

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITAS DA REGIÃO DE BOA VISTA-PB: REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E DE ÓXIDOS DE FERRO LIVRE¹

Paolo E.R.Araujo²
Cláudia M. O. Raposo³
Suédina M. L. Silva⁴

Resumo

Este trabalho tem como objetivo tratar amostras de bentonita originais codificadas como BSCN e VSCN fornecidas pela Bentonit União do Nordeste (BUN) oriundas da região de Boa Vista/PB para remoção da matéria orgânica e do ferro livre. A caracterização destas matrizes foi feita por difração de raios X, DRX, espectroscopia no infravermelho, FTIR, análise termogravimétrica, TG, e determinação da capacidade de troca catiônica CTC. O tratamento para remover a matéria orgânica foi feito a partir da reação de oxidação com o peróxido de hidrogênio e, para a remoção do ferro livre foi usado o método denominado CBD caracterizado pela adição simultânea do citrato, bicarbonato e ditonito de sódio respectivamente. Os sólidos então foram denominados de BSCNP e VSCNP e caracterizados por FTIR, DRX e TG. Os resultados obtidos mostraram que praticamente toda a matéria orgânica foi removida das amostras de bentonita e, de acordo com os difratogramas, observamos que o tratamento químico não alterou as características estruturais das respectivas argilas. Após o ferro ter sido removido as amostras apresentaram-se em cores mais suaves comparadas às originais.

Palavras-chave: Bentonita; Matéria orgânica; Caracterização

TREATMENT AND CHARACTERIZATION OF BENTONITES FROM BOA VISTA-PB: REMOTION OF THE ORGANIC MATTERS AND OF THE IRON OXIDES FREE

Abstract

The objective of this paper is to process the samples of bentonites designated BSCN e VSCN supplied by Bentonit União Nordeste (BUN) from Boa Vista/PB to remove the organic matter and iron oxides. The characterization of the solids was realized by X-ray diffraction, XRD, infrared spectroscopy, FTIR, thermic analysis, TG, and cation exchange capacity, CEC. The treatment for the remotion of the organic matter was been through of the oxidation reaction with hydrogen peroxide and to remotion of the iron the method called CBD characterized for the addition of sodium citrated, bicarbonate and dithionite respectively. These solids were called BSCNP and VSCNP and characterized for FTIR, XRD and thermic analysis. The results shown that organic matter was removed of the bentonites and that the chemical treatment no modified the characteristics of the structure crystalline of the clays. After the iron was been removed the samples shown soft colours compared to that originals.

Key words: Bentonite; Organic Matters; Characterization.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² DEMa/CCT/UFCG - e-mail: paolo_engineer@yahoo.com.br

³ DMG/CCT/UFCG - e-mail: raposo@dmq.ufcg.edu.br

⁴ DEMa/CCT/UFCG - e-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

1 INTRODUÇÃO

As bentonitas pertencentes ao grupo das esmectitas dioctaédricas têm uma estrutura em camadas tipo 2:1 o que compreende duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedros unidos entre si por oxigênios comuns. As camadas são empilhadas umas sobre as outras e unidas por força de van der Waals, podendo ser facilmente rompidas. Nas posições tetraédricas cerca de 15 % do Si^{4+} por Al^{3+} pode ser substituído isomorficamente e, nas posições octaédricas a população das posições catiônicas é tal que as camadas estão em desequilíbrio elétrico com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária. No entanto esta deficiência pode ser equilibrada pela presença de cátions estruturais.⁽¹⁾ Os cátions trocáveis nas montmorilonitas podem estar fixados nas superfícies laterais e entre as camadas do argilomineral. Em dispersão aquosa ou em meio úmido os argilominerais possuem a capacidade de trocar estes cátions, através de reações químicas, por outros cátions sem que isto venha trazer modificações de sua estrutura cristalina.⁽²⁾ A capacidade de troca de cátions de argilas montmorilonitas varia de 80 a 150 meq/100 g e deve-se principalmente às substituições isomórficas da camada tetraédrica.⁽¹⁾ A matéria orgânica que pode estar contida nas argilas ocorre em geral sob a forma de partículas de madeira, folhas, ou degradada ou sob forma de moléculas orgânicas adsorvidas nas faces menores dos argilominerais. No entanto, os óxidos de ferro podem estar associados à presença de minerais como a hematita, pirita.⁽¹⁾ O interesse no emprego de bentonitas deve-se não só as inúmeras aplicações possíveis quando devidamente modificadas, mas, sobretudo por serem ambientalmente corretas, abundantes, de baixo.⁽³⁻⁵⁾

2 EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização

A análise de espectroscopia no infravermelho das bentonitas foi realizada em um equipamento AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . A pastilha foi feita sob prensagem com 5 T por 30 segundos de 0,100 g de KBr e 0,007 g de argila.

A difração de raios X foi feita usando-se um equipamento Shimadzu XDR-6000 utilizando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura de $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

A análise termogravimétrica foi realizada em um Shimadzu TGA S1HA, usando-se uma massa em torno de 5,00 mg e uma taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ variando de 30 a 1000 $^\circ\text{C}$ em atmosfera inerte.

A determinação da capacidade de troca catiônica das bentonitas foi feita usando-se o método de titulação com azul de metileno.^(6,7)

2.2 Materiais e Métodos

Foram usadas duas amostras de bentonitas, BSCNe VSCN, cedidas pela Bentonit União do Nordeste

Para a remoção da matéria orgânica foram preparadas dispersões com 10,00 g de bentonitas naturais e 60 mL de uma solução tampão de acetato de sódio 1 N mantidas sob agitação constante. Após homogeneização foram adicionados

20 mL de solução de peróxido de hidrogênio a 30 % e então, mantidas em repouso por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida foram aquecidas a aproximadamente 50 °C e mantidas nesta temperatura em torno de 72 h. Terminada a reação, as amostras foram lavadas com água destilada, peneiradas para um padrão de 270 mesh, ABNT, e secas em estufa em torno de 60 °C.⁽⁸⁾

Para a remoção dos óxidos de ferro dissolvemos 1,00 g das bentonitas livres de matéria orgânica em 40 mL de citrato de sódio 0,3 M e 5 mL de bicarbonato de sódio 1 M a temperatura de aproximadamente 50 °C. Em seguida foi adicionado em torno de 1,00 g de ditionito de sódio e o sistema permaneceu sob agitação constante por 30 minutos.⁽⁷⁾ Este procedimento foi repetido até que todo o ferro presente nas amostras foi removido. Os sólidos foram centrifugados, lavados com água destilada e secos em estufa a aproximadamente 60 °C. Os aglomerados foram passados em peneira ABNT/ASTM cuja abertura equivale a 75 μm .

Na determinação da capacidade de troca catiônica 0,500 g de cada bentonita foi misturado à água destilada, 300 mL, com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida foi avaliado o potencial hidrogeniônico da suspensão e dependendo desta medida foi adicionada gota a gota uma solução de carbonato de sódio ou de ácido clorídrico, ambas a 1 N, de modo a mantê-la em pH neutro. Esta suspensão foi titulada com uma solução de azul de metileno 0,01 N. Após 5 minutos da adição de 2 mL da solução titulante a suspensão esta foi gotejada em um papel de filtro com o auxílio de um bastão de vidro. A agitação foi mantida constante durante todo o processo e o procedimento foi repetido até que uma leve coloração azul apareceu ao redor do círculo gotejado. Persistindo o anel de coloração mais claro ficou evidenciado o ponto de viragem e o volume gasto da solução de azul de metileno foi então medido e utilizado para o cálculo da CTC.^(6, 7)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de DRX das amostras antes da purificação e após a purificação são apresentados nas Figuras 1 e 2, BSCN (a), BSCNP (b), e, VSCN (a), VSCNP (b) respectivamente. A análise comparativa dos difratogramas mostra espaçamentos basais em (001) equivalentes, em torno de 13 Å para as amostras BSCN (a) e BSCNP (b) apresentadas na Figura 1 e, de aproximadamente 14 Å para aquelas reportadas na Figura 2, VSCN (a) e VSCNP (b), indicando que o tratamento não promoveu mudanças estruturais em nenhuma destas.

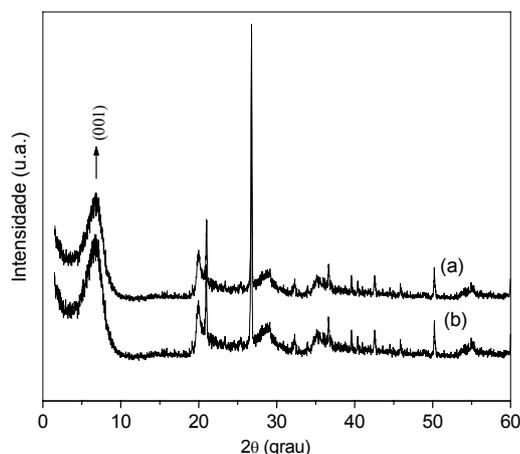


Figura 1. Difratogramas das bentonitas, não tratadas e purificadas, BSCN(a) e BSCNP(b).

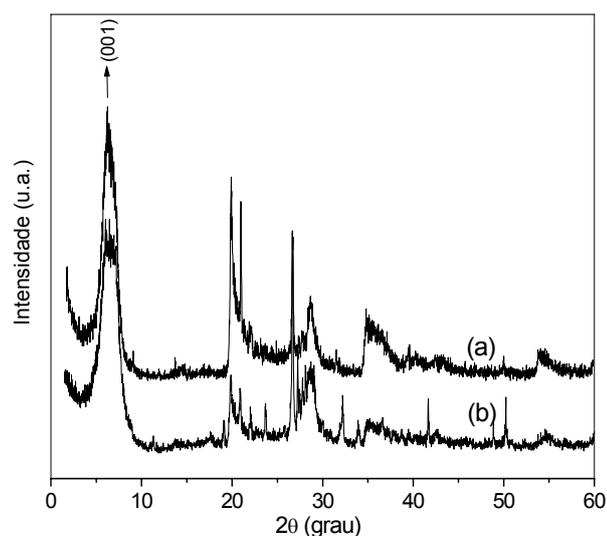


Figura 2. Difratogramas das bentonitas, não tratadas e purificadas, VSCN(a) e VSCNP(b).

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados da espectroscopia no infravermelho das bentonitas não tratadas, BSCN e VSCN, e purificadas, BSCNP e VSCNP. Para as amostras originais, BSCN (a), Figura 1, e VSCN (a), Figura 2, são observadas bandas próprias de material orgânico em torno de 2926 e 2858 cm^{-1} e, em 1465 cm^{-1} .⁽⁹⁾ Após o tratamento químico para remoção da matéria orgânica, estas absorções praticamente não são evidenciadas nos espectros, BSCNP (b), Figura 1, e VSCNP (b), Figura 2 o que indica eficiência do processo usado.

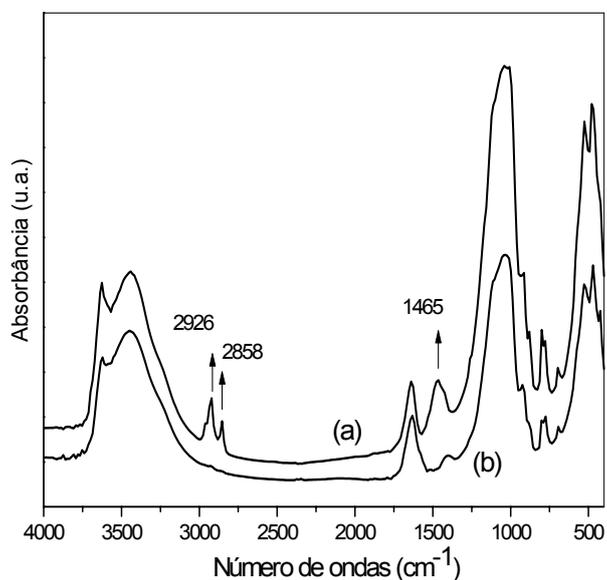


Figura 3. Espectros FTIR das bentonitas, não tratadas e purificadas, BSCN (a) e BSCNP (b).

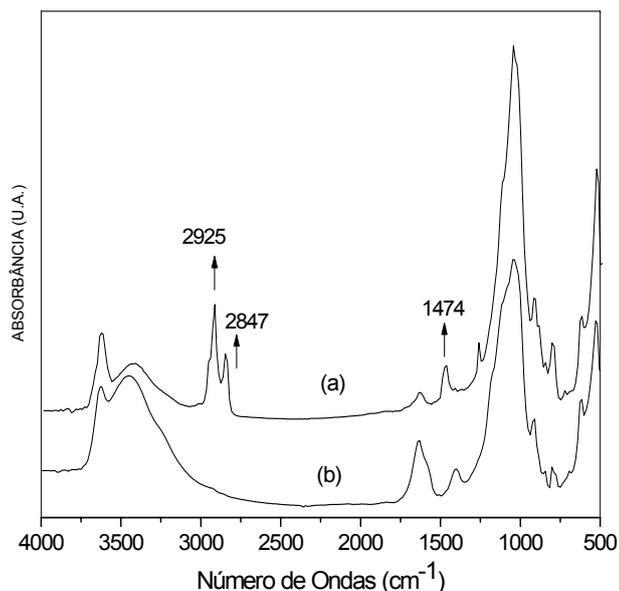


Figura 4. Espectros FTIR das bentonitas, não tratadas e purificadas, VSCN (a) e VSCNP (b).

Os resultados de análise térmica, TG, das amostras, BSCNP (a), BSCN (b) e VSCNP (a) e VSCN (b) são apresentados nas Figuras 5 e 6 respectivamente. Para as amostras BSCNP (a), BSCN (b), Figura 5, as perdas de massa ocorrem em quatro etapas consecutivas. A primeira perda entre 33 e 130 °C corresponde às perdas de água adsorvida. Em seguida, observam-se às perdas de água adsorvida e coordena em torno de 130 – 380 °C. A perda de hidroxilas é observada na região em torno de 380 – 630 °C e finalmente em torno de 840 °C com um discreto pico. Comparando-se os termogramas das referidas amostras, observam-se perfis discretamente distintos e, cujos eventos para a amostra purificada foram iniciados em temperaturas menores do que para a bentonita não tratada. No entanto, os percentuais máximos de perda de massa foram para ambos os sólidos em torno de 15 %. Para os termogramas das argilas VSCNP (a) e VSCN (b), Figura 6, observam-se fenômenos similares àqueles anteriormente analisados, porém, as percentagens de perda de massa total apresentam-se, em torno de 17 e 16 % repectivamente, um pouco maiores do que para as amostras tratadas na Figura 5.⁽¹⁾ As variações observadas entre os perfis, das amostras não tratadas e purificadas, podem estar associadas ao tratamento realizado para a remoção da matéria orgânica e do ferro livre.

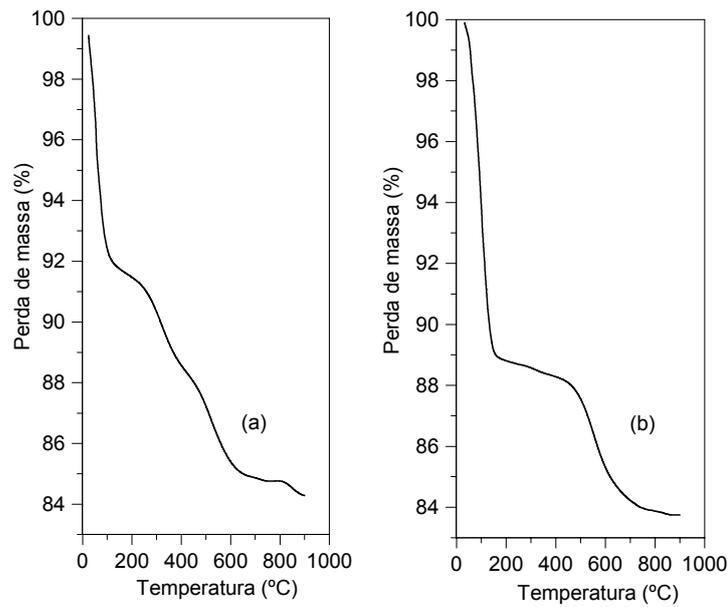


Figura 5. Termogramas das bentonitas, não tratadas e purificadas, BSCNP (a), BSCN (b).

A capacidade de troca iônica das argilas é apresentada na Tabela 1. Os valores de CTC para a BSCN e VSCN caracterizam as amostras tipo argilomineral com predominância de montmorilonita.⁽¹⁾

Tabela 1. Capacidade de troca catiônica das bentonitas originais.

Amostras	CTC (meq/100 g)
BSCN	92
VSCN	84

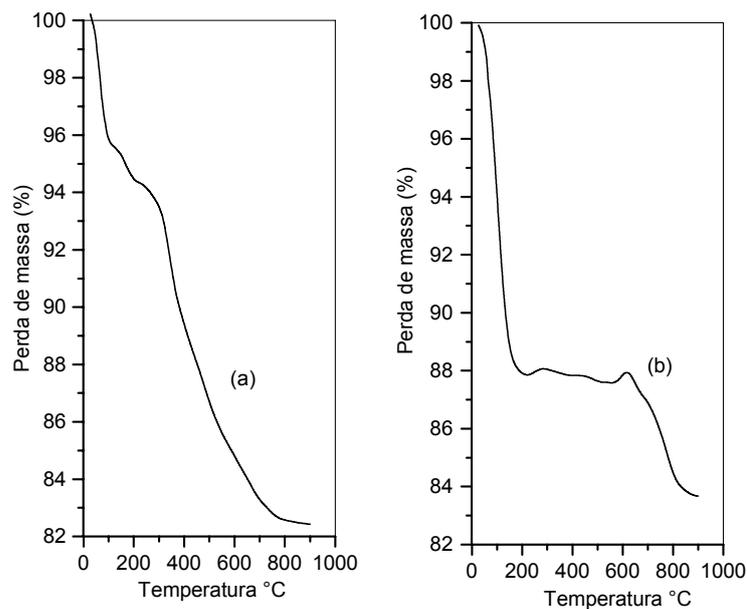


Figura 6. Termogramas das bentonitas, não tratadas e purificadas, VSCNP (a), VSCNP (b).

4 CONCLUSÃO

Os resultados de FTIR comprovaram a remoção da matéria orgânica das amostras originais pela ausência das absorções na região própria deste material. Os difratogramas das amostras antes e após o tratamento químico apresentaram-se semelhantes evidenciando que não houve mudanças estruturais nas amostras. Os termogramas mostraram perfis com discretas mudanças quanto aos intervalos de temperatura, possivelmente consequência do processo químico aplicado às amostras de bentonitas e, os valores das CTCs das amostras originais evidenciaram um argilomineral com predominância de montmorilonita. A mudança de cor das argilas tratadas quimicamente mostrou que o ferro livre foi remoção.

Agradecimentos

Agradecemos a BUN pelo fornecimento das bentonitas e ao PIBIC por ter possibilitado a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, P. S., Ciências e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.
- 2 FU, X.; QUTUBUDDIN S. Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene, v. 42, p. 807-813, 2001.
- 3 BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science; v. 19, p. 1-3, 2001.
- 4 SALERNO, P.; MENDIOROZ, S.; AGUDO, A. L. Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity. Applied Clay Science; v. 23, p. 287-297, 2003.
- 5 KOH, S-M.; DIXON, J. B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. Applied Clay Science, v 18, p. 111-122, 2001.
- 6 CHEN, T.J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.; CAMPOS, L. V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. Cerâmica, v. 20, p 305-327, 1974.
- 7 MIGUEL G.; NEUMANN, FERGUS GESSNER, ANA P. P., ROGÉRIO A. SARTORI, CARLA C. SCHMITT CAVALHEIRO. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Química Nova, n. 23 (6), p. 818-819, 2000.
- 8 CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADORES, J. M. A. S.; Métodos de análise química, mineralógica e física de solos. Instituto Agrônomo de Campinas, 1986.
- 9 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994.