concentração final

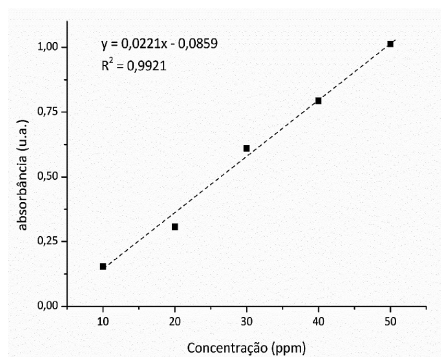
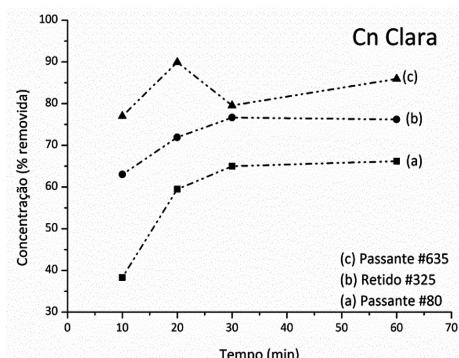


Figura 4 - Resultados de adsorção de Rodamina B, amostras CN Clara e FCN, tempos de 10, 20, 30, 60 min.

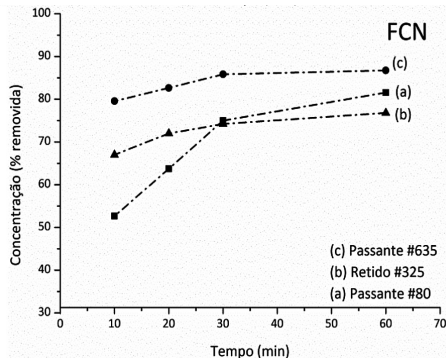


Para os testes de adsorção, foram utilizadas as frações passante #80, e #635 e a fração retida #325 para ambas as amostras. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos.

Observa-se que ambas as amostras possuem uma capacidade adsorptiva do corante utilizado bastante satisfatória, retendo em média 60 % de corante dentro de um ensaio de uma hora.

Analisando os resultados obtidos para a amostra CN Clara, observa-se que a amostra com uma maior quantidade adsorvida é a passante #635, apresentando uma adsorção máxima de aproximadamente 90 % em uma hora. Um resultado semelhante obteve-se para a amostra FCN, em que como diferenciação nota-se que a amostra passante #80 passa a adsorver mais corante a partir de um tempo de trinta minutos.

A diferenciação nas capacidades de adsorção de cada fração podem ser explicadas pelo processo de beneficiamento empregado nas amostras, em que a moagem e o posterior peneiramento diminuem o tamanho de partícula, aumentando a área superficial que fica em contato com corante. Além disso, pode-se observar que a diminuição na concentração de quartzo presente nas amostras (observa por meio da difração de raios e FRX) influência na capacidade adsorptiva das amostras. Dessa forma as amostras que obtiveram os melhores resultados em um ensaio de uma hora foram as passantes #635.



Conclusões

As argilas CN Clara e FCN são argilas essencialmente montmorillonitas possuindo um teor elevado de ferro e quartzo. O quartzo pode ser parcialmente e até totalmente eliminado através de beneficiamento por moagem e peneiramento. Os materiais (diferentes fra-

ções obtidas pela separação granulométrica) apresentaram boas propriedades adsorptivas. Os que apresentaram uma maior capacidade de adsorção, foram as frações passante #635 das duas argilas, por possuírem maior teor de argilomineral e menor quantidade de quartzo. Conclui-se que as argilas estudadas na nova jazida possuem propriedades interessantes podendo vir a serem um substituto da argila Bofe.

REFERÊNCIAS

- BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 116-123, 2015.
- CANNING, J.; HUYANG, G.; MA, M.; BEAVIS, A.; BISHOP, D.; COOK, K.; MCDONAGH A.; SHI, D.; PENG, G.D.; CROSSLEY, M.J. Percolation Diffusion into Self-Assembled Mesoporous Silica Microfibres. **Nanomaterials**. v. 4, p. 1-18, 2014.
- CUTRIM, A.A.; MARTÍN-CORTÉS, G. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Bentonitas da Paraíba**. Editora Interciência. 216p. RJ – 2015.
- POSTAI, D. L. **Adsorção de corantes com resíduos de sementes de Aleurites moluccana. L.WILLD. (EUPHORBIACEAE)**. 2013. 72 f Monografia, Centro de Ciências da saúde, Universidade do Vale do Itajaí, Santa Catarina.
- TONNESEN, D.A.; BERTOLINO, L.C.; LUZ, A.B.; SILVA, F.T.; TIMÓTEO, M.O. Caracterização Mineralógica e Beneficiamento das Bentonitas da Região de Cubati e Pedra Lavrada-Pb. **HOLOS**. v. 1, p. 2-14, 2012.
- THOMPSON, C. K.; KAH, L.C.; ASTINI, R.; BOWRING, S.A.; BUCHWALDT, W. Bentonite geochronology, marine geochemistry, and the Great Ordovician Biodiversification Event (GOBE). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 321-322, p. 88-101, 2012.
- SANTOS, P. DE SOUZA. **Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgar Blücher 1989. v. 1, 857 f.
- LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 303-308, 2008.
- LUZ, B. A.; OLIVEIRA, H. C. Argila/Bentonita. In: LUZ, B. A.; LINS, F. F. (org) **Rochas e Minerais Industriais**. CETEM/MCT. 2005. p. 217-230

