

ATIVÇÃO ÁCIDA DE ARGILAS NATURAIS VISANDO SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO

M. M. da Silva^{1*}; A. K. F. de Sousa¹; W. S. Lima¹; P. N. M. de Vasconcelos¹; M. G. F. Rodrigues¹;

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de
Novos Materiais (LABNOV) Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CM, Campina Grande-
PB, Brasil, CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114. E-mail:

marcilio_maximo@yahoo.com.br

RESUMO

As argilas do tipo esmectitas apresentam vasta aplicação nos campos industriais devido principalmente às suas propriedades de adsorção. No entanto, torna-se necessário submetê-las a tratamentos químicos para otimizar suas potencialidades. O presente trabalho teve como principal objetivo analisar os efeitos da ativação ácida na argila Brasgel 'in natura'. Na ativação ácida utilizou-se o ácido clorídrico concentrado em diferentes concentrações (3M, 4,5M e 6M) na temperatura de 70°C durante 30 minutos. As amostras 'in natura' e ativadas foram caracterizadas pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). Os resultados mostram que as propriedades da argila após a ativação são melhoradas, podendo ser aplicadas como adsorventes no tratamento de águas residuárias.

Palavras-chave: *argilas esmectíticas, ativação ácida, Brasgel.*

INTRODUÇÃO

Problemas ambientais gerados pelos descartes de efluentes industriais contaminados nos rios e mares, aliados às leis ambientais que são cada vez mais rigorosas estimulam pesquisas nesta área, visando o desenvolvimento de métodos alternativos, que sejam de baixo custo e ao mesmo tempo eficientes no tratamento de águas residuárias e despejos ⁽¹⁾.

As argilas em sua forma natural geralmente não se apresentam eficazes em determinados processos tecnológicos, sendo necessário a modificação de suas propriedades físico-químicas através de determinados procedimentos, dentre estes um dos mais utilizados é a ativação ácida que é relatada na literatura como processo eficaz em várias aplicações na remediação ambiental.⁽²⁻³⁾

Tratamentos em argilominerais com ácidos inorgânicos com alta concentração e usualmente altas temperaturas são conhecidos como ativação ácida. Tais tratamentos podem, frequentemente, substituir cátions trocáveis com íons H^+ e Al^{3+} e outros cátions de ambos os sítios tetraedros e octaédricos, deixando grupos SiO_4 intactos. Este processo geralmente aumenta a área superficial específica e a acidez dos argilominerais além de eliminar várias impurezas e dissolução parcial de camadas externas. A modificação da área superficial específica e estrutura porosa das argilas devido ao tratamento ácido depende do argilomineral em particular, e também sobre outros argilominerais e não-argilominerais presentes e sobre a composição química, o tipo de cátions entre as camadas, o tipo de ácido, a temperatura do processo e o tempo⁽⁴⁾.

No Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) diversos estudos vêm sendo realizados com relação ao ataque ácido de argilas com a finalidade de utilizá-las como adsorventes e catalisadores⁽⁵⁻¹⁷⁾. Dando continuidade a estes estudos o objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades estruturais da argila Brasgel após ataque ácido (HCl) com diferentes concentrações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Argila Brasgel natural, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN).

Ativação Ácida (AA)

A argila Brasgel foi submetida a ativação ácida, utilizando o ácido clorídrico (HCL) e as condições do ataque estão apresentadas na Figura 1 e descritas abaixo.

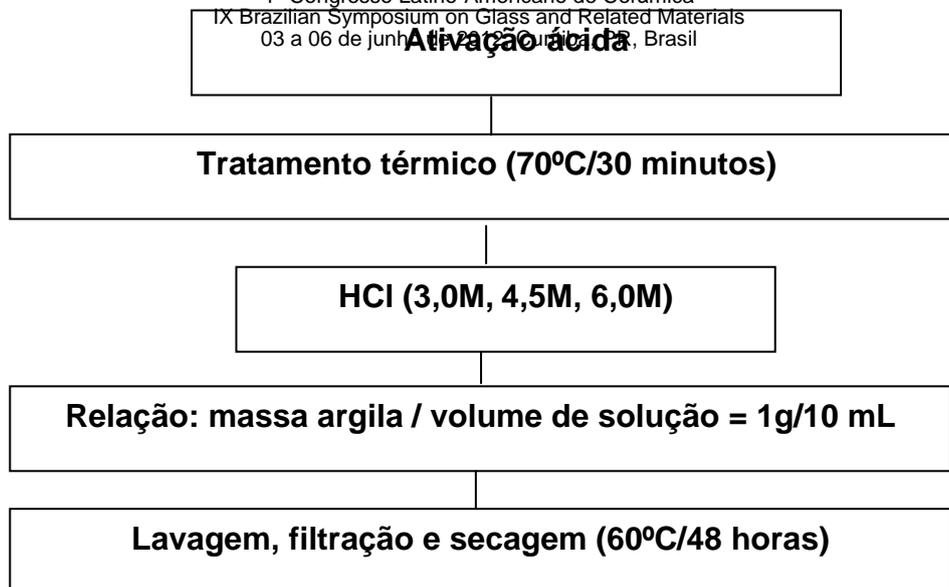


Figura 1: Diagrama de blocos da ativação ácida da argila Brasgel.

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas de (3, 4.5 e 6 mol/L) com o ácido clorídrico, a qual foi adicionada sobre as amostras (secas e moídas), que estavam contidas em recipiente de vidro. Em seguida as misturas foram agitadas manualmente, tampou-se com tampa de polipropileno e as dispersões foram levadas à estufa à temperatura de $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, para aquecimento. Após o tempo de reação, as misturas obtidas foram lavadas com água destilada e filtradas, simultaneamente, até que o pH dos filtrados ficasse em torno do pH da água utilizada para lavagem. O material obtido foi seco em estufa à temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Após 48 horas, os materiais obtidos foram desagregados em almofariz manual e caracterizados (PEREIRA, 2008)

Caracterização

Difração de Raios X (DRX)

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^{\circ}(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2° a 50° .

Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi um destilador de nitrogênio da marca Logen. Pesou-se em balança analítica, 5,0 gramas da amostra e a colocou em um erlenmeyer contendo

200mL de acetato de amônio 3M, em seguida manteve-se a solução sob agitação constante por 12 horas. Após este procedimento, centrifugou-se e coletou-se a amostra, que foi lavada com álcool etílico para retirar o excesso de acetato de amônio, em seguida centrifugou-a novamente.

O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas para secagem. Pesou-se em balança analítica 1,5 gramas do material seco, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco ao aparelho.

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornou-se rósea. Após isto, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo a liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha, adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até obter a coloração vermelha. O volume (em mL) gasto na titulação foi utilizado para determinar o valor da CTC utilizando-se a equação (1):

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Sendo:

N: normalidade do HCl = 0,1N;

f: fator de correção do ácido

V_{HCl} : volume de HCl gasto na titulação (mL)

m: massa da amostra (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 está apresentado a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila Brasgel natural, através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl.

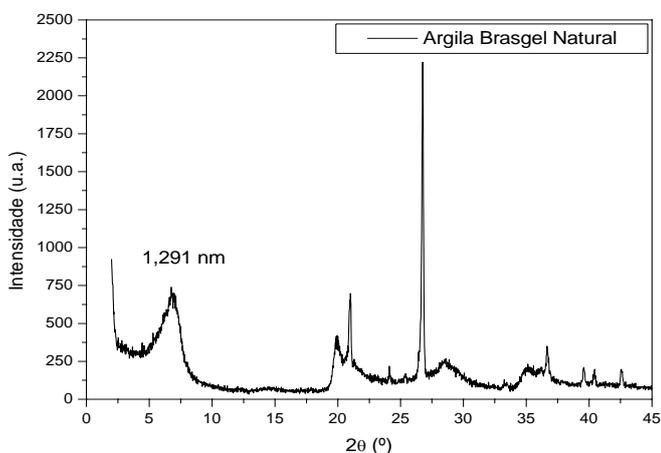
Tabela 1: Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.

Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Argila Brasgel Natural	92,00

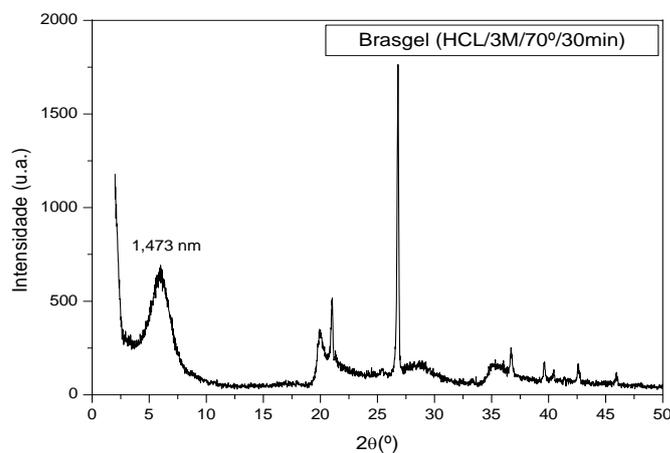
O valor da capacidade de troca cationica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila ^(18, 19).

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de 0,92 meq/g para argila Brasgel natural, valor esse dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Valores altos indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas ⁽²⁰⁾.

Os difratogramas de raios X das ativações ácidas (70°C/30minutos/3,0/4,5/6,0M) estão apresentados nas Figuras 2 (a,b) e 3 (a,b).



(a)



(b)

Figura 2: Difratogramas das argilas Brasgel: natural (a) e após ativação ácida (70 C/30 min/3,0 M) (b).

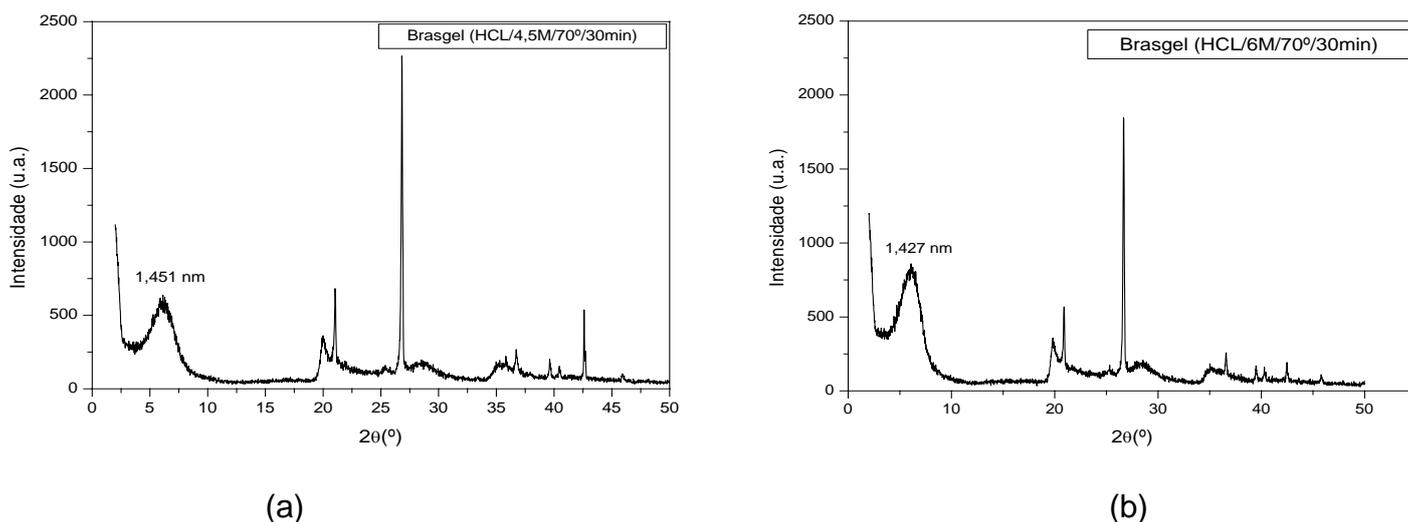


Figura 3: Difratogramas das argilas Brasgel após ativação ácida (70 C/30 min/4,5 M) (a) e 70 C/30 min/6,0M (b)

No difratograma de raios X da argila Brasgel (Figura 2a), observa-se o pico característico em d_{001} correspondente ao argilomineral da esmectita ($d = 1,291$ nm) ⁽¹⁸⁾. A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 1,2 a 4,0 nm e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos ⁽¹⁸⁾. Observa-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar de $d=0,423$ nm e $d=0,333$ nm, que corresponde à presença de quartzo como impureza ⁽¹⁸⁾.

Qualitativamente todas as amostras (argilas ativadas com HCl a 70°C/30 minutos/3,0/4,0/6,0M) apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também quartzo em todas as amostras. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura ⁽⁸⁾.

Observa-se que a argila Brasgel sem tratamento (Figura 2a) evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo ⁽¹⁹⁾. A manutenção desses picos, porém com uma pequena diminuição na intensidade em relação a argila Brasgel natural, nas argiladas ativadas com HCl a 70°C por 30 minutos, 3,0/4,5/6,0M, (Figuras 2b, 3a e 3c) indica que os tratamentos não provocaram danos substanciais nas camadas octaédricas dos argilominerais. Este fato confirma que não houve influência dos tratamentos ácidos (nas condições em que foram realizadas) sobre as propriedades estruturais da argila Brasgel. Dois

motivos podem ter contribuído para isto: (i) a temperatura do tratamento ácido ser muito baixa (70°C) e/ou (ii) o tempo de reação ser muito baixo (30 minutos).

CONCLUSÕES

A argila Brasgel apresenta grande capacidade de troca de cátions, segundo a metodologia utilizada neste trabalho (método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl).

Baseado nos resultados de DRX é possível afirmar que a ativação ácida (HCl) nas condições de 30 minutos e 70°C, independente da concentração (3,0 M / 4,5 M / 6,0 M) não houve alteração significativa da estrutura da argila Brasgel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de Doutorado e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) JAMIL DA SILVA. Metodologia de monitoração de efluentes de laboratórios: Aplicação no Instituto de Química da Unicamp. Dissertação de mestrado. Unicamp. 2005.
- (2) BHATACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metal son natural and modified kaolinite and montmorillonite. *Advances in colloid and Interface Science*, v. 140, p. 114 – 131, 2008.
- (3) ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M.; Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 753-757, 2010.
- (4) BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, v.1, 2006.
- (5) ALBUQUERQUE, G. C. Estudo da ativação, pilarização da argila bentonita de Cubati e desativação de catalisadores HZSM-5/EVT. Dissertação de mestrado. UFCG. 2002.
- (6) PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se da argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de mestrado. UFCG. 2002.

- (7) RODRIGUES, M. G. F.; MENEZES, R. R.; SILVA, A. A. Caracterização da argila caulinitica de Alhandra - PB tratada quimicamente e termicamente. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.
- (8) RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica, v. 49, p.146-150, 2003.
- (9) RODRIGUES, M. G. F.; Oliveira, M. D.; PEREIRA, K. R. O.; FREIRE, W. A. Ativação ácida de argila bentonítica com HCl. 47 Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, 2003.
- (10) RODRIGUES, M. G. F.; SOUSA, B. V.; BAZANTE, A.; GONZAGA, A. C. Efeito da natureza do ácido na estrutura da argila de Wyoming. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004.
- (11) RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; KPZOEVITCH, V. F. J.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Argila ativada com ácidos clorídrico e sulfúrico para descoramento de óleos de soja e milho. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Curitiba, 2004.
- (12) RODRIGUES, M. G. F.; Oliveira, M. D.; SILVA, M. L. P. Argila bofe destinada à aplicação como catalisador: tratamento químico e térmico. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004.
- (13) RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; Oliveira, M. D.; FERREIRA, H. S. Caracterização da argila bentonítica submetida a tratamentos térmicos e químicos por FRX, DRX e ATD. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004.
- (14) RODRIGUES, M. G. F.; Oliveira, M. D.; SOUSA, B. V.; GONZAGA, A. C. Efeito da concentração do ácido usado na ativação da argila bofe. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, 2004.
- (15) PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização. Cerâmica, v. 56, p. 260 - 263, 2006.
- (16) SILVA, M. M.; Patrício, A. C. L.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Thermal and acid activation in Green Clay, Paraíba, Brasil. Florianópolis, PTECH 2011.
- (17) LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal. Florianópolis, PTECH 2011.

- (18) R. E. GRIM; Clay Mineralogy, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA, (1968).
- (19) GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem, 1a. Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, (1988).
- (20) Pereira, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. 140p.
- (21) SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2a Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992).

ACID ACTIVATION OF NATURAL CLAYS AIMING THEIR APPLICATION IN ADSORPTION

ABSTRACT

Clays of smectite type have wide application in industrial, mainly due to their adsorption properties. However, it is necessary to subject them to chemical treatments to optimize their potential. This study aimed to analyze the effects of acid activation on the clay Brasgel fresh. In the acid activation was used concentrated hydrochloric acid at different concentrations (3M, 4.5 M and 6 M) at a temperature of 70 ° C for 30 minutes. The samples fresh and activated technique were characterized by X-ray Diffraction (XRD). The results show that the properties of clay after activation are improved, it could be used as adsorbents in the treatment of wastewater.

Keywords: smectite clays, acid activation, Brasgel.