

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE MATERIAIS MICÁCEOS SINTETIZADOS A PARTIR DE CAULIM AMAZÔNICO*

Jéssica Brito Rocha¹

Fernanda Thamiles de Jesus Serrão²

Jhonny dos Santos Ramos³

Edemarino Araujo Hildebrando⁴

Resumo

Materiais micáceos, por conta de suas estruturas, podem apresentar boa propriedade adsorptiva. O presente estudo teve como objetivo a avaliação dessa propriedade de materiais micáceos sintetizados a partir de caulim amazônico. Essa síntese hidrotermal foi dividida em dois períodos, uma de 24H e a outra de 48H, à 150°C, resultando em dois materiais para avaliação: MSC24 (mica sintetizada a partir do caulim duro calcinado - 24H) e o MSC48 (mica sintetizada a partir do caulim duro calcinado - 48H). O material de partida e as fases formadas como produto reacional foram caracterizados por difração de raios X. Para melhor análise, foi realizado também o ensaio de adsorção no caulim duro *in natura* e calcinado em 700°C, para parâmetros comparativos. Para avaliação qualitativa no processo de adsorção, foi utilizado soluções aquosas com concentrações bem definidas, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L, de corante azul de metileno. A capacidade das amostras para remover o corante de soluções aquosas foram avaliadas através do método de batelada. Respondendo satisfatoriamente ao objetivo, os materiais de síntese demonstraram boa adsorção.

Palavras-chave: Caulim; Micas; Adsorção.

STUDY OF PROPERTIES OF ADSORPTION OF MICACEOUS MATERIALS SYNTHESIZED FROM AMAZONIAN KAOLIN

Abstract

Micaceous materials, due to their structures, may have good adsorptive properties. The present study aimed to evaluate this property of micaceous materials synthesized from Amazonian kaolin. This synthesis was divided in two periods, one in the period of 24H and the other in the period of 48H, at 150°C, resulting in two materials for evaluation: MSC24 (mica synthesized from calcined hard kaolin - 24H) and MSC48 (mica synthesized at from calcined hard kaolin - 48H). The starting material and the phases formed as reaction product were characterized by X-ray diffraction. For better analysis, the adsorption test was also carried out on the kaolin hard *in natura* and calcined at 700°C for comparative parameters. For qualitative evaluation in the adsorption process, aqueous solutions with well defined concentrations of 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L and 100 mg/L of methylene blue dye were used. The ability of the samples to remove the dye from aqueous solutions was evaluated by the batch method. Responding satisfactorily to the objective, the synthesis materials showed good adsorption.

Keywords: Kaolin; Micas; Adsorption.

¹ Graduanda em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua – PA, Brasil: brito-rocha@outlook.com.

² Graduanda em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua – PA, Brasil: fernandaserrao05@gmail.com.

³ Técnico em Química, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua – PA, Brasil: jhonnyramos@ufpa.br.

⁴ Engenheiro Químico, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Adjunto, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua – PA, Brasil: edemarino@ufpa.br.

1 INTRODUÇÃO

As micas são aluminossilicatos que apresentam unidade estrutural básica do tipo sanduíche, onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina [1].

As micas naturais são muito utilizadas, porém as micas sintéticas possuem vantagens em pureza e composição, pelo possível controle principalmente da quantidade das substituições isomórficas nos sólidos sintetizados, influenciando automaticamente na pureza e composição, e conseqüentemente, o surgimento de novas aplicações em uma ampla diversidade de produtos da indústria contemporânea [2, 3].

O material micáceo pode ser sintetizado a partir do caulim. Esse que é formado essencialmente pelo mineral caulinita, e destaca-se como um dos mais importantes minerais industriais e, provavelmente, um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre. O termo é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita como seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento [4].

Recursos e reservas de caulim são abundantes em todo o mundo. No Brasil, as reservas são da ordem de 5,0 bilhões de toneladas e concentram-se em sua quase totalidade (93%) nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíniferos do país: Rio Capim, no Estado do Pará; Jari, no Estado do Amapá; e no Estado do Amazonas, no município de Manaus [4].

O caulim duro, localizado na camada acima do caulim branco, é um caulim secundário, do tipo argila silicosa, essas contêm caulinita, ferro e outros componentes escorificantes [1], dessa forma não é aproveitado na empresa de papel.

O caulim duro será material de partida para as sínteses de materiais micáceos, que podem apresentar boa propriedade adsorviva. Atualmente, adsorventes não convencionais e de baixo custo, como por exemplo, as argilas e outros materiais com elevada área superficial tem sido utilizados com uma alternativa ao carvão ativo para a remoção de corantes de soluções aquosas em virtude deste último, possuir algumas desvantagens, como a difícil regeneração, a inflamabilidade, o preço relativamente alto, além do que o mesmo pode apresentar impurezas minerais e grupos funcionais contendo oxigênio que o deixam fracamente hidrofílico, resultando em baixa afinidade para a adsorção de corantes catiônicos ou aniônicos [5-7]

Assim, o objetivo desse trabalho consiste em avaliar a capacidade adsorviva de minerais micáceos obtidos a partir de caulim amazônico através de síntese hidrotérmica. Para isto foi utilizado o corante azul de metileno, por ser considerado segundo a literatura [8], como um composto modelo para estudos da remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais para ensaio

Caulim duro *In Natura* (CDIN)

O material em sua forma natural foi concedido por uma indústria que realiza o beneficiamento de caulim para cobertura de papel instalada no município de Barcarena-PA.

Caulim Duro Calcinado (CDC)

O caulim duro foi calcinado a 700 °C por 2 horas em um forno tipo mufla e depois foi peneirado em peneira de 200 mesh.

Mica sintetizada a partir de caulim duro calcinado - 24 H (MSC24.15) e 48 H (MSC48.15)

Os produtos de reação foram obtidos por meio de síntese hidrotérmica em autoclaves de aço inoxidável onde o gel de síntese foi composto por quantidades estequiométricas de caulim calcinado, hidróxido de potássio, nitrato de manganês e água destilada. Levaram-se os autoclaves para a estufa com temperatura de 150 °C, permanecendo por um tempo de 24 H e 48 H.

2.2 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram feitos em temperatura ambiente. A partir de uma solução estoque de azul de metileno de concentração 1000 mg/L, foram preparadas por diluição, soluções da concentração de 10, 20, 50, 100 mg/L feitas em balões volumétricos de 200 mL. Foi então retirado cerca de 10 mL de cada solução e transferido para tubos de ensaios, logo após pesou-se uma alíquota de 100 mg dos materiais: CDIN, CDC, MSC24.15 e MSC48.15 e adicionou-se aos tubos de ensaio, de modo que cada amostra foi misturada em cada contração de azul de metileno. As amostras foram inicialmente agitadas e permaneceram por 24 horas, em repouso, a fim de atingir o equilíbrio; após este período a eficiência de remoção do corante foi observado visualmente e registrado através de imagens, posteriormente foi recolhido amostras dos sobrenadantes para análise de espectrofotometria, para identificação da concentração de equilíbrio de azul de metileno na solução após adsorção.

2.3 RESULTADO E DISCUSSÃO

DRX dos materiais para ensaios

Analisando os difratogramas do caulim *in natura* (CDIN) e do caulim calcinado (CDC) (Figura 1), nota-se que a difração de raios X do caulim *in natura* apresenta picos característicos do mineral caulinita onde se encontram a aproximadamente 12,4° (7,13 Å), 19,9° (4,44 Å) e 24,9° (3,56 Å). Apresenta características do mineral anatásio em aproximadamente 25,3° (3,51 Å), e os picos próximos de 26,9° (3,31 Å) indicam a existência do mineral quartzo. Já a caracterização mineralógica do caulim calcinado indica picos com característica mineralógica de anatásio (25,28° / 3,52 Å) e quartzo (26,97° / 3,30 Å).

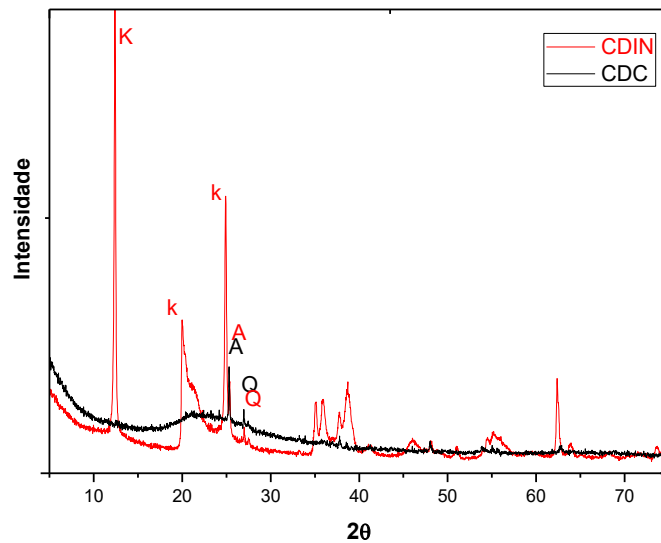


Figura 1. Difratogramas de raios X do caulim duro *in natura* (CDIN) e calcinado (CDC).

De acordo com os resultados das análises apresentadas nas difrações de raios X da Figura 2, relativo aos produtos de síntese realizados à 150 °C durante 24 e 48 horas (MSC24.15 e MSC48.15), observam-se picos com características de argilominerais do grupo das micas nos principais picos cristalográficos das amostras sintetizadas, evidenciados pelas posições em aproximadamente $2\theta = 8,6^\circ$ (10,2 Å), $18,9^\circ$ (4,6 Å), $33,5^\circ$ (2,6 Å) e $59,1^\circ$ (1,5 Å).

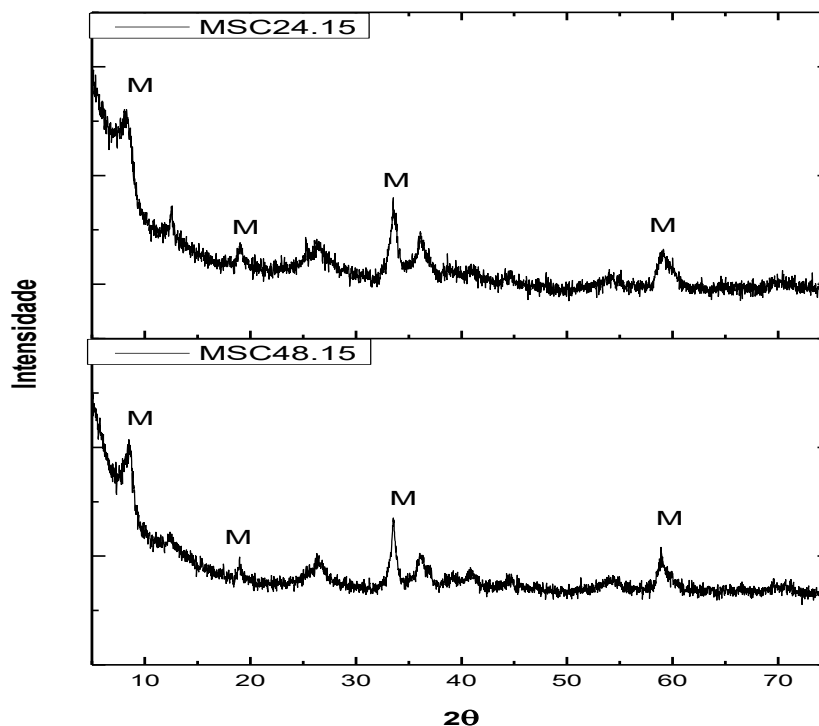


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 150 °C por 24 e 48 horas.

Adsorção

Nos resultados qualitativos, pode-se notar que antes da síntese (Figura 3), 24 H após o ensaio de adsorção, a quantidade de material adsorvido foi semelhante nas duas amostras, caulim *in natura* e calcinado, com uma sutil melhora na capacidade adsorvida no material calcinado principalmente nas concentrações de 50 mg/L e 100 mg/L. Porém, após um período maior, foi possível notar uma maior adsorção da amostra de caulim *in natura* (Figura 4), provavelmente por conta da desidroxilação do caulim calcinado, sabendo-se que a hidroxila possui um elétron desemparelhado, tornando-se aniônica, logo, é atraente ao corante azul de metileno catiônico.

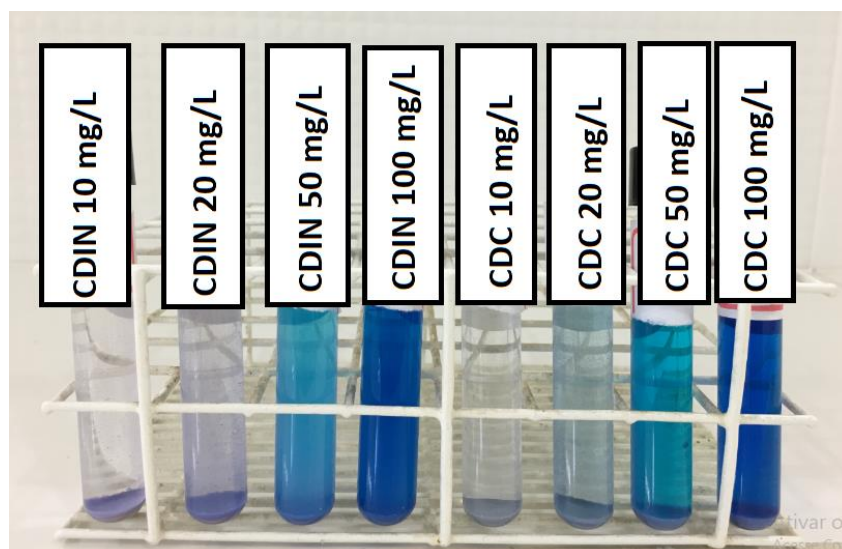


Figura 3. Ensaio de adsorção após 24 H - CDIN e CDC.

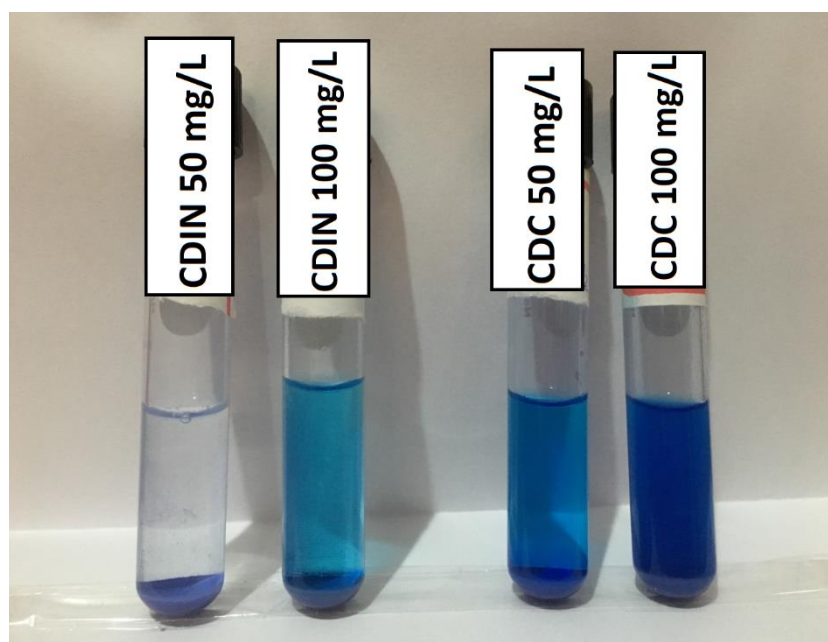


Figura 4. Ensaio de adsorção após 48 H – CDIN e CDC.

Já no ensaio de adsorção das sínteses (materiais micáceos) (Figura 5) nota-se uma melhoria na propriedade adsortiva, o período de síntese aparentemente não foi determinante para essa melhor adsorção, a partir da comparação dos ensaios acima. As micas apresentam espaçamento basal maior e expansível, as quais explicam os melhores resultados de adsorção em relação ao caulim duro *in natura* ou calcinado.

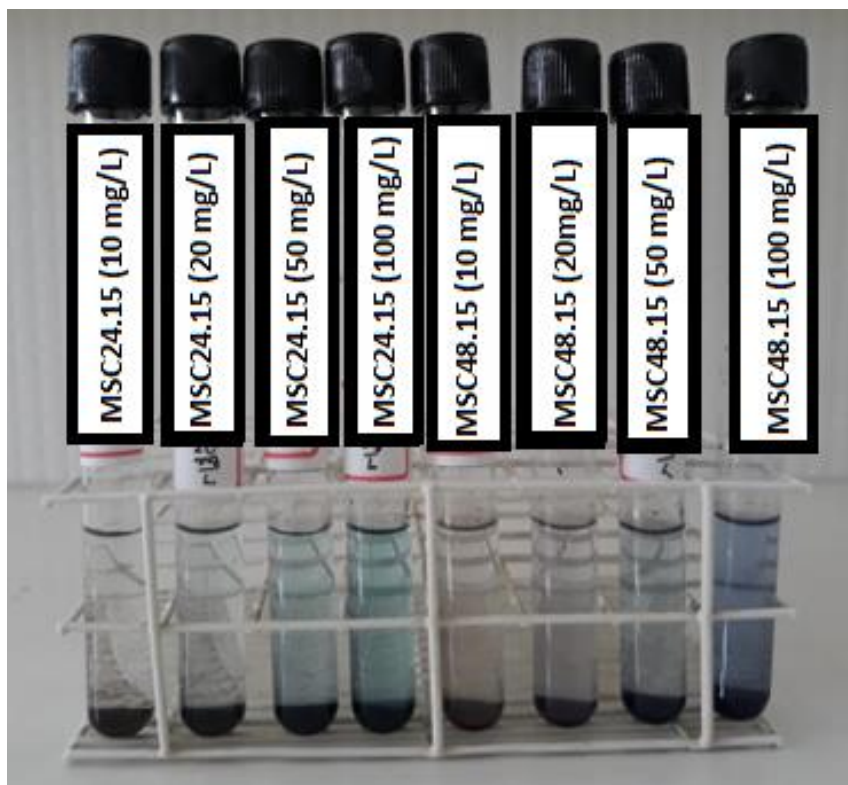


Figura 5. Ensaio de adsorção – MSC24.15 e MSC48.15.

Para complementar os resultados qualitativos, foram analisados os resultados quantitativos (Figura 6), como capacidade de adsorção a partir da análise das concentrações de equilíbrio da solução (Equação 1):

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Q_e = Capacidade adsortiva (mg/g)
 C_i = Concentração inicial (mg/L)
 C_e = Concentração no equilíbrio (mg/L)
 V = Volume da solução (L)
 m = Massa do solvente (g)

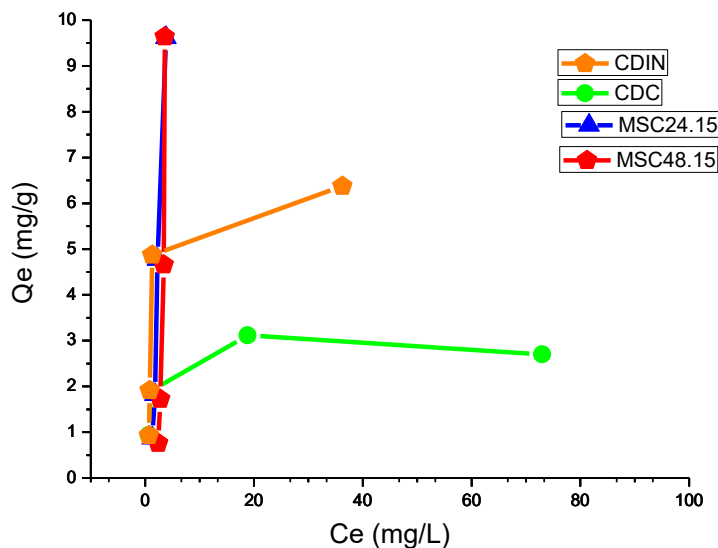


Figura 6. Gráfico da capacidade de adsorção.

Segundo o gráfico (Figura 6) pode ser notado uma semelhança no comportamento dos materiais micáceos, demonstrando novamente que não são tão relevantes as diferenças entre a MSC24.15 e MSC48.15, as duas amostras demonstraram ótima propriedade adsorptiva, melhores que o material *in natura* principalmente nas concentrações maiores (100 mg/L), isso provavelmente se dá pelo espaçamento basal das micas ser maior, aumentando assim um fator muito importante para adsorção que é a área superficial, logo, o resultado esperado foi alcançado.

3 CONCLUSÃO

A síntese hidrotérmica indicou boa cristalinidade, principalmente no tempo de 48 horas, demonstrando melhores resultados com o tempo de síntese maior, porém na propriedade adsorptiva os dois se comportaram bem parecidos, não apresentando muita diferença com o tempo de síntese maior. Com os resultados qualitativos realizados, conclui-se que o material micáceo sintetizado a partir de Caulim Amazônico, apresenta boa eficiência na propriedade adsorptiva, com os resultados quantitativos foi possível confirmar essa boa eficiência na adsorção, e melhor que o material *in natura* principalmente na concentração de 100 mg/L, podendo assim ter uma perspectiva de adsorção em maiores concentrações, ainda não atingiu o máximo de espaço para adsorção.

REFERÊNCIAS

- 1 Luz A, Campos A, Carvalho E, Bertolino L. Rochas e minerais Industriais: usos e especificações. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.
- 2 Choi J, Komarneni S, Grover K, Katsuki H, Park M. Hydrothermal synthesis of Mn-mica. Appl. Clay Sci. 2009;46(1):69-72.
- 3 Hildebrando E A, Silva-Valenzuela M G, Neves R F, Valenzuela-Diaz F R. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. Cerâmica. 2014;60(354):273-278.
- 4 MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA; Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM. 2009. [acesso em 13 de fev. 2019]; Disponível

em:

http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c.

- 5 Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 2009; 90 (8): 2313-2342.
- 6 Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 177 (1-3): 70-80.
- 7 Ghosh D, Bhattacharyya KG. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*. 2002;20(6):295-300.
- 8 Hildebrando E. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de Silício e Alumínio: aplicação como adsorvente. Tese (Doutorado em engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo: 2012, 142f.