

Estudo do efeito do ataque ácido em uma argila esmectita de Vitória da Conquista-Ba através de difração de raios-x e espectroscopia de infravermelho

(“Study of the effect of acid attack on a smectite clay from Vitória da Conquista-Ba, by diffraction ray-x and infrared spectroscopy”)

Silva, J.V.S¹; Castro, J.P. ¹; Leal, J.; Prado, L. 1; Campos, B.S. ¹; Costa, J.M. ¹

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Avenida Centenário, 500. Nazaré. 44.700-000. Jacobina-Ba.
jonei.costa@ifba.edu.br

Resumo

As argilas são utilizadas em diversas aplicações industriais, principalmente como adsorventes seletivos para a purificação de compostos químicos e catalisadores em diversas reações. Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada uma argila esmectita, proveniente da região de Vitória da Conquista, Bahia que foi ativada quimicamente na temperatura de 80°C com diferentes concentrações de ácido sulfúrico (2, 4 e 6 mol.L⁻¹) por 2 horas e ácido clorídrico (0,6, 4 e 6 mol.L⁻¹) por 2 horas. As amostras atacadas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia na de infravermelho. Os resultados evidenciam que as amostras de argila atacada com maior concentração de ácido, independentemente do tempo de ativação propiciaram maior desestruturação sutil, sem produzir efeitos de degeneração dos cristais. As menores concentrações permitiram maior definição do cristal de argila devido a remoção de cátions troçáveis em ambas as metodologias de funcionalização.

Palavras chave: ativação ácida, montemorilonita, DRX, FT-IR

Abstract

Clays are used in many industrial applications, mainly as selective adsorbents for the purification of chemical compounds and catalysts in various reactions. For the development of this work, a smectite clay from the Vitória da Conquista-Bahia was used, which was chemically activated at 80°C with different concentrations of sulfuric acid (2, 4 and 6 mol.L⁻¹) for 2 hours and hydrochloric acid (0.6, 4 and 6 mol.L⁻¹) for 2 hours. The samples analyzed were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The results show that the samples of clay attacked with a higher concentration of acid, independently of the activation time, led to a more subtle disintegration without producing crystallization effects. The lower concentrations allowed a better definition of clay crystal due to the removal of exchangeable cations in both functionalization methodologies.

Keywords: Acid activation, montmorillonite, XRD, FT-IR

INTRODUÇÃO

As argilas são utilizadas em diversas aplicações industriais, principalmente como adsorventes seletivos para a purificação de compostos químicos e catalisadores em diversas reações. As argilas funcionalizadas por ácidos têm propriedades e características químicas e estruturais importantes que contribuem diretamente para ampla utilização destas argilas na indústria química, tais como: possível atividade catalítica, a plasticidade, a retração, a porosidade, e a resistência mecânica. Para a utilização das argilas esmectitas, é fundamental caracteriza-las, principalmente para abordar seus aspectos físico-químico, geoquímicos, mineralógicos e cerâmico com o intuito de analisar sua influência na composição de massas. [1], [2].

Os ácidos normalmente utilizados para funcionalização das argilas são os ácidos sulfúrico e clorídrico, que devido as suas propriedades químicas alteram a estrutura cristalina, a composição química e as propriedades físicas das argilas. A ativação promove uma dissolução parcial da esmectita que se caracteriza pela substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , seguido pela dissolução das folhas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado) com subsequente eliminação de cátions estruturais. [3], [4]

Tais argila podem ser empregadas em grande escala nas diversas áreas tecnológicas, sendo utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo, na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros, etc. [5]

Contudo, observando as utilizações em áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo que resulta em grandes problemas ambientais, tem surgido bastante estudo e pesquisa de argilas organofílicas utilizadas como adsorventes, com o intuito de remediar esses problemas.

As argilas também são amplamente utilizadas nas indústrias de papel, óleo mineral, e indústrias como a alimentícia e na área de materiais de limpeza. Um intenso trabalho de ativação ácida em uma argila esmectítica de Lages/SC, dirigido por Morgado (1998) utilizou essas argilas em uma das mais importantes etapas no processo de refino de óleos vegetais, o branqueamento. Sob esse viés, acrescenta-se que em termos de consumo, o uso mais importante de esmectitas é na purificação, branqueamento e estabilização dos óleos vegetais. [5], [6]

Este trabalho teve por objetivo avaliar as mudanças estruturais de uma argila esmectita de Vitória da Conquista-Ba funcionalizada por ácido sulfúrico e clorídrico à concentrações diferentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada argila proveniente da região de Vitória da Conquista - BA. Tal argila foi seca e pulverizada até ser 100% passante em peneira de 74 μm . Para ativação ácida foram utilizadas soluções de ácido feitas com água deionizada ($<2\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e os ácido sulfúrico PA e ácido clorídrico PA. As soluções com ácido sulfúrico forma de 2, 4 e 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções com ácido clorídrico foram de 0,6; 4 e 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A funcionalização da argila fora realizada com uma dispersão aquosa à 10% de sólidos, conduzidas em balão de 3 vias em banho de glicerina à 80°C por 2 h, com agitação e recirculação. Um ensaio com ácido clorídrico à 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 8 h.

A análise química foi realizada por ICP_MS com técnica de digestão total para argila *in natura* e ativada por ácido sulfúrico. A Argila *in natura* foi também analisada por FRX por pastilha prensada. A difração de raios-x foi realizada por técnicas do pó com varredura à 2°/min entre 3 à 80°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da FRX para argila indicam que a composição química dos elementos majoritários é compatível com a posição química teórica da argila montemorilonita, como apresentada na Tabela I.

Tabela I. Composição química da argila por ICP-MS.

Elementos	Composição (mg/Kg)	
	Argila	Ativada com ácido sulfúrico á 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Al	83750	2715
Fe	48145	1002
Mg	16784	206
Ti	673	21
Ca	1197	34
Ba	727	14
Cr	453	6
Zn	150	0
Ni	654	0
Cu	74	2
P	207	11
Na	30	13
Mn	370	0

A composição química da argila obtida por FRX é apresentada como predominantemente de SiO₂ (60 %), Al₂O₃ (20 %), Fe₂O₃ (10 %) e MgO (5%), elementos constituintes da estrutura cristalina, os elementos minoritários são tipicamente cátions trocáveis do espaçamento basal, os quais podem ser removidos por ataque ácido. A argila estudada é predominantemente uma montemorilonita magnésiana com espaçamento basal de 14 Å (2-theta igual 6,2°), sendo observados outros minerais como o quartzo e caulinita, exibidos na Figura 1.

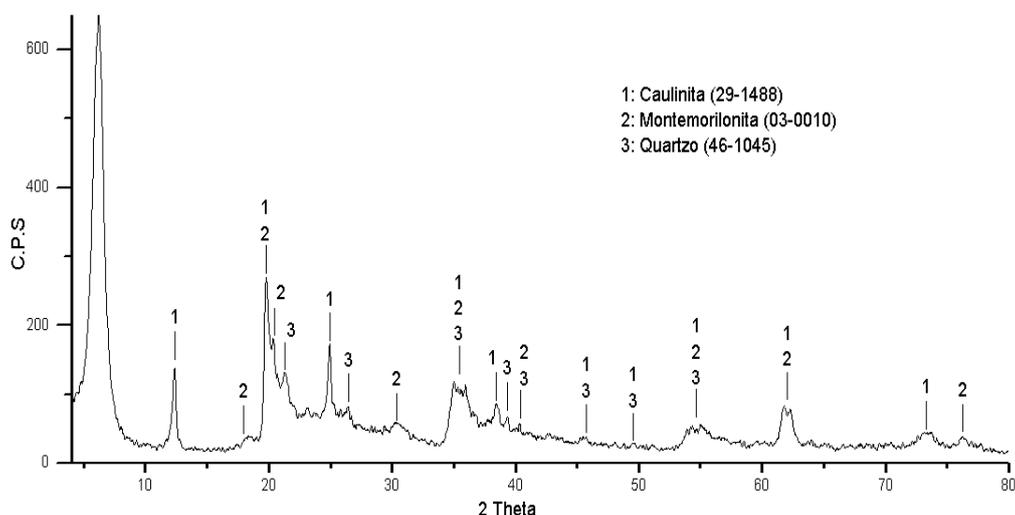


Figura 1. Difração de raios-x da argila *in natura*.

A análise da DRX da lixiviação da argila por ácido clorídrico é mostrada na Figura 2, onde pode ser percebido que houve pouca alteração no padrão do difratograma mesmo para altas concentração de ácido clorídrico. Utilizando a lei de Bragg para calcular o espaçamento basal e a meia altura do pico para obter o chamado FWHM no ângulo característico da montemorilonita (2 Theta igual a 6°), os parâmetros são resumidos na Tabela foi percebido que a baixa concentração à 0,6 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl: 0,6M) aumento substancialmente o espaçamento basal com redução do FWHM de 0,4723° para 0,2558°, indicado uma lixiviação dos cátions trocáveis com manutenção integral da estrutura cristalina e remoção de impureza dos demais minerais presentes. As soluções com concentração de 4 e 6 mol.L⁻¹ produziu alteração sutil, visto o aumento discreto do espaçamento basal.

Tabela II. Parâmetros da DRX do pico característico da argila *in natura* e ativada por ácido clorídrico.

	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	d-spacing (001) [Å]
Argila	6,2044	0,4723	14,24578
HCl: 0,6M	5,5823	0,2558	18,38267

HCl: 0,4M	5,5838	0,4723	15,82747
HCl: 6M	5,5925	0,433	15,80304

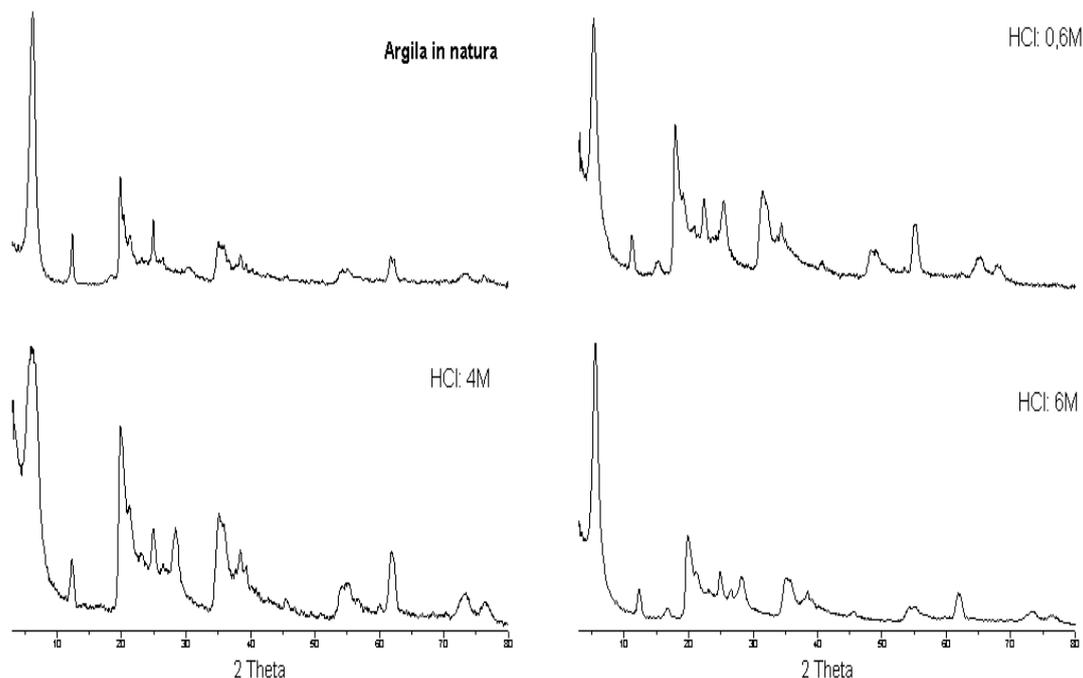


Figura 2: Difração de raios-x das argila *in natura* e funcionalizada por ácido clorídrico. Soluções usadas de HCl: 0,6M = 0,6 mol.L⁻¹; 4M = 4 mol.L⁻¹ e 6M = 6 mol.L⁻¹.

A Figura 3 mostra da difração de raios-x da argila *in natura* e ativada por ácido sulfúrico e a Tabela III mostras os dados do pico característicos da argila. Pode ser percebido que houve pouca alteração nas características estruturas da argila ativada por ácido sulfúrico. Ficou evidente que os picos característicos da caulinita foram alterados de maneira proporcional à concentração da solução utilizada para o ataque ácido.

A composição química da argila ácida funcionalizada com solução de 4 mol.L⁻¹, exibida na Tabela I, apresentou uma intensa remoção de elementos químicos, indicando que houve lixiviação, entretanto, pelos dados do difratograma e da espectroscopia de infravermelho, a lixiviação observada não indicou degradação do cristal.

De maneira similar ao que ocorre com a argila funcionalizada por ácido clorídrico, o FWHM é reduzido em relação ao original, denotando maios pureza no cristal. Com o aumento da concentração de ácido houve mudança no FWHM, o que denota maior ataque à estrutura dos minerais. O aumento do espaçamento basal com ocorre com o ataque ácido devido a lixiviação.

Tabela II. Parâmetros da DRX do pico característico da argila *in natura* e ativada por ácido clorídrico.

	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	d-spacing (001) [Å]
Argila	6,2044	0,4723	14,24578
H ₂ SO ₄ : 2M	5,8914	0,1968	15,00185
H ₂ SO ₄ : 4M	5,6078	0,6691	15,75979
H ₂ SO ₄ : 6M	5,6777	0,3149	15,56608

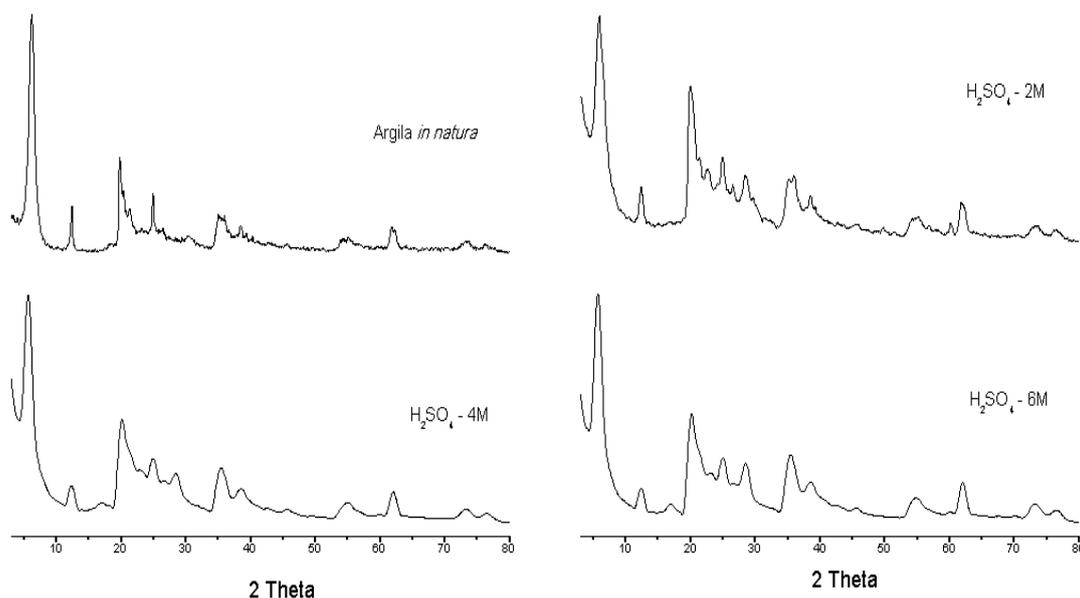


Figura 3. Difração de raios-x da argila *in natura* e funcionalizada por ácido sulfúrico. Soluções usadas de H₂SO₄-2M: = 2 mol.L⁻¹; H₂SO₄-4M = 4 mol.L⁻¹ e H₂SO₄-6M = 6 mol.L⁻¹.

A Figura 4 e Figura 5 mostra os espectros de vibração de infravermelho entre 4000 e 500 cm⁻¹ da argila *in natura* e ativada com ácido clorídrico e sulfúrico. Onde os pontos representam as bandas vibracionais (cm⁻¹): (1) grupo silanol (O-H) = 3696; (2) Mg/Al-O-H = 3621; (3) O-H/Al-OH = 1631; (4) Si-O = 1117; (5) O-Si-O = 1005; (6) Al-OH = 910 e (7) Si-O = 689.

É observada uma redução na banda de vibração do Si-O-Si (3696 cm⁻¹), devido ao ataque do ácido á estrutura da argila. A banda de vibração da água adsorvida é bastante distorcida para as argilas tratadas com ácido, devido à redução de sítios de adsorção da água. As bandas de estiramento Si-O-H da montmorilonita e caulinita correspondente ao grupo silanol não é reduzida devido ao ataque com ácidos. É observado uma mudança na banda espectral em torno de 1117 cm⁻¹, correspondendo ao estiramento Si-O, indicando uma redução na ligação entre a estrutura octaédrica e tetraédrica devido a ação dos ácidos sobre as ligações químicas e dissolução de cátions trocáveis.

As bandas vibracionais da ligação Al-OH, representada nos pontos 3 e 6, demonstra que não houve alteração decorrente do ácido sobre a estrutura octaédrica e tetraédrica, mantendo a estrutura disponível para uso em diversas finalidades sem conter os cátions trocáveis.

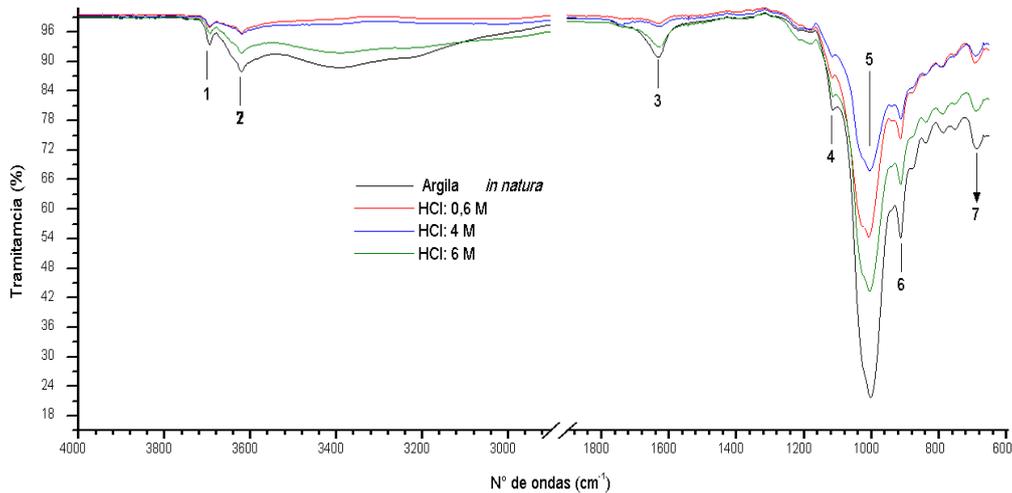


Figura 4. Espectro de infravermelho da argila e argila funcionalizada por ácido clorídrico.

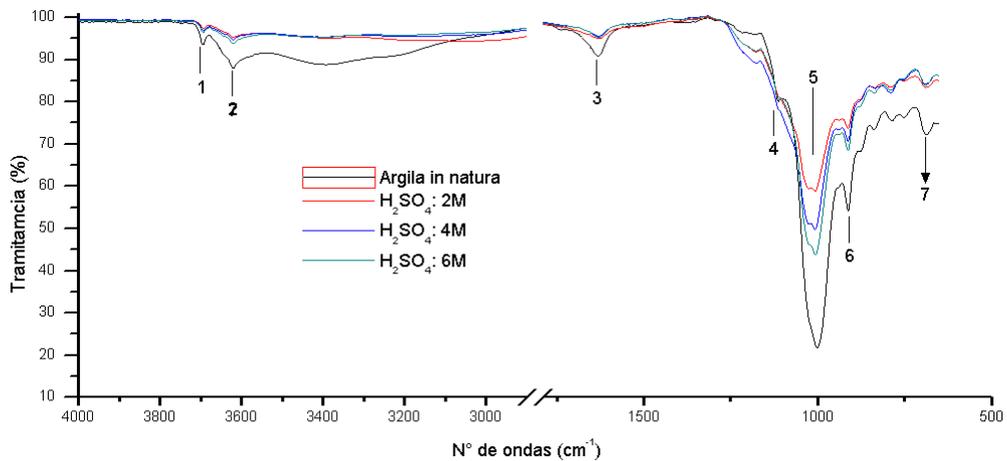


Figura 5. Espectro de infravermelho da argila e argila funcionalizada por ácido sulfúrico.

CONCLUSÕES

A argila estudada é uma montemorilonita com alto teor de magnésio contido em sua estrutura cristalina, o que favorece ao aumento da resistência desta ao ataque ácido.

A funcionalização da argila por ácido, seja sulfúrico ou clorídrico, mesmo a altas concentrações, não foi suficiente para degenerar plenamente o cristal, mas foi suficiente para remover os cátions trocáveis e aumentar o espaçamento basal, sugerindo aumento da porosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia. Ao grupo de pesquisa Automação, Eficiência Energética e

Produção do IFBA/Jacobina a PRPGI/IFBA pelo aporte financeiro na elaboração e apresentação deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Prakash, R. V. Jasra, and T. S. G. Bhat, “Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, pp. 1440–1448, 1995.
- [2] M. M. Mortland and K. V. Raman, “Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 16, no. 5, pp. 393–398, 1968.
- [3] S. Balci and E. G. Okc, “Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs,” *Turk Journal Chemecal*, vol. 33, pp. 843–856, 2009.
- [4] F. Bertella, A. J. Schwanke, C. W. Wittee Lopes, and F. G. Penha, “Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita,” *Perspectiva*, vol. 34, no. 127, pp. 105–111, 2010.
- [5] A. C. Vieira Coelho, P. D. S. Santos, and H. D. S. Santos, “Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades,” *Quimica Nova*, vol. 30, no. 1, pp. 146–152, 2007.
- [6] L. R. Sartor and A. C. de Azevedo, “Pilarização de argilas e perspectivas de aplicação e de pesquisa agrônômica e ambiental,” *Ciência Rural*, vol. 44, no. 9, pp. 1541–1548, 2014.