AVALIAÇÃO DE ARGILA BENTONÍTICA SÓDICA NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

L. S. G. Galindo[1], A. F. de Almeida Neto[2], M. G. C. da Silva[2] e M. G. A. Vieira[1 *]
[1]UNICAMP/FEQ/DPQ
[2]UNICAMP/FEQ/DTF
[*]UNICAMP/FEQ/DPQ, Av. Albert Einstein, 500, 13083-852 Campinas – SP - Brasil
e-mail: melissagav@feq.unicamp.br, F. (19) 35210358

RESUMO

Neste trabalho uma argila bentonítica sódica comercial denominada Fluidgel foi utilizada na remoção de cobre, zinco, cádmio e chumbo. A amostra foi caracterizada por análises térmicas (TG e DSC), fisissorção de N_2 (BET) e determinação da capacidade de troca catiônica (CTC). Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema de banho finito com controle de temperatura e de acordo com estudos de especiação metálica. A partir da TG e DTG foram verificadas perdas de massa endotérmicas em torno de 77, 493 e 700 °C, referentes à presença de água interlamelar, hidroxilas e carbonatos, respectivamente. A bentonita apresentou área superficial de 59,27 m^2/g. De acordo com os valores de quantidades adsorvidas de metal, a ordem de afinidade desta argila pelos metais estudados é Cd > Zn > Cu > Pb. Os valores de porcentagem de remoção obtidos pela argila foram acima de 81,29%, sendo o maior valor de 94,51% de remoção para o cádmio.

Palavras-chave: caracterização, argila, adsorção, metais pesados

INTRODUÇÃO

Em função dos efeitos tóxicos e da não degradabilidade, os metais pesados liberados no meio ambiente constituem um sério problema, e ainda pela forma como são gerados, seja por fontes naturais, ou seja, por atividades antropogênicas.

Dentre os vários processos existentes de remoção de metais pesados, a adsorção tornou-se um processo de remoção bastante atraente nos últimos anos, principalmente após a descoberta de novos adsorventes. Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes, não somente das argilas como dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas tem sido também bastante investigadas [(1)].

Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão estão sendo avaliadas para remoção dos mesmos de efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos e semipreciosos [2,3]. Todavia, os minerais argilosos, devido ao tamanho pequeno dos seus cristais aliado à variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural, requerem para respectiva função como adsorvente a sua identificação, caracterização e quantificação [4].

Dentre as pesquisas mais recentes desenvolvidas com argilas bentoníticas do Brasil destacam-se aquelas com as do município de Boa Vista – PB, por se apresentarem em grande abundância [5]. Em função de trabalhos realizados em nosso laboratório, sobre a caracterização das argilas Bofe e Verde-lodo [6], também provenientes de Boa Vista – PB e utilizadas na remoção de níquel [7,8] cádmio [9] e cobre [10] em leito poroso, verificou-se a necessidade de continuar pesquisas visando a caracterização de outras argilas, para posterior utilização como adsorvente alternativo, no caso a argila Fluidgel.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila denominada de Fluidgel foi caracterizada por análises térmicas (TG e DSC) e fisissorção de N_2 (BET). As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50. As condições de realização das análises foram: vazão 50 mL/min de N_2, desde a temperatura ambiente até 1000 °C e razão de aquecimento 10 °C/min. A calorimetria exploratória diferencial também foi obtida num equipamento da Shimadzu com vazão 50 mL/min de N_2, desde a temperatura ambiente até 500 °C e nas razões de aquecimento 5 e 10 °C/min.

A área superficial de cada tipo de argila no diâmetro médio de partículas 0,855 mm foi obtida, em triplicata, pelo método de fisissorção de N_2 na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pela equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Esta análise foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da marca Micromeritics.

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada a partir dos íons Na^+ deslocados por NH_4^+ [11] de uma solução 100 mL de acetato de amônio 3M posta em contato com 2,5 g de argila sob agitação por 12 horas. A dispersão foi centrifugada e a concentração de sódio na fase fluida medida por absorção atômica.

Em função da elevada quantidade de carbonatos presentes na argila Fluidgel foi realizado um tratamento químico, em que, 10 g de argila foram dispersas em 100 mL de uma solução de ácido acético 4%.

Para os ensaios de afinidade dos metais sobre a argila tratada foram utilizadas soluções preparadas a partir dos sais de nitratos de cobre ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$), cádmio ($Cd(NO_3)_2.4H_2O$), chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e zinco ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$). As faixas de pH nas quais não ocorrem a precipitação química, para estes sistemas, foram obtidas através da especiação metálica fornecida pelo HYDRA [12]. Os frascos *erlemeyers* contendo Cd(II) 1,06 mmol/L, Cu(II) 0,72 mmol/L, Zn(II) 0,87 mmol/L e Pb(II) 0,45 mmol/L foram mantidos na temperatura ambiente (≈ 25 °C), sob agitação constante de 150 rpm em um *shaker* com controle de temperatura e agitação. As concentrações iniciais e finais foram obtidas por espectrofotometria de absorção atômica

A avaliação da cinética de remoção foi efetuada para os íons de cádmio, metal de maior afinidade, pela argila tratada quimicamente. O ensaio foi realizado em um Becker de 2000 mL, contendo 1500 mL de solução de cádmio 0,39 mmol/L e 15 gramas de argila com diâmetro médio de partículas de 0,855 mm. Alíquotas de 4 mL da solução foram retiradas utilizando uma pipeta automática em intervalos de tempo predeterminados, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8 % do volume total, porque caso contrário a concentração seria influenciada pela redução do volume. As alíquotas foram centrifugadas, diluídas e analisadas, em relação aos íons originalmente presentes na solução inicial, no espectrofotômetro de absorção atômica.

A concentração do íon metálico (q), em cada instante de tempo foi obtida pela Equação A

$$q(t) = \frac{V}{m}\left(C_0 - C(t)\right) \qquad \text{(A)}$$

em que, C_0 é a concentração inicial do íon metálico na solução, em mmol/L, $C(t)$ é a concentração do íon metálico na solução, em mmol/L, no instante de tempo t, em minutos, V é o volume da solução, em mL, no erlenmeyer e m a massa de argila seca, em gramas.

A percentagem de remoção (%Rem) foi calculada pela Equação B

$$\%\text{Rem} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right)\cdot 100 \qquad \text{(B)}$$

em que, C_e é a concentração do íon metálico na solução, em mmol/L, no tempo de equilíbrio.

Os modelos empregados no tratamento da curva cinética do cádmio podem ser classificados em dois grupos principais de acordo com os mecanismos de transferência de massa.

Nos casos em que a resistência à transferência de massa no sólido é dominante, tem-se que a taxa de remoção é representada pela Equação C.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \qquad \text{(C)}$$

em que, q_e é a concentração do íon metálico no sólido, em mmol/g, no tempo de equilíbrio e k_1 é a constante cinética de remoção, em min^{-1}.

Resolvendo a Equação C pelo método de separação de variáveis e sabendo que a concentração do íon metálico no sólido em t = 0 é dada por q = 0, tem-se a cinética de pseudoprimeira ordem dada pela Equação D.

$$\ln (q_e - q) = \ln(q_e) - k_1.t \qquad \text{(D)}$$

Ou ainda,

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(E)}$$

Nos casos em que o sistema cinético segue um comportamento de forças impulsoras não lineares tem-se o modelo de pseudossegunda ordem dado pela Equação F:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \qquad \text{(F)}$$

em que, k_2 é descrito como a constante cinética de segunda ordem, em g/mmol.min. Por integração, tem-se:

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2.q_e.t}{(1 + k_2.t)} \qquad \text{(G)}$$

O pH da solução foi definido a partir da especiação metálica (≈ 4,5). Para ajustar o pH foi adicionado sempre que necessário ácido nítrico e/ou hidróxido de amônio a 0,1M, antes dos ensaios no sistema estático. Os valores de pH foram medidos em um pH-metro de bancada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial são apresentados na Figura 1.

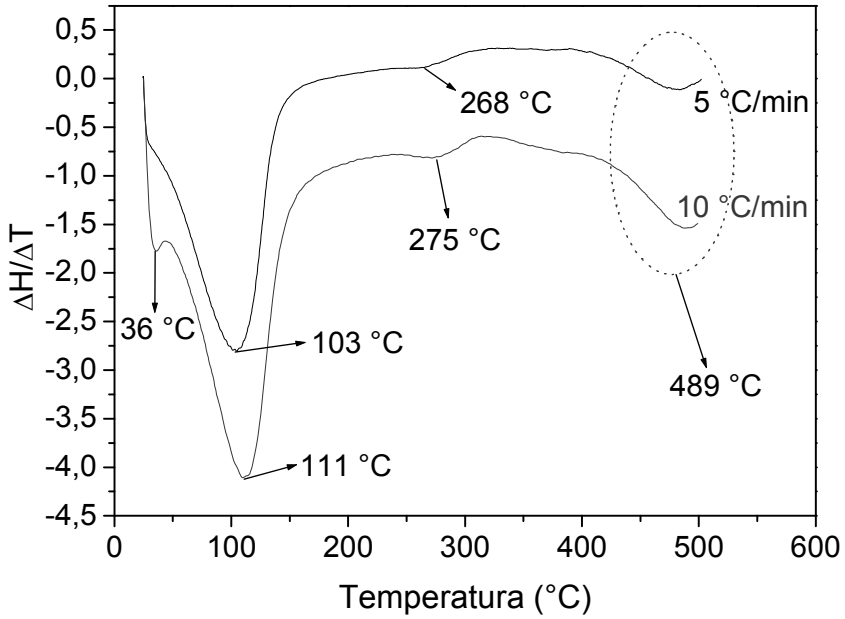

Figura 1: DSC da argila Fluidgel.

As curvas de DSC mostram bandas de energia, atribuídas a absorção de calor devido à desidratação e perda de voláteis, entre 30 e 150 °C, perda de bicarbonatos, entre 250 e 300 °C (tendência de banda endotérmica) e desidroxilação da argila em torne de 489 °C.

Se as curvas de DSC são comparadas, há uma redução nas bandas endotérmicas em todas as faixas de temperatura, mostrado que a decomposição dos constituintes da argila Fluidgel foi mais evidenciada na razão de aquecimento de 10 °C/min.

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) da argila Fluidgel são apresentados na Figura 2. A curva TG apresenta uma perda endotérmica de água interlamelar que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 150 °C. A banda endotérmica que aparece na faixa de 400 a 600 °C é referente à perda de hidroxilas, na esmectita [13]. O pico endotérmico e a tendência de banda endotérmica em torno

702 e 283 °C são referentes às perdas de carbonatos e bicarbonatos, respectivamente.

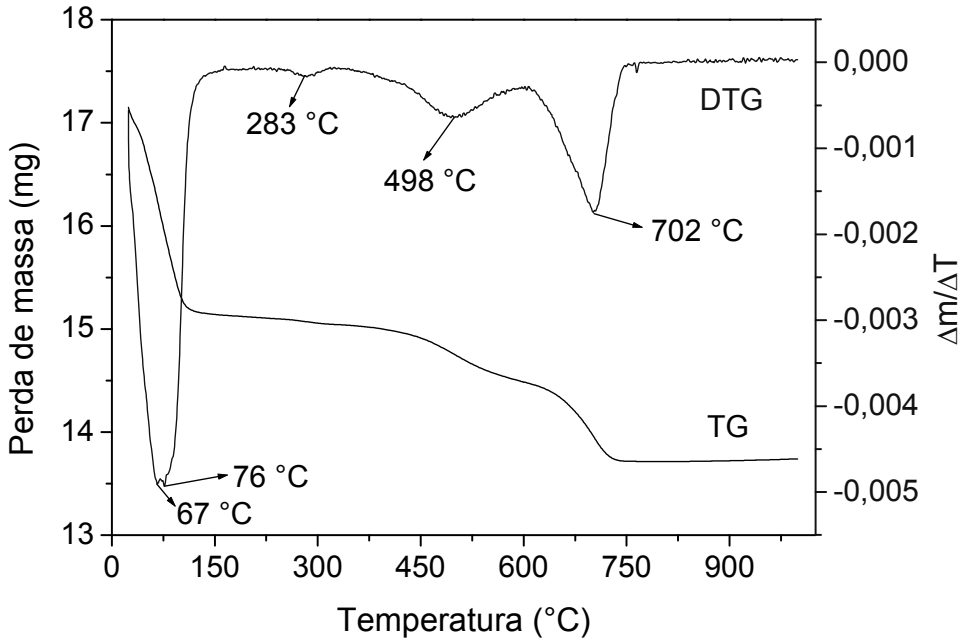

Figura 2: Análises TG e DTG da argila Fluidgel.

A área superficial de BET obtida foi de 59,27 m^2/g. Com base na quantidade de cátions de sódio compensados por íons NH_4^+, a CTC estimada foi de aproximadamente 639 meq/100 g de argila. Esta argila comercial é obtida por tratamento com carbonato de sódio, que confere a ela um caráter alcalino. O pH das dispersões formadas pela argila Fluidgel foi medido diretamente, onde um grama de argila foi disperso em 100 mL de água deionizada e das soluções de metal pesado. Os resultados destes ensaios encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: pH das dispersões formadas pela argila em meio aquoso.

Sistema	**pH medido**
Fluidgel/H_2O	10,77
Cd/Fluidgel	10,24
Cu/Fluidgel	9,13
Zn/Fluidgel	7,94
Pb/Fluidgel	9,85

Especiação Metálica

Os diagramas de especiação da Figura 3 mostram a distribuição das espécies metálicas de Cu, Cd, Zn e Pb, em função do pH e em solução aquosa. Essa

simulação pode não corresponder à solução real, visto que a solução metálica estará em contato com as argilas podendo gerar novas interações e a formação/distribuição de diferentes espécies.

De acordo com os diagramas observa-se que as espécies químicas Cu^{2+}, Zn^{2+} e Pb^{2+} são constantes até um pH igual a 5,0. Para o cádmio, as espécies químicas Cd^{2+} surgem até valores de pH igual a 8,0.

O estudo do pH das dispersões formadas com as argilas e as espécies metálicas (Tabela 1) mostraram que o pH natural de contato entre a argila Fluidgel e as soluções de metal pesado ocasiona precipitação química, sendo necessário realizar tratamento químico (ativação ácida).

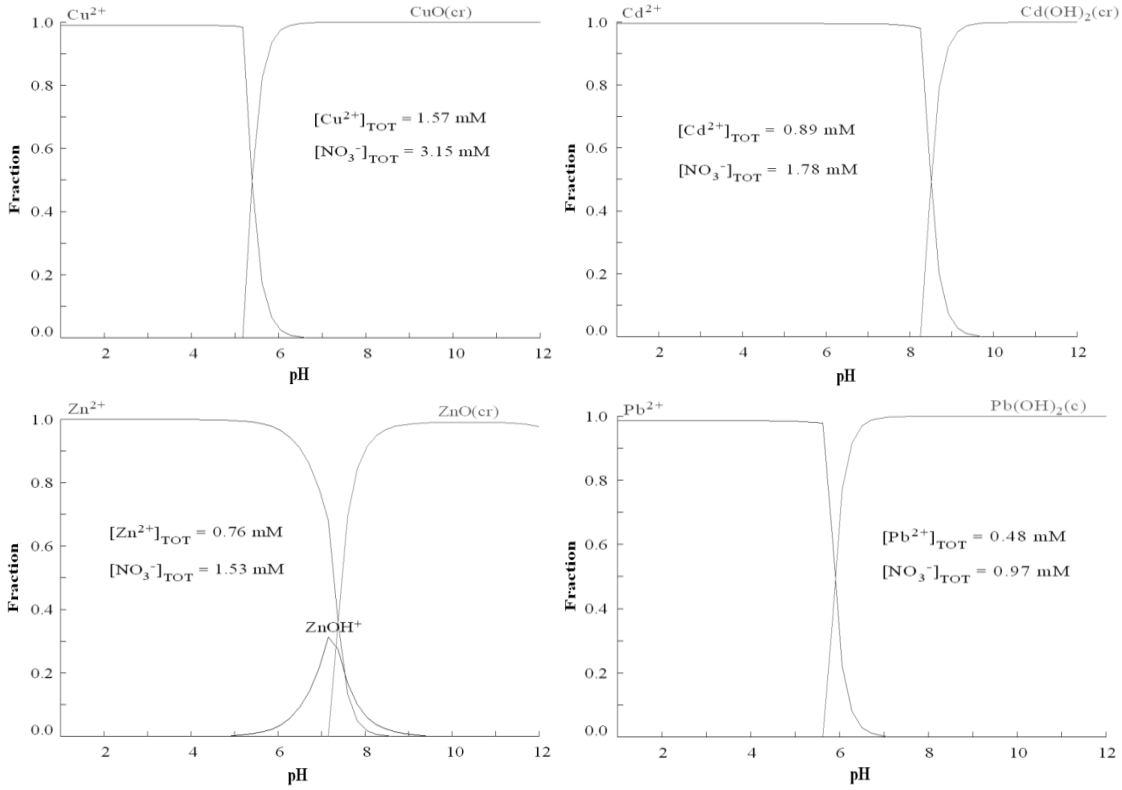

Figura 3: Especiação do Cu, Cd, Zn e Pb.

Afinidade dos íons metálicos pela Fluidgel

A Figura 4 apresenta os resultados para a remoção de Cu, Cd, Pb e Zn sobre a argila Fluidgel. A maior quantidade de remoção foi obtida para o cádmio (Figura 4A). As porcentagens de remoção foram satisfatórias, acima de 80 % para todos os metais estudados. Em seguida, avaliou-se a cinética do metal de maior afinidade sobre a argila Fluidgel, no caso o cádmio.

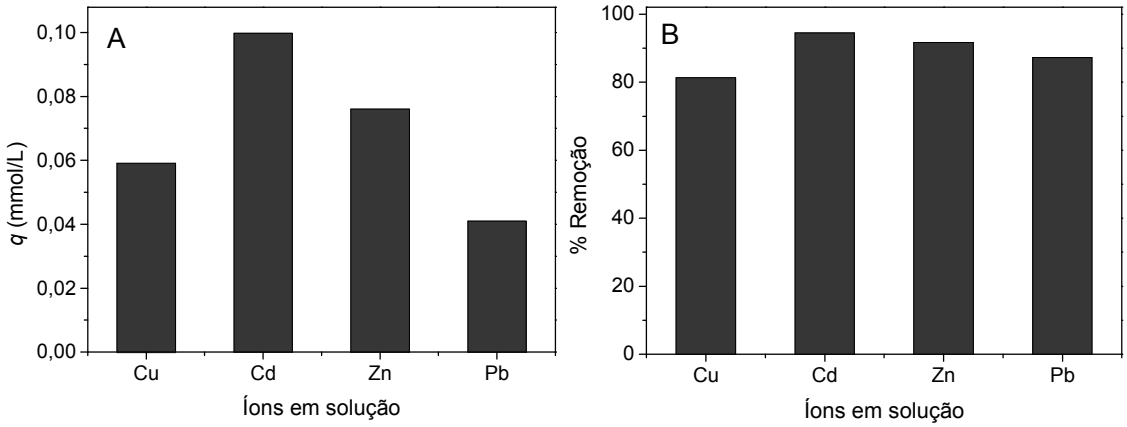

Figura 4: Afinidade dos metais pesados pela argila Fluidgel: (A) quantidade removida e (B) porcentagem de remoção.

Cinética de Remoção do Cádmio

Ensaios para avaliação da curva cinética de adsorção de cádmio foram realizados através da argila Fluidgel tratada com ácido acético, na concentração de 0,39 mmol/L. A cinética de remoção do cádmio é apresentada na Figura 5.

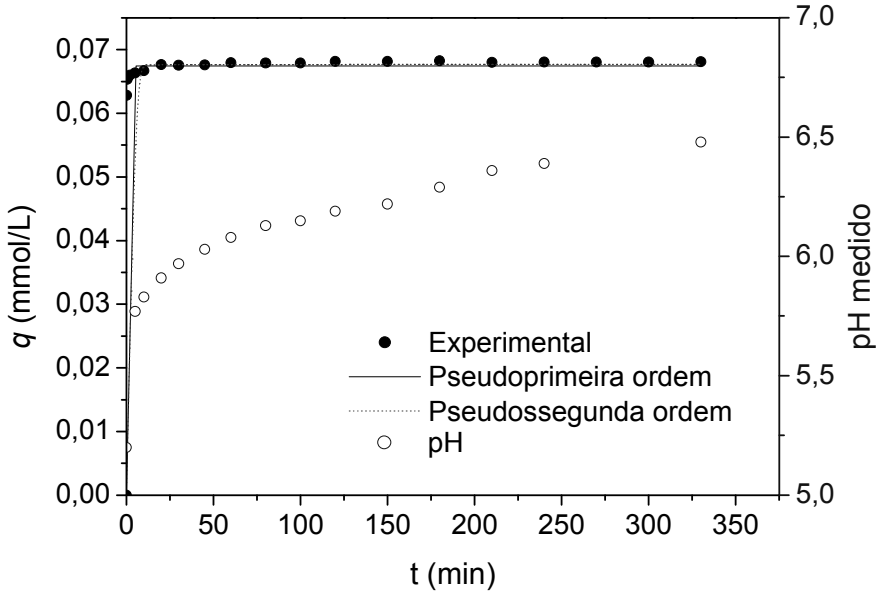

Figura 5: Cinética de remoção do cádmio com ajuste não-linear dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens e variação do pH.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o tempo mínimo de equilíbrio para adsorção de cádmio foi de aproximadamente 150 minutos, enquanto que a quantidade máxima adsorvida foi de 0,068 mmol de Cd/g de argila.

O aumento do pH observado durante o ensaio não ultrapassou a faixa de mínima precipitação.

Os modelos propostos para avaliar a velocidade de remoção se ajustaram bem aos dados experimentais. A eficiência do ajuste pode ser verificada através da similaridade de comportamento entre a curva experimental e ajustadas (Figura 5).

As constantes das taxas de remoção k_1 e k_2 obtidas dos ajustes dos modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente, constam na Tabela 2, que apresenta também, os valores de concentração do íon metálico no sólido no tempo de equilíbrio, q_e, e os coeficientes de regressão, R^2, obtidos pelo método de regressão não linear.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cádmio e seus respectivos coeficientes de determinação R^2

Modelo / Sistema	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
	q_e (mmol/g)	k_1 (min-1)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (g/mmol.min)	R^2
Cd/Fluidgel	0,0675	16,0046	0,9965	0,0677	69,4884	0,9985

CONCLUSÕES

A partir das análises térmicas foram verificadas perdas de massa nas faixas esperadas de temperatura para argilas que passaram por transformações sódicas, e, avaliou-se um tratamento químico com ácido acético para redução do pH nas dispersões formadas pela argila Fluidgel e as soluções de metal pesado.

A amostra estudada, na sua forma ácido ativada, apresentou, em sistema estático (banho finito) capacidade de adsorção de cádmio superior aos outros metais, porém as porcentagens de remoção foram acima de 80 %.

Os resultados dos testes cinéticos indicaram que a sorção dos íons cádmio pela argila Fluidgel é rápida, sendo necessário um tempo mínimo 150 minutos para alcançar o equilíbrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. ***Quím. Nova***, v.22, p.104-109, 1999.

(2) PRADAS, E. G.; SÁNCHEZ, M. V.; CRUZ, F. C.; VICIANA, M. S.; PÉREZ, M. F. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. ***J. Chem. Technol. Biotechnol.***, v.59, p.289-295, 1994.

(3) VIRAGHAVAN, T.; KAPOOR, A. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. ***Appl. Clay Sci.***, v.9, p.31-49, 1994.

(4) GOMES, C. F. ***Argilas: o que são e para que servem***. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

(5) VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. Argilas como catalisadores industriais – uma revisão – 1ª parte. ***Rev. Bras. Eng. Quím.***, v.11, (2), p.35-44, 1988.

(6) ALMEIDA NETO, A. F. de; SILVA, M. G. C. da. Preparação e Caracterização da Mistura de Argilas Bentoníticas Destinadas à Remoção de Metais Pesados. In 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Guarujá, SP, 2009. ***Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica***. São Paulo, ABC, 2009, p.1-12, Ref. 13-002.

(7) VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. da. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. ***J. Hazard. Mater.***, v.176, p.109-118, 2010.

(8) VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. da. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. ***J. Hazard. Mater.***, v.177, p.362-371, 2010.

(9) ALMEIDA NETO, A. F. de; RODRIGUES, M. G. F.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. da. Cadmium removal from sintetic effluent using bentonite clay as an adsorbent. In 9th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTALS OF ADSORPTION, Giardini Naxos, Sicily, 2007. ***Book of Abstracts - FOA9***. Giardini Naxos, IAS, 2007. p.426-426.

(10) ALMEIDA NETO, A. F. de. ***Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas***. 2011, 180p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, FEQ-UNICAMP/SP, Campinas.

(11) LANGE, N. A. ***Lange's Handbook of Chemistry***. New York: Mc Graw Hill, 1973.

(12) PUIGDOMENECH, I., ***Chemical Equilibrium Diagrams***. Stockholm, Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

(13) SOUZA SANTOS, P. ***Ciência e Tecnologia de Argilas***. 2 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v.1-3, 1992.

EVALUATION OF SODIC BENTONITE CLAY FOR REMOVAL OF HEAVY METALS

ABSTRACT

In this work the commercial sodic bentonite clay called Fluidgel was used in the removal of copper, zinc, cadmium and lead. The sample was characterized by thermal analysis (TG and DTG), N_2 physisorption (BET) and Cation Exchange Capacity (CEC). The adsorption experiments were performed in a finite bath system with temperature control and according to studies of metal speciation. Endothermic mass loss of approximately 76, 498 and 702 °C due to the presence of interlayer water, hydroxyl and carbonate, respectively, were found from TG and DTG analysis. Bentonite clay showed surface area of 59.27 m^2/g. According to the values of adsorbed amounts of metal, the affinity order of metals studied by the clay is Cd> Zn> Cu> Pb. Values of percentage removal up to 94.51% were obtained by the Fluidgel clay.

Keywords: characterization, clay, adsorption, heavy metals.