

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA DE ARGILAS BENTONÍICAS DESTINADAS À REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A.F. de Almeida Neto¹, M.G. C. da Silva¹
Rua Albert Einstein, 500, Barão Geraldo, Campinas-SP, CEP: 13083-852, E-mail:
ambrosio@feq.unicamp.br.

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química,
Departamento de Termofluidodinâmica, Rua Albert Einstein, 500, Barão Geraldo,
Campinas-SP, CEP: 13083-852

RESUMO

Neste trabalho foi preparada uma mistura com 50% em massa das argilas Bofe e Verde-Iodo. Os métodos de caracterização utilizados foram: Análises Térmicas (TG e DTG), Difração de Raios-X (DRX), Fisissorção de N₂ (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema de banho finito utilizando como adsorvente mistura argilosa "in natura" ou mistura calcinada. A partir da TG e DTG foi realizado um tratamento térmico a 500 °C na mistura argilosa. Através dos resultados da adsorção de cobre em mistura argilosa "in natura" verifica-se a ocorrência de precipitação química do cobre, enquanto que a amostra calcinada apresenta quantidade adsorvida de metal em torno de 7,31 mg de cobre/g de adsorvente. O valor de porcentagem de remoção obtida pela amostra calcinada foi de 63,02%.

Palavras-chave: caracterização, argilas, adsorção de metais.

INTRODUÇÃO

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade. Quimicamente as argilas são formadas, principalmente, por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, além de matéria

orgânica e outras impurezas ⁽¹⁾. As argilas bentoníticas possuem alta capacidade de troca catiônica, apresentam uma intensa expansão quando estão em contato com a água, tornam-se duras e rígidas após a secagem e adquirem a dureza do aço quando submetidas a temperaturas acima de 180 °C.

Dentre os vários processos existentes de remoção de metais pesados, o da adsorção tornou-se um processo atraente nos últimos anos, principalmente após a descoberta de novos adsorventes. Nos últimos cinquenta anos, o interesse pelas argilas vem crescendo, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais de seus constituintes. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também foco de muitas pesquisas ⁽²⁾.

Todavia os minerais argilosos, devido ao pequeno tamanho dos seus cristais aliado à variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural, requerem para função como adsorvente a sua identificação, caracterização e quantificação ⁽³⁾.

Abollino *et al.* ⁽⁴⁾ observaram que uma Na-montmorilonita adsorve Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ou Zn mesmo na presença de substâncias orgânicas (ligantes), e que a capacidade de adsorção desta argila foi significativa com a seguinte ordem de afinidade: $Pb^{2+} = Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cr^{3+}$. Ainda, de acordo com Abollino *et al.* ⁽⁵⁾ a escolha de vermiculita ou montmorilonita para remoção de íons de metal ou outros elementos dependerá da composição do efluente a ser tratado. Esses resultados apresentaram a eficiência para o uso destes adsorventes na remoção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} .

Bhattacharyya e Gupta ⁽⁶⁾ observaram que uma montmorilonita e suas formas ácido-ativadas são capazes de remover mais facilmente íons metálicos, isto é Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), e Pb(II), de solução aquosa. A ativação ácida aumentou a capacidade de adsorção comparada à argila sem tratamento devido o aumento da área superficial e do volume de poro.

Pesquisas recentes vêm sendo realizadas com as bentonitas do Brasil do município de Boa Vista – PB, por serem as mais utilizadas nas indústrias beneficiadoras e onde estas se apresentam em maior abundância ⁽⁷⁾. Dentro deste contexto, o presente trabalho visa preparar, caracterizar e avaliar a mistura de duas argilas denominadas Bofe e Verde-lodo na adsorção de Cu^{2+} em sistema de banho finito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação e caracterização

A preparação da mistura foi feita em presença de água, suficiente para formar uma pasta com 50% em massa das argilas Bofe e Verde-lodo. A mistura pastosa foi seca a 110 °C, triturada, peneirada e recebeu o nome de BV50. Os métodos de caracterização utilizados nesta amostra foram: Análises Térmicas (TG e DTG), Difração de Raios-X (DRX), Fisissorção de N_2 (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A mesma mistura foi também calcinada a 500 °C e caracterizada.

Ensaio de adsorção

Inicialmente, o pH para a concentração inicial da solução de metal 100 ppm foi definido, a partir da avaliação da especiação de metais utilizando o aplicativo HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Database) software, ficando o pH em cerca de 4,5. Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema de banho finito utilizando a mistura argilosa, bem como sua forma calcinada, na proporção 1 grama de mistura argilosa para 100 mL de solução de metal. A solução de cobre foi preparada a partir do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A agitação mecânica mínima necessária para que todo o sólido permanecesse em suspensão foi de 150 rpm. As análises de concentração de metal das amostras coletadas foram efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade adsorvida de cobre (q^*) e a porcentagem de remoção (%R) foram calculadas a partir das Equações A e B:

$$q^* = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (\text{A})$$

onde C_0 e C_{eq} são as concentrações inicial de cobre em solução e de equilíbrio dos íons de metal na fase líquida, respectivamente, V e m são o volume de solução de cobre e a massa de argila, respectivamente,

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (B)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises térmica da amostra BV50 estão apresentados na Figura 1.

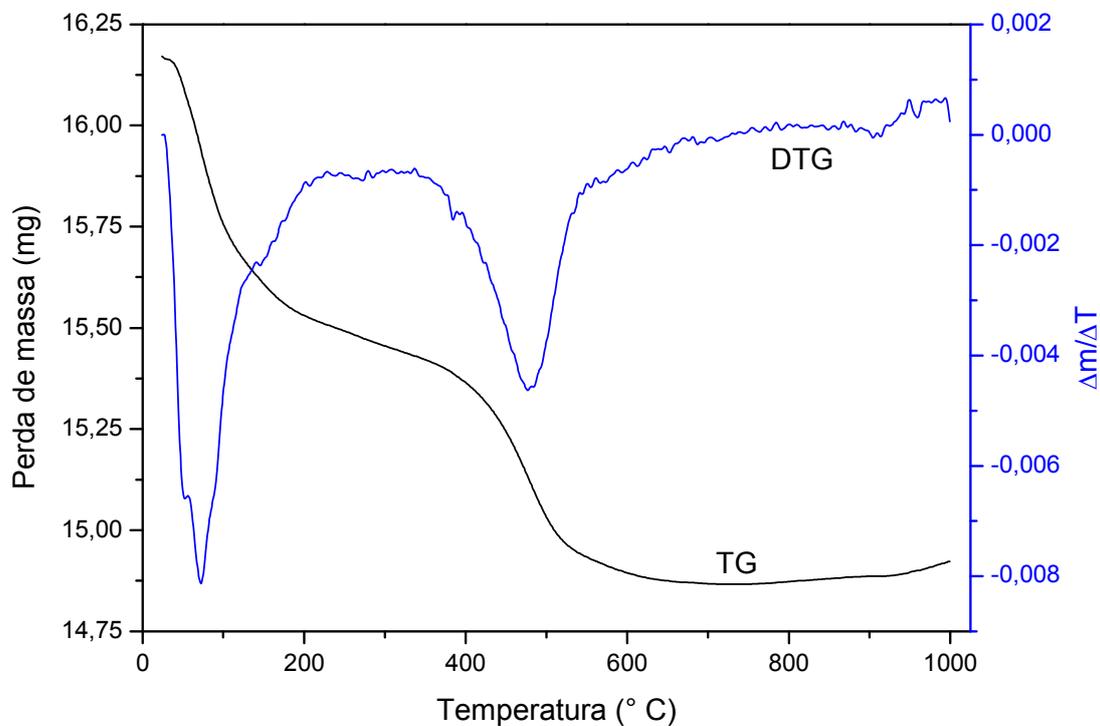


Figura 1 – Curvas TG e DTG da amostra BV50.

As curvas obtidas para a amostra apresentam uma perda endotérmica de umidade e de água interlamelar que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C. Uma segunda perda endotérmica de desidroxilação aparece na faixa de 400 a 600 °C. Esta segunda perda sugere uma temperatura de calcinação para a amostra, pois com a desidroxilação a argila apresenta um caráter ácido apropriado para adsorção de metais.

A Tabela 1 apresenta a composição química das mistura BV50, *in natura* e calcinada a 500 °C, obtidas por EDX. Pela análise destes dados verificou-se que os componentes predominantes nas amostras são Si e Al. Os teores de Mg, Ca, Na e K obtidos, mostraram que as argilas possuem cátions trocáveis. Observou-se ainda, a presença de Ti em torno de 1%, sendo que este praticamente não altera as propriedades tecnológicas das amostras. A calcinação a 500 °C não alterou qualitativamente a composição química da mistura BV50.

Tabela 1 – Constituintes químicos dos adsorventes

Componentes	BV50 (%)	BV50 Calcinada (%)
Na	0,88	1,38
Mg	2,42	2,20
Al	16,49	22,73
Si	66,26	59,44
K	1,27	1,60
Ca	1,05	0,67
Ti	1,25	1,21
Fe	10,38	10,77
Total	100,00	100,00

Os resultados obtidos da análise de DRX das amostras, obtidos pelo método do pó, encontram-se na Figura 2. Observa-se que as amostras evidenciam a intensidade dos picos característicos de argilas do tipo esmectítico e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo (GOMES, 1988). As duas amostras apresentam o pico correspondente à distância interplanar $d_{(001)}$. Observou-se nos difratogramas que o resultado de espaçamento basal (d_{001}) da amostra calcinada é de aproximadamente 1,00 nm. Em relação à amostra não calcinada, este apresenta decréscimo na d_{001} , indicando que a desidroxilação (referência) provoca uma modificação nas camadas interlamelares da mistura BV50. De uma forma geral os difratogramas das duas amostras são similares.

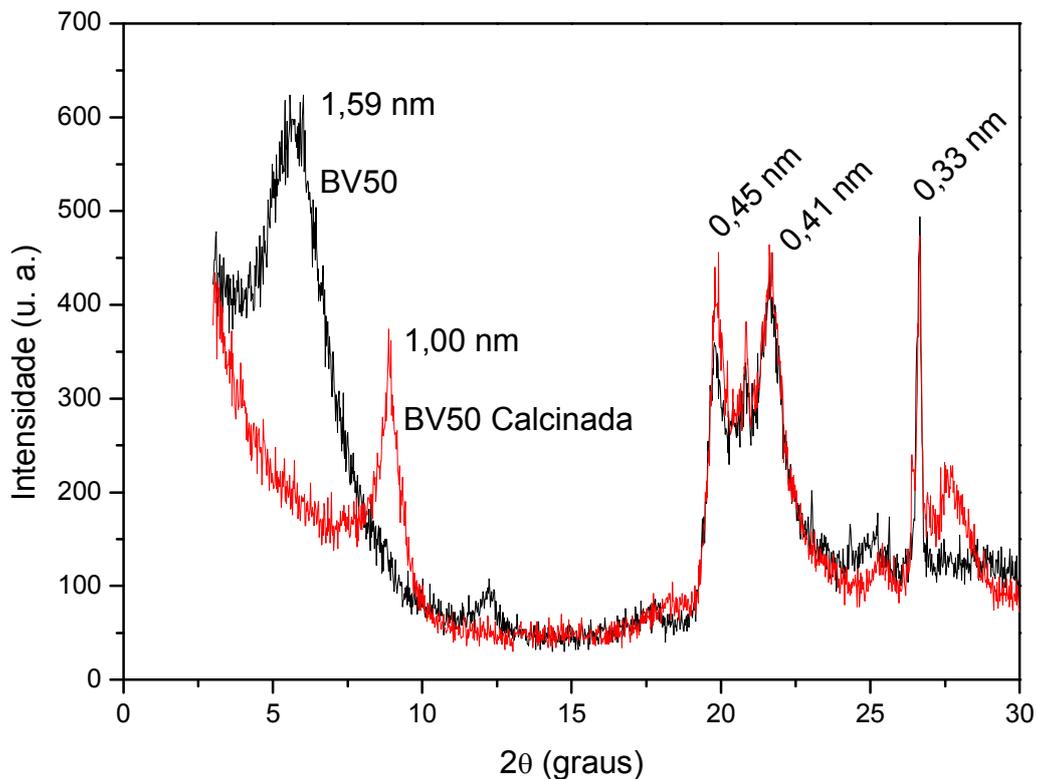


Figura 2 – Difratoogramas da amostra BV50 *in natura* e calcinada.

Os resultados obtidos de área superficial das amostras encontram-se na Tabela 2 e mostram que para a mistura das argilas calcinada, a área superficial apresenta valor maior do que o valor da mistura *in natura*.

Tabela 2 – Área superficial das amostras pelo método BET

Adsorvente	Área Superficial (m ² /g)
BV50	48,10
BV50 Calcinada	83,89

As isotermas de fisissorção de N₂ das argilas, encontram-se na Figura 3. De acordo com a classificação de Brunauer, estas isotermas seguem um comportamento de isoterma do tipo II, típica de sólidos não porosos ou macroporosos.

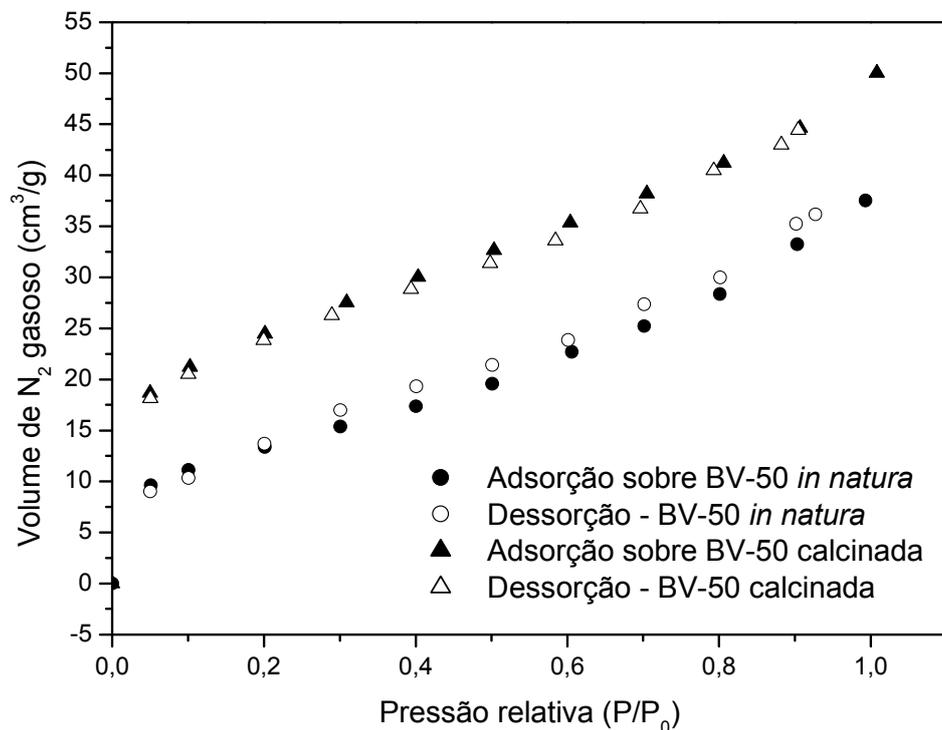


Figura 3 – Isotermas de fissiorção de N₂ da argila BV50 *in natura* e calcinada.

As micrografias apresentadas na Figura 4 e 5 são referentes às amostras BV50 e BV50 calcinada, respectivamente. Pode-se observar que as partículas apresentam morfologias similares. Segundo Neaman; Pelletier; Villieras ⁽⁸⁾, uma argila lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço. A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), e no caso das esmectitas, espessura aproximada de 1,0 nm e diâmetro entre 1 e 2 µm. A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares. A terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides. De forma geral, a partir das observações diretas das micrografias apresentadas verifica-se que os materiais são constituídos de aglomerados de perfil irregular de contornos bem definidos.

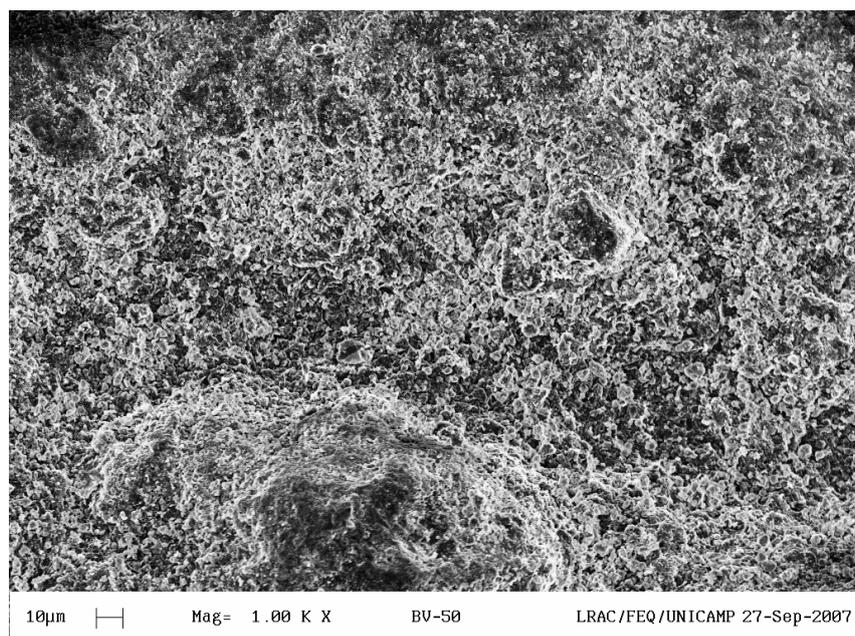


Figura 4 – Micrografias da amostra BV50.

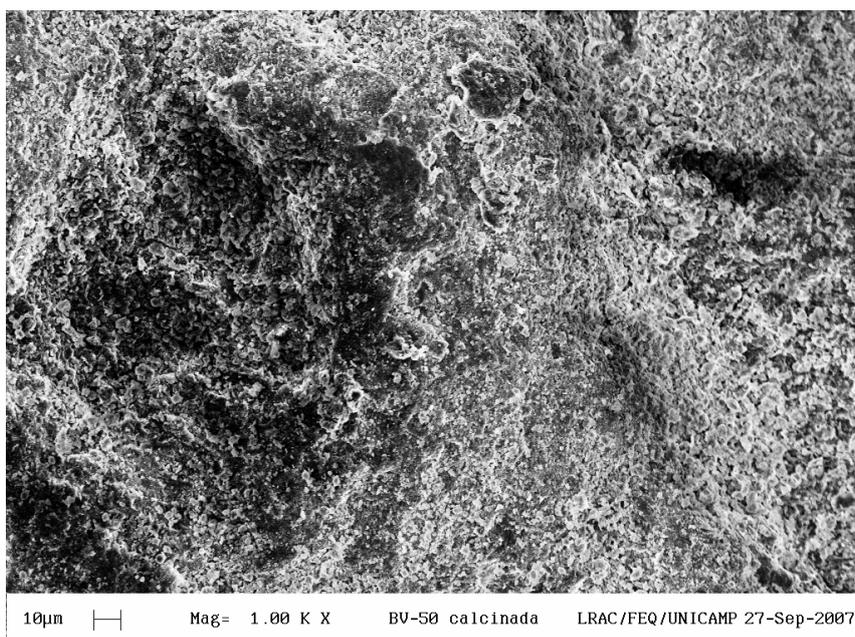


Figura 5 – Micrografias da amostra BV50 calcinada.

A Figura 6 mostra a distribuição das espécies de cobre simuladas pelo HYDRA em função do pH para a concentração de 100 mg de cobre/L de solução utilizada no processo. Estes resultados mostram que para o cobre o pH máximo da solução de

cobre nos ensaios de adsorção será 5,0. Com isso, a solução do metal de estudo poderá ser utilizada sem correção do pH, pois na sua preparação o seu valor é de 4,5.

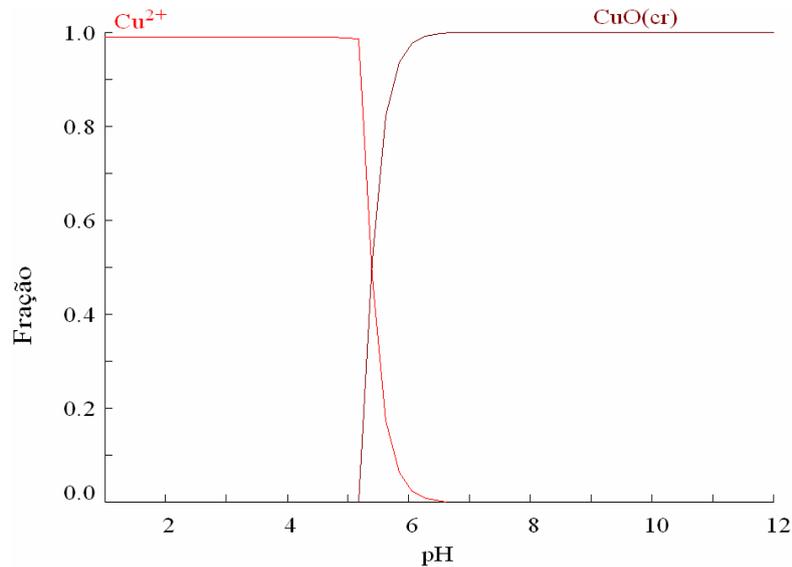


Figura 6 – Especiação do Cu²⁺ em função do pH (Cu²⁺ = 100 mg/L, NO₃⁻ = 195,3 mg/L).

A cinética de remoção de cobre pelas argilas encontra-se na Figura 7. Pode-se observar que a adsorção do cobre ocorreu rapidamente nos primeiros 15 minutos, em ambas as amostras.

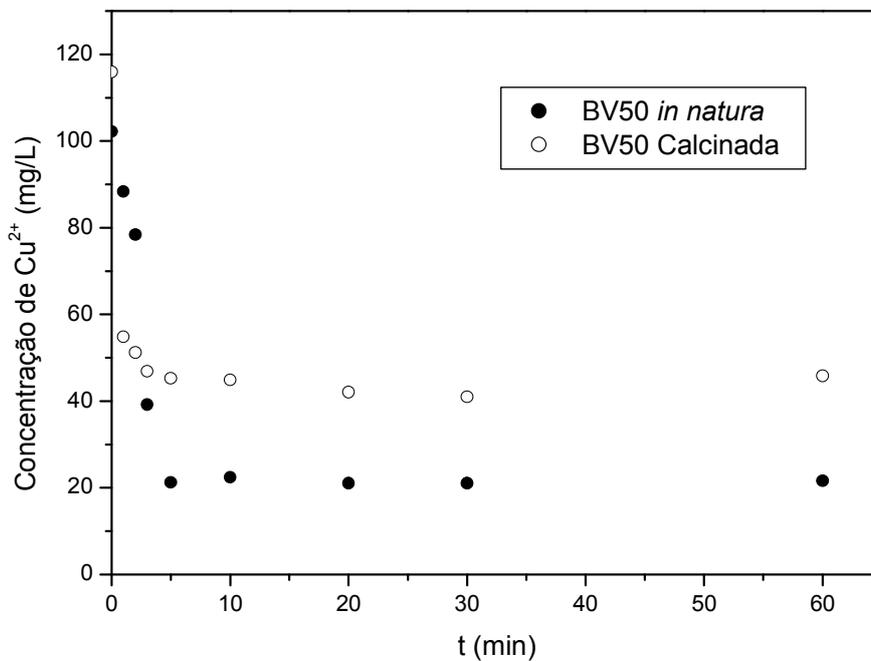


Figura 7 – Cinética de adsorção de cobre com concentração inicial de 100 mg/L.

Os resultados de percentual de remoção e quantidade adsorvida de cobre, obtidos para os adsorventes BV50 e BV50 calcinada encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Porcentagem de remoção e quantidade adsorvida de cobre

Sistema	q* (mg/g)	% Remoção
Cu ²⁺ /BV50	8,12	79,48
Cu ²⁺ /BV50 calcinada	7,31	63,02

A argila BV50 apresentou uma remoção maior do que a amostra BV50 calcinada. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que durante o processo de adsorção na argila *in natura* ocorreu um aumento de pH acima de 5,0 levando a formação de precipitado, enquanto a argila calcinada sofreu desidroxilação e com isso, o pH da solução salina de metal, não se eleva removendo o cobre dentro de uma faixa de pH onde ocorre mínima precipitação.

Abollino *et al.* ⁽⁵⁾ obtiveram em um sistema contínuo, uma capacidade total de adsorção do cobre sobre uma montmorilonita de 3,04 mg de metal/g de adsorvente. Em nosso estudo, a mistura BV50 calcinada em sistema de banho finito, apresentou uma quantidade adsorvida de metal maior que o dobro da argila pesquisada por Abollino e seus colaboradores ⁽⁵⁾.

CONCLUSÕES

As argilas BV50 e BV50 calcinada apresentaram composição química similar. O DRX mostrou que o argilomineral predominante nestas amostras é montmorilonita e que com a calcinação ocorrem modificações interlamelares. Os resultados de área superficial mostraram que a amostra calcinada possui mais sítios disponíveis para adsorção.

O equilíbrio do processo de remoção de cobre pelas argilas, em sistema de banho finito, ocorre rapidamente, sendo nos primeiros 15 minutos alcançado o equilíbrio. A remoção de cobre com a argila BV50 *in natura* forneceu maior valor, porém isso ocorreu devido ao aumento do pH da solução de metal, para valores acima de 5,0; a partir da qual forma-se outras espécies precipitadas do metal de estudo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed.** São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
2. LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Química Nova**, 22, 104, 1999.
3. GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
4. ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. **Water Research**, 37, 1619-1627, 2003.
5. ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. **Applied Clay Science**, 38, 227-236, 2008.
6. BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. **Journal of Colloid and Interface Science**, 310, 411-424, 2007.
7. GOPINATH, T.R.; CRUZ, V.C.A.; FREIRE, J.A. **Revista de Geologia**, 16, 35-48, 2003.
8. NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F. **Applied Clay Science**, v.22, p.153-168, 2003.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BENTONITIC CLAYS MIXTURE DESTINED TO THE REMOVAL OF HEAVY METALS

ABSTRACT

In this work a mixture was prepared with 50% wt. of the Bofe and Verde-Iodo clays. The characterization methods used they were: Thermal analyses (TG and DTG), X-Ray Diffraction (XRD), Fisissorption of N₂ (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (XED). The rehearsals of adsorption were

accomplished in system of finite bath using as adsorbent the mixture loamy in natura or it mixes calcined. Starting from TG and DTG a thermal treatment was accomplished to 500°C of the loamy mixture. Through the results of the copper adsorption, it was verified that mixes loamy it provokes chemical precipitation of the copper while the calcined sample presents amount metal adsorbed around 7.31 mg of copper/g of adsorbent. The value of removal percentage obtained by the calcined sample it was of 63.02%.

Key-words: characterization, clays, adsorption of metals.