

## **ATIVAÇÃO TÉRMICA E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BRASGEL VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE NÍQUEL**

Vasconcelos, P. N. M. (UFCG); Sousa, A. B. (UFCG); Sousa, A. K. F. (UFCG);  
Rodrigues, M. G. F. (UFCG); Laborde, H. M. (UFCG)

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) 2101-1115 Fax: (83) 2101-  
1114. e-mail: [wsl\\_20@yahoo.com.br](mailto:wsl_20@yahoo.com.br), [meiry@deq.ufcg.edu.br](mailto:meiry@deq.ufcg.edu.br)

### **RESUMO**

*As argilas apresentam propriedades interessantes no processo de adsorção de metais pesados em efluentes. Esta propriedade pode ser modificada por ativação térmica. Neste trabalho, a caracterização da argila Brasgel antes e após ativação térmica (200°C, 300°C, 400°C e 500°C) é realizada por Capacidade de troca de cátions (CTC), Espectrofotometria de raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios-X (DRX) e Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG). As principais diferenças entre as argilas ativadas e natural são as modificações estruturais, observadas por DRX e ATD/TG.*

*Palavras-chave: argila, caracterização, ativação térmica, níquel.*

## 1 INTRODUÇÃO

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação por via química, ultra-filtração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros. No entanto, considerando os altos custos para a manutenção e a importação de produtos químicos ou adsorventes convencionais, alguns métodos tornaram-se inviáveis <sup>(1)</sup>.

O processo de adsorção tem se tornado o melhor método para remoção de metais pesados porque apresenta-se como uma alternativa ao tratamento terciário na remoção destes metais, uma vez que atende efluentes com concentrações reduzidas de metais, tornando-se um processo eficaz e satisfatório.

Estudos desenvolvidos por <sup>(2-6)</sup>, têm assinalado o potencial das argilas para a remoção de metais pesados devido a suas vantagens de custo, disponibilidade, facilidade de obtenção, seletividade e eficácia comparada com outros adsorventes naturais e sintéticos. Além do mais, se distinguem as suas propriedades intrínsecas como a elevada área de superfície específica, excelente estabilidade física e química e várias outras propriedades estruturais e de superfície <sup>(7)</sup>. No entanto, ainda são necessárias pesquisas para compreender os mecanismos e parâmetros envolvidos no processo.

Existem várias possibilidades para melhorar as características e a qualidade das argilas, modificando-as com diferentes técnicas. Duas das técnicas comuns são ativação térmica e ativação ácida.

A estrutura e a composição de argilominerais são modificadas pelo aquecimento. As mudanças, concomitantes, ocorrem nas propriedades. As temperaturas reais em que as mudanças ocorrem variam extremamente de um grupo mineral da argila a outro, e mesmo para espécies diferentes dentro de um dado grupo. Estas temperaturas igualmente dependem do tamanho de partícula e do regime do aquecimento <sup>(8)</sup>. É cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com a contaminação da água por metais pesados provenientes de efluentes industriais. Em virtude dessa problemática,

busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de metais pesados mais eficientes. Em resposta a essa demanda, pretende-se com este estudo, preparar adsorventes que permitam a melhoria do tratamento desses efluentes industriais. Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de metais pesados <sup>(9-20)</sup>, foi realizado para caracterizar a argila Brasgel visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. Foram realizadas caracterizações por CTC, DRX e ATD/TG.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

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

### Ativação térmica (AT)

A argila Brasgel natural foi submetida a um tratamento térmico visando a sua menor expansão quando submetida à solução aquosa e à agitação. Foram peneiradas e pesadas 25g da argila Brasgel natural e distribuídas em 5 cadinhos distintos contendo 5g da argila cada amostra. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico em mufla a diferentes temperaturas. A amostra 1 foi submetida a temperatura de 100 °C, a amostra 2 foi submetida a 200 °C, a amostra 3 foi submetida a 300 °C, a amostra 4 foi submetida a 400 °C e a amostra 5 foi submetida a 500 °C, o tempo dessas amostras na mufla foi de 24 horas ininterruptos.

### Caracterização

Espectrofotometria de Raios - X por Energia Dispersiva - (EDX): A análise foi realizada no equipamento Shimadzu 720 com os seguintes parâmetros: Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não puderam ser detectados por limitação do método.

Difração de Raios – X (DRX): A análise foi realizada no equipamento XRD-6000, Shimadzu com os seguintes parâmetros: Radiação CuK $\alpha$ ; tensão: 40 KV;

corrente: 30 mA; tamanho do passo: 0,020 2θ; tempo por passo: 1,000s; ângulo de incidência: 5-45.

Adsorção Física de N<sub>2</sub> (Método de BET): A análise foi realizada no equipamento ASAP 2020 Micromeritics, com as seguintes condições: Taxa de aquecimento: 10°C/min.; Temp. Máxima: 350°C; Vácuo: 10µmHg.

Análises Térmicas Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG): A análise será realizada no equipamento de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H com razão de aquecimento de 12,5°C/min e atmosfera de nitrogênio.

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 ALPAX, modelo LS1904 220.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química a partir da Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), para a argila Brasgel natural.

TABELA 1: Composição química da argila Brasgel natural.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Impurezas
Brasgel	56,78	22,84	10,37	6,13	1,04	2,82

Analisando os resultados da Tabela 1, observa-se que a argila apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 79%. Também apresenta um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pode-se verificar que o conteúdo de SiO<sub>2</sub> é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo, já o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na amostra está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita<sup>(21-22)</sup>.

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de CTC de 92 (meq/100 g de argila). 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 <sup>(23-24)</sup>.

O resultado obtido para a área específica da amostra de argila Brasgel encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Medidas de superfície da argila Brasgel.

Argila	Área (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Microporos		Mesoporos	
		Área (m <sup>2</sup> /g)	Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volume (cm <sup>3</sup> /g)
Brasgel	73	22	0,00991	51	0,07259

Um valor de área superficial específica de 73 m<sup>2</sup>/g, encontrado para a argila Brasgel, representa um valor típico de argila esmectítica <sup>(4, 25-26)</sup>.

Os Difratomogramas de Raios X das ativadas termicamente (100, 200, 300, 400C e 500 °C) estão apresentados na Figura 1.

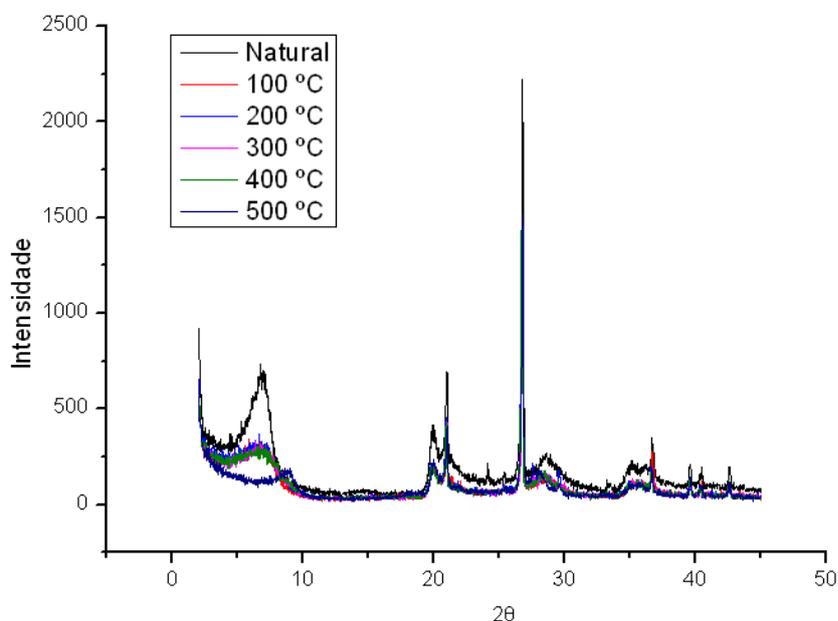


Figura 1: Difratomogramas das argilas Brasgel: natural e após ativação térmica.

Analisando o difratograma da argila Brasgel natural apresentado na Figura 1, observa-se o aparecimento do pico a uma distância interplanar de

( $d=13,00 \text{ \AA}$ ), que segundo Souza Santos, (1989) é característico do grupo da esmectita. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de  $d=4,24 \text{ \AA}$  e  $d=3,34 \text{ \AA}$  (SOUZA SANTOS, 1989).

Qualitativamente todas as amostras (argilas ativadas termicamente a 100, 200, 300, 400 e 500 °C) apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a de quartzo em todas as amostras. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura (RODRIGUES, 2003). A estabilidade térmica é uma propriedade importante do adsorvente que deve ser considerada.

Analisando os difratogramas (Figura 1), é possível verificar que após a ativação térmica ocorreram modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita. Fazendo uma análise desses dados foi possível destacar que as argilas ativadas a 100, 200, 300 °C foram menos afetadas que as amostras ativadas a 400 e 500 °C.

Este fato confirma a influência do tratamento térmico (nas condições em que foi realizado) sobre as propriedades estruturais da argila Brasgel.

Nas Figuras 2 (a e b), 3 (a e b) e 4 (a e b) são mostradas as curvas TG (termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial) das argilas Brasgel natural e ativadas (100, 200, 300, 400 e 500 °C).

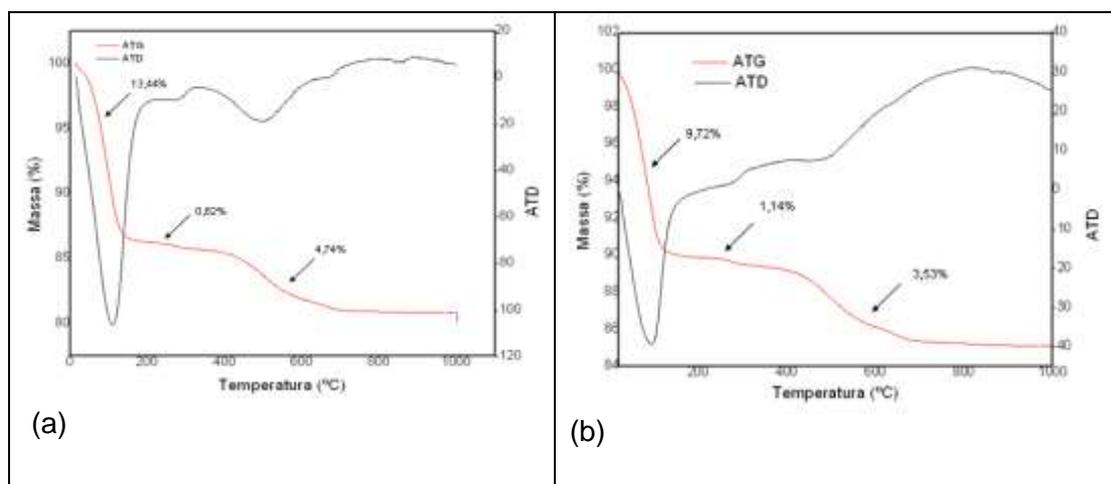


Figura 2: Curvas de Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica das Argilas Brasgel: (a) natural e (b) ativada termicamente a 100 °C.

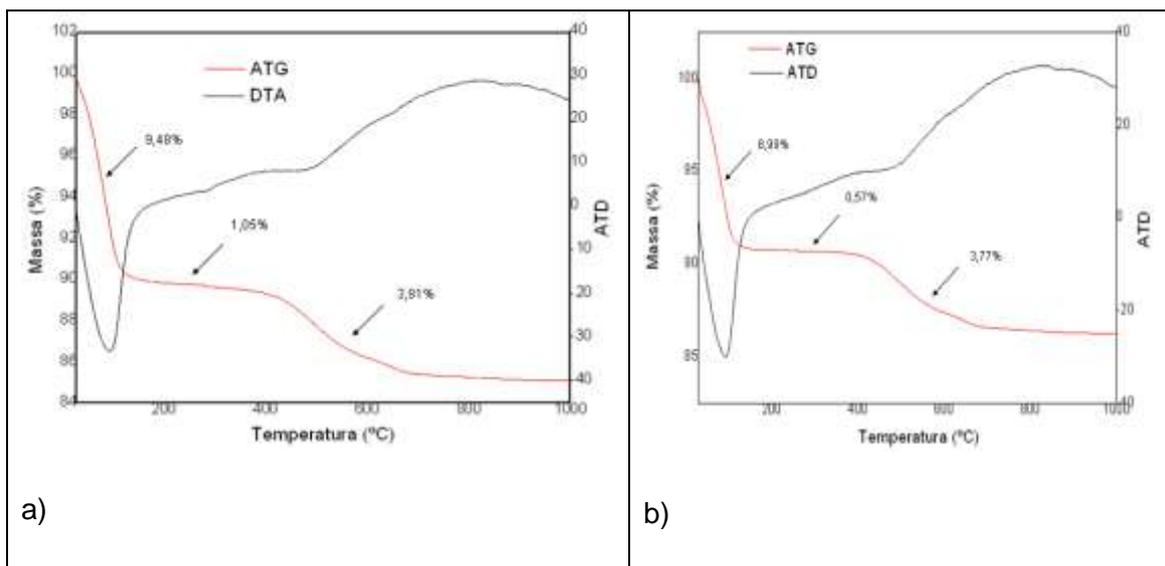


Figura 3: Curvas de Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica das Argilas Brasgel ativadas: (a) 200 °C e (b) 300 °C.

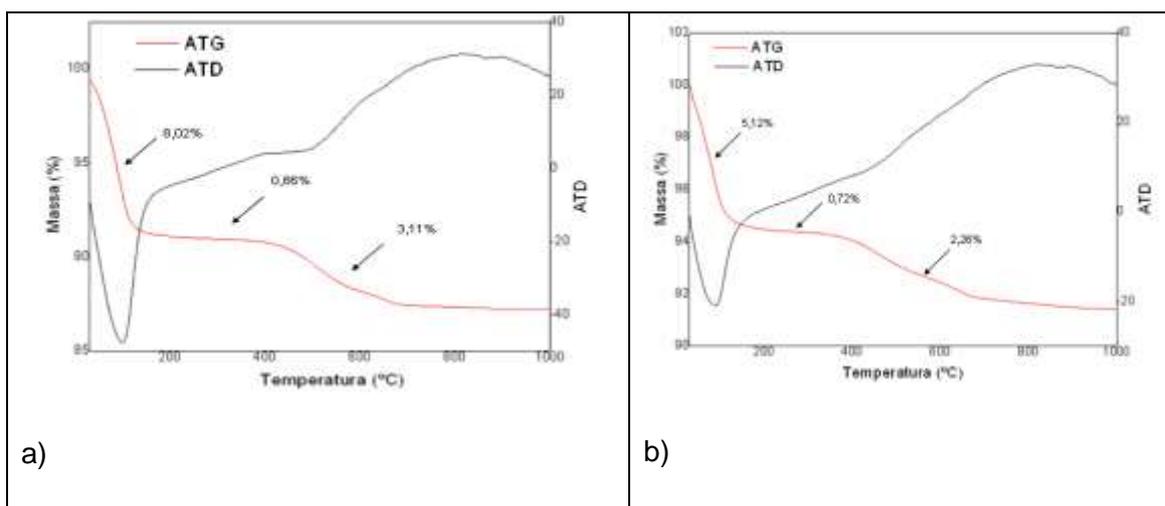


Figura 4: Curvas de Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica das Argilas Brasgel ativadas: (a) 400 °C e (b) 500 °C.

A interpretação das curvas ATD das argilas Brasgel: natural e ativadas termicamente conduz aos seguintes resultados:

(i) Observa-se picos endotérmicos ocorrendo entre 19 °C e 150 °C, acompanhado pela perda de água livre. Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral. A alta intensidade do pico confirma a presença da fase esmectita expansível. Podemos observar uma diminuição na intensidade do pico para as argilas tratadas termicamente, esta

diminuição deve-se ao fato de as argilas tratadas termicamente já terem perdido água durante o tratamento térmico; (ii) Observa-se a presença de um pico endotérmico entre 160 e 344 °C, o referido pico também deve-se ao fato da água coordenada aos cátions desidratando-se para a formação do cátion anidro; (iii) Um pequeno pico endotérmico entre 400 °C e 630 °C causado pela perda de hidroxila estrutural a partir da estrutura do argilomineral. Este pico caracteriza a argila chocolate natural como rica em ferro, fato este confirmado pela análise de EDX.

Os intervalos de temperatura e as percentagens de perda de massa (%) para as argilas Brasgel: natural e ativadas termicamente estão apresentadas na Tabela 3.

Tabla 3: Quantificação dos eventos de perda de massa as argilas Brasgel: natural e ativadas termicamente.

Argila Brasgel	Etapas de perda de massa					Perda Total (%)
	I		II		III	
	T(°C)	m(%)	T(°C)	m(%)	T(°C)	
natural	19; 150	13,44		0,82		19,00
AT (100 °C)		9,72		1,14		14,39
AT (200 °C)		9,67		0,78		14,25
AT (300 °C)		8,86		0,94		13,41
AT (400 °C)		8,02		0,86		11,99
AT (500 °C)		4,93		0,82		8,01

As perdas de massa parciais para as argilas ativadas termicamente (100, 200, 300, 400 e 500 °C) são análogos a argila Brasgel natural, exceto para primeira etapa, onde é observado uma diminuição acentuada.

## CONCLUSÕES

Uma combinação das técnicas DRX e EDX demonstraram que a argila Brasgel é formada basicamente pelo argilomineral esmectita. As análises de CTC e BET mostraram que a argila Brasgel apresenta potencial na adsorção de metais pesados. Com base nos testes de ativação térmica foi possível

concluir que a argila Brasgel, apresentou boa estabilidade térmica, uma vez que as amostras (100, 200 e 300 °C) não sofreram mudanças significativas. Entretanto, observou-se uma ligeira diminuição das intensidades dos picos, por meio de uma comparação dos difratogramas dessas amostras antes e após a referida ativação térmica. Para as amostras ativadas a 400 e 500 °C observou-se modificações significativas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de Doutorado e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) BHATACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metal ion natural and modified kaolinite and montmorillonite. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 140, p. 114 – 131, 2008.
- (2) CABRAL, S. B; RODRIGUES, S. C. G; PEREIRA, K. R. O; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, p.21-28 , ISSN 1809-8797, 2009.
- (3) LIMA, W. S.; A; BRITO, A. L. F. de; RODRIGUES, M. G. F; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology - Ptech, Florianópolis, 2011.
- (4) SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C. Removal of cadmium from thermally activated Toritama ( Pernambuco state, Brazil) clay under finite bath conditions. *Cerâmica*. v. 55, , p. 11 – 17, 2009.
- (5) SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F., BRITO, A. L. F.; Tratamento de efluente líquido contendo metais pesados. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2009.
- (6) VILAR, W. C. T; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, p. 39-47, 2009.

- (7) 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.
- (8) BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 2006.
- (9) SILVA, M. L. P. Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita. 2005. 83f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.
- (10) ALMEIDA NETO, F. A. Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo. 2007. 92f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- (11) VILAR, W. C. T. estudo da remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila chocolate. 2007. 102f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- (12) CABRAL, S. B. Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando argilas organofílicas. 2008. 106f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campina Grande – PB, 2008.
- (13) LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. 2011. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
- (14) SOUSA, L. J. Remoção de Chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação. 118f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.
- (15) SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F., BRITO, A. L. F.; Tratamento de efluente líquido contendo metais pesados. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2009.
- (16) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; SILVA, V. J.; SILVA, J. A. Caracterização da Argila Cinza para Utilização na Remoção de Zinco em Efluentes Sintéticos. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu, p. 2296 – 2307, 2010.

- (17) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. Planejamento Experimental da Remoção de Metais Pesados em Efluentes Sintéticos. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.
- (18) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F. Avaliação da Argila Brasgel Natural na Adsorção de Metais Pesados (Chumbo/Zinco) em Banho Finito. 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão – SP, 2011.
- (19) PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento e Caracterização de Argilas (Brasgel e Bentonita Verde) Visando o Uso de Testes de Remoção de Zinco de Efluentes Sintéticos. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas – PE, 2011.
- (20) LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel, Scientia Plena, in press, 2012.
- (21) SOUZA SANTOS, P.; Ciência e Tecnologia de Argilas; 2º edição, volume 1, Ed. Edgard Blücher Ltda; São Paulo – SP, 1989.
- (22) MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. Cerâmica.v. 55, p.163-169, 2009.
- (23) GOMES, C. F. Argilas: O Que São e Para que Servem, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- (24) GRIM, R. E. Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences). McGraw-Hill, New York, 1968.
- (25) RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica v.49, p 146-150, 2003.
- (26) VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C.; Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined bofe bentonite clay. Journal of Hazardous Materials. v. 177, p. 362 – 371, 2010.

## THERMAL ACTIVATION AND CHARACTERIZATION OF CLAY BRASGEL AIMING YOUR APPLICATION AS THE REMOVAL OF NICKEL ADSORBENT

### ABSTRACT

The clays exhibit interesting properties in adsorption of heavy metals in wastewater. This property can be modified by thermal activation. In this work, the characterization of clay Brasgel before and after thermal activation (200 ° C 300 ° C 400 ° C and 500 ° C) is performed by cation exchange capacity (CEC), X-ray Spectroscopy for Energy Dispersiva (EDX), X-ray diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis and Gravimetric (DTA / TG). The main differences between natural and activated clays are the structural changes observed by XRD and DTA / TG.

Keywords: clay, characterization, thermal activation, nickel