

## **AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE REGENERAÇÃO DE COLUNAS DE ARGILA BOFE NA ADSORÇÃO DE ZINCO**

A.L.P. de Araujo<sup>1</sup>; M.G.C da Silva <sup>1</sup>; M.L Gimenes <sup>2</sup>; M.A.S.D Barros <sup>2</sup>

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química (FEQ)<sup>1</sup>, 13083-852, Campinas-SP, Brasil

e-mail: alparaujo@feq.unicamp.br

Universidade Estadual de Maringá (UEM), Departamento de Engenharia Química (FEQ)<sup>2</sup>

### **RESUMO**

*Neste estudo, a argila bentonita tipo Bofe, calcinada a 500 °C foi usada para remoção de zinco em coluna de leito fixo com ciclos múltiplos de adsorção-dessorção. A argila in natura e calcinada foi caracterizada por fisissorção de N<sub>2</sub>, difração de raios-X e análise termogravimétrica. Os experimentos para remoção de zinco foram realizados em temperatura ambiente (25 °C), com diâmetro de partícula de 0,855 mm e vazão de 3 mL/min. Os resultados obtidos indicaram que ao longo dos 4 ciclos de adsorção/dessorção aos quais foi submetida, a argila não perdeu a capacidade de adsorção de metal e que este processo pode ser viável para substituir ou complementar os tratamentos convencionais de remoção de metais, uma vez que a argila conseguiu reduzir a concentração de zinco para o valor recomendado pela Resolução n° 357/2005 do CONAMA (5 mg.L<sup>-1</sup>).*

**Palavras-chave:** adsorção, dessorção, argila, zinco

### **1. INTRODUÇÃO**

A remoção de metais pesados convencionalmente é realizada por precipitação química. Embora este processo seja relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo e apresenta pouca eficiência para concentrações muito baixas de metais, dependendo do metal e as características químicas do efluente após filtração final, o efluente pode ainda apresentar resíduos de metais em

concentrações maiores do que a quantidade aceitável, exigindo a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente. Portanto, os processos que podem ser utilizados de forma eficiente como tratamento terciário ou polimento para remoção de metais pesados a níveis aceitáveis têm sido procurado.

A adsorção tem sido empregada como um importante processo de remoção de metais em efluentes industriais nos quais o descarte de metais potencialmente tóxicos pode ultrapassar os limites estabelecidos pela legislação vigente, além de ser um processo econômico e de poder usar adsorventes de baixo custo.

Adsorventes alternativos como argila natural tem sido avaliado para remoção de metal pesado devido à sua alta disponibilidade, baixo custo, boa capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60-170 meq/100g, regenerabilidade, seletividade e acessibilidade em comparação com outros adsorventes naturais e sintéticas<sup>1</sup>. O uso de argilas como adsorventes de metais pesados tem sido cada vez mais freqüente: Cavalcanti et al. (2009)<sup>2</sup>, Stathi et al. (2007)<sup>3</sup>, Bhattacharyya e Gupta (2007)<sup>4</sup>, Vengris et al. (2001)<sup>5</sup> dentre outros estudos.

A capacidade dos argilominerais em adsorver água e conseqüentemente expandir é de fundamental importância na eficiência da remoção de metais pesados e se constitui em um dos principais problemas encontrados na adsorção de metais pesados em sistema de leito fixo. Uma maneira de solucionar este problema de expansão da argila são as transformações de fase, cristalina e não cristalinas, que os argilominerais sofrem quando submetidas a um tratamento térmico.

Segundo Souza Santos (1992)<sup>6</sup>, as argilas contêm água adsorvida nos vazios entre as partículas e na superfície das partículas na forma de hidroxilas que determinam certas propriedades aos sistemas argila + água, tais como plasticidade, viscosidade, tixotropia e a resistência mecânica no estado úmido. Esta água pode ser eliminada pelo aquecimento da argila em temperaturas superiores a 300 °C. No caso da montmorilonita a água se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina e causa o inchamento ou expansão basal do plano (001) por causar um aumento da distancia interplanar basal e pode ser eliminada em temperatura entre 500 °C e 550 °C.

A calcinação da argila faz-se necessária, uma vez que após este processo ela sofre desidroxilação e modificação em sua estrutura, de forma a não expandir em água, o que a torna mais favorável para o processo de adsorção em leito fixo o que a torna favorável para o processo de adsorção em leito fixo<sup>7-8</sup>.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho da argila Bofe calcinada na remoção de zinco, em uma coluna de leito fixo com ciclos múltiplos de adsorção-dessorção.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Adsorvente**

Foi utilizada argila bentonita tipo Bofe proveniente de Boa Vista - PB - Brasil. A argila foi inicialmente triturada e classificada para obtenção de material com diâmetro médio de partícula de 0,855 mm adequado à fluidinâmica do leito. O material foi calcinado em mufla à 500 °C por 24 horas.

### **2.2. Caracterização do adsorvente**

A área superficial foi obtida por fisissorção de N<sub>2</sub> em BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics. A análise por difração de raios-X (DRX) para avaliação do espaçamento basal foi realizada em equipamento Philips, modelo X'Pert com radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), monitorando os ângulos de difração de  $2\theta$ , tamanho do passo de 0,02 graus de 3 a 50°. A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50 e as condições de realização da análise foram: vazão 50 mL/min de ar, desde a temperatura ambiente até 1000 °C e razão de aquecimento 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

### **2.3. Solução de metal**

Soluções sintéticas de Zn<sup>2+</sup> foram preparadas a partir do sal de nitrato de zinco hexahidratado, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6(H<sub>2</sub>O). O pH da solução foi ajustado a 4,5 utilizando HNO<sub>3</sub> (0,1M) ou NH<sub>4</sub>OH (0,1M). A concentração do metal foi determinada em espectrofotômetro de absorção atômica.

### **2.4. Experimentos de adsorção em leito fixo**

O sistema experimental consistiu de uma coluna de acrílico com 1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura, um reservatório para a solução de alimentação, uma bomba peristáltica e um coletor de amostra contínuo. A coluna era alimentada em fluxo ascendente e as amostras eram coletadas à sua saída em intervalos de

tempo pré-determinados até se atingir o equilíbrio no sistema (exaustão da coluna), permitindo obter as curvas de ruptura ( $C/C_0$  vs.  $t$ ). A concentração de metal em cada amostra era determinada em espectrofotômetro de absorção atômica.

As condições operacionais no processo de adsorção foram a temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), concentração de alimentação de 50 mg/L, pH da solução de alimentação de pH 4,5, vazão de alimentação de 3 mL/min (definida em trabalho realizado por Araujo et al. (2010)<sup>9</sup>), massa de adsorvente de 18,5 g com diâmetro médio de 0,855 mm. A dessorção de zinco retido pela argila calcinada realizada com a passagem de NaCl (1,0 M), acidificado com HCl (1 M) para pH 3,0 na mesma vazão de operação para remoção de zinco. O leito foi lavado com água deionizada após cada operação de remoção ou eluição.

#### 2.4.1. Cálculo da ZTM, $q_U$ , $q_T$ , percentagem de remoção de metal, quantidade de metal eluída e percentagem de remoção de metal na dessorção

A zona de transferência de massa foi determinada a partir das capacidades de remoção útil e total da coluna que correspondem, respectivamente, à capacidade de remoção do metal até o ponto de ruptura ( $q_U$ ) e até a saturação ( $q_T$ ). As Equações A e B foram obtidas por balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, considerando suas curvas de rupturas, onde a área abaixo da curva ( $1 - C/C_0$ ) até o ponto de ruptura é proporcional à  $q_U$  e até a exaustão do leito proporcional à  $q_T$ , conforme o modelo de Geankoplis (1993)<sup>10</sup>.

$$q_U = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (A)$$

$$q_T = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_{tot}} \left( 1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (B)$$

Em que:  $q_U$ : quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura, (mg de metal/g de adsorvente);  $q_T$ : quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente, até o tempo total (mg de metal/g de adsorvente);  $m$ : massa seca de argila, (g);  $C_0$ : concentração inicial de

metal na fase líquida, (mg/L); C: concentração do metal em solução na saída da coluna, (mg/L); Q: vazão volumétrica da solução metálica, (mL/min); t: tempo de remoção total, (min);

A ZTM foi obtida pela a Equação C. A porcentagem de remoção de metal foi obtida considerando a fração de metal em solução que ficou retida no sólido adsorvente, de todo efluente que foi utilizado no processo de adsorção, até a saturação do leito por meio da Equação D.

$$ZTM = H_L \left( 1 - \frac{q_U}{q_T} \right) \quad (C)$$

$$\% \text{ Rem} = \frac{q_T \cdot m_s}{C_0 \cdot Q \cdot t} \cdot 100 \quad (D)$$

Em que:  $q_T$ : quantidade de metal removida, (mg/g);  $m_s$ : massa de adsorvente; (g);  $C_0$ : concentração inicial de adsorbato, (mg/L); Q: vazão volumétrica da solução metálica, (mL/min); t: tempo total de adsorção (min).

A quantidade eluída de metal foi calculada pela Equação E. A eficiência na dessorção em porcentagem (%D) foi calculada pela Equação F:

$$\text{Quant. Eluída} = \frac{Q}{m} \int C \cdot dt \quad (E)$$

$$D(\%) = \frac{m_d}{m_{ad}} 100 \quad (F)$$

Em que: Q: vazão volumétrica do eluente, (mL/min); m: massa seca de adsorvente, (mg/L);  $m_d$ : massa de íon dessorvida, (g);  $m_{ad}$ : massa de íon adsorvida na argila no ciclo anterior de adsorção, (g).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Área superficial externa

Os valores da área superficial e volume de poros das argilas Bofe *in natura* e calcinada estão apresentados na Tabela 1. A análise de adsorção de N<sub>2</sub> inclui apenas a superfície externa da argila bentonítica. De acordo com o trabalho de Churchman e Burke (1991)<sup>11</sup> e Yukselen. et al (2006)<sup>12</sup>, o método da adsorção de N<sub>2</sub> é realizado sob condições seca, onde a camada da montmorilonita (bentonita) está fortemente ligada. Assim, as moléculas de gás selecionado não podem cobrir as superfícies interlamelar, portanto, a área superficial total para a argila pode ser maior do que a medida pelo método da adsorção de N<sub>2</sub>. Esta análise permite uma boa avaliação da porosidade da amostra.

A partir das isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos ( $V_{mi}$ ) e mesoporos ( $V_{mes}$ ) foram obtidos pelas Equações G e H através da leitura dos volumes de nitrogênio adsorvido ( $V_{ads}$ ) quando a pressão relativa é 0,10 e 0,95<sup>13</sup>.

$$V_{mi} = V_{ads} (p/p_0 = 0,10) \quad (7)$$

$$V_{mes} = V_{ads} (p/p_0 = 0,95) - V_{ads} (p/p_0 = 0,10) \quad (8)$$

Um aumento na área superficial externa, bem como no volume de microporos e mesoporos argila, é observada após a calcinação devido à perda por desidratação e desidroxilação como também de matéria orgânica e microrganismos.

Tabela 1 - Área superficial externa e volume de poros pelo método de BET.

| Argila Bofe      | Área superficial m <sup>2</sup> /g) | R <sup>2</sup> | V <sub>mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g) |
|------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>in natura</i> | 78,89                               | 0,9997         | 19,73                                | 24,56                                 |
| calcinada        | 89,02                               | 0,9997         | 21,66                                | 31,95                                 |

As isotermas de adsorção-dessorção das amostras de argila estão apresentadas na Figura 1 e são classificadas segundo Brunauer, Emmet e Teller (1938)<sup>14</sup> como do tipo II: típica de sólidos não porosos ou macroporosos<sup>15</sup>. A isoterma de dessorção de N<sub>2</sub> praticamente coincide com a de adsorção, de forma que o fenômeno da histerese, indicativo da irreversibilidade do processo de adsorção, é desprezível<sup>16</sup>.

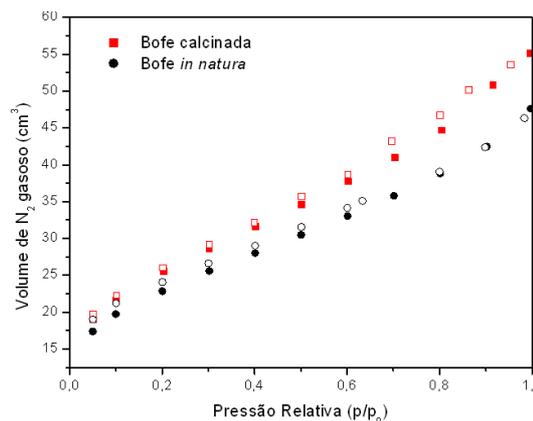


Figura 1 – Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

### 3.2. Difração de raios-X

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de argila bentonita *in natura* e calcinada, no qual se observa a presença de montmorilonita e quartzo, característicos desse tipo de argila, que tem esmectita como argilomineral predominante<sup>6</sup>. O tratamento térmico provocou mudanças estruturais na argila diminuindo a intensidade do pico característico da montmorilonita (d001), indicando uma possível distorção no arranjo das camadas octaédricas e tetraédricas após a calcinação. As mudanças são percebidas quando a argila calcinada foi dispersa em água, não ocorrendo expansão, o que viabiliza seu uso em coluna de leito fixo.

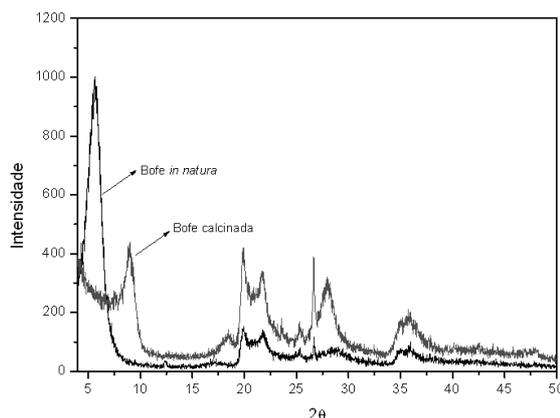


Figura 2 – Difratogramas das argilas *in natura* e calcinada.

### 3.3. Análise termogravimétrica

A Figura 3 apresenta as curvas termogravimétricas derivada para as argilas Bofe *in natura* e calcinada. As curvas apresentam uma região de perda de água nas duas amostras de argila em torno de 50 °C. Esta perda pode ser de dois tipos: tipo I, água adsorvida com grande mobilidade, sendo facilmente removida e, tipo II, água de hidratação ao redor dos cátions trocáveis, cuja presença depende do número de cátions hidratados no espaço interlamelar. O tipo II ocorre nas argilas *in natura*, que contém cátions muito hidratáveis como, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>.

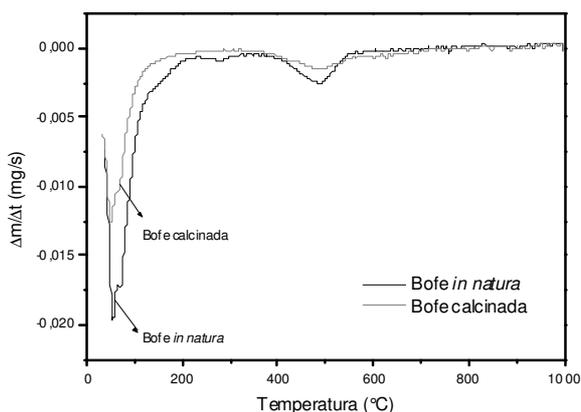


Figura 3 – Curvas de DTG das argilas Bofe *in natura* e calcinada.

Os picos endotérmicos de desidroxilação aparecem em torno de 480 °C, esta perda de hidroxila altera a estrutura da argila. A partir desta análise definiu-se a temperatura de 500 °C para calcinação da argila de forma a aumentar sua estabilidade para posterior aplicação em colunas de adsorção em leito fixo.

As perdas de massa ocorridas para as duas amostras de argila, em relação à massa inicial estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Perda de massa nas amostras de argila

| Amostra        | <i>in natura</i> | calcinada |
|----------------|------------------|-----------|
| (%) de perda   |                  |           |
| Desidratação   | 10,4             | 3,7       |
| Desidroxilação | 1,9              | 1,0       |

As percentagens de perdas são menores para a argila calcinada devido ao tratamento térmico ao qual foi submetida. Este tratamento térmico a 500 °C permitiu

uma maior eliminação de água da argila *in natura* e parte da desidroxilação como pode ser observado na Figura 3 onde a perda de massa por desidroxilação começa em aproximadamente 400 °C.

### 3.4. Experimentos de adsorção/dessorção em leito fixo

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de adsorção/dessorção de em argila Bofe calcinada em quatro ciclos consecutivos. Pode se observar que o tempo de ruptura ( $t_b$ ) aumenta consideravelmente a partir do segundo ciclo de adsorção e se mantém até o último ciclo. O pH, na saída da coluna foi monitorado durante todos os ciclos de adsorção/dessorção e foi observado que o pH decresce durante a adsorção e aumenta durante a eluição, dentro da faixa de pH em que predominam, segundo a especificação metálica, as espécies  $Zn^{2+}$ .

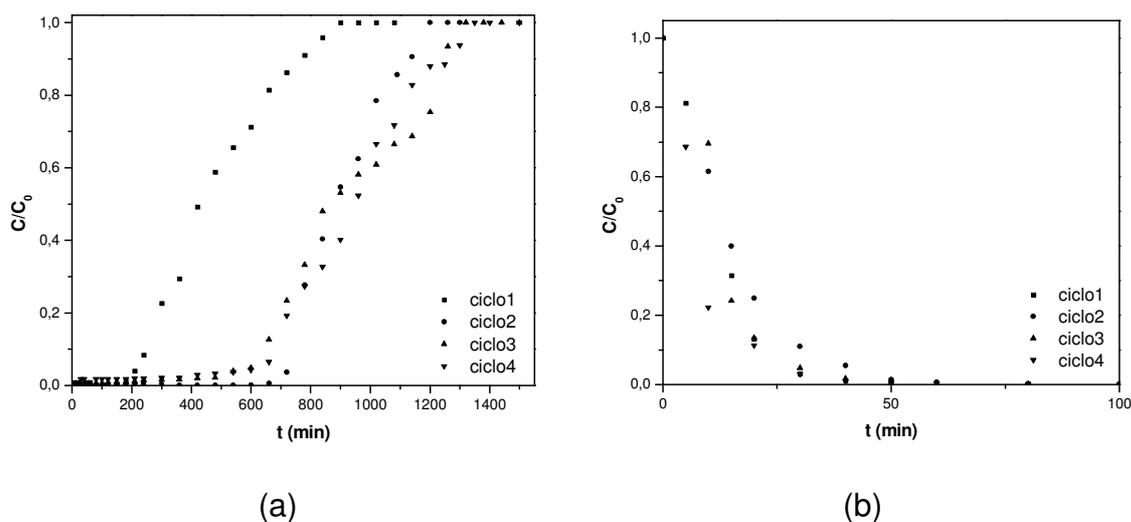


Figura 4: Curvas de: (a) ruptura obtidas para quatro ciclos de adsorção de zinco, (b) dessorção correspondente.

A Tabela 3 apresenta os valores de ZTM,  $q_U$ ,  $q_T$  e percentagem de remoção de zinco argila Bofe calcinada em cada ciclo de adsorção. Pode se observar que ocorreu um aumento na remoção de zinco e na percentagem de remoção com os ciclos de adsorção. Este fato pode ser atribuído principalmente a modificação química ocorrida na argila com a passagem do eluente (NaCl 1,0M).

Tabela 3 – Valores de ZTM,  $q_U$ ,  $q_T$  e % de remoção de zinco.

| Ciclo de adsorção | ZTM (cm) | $q_U$ (mg/g) | $q_T$ (mg/g) | % Rem |
|-------------------|----------|--------------|--------------|-------|
| 1                 | 8,81     | 2,34         | 6,12         | 52,3  |
| 2                 | 2,77     | 6,68         | 8,45         | 65,32 |
| 3                 | 2,83     | 6,82         | 8,65         | 65,32 |
| 4                 | 2,92     | 7,05         | 8,93         | 69,96 |

A Tabela 4 apresenta os valores da quantidade de metal extraída do leito e porcentagem extração para cada curva de eluição para o sistema Zn/argila calcinada. Após o quarto ciclo de dessorção, observou-se uma compactação da argila no leito, tornando-o impermeável à passagem do eluente. A argila sofreu um desfolhamento de suas camadas, dissolvendo-se e inviabilizando o leito de modo que a pressão na coluna não permitiu a continuidade do experimento.

Tabela 4: Valores da quantidade dessorvida e porcentagem de dessorção para os ciclos de dessorção de zinco.

| Ciclo de dessorção | Tempo de eluição (min) | Quant. eluida (mg/g) | % Rem |
|--------------------|------------------------|----------------------|-------|
| 1                  | 240                    | 4,85                 | 80,18 |
| 2                  | 120                    | 6,75                 | 86,54 |
| 3                  | 200                    | 6,70                 | 81,19 |
| 4                  | 160                    | 6,65                 | 77,25 |

#### 4. CONCLUSÕES

A argila Bofe calcinada apresentou capacidade adequada de adsorção de  $Zn^{2+}$  em solução aquosa em leito fixo, nas condições estudadas. No estudo dos ciclos de dessorção verificou-se que a solução eluente utilizada foi eficiente e não causou danos ao adsorvente, permitindo que o mesmo mantivesse em quatro ciclos de adsorção-dessorção consecutivos, sua capacidade de adsorção. Estes resultados mostram que a argila Bofe calcinada apresenta potencial para uso na remoção de íons  $Zn^{2+}$  em sistema de leito fixo tendo como vantagem a sua alta disponibilidade, baixo custo e boas propriedades de adsorção.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PNPD/CAPES e a FAPESP.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHEN, W. J.; HSIAO, L. C.; CHEN, K. K. Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. *Process Biochemistry*, 43(5), p.488-498, 2008.
2. CAVALCANTI, J.V.F.L.; ABREU, C.A.M.; SOBRINHO, M.A.M. Preparação e utilização de uma argila esmectita organofílica como adsorvente de fenol. *Química Nova*, v.36, n 2, p. 1-7, 2009.
3. STATHI, P.; LITINA, K.; GOURNIS, D.; GIANNOPOULOS, T. S.; DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), p.298-309, 2007.
4. BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(2), p. 411-424, 2007.
5. VENGRIS, T.; BINKIENÉ R.; SVEIKAUSKAITÉ, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, v.18, p.183-190, 2001.
6. SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
7. ROZENSON, I.; HELLER-KALLAI, L. Order-disorder phenomena accompanying the dehydration of dioctahedral phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, v. 28, p.391-392, 1980.
8. BOJEMUELLER, E.; NENNEMANN, A.; LAGALY, G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science*, v.18, p.277-284, 2001.
9. ARAUJO, A.L.P.; BERTAGNOLLI, C.; GIMENES, M.L.; BARROS, M.A.S.D e. SILVA, M. G. C. Argila Bofe modificada termicamente para remoção de zinco: estudo da vazão. In: 9º ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, Foz de Iguaçu, PR, Publicado em Cd-rom, 2010.
10. GEANKOPLIS, C. J. *Transport Process and Unit Operations*. 3ª ed., Cap. 12, USA: PTR Prentice Hall, 1993.
11. Churchman, G.J., Burke, C.M., *Journal of Soil Science*, v.42, p.463-478, 1991.
12. Yukselen, Y., Asce, M., Kaya, A., *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, v.132, p.931-936, 2006.

13. GOMEZ, J. G.; GARCIA, A. M.; DIEZ, M. A. D.; GARCIA, C. G.; REY, E. S. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by  $ZnCl_2$ , *Applied Surface Science*, v.252, p.5976-5979, 2006.
14. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H. And TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, v.60, p.309-319, 1938.
15. WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; HSU, T.-C.; LEE, J.-F.; CHAO, H.-P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.280, p.27-35, 2004.
16. IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, n.4, p.603-619, 1985.
17. YARIV, S. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, v. 24, n.3-4, p.225-236, 2004.

## **THE REGENERATION VIABILITY EVALUATION OF ZINC ON BOFE CLAY COLUMNS**

### **ABSTRACT**

*In this study, the Bofe bentonite clay, calcined at 500 °C was used for removal of zinc in porous bed with multiple cycles of adsorption-desorption. The natural and calcined clay was characterized by  $N_2$  physisorption (BET method), X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis). The experiments for the removal of zinc were carried out at room temperature (25 °C) with particle diameter of 0.855 mm and a flow rate of 3 mL/min. The results indicated that over the four cycles of adsorption/desorption of which was submitted, the clay has not lost the capacity for adsorption of metal and that this process may be feasible to replace or complement conventional treatments to remove metals, since that clay was able to reduce the concentration of zinc to the amount recommended by Resolution N<sup>o</sup> 357/2005 of CONAMA (5 mg.L<sup>-1</sup>).*

**Key-words:** adsorption, desorption, clay, zinc.