

BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA PALYGORSKITA DO PIAUÍ PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVEDOR DE METAIS PESADOS

Bruna de Lemos Novo

Aluna de Graduação da Licenciatura em Química 6º período, UFRJ.
Período PIBIC/CETEM: Julho de 2015 a julho de 2016, bnovo@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Karla Mayara Arguelles Simões

Co-orientadora, Química Industrial.
ksimoes@cetem.gov.br

Resumo

A palygorskita é um argilomineral lamelar hidratado de morfologia fibrosa, cuja composição química é $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. É um filossilicato 2:1 constituído por uma dupla camada composta de tetraedros de silício e oxigênio ligadas por uma camada octaédrica com íons de magnésio. A presença de microporos e canais em sua estrutura, bem como a natureza alongada das partículas e sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica a esse argilomineral e capacidade de sorção de diferentes tipos de espécies. Neste trabalho, foi estudado o beneficiamento e a caracterização tecnológica da palygorskita da região de Guadalupe-PI para sua aplicação como adsorvedor de metais pesados em efluentes. Desse modo, a amostra de trabalho foi preparada (PAT) e caracterizada por DRX e FRX. A amostra é composta essencialmente por palygorskita, caulinita, quartzo e goethita de acordo com a DRX, e possui 58,0% de SiO_2 e 15,80, 4,2 e 7,6% de Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 , respectivamente, pela FRX. Ensaio de separação magnética a úmido foram conduzidos com a amostra PAT, obtendo-se as frações magnética e não magnética (PATMAG e PATNMAG, respectivamente). A amostra PATNMAG foi caracterizada por DRX e FRX e pelos resultados da FRX, observou-se que o teor de ferro contido na amostra PAT diminuiu na fração não magnética de 7,6 para 7,0%. Uma nova classificação granulométrica a úmido fora realizado com a amostra PATNMAG com o intuito de obter uma fração mais pura, abaixo de $20\mu m$ (PATNMAG201), que fora caracterizada pelas técnicas de DRX, FRX, CTC, potencial Zeta, DTA-TG e MEV. O resultado para a CTC foi de 35,5 meq/100g. Os resultados para o potencial Zeta indicaram que a carga superficial da amostra é negativa em uma ampla escala de pH, tornando-a uma excelente adsorvente de cátions.

Palavras chave: palygorskita, caracterização, adsorção.

IMPROVEMENT AND TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF PIAUI'S PALYGORSKITE FOR USE AS METAL HEAVY ADSORBER

Abstract

The palygorskite is a lamellar clay mineral that has a fibrous morphology, whose chemical composition is $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. It's a phyllosilicate 2:1 consisting of a double layer composed of silicon and oxygen tetrahedrons connected by

an octahedral layer with magnesium ions. The presence of micropores and canals in the structure as well as the elongated nature of the particles and their fine particle size, give a high specific surface of this clay mineral and sorption capacity of various kinds of species. In this work, we studied the improvement and technological characterization of Guadalupe's palygorskite for its application as adsorber of heavy metals in effluents. Thus, the working sample was prepared (PAT) and characterized by XRD and XRF. The sample is essentially composed by palygorskite, kaolinite, quartz and goethite according to XRD, and has 58,0 % of SiO₂ and 15,17 , 4,2 and 7,6 % of Al₂O₃ , MgO and Fe₂O₃, respectively, by XRF. Wet magnetic separation tests were conducted with the PAT sample obtaining the magnetic and non-magnetic fractions (PATMAG and PATNMAG, respectively). PATNMAG sample was characterized by XRD and XRF and the results of the XRF indicated that the iron content in the PAT sample decreased in the non-magnetic product of 7,6 to 7,0%. A new wet sieving was conducted with PATNMAG sample in order to obtain a purer fraction, below 20µm (PATNMAG201) which was characterized by XRD, XRF, CEC, Zeta potential, DTA- TG and SEM. The result for the CEC was 35,5 meq/100g. The results for the Zeta potential showed that the surface of the sample charge is negative in a wide range of pH, making it an excellent cation's adsorbent.

Keywords: palygorskite, characterization, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A palygorskita é um argilomineral lamelar hidratado de morfologia fibrosa, cuja célula unitária é $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. É um filossilicato 2:1 constituído por uma dupla camada composta de tetraedros de silício (que podem sofrer substituições isomórficas por Al⁺³) e oxigênio ligados por uma camada octaédrica com íons de magnésio, trocáveis por Al⁺³ e Fe⁺³ (POST, 2007).

A presença de microporos e canais em sua estrutura, bem como a natureza alongada das partículas e a sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica a esse argilomineral e capacidade de sorção de diferentes tipos de espécies (MURRAY, 2000).

Os depósitos deste argilomineral ocorrem, quase que exclusivamente, em solos das zonas áridas e semi-áridas do mundo, sendo que no Brasil, os principais estão localizados em Guadalupe-PI (XAVIER *et al.*, 2012).

A busca pelo desenvolvimento de processos químicos ecologicamente corretos tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos. Dentre os temas mais abordados, tem-se a questão da redução da contaminação do meio ambiente, em que o processo de adsorção é apontado como alternativa economicamente favorável (SALES, 2014).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste no beneficiamento e caracterização química e mineralógica da palygorskita da região de Guadalupe (Piauí), para sua aplicação como adsorvedor de metais pesados como chumbo e cádmio em efluentes sintéticos.

3. METODOLOGIA

A amostra *run of mine* (ROM) de aproximadamente 7 kg foi britada em britador de mandíbulas de alta frequência e então, homogeneizada em pilha prismática para a retirada de alíquotas destinadas a moagem a úmido, com polpa 1:1 de amostra:água em moinho de barras de aço inoxidável a 745,2 rpm, seguido por uma classificação granulométrica a úmido com peneiras de abertura de 300 a 45 µm onde a fração abaixo

de 45 µm, chamada de amostra de trabalho PAT, foi posteriormente filtrada e levada para secagem em estufa à, aproximadamente, 50°C.

Ensaio de separação magnética a úmido foram realizados com a amostra PAT em separador magnético, BOXMAG RAPID, com campo de alta intensidade, da ordem de 15 kGauss e matriz ferromagnética. Com a fração não magnética obtida, PATNMAG, realizou-se um nova classificação granulométrica a úmido com água deionizada utilizando peneira de abertura de 20 µm, obtendo-se as frações acima de 20 µm (PATNMAG202) e abaixo de 20 µm (PATNMAG201).

As amostras provenientes das etapas de preparação e separação magnética foram caracterizadas por difratometria de raios X e por fluorescência de raios X (DRX e FRX). A amostra PATNMAG201 foi caracterizada pelas técnicas de DRX, FRX, CTC, medidas de carga superficial (potencial Zeta), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termodiferencial e termogravimétrica (DTA-TG).

O método do pó foi utilizado nos ensaios por DRX (Bruker-D4 Endeavor) com radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e coletados de 5 a 80° (2 θ). As interpretações qualitativas dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker AXS Diffrac.Plus.

Nas análises de FRX, as amostras foram preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, P = 20 t e t = 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H₃BO₃) na proporção de 1:0,1.

A capacidade de troca catiônica foi determinada pela técnica de adsorção do azul de metileno com a amostra PATNMAG201. Para tal, adicionou-se cerca de 2 g da amostra em um béquer contendo 30 mL de água deionizada de modo a promover uma agitação em agitador magnético. Ajustou-se o pH da solução para 3,0 com H₂SO₄ 0,1 mol/L e iniciou-se a titulação com a solução de azul de metileno 0,01 mol/L até ser observada a saturação da amostra em papel de filtro qualitativo.

A carga superficial (potencial Zeta) da PATNMAG201 foi determinada pelo equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. Para a realização das medidas foram preparadas soluções de 0,5 g da amostra em 10 mL de KCl 10⁻³ molar (eletrólito). Os valores de pH foram ajustados usando-se KOH ou HCl em uma faixa de 1,5 a 11,0 com a ajuda de um titulador potenciométrico acoplado ao sistema.

As análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento modelo Quanta 400 da FEI-Bruker. As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS.

As análises termodiferencial e termogravimétrica foram realizadas no equipamento METTLER TOLEDO, modelo TGA/DSC1 STAR^e System. As curvas das análises termogravimétricas foram obtidas em faixa de temperatura com variação de 25 a 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, porta amostra de platina e atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados difratogramas de raios X das amostras ROM, PAT, PATNMAG e PATNMAG201. Portanto, estas amostras são essencialmente compostas por palygorskita, caulinita, quartzo e goethita. A avaliação dos resultados por DRX indicam que as etapas de preparação não interferem no grau de cristalinidade da palygorskita.

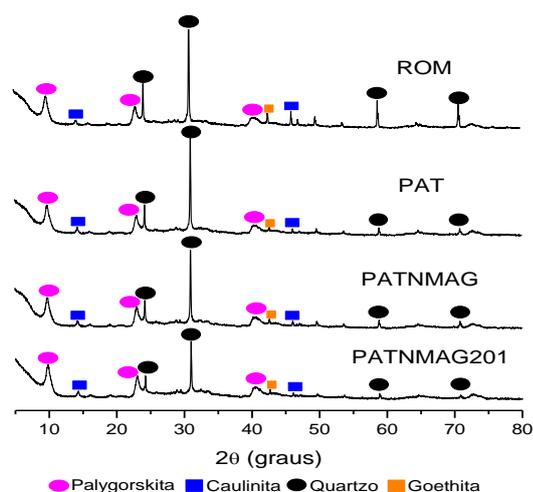


Figura 1: Difratomogramas de raios X das amostras ROM, PAT, PATNMAG e PATNMAG201
A composição química elementar foi determinada por meio da FRX e está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química elementar das amostras ROM, PAT, PATNMAG e PATNMAG201 (% em peso)

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	PPC
ROM	56,20	16,40	4,40	6,50	12,70
PAT	58,00	15,80	4,20	7,60	10,40
PATNMAG	54,30	15,40	4,10	7,00	15,60
PATNMAG201	50,50	15,50	4,50	7,10	18,60

Pela análise dos resultados da FRX, observou-se que o processo de separação magnética foi eficiente, visto que o teor de Fe₂O₃ contido na amostra PAT diminuiu na fração não magnética de 7,6 para 7,0%. Já a CTC da PATNMAG201 foi obtida por meio do cálculo do índice do azul de metileno, tendo como resultado o valor de 35,5 meq/100g.

O resultado do potencial Zeta indicou que a carga superficial da amostra é negativa em uma ampla escala de pH (Figura 2) tornando-a uma excelente adsorvente de cátions.

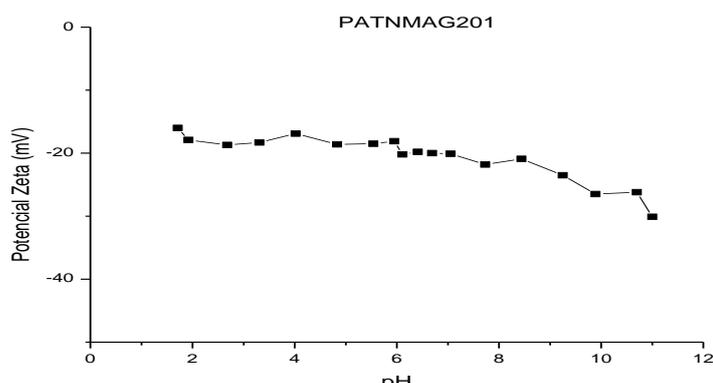


Figura 2: Curva de Potencial Zeta em função do pH da amostra PATNMAG201

As imagens obtidas da amostra PATNMAG201 por meio da MEV (Figura 3) possibilitou a identificação da estrutura fibrosa do material, evidenciando seu enriquecimento devido a purificação da mesma.

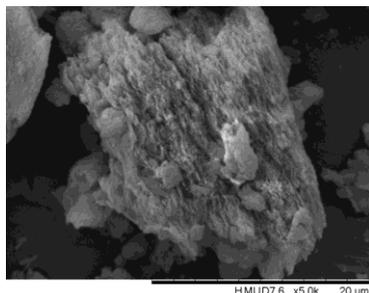


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra PATNMAG201

Os resultados do DTA-TG indicaram três desidroxilações que podem ocorrer neste argilomineral. A primeira se refere à perda de água de umidade, seguido da perda de água zeolítica e da perda de água estrutural da palygorskita.

5. CONCLUSÕES

A palygorskita da região de Guadalupe (PI) é composta por quartzo, caulinita e goethita e os teores de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 e MgO na amostra mais purificada (PATNMAG201) correspondem a 15,5, 50,5, 7,1 e 4,5%, respectivamente. O ensaio de separação magnética a úmido em campo de alta intensidade reduziu o teor de Fe_2O_3 de 7,6 para 7,0%.

A análise no microscópio eletrônico de varredura comprovou a estrutura fibrosa da palygorskita e as análises termogravimétrica e diferencial indicaram três desidroxilações referentes à água de umidade, zeolítica e estrutural presentes neste argilomineral.

O resultado da análise de capacidade de troca catiônica em conjunto com a medida da carga superficial confere à PATNMAG201 uma alta capacidade de adsorção, que associado aos resultados obtidos na caracterização e em ensaios preliminares de adsorção de chumbo e cádmio em efluentes sintéticos, justificam a aplicação da palygorskita como adsorvedor de metais pesados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a COAM/CETEM, SCT/COAM e ao DQI/IQ-UFRJ pelas análises químicas e mineralógicas, aos técnicos e auxiliares do CETEM e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MURRAY, H.H. 2000. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review**. Applied Clay Science, 17, p. 207-221.

POST, J.L.; CRAWFORD, S. **Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems**. Applied Clay Science; 36:232, 2007.

SALES, P. F. de. **Aplicações ambientais de argilominerais modificados por tratamento ácido: a busca por materiais ecoamigáveis**. 2013. 141 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

XAVIER, K. C. M.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; DA LUZ, ADÃO BENVINDO. **Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de guadalupe-pi. holos** (natal. online), v. 5, p. 60-70, 2012.