

ARGILA BENTONITA MODIFICADA TERMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE COBRE

C. Bertagnolli; S. J. Kleinübing; M. G. C. Silva
Laboratório de Engenharia Ambiental, Faculdade de Engenharia Química,
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Av. Albert Einstein, 500 - CEP 13083-852,
Campinas - SP, Brasil. E-mail: meuris@feq.unicamp.br

RESUMO

Neste trabalho a argila bentonita procedente de Pernambuco foi modificada termicamente com o objetivo de aumentar sua afinidade e capacidade para remoção de cobre em leito poroso. A aplicação deste procedimento se justifica pelo baixo custo da argila, sua abundância e afinidade por diversos íons metálicos. O tratamento térmico modifica as propriedades de adsorção da argila possibilitando seu uso em sistema de leito poroso, com o aumento da área superficial e resistência mecânica. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-x, termogravimetria e fisissorção de N₂. Em seguida foram realizados os ensaios de adsorção de cobre em diversas condições experimentais sendo avaliadas a zona de transferência de massa (ZTM), a quantidade de remoção útil (q_u), a quantidade total adsorvida (q_t) e a percentagem de remoção do metal (%R). Os resultados mostraram que a argila tratada na maior temperatura apresentou maior remoção de cobre.

Palavras-chave: argila bentonita, metal pesado, adsorção, caracterização de argila.

INTRODUÇÃO

O grupo das argilas bentonitas é constituído essencialmente pelo argilomineral esmectítico montmorilonita⁽¹⁾, formado por duas folhas tetraédricas intercaladas por uma folha octaédrica. Substituições isomórficas do Al³⁺ por Si⁴⁺ na folha tetraédrica ou do Al³⁺ por Mg²⁺ na folha octaédrica, tornam a superfície da argila negativamente carregada, sendo essa carga neutralizada pela presença de cátions hidratáveis (Ca²⁺ e/ou Na⁺) no espaço interlamelar⁽²⁾.

Devido a propriedades das bentonitas como boa capacidade de troca catiônica, seletividade e regenerabilidade, este material tem despertado interesse para seu uso como adsorvente. Além disso, o baixo custo de bentonitas brasileiras, em especial as do nordeste do país, que muitas vezes se sobrepõem a jazidas de gipsita, possibilita o emprego no tratamento de águas contaminadas.

Estudos de Ouhadi et al. (2006)⁽³⁾; Kubilay et al. (2007)⁽⁴⁾; Veli e Alyüz (2007)⁽⁵⁾; Bhattacharyy e Gupta, (2008)⁽⁶⁾ e Shu-li et al. (2009)⁽⁷⁾ avaliaram a afinidade de argilas por metais pesados presentes em efluentes industriais. Processos convencionas para remoção de metais pesados como precipitação e evaporação não são adequados para remoção de baixas concentrações de metais, não atendendo as exigências dos padrões ambientais, com isso a adsorção surge como uma alternativa interessante, especialmente quando utilizados adsorventes, como a argila bentonita.

A presença de cátions hidratáveis entre suas folhas e a expansão em água da montmorilonita dificultam o uso em colunas de adsorção, mas o tratamento térmico a altas temperaturas provoca transformações que reduzem esse problema. Com isso, nesse trabalho, o preparo e caracterização da argila bentonita através do tratamento térmico foram desenvolvidos visando sua aplicação em colunas de adsorção para remoção de cobre. Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para identificar as mudanças na argila que influenciaram em sua aplicabilidade na adsorção de metais em coluna.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo e caracterização das argilas

Neste trabalho, uma argila bentonita proveniente de Toritama, Pernambuco, foi utilizada para remoção de cobre em leito poroso. A argila foi inicialmente triturada e classificada para obtenção de material com diâmetro médio de partícula de 0,46 mm adequado à fluidodinâmica do leito, em seguida, o material foi calcinado em mufla à 400 e 500 °C por 24 horas.

As argilas natural e modificadas termicamente foram caracterizadas por diversas técnicas combinadas. A difração de raios-X (DRX) medida em aparelho da marca Philips, modelo X'Pert, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), entre 3 e 30° (2 θ) com passo de 0,02° avaliou os espaçamentos basais das argilas e composição mineralógica. O comportamento da massa das amostras de argila em função da temperatura e do tempo foi avaliado por análise de termogravimetria (TG) em equipamento Shimadzu TGA-50, com uso de vazão de 50 mL/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. A adsorção de N₂ para determinação da área superficial

externa e distribuição de poros das amostras foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser.

Ensaio dinâmico

Nos ensaios de adsorção realizados em sistema dinâmico, somente a argila calcinada foi utilizada, tendo em vista que esta argila na forma natural expande em meio aquoso dificultando sua aplicação em leito poroso.

A influência da temperatura de calcinação da argila na adsorção de cobre foi estudada em uma unidade de adsorção constituída de uma coluna de acrílico com 1,4 cm de diâmetro interno e 13,3 cm de altura. A solução de cobre foi preparada a partir do sal de nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, na concentração de 90 mg.L^{-1} e vazão de alimentação de 5 mL.min^{-1} . O pH foi ajustado para 5,0 com HNO_3 ou NaOH e a concentração de metal determinada por espectrometria de absorção atômica.

A zona de transferência de massa (ZTM) e as quantidades de metal retidas no leito até o ponto de ruptura (q_U) e até a saturação (q_T) foram obtidas por balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, observando que 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 . As quantidades retidas foram calculadas pelas Equações (A) e (B), respectivamente.

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

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

Em que: C - concentração de metal em solução na saída da coluna (mg.L^{-1}); C_0 - concentração inicial de metal no meio líquido (mg.L^{-1}); m - massa seca de argila (g); V - vazão volumétrica da solução de metal ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

A ZTM, calculada com base na razão q_U/q_T de acordo com a Equação (C), tem um valor máximo que corresponde a altura do leito (H_L) e com o aumento da eficiência da transferência de massa este valor diminui até a condição ideal onde a ZTM é zero e a curva de ruptura se aproxima de uma função degrau.

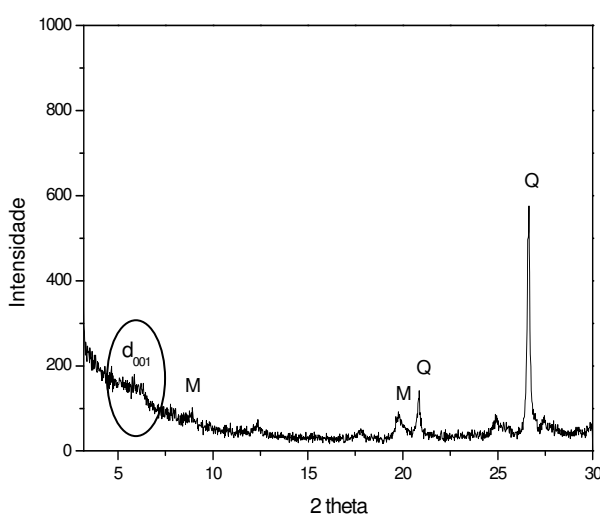
$$MTZ = H_L \left(1 - \frac{q_U}{q_T} \right) \quad (C)$$

A percentagem de remoção total (%R) foi determinada pela fração de metal em solução que ficou retida no sólido considerando toda solução metálica que foi utilizada no processo até a saturação do leito.

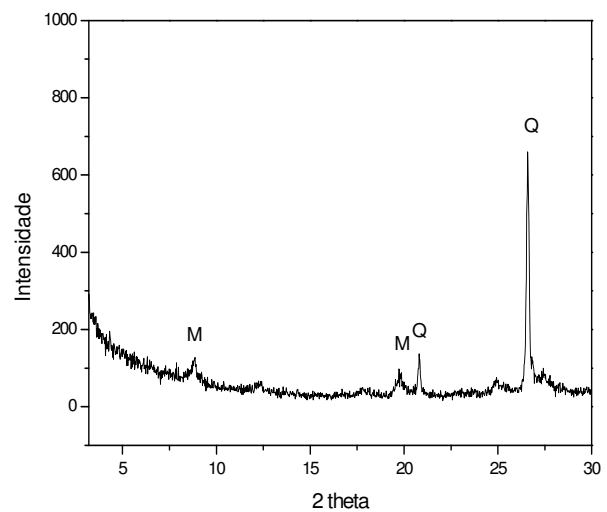
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das argilas

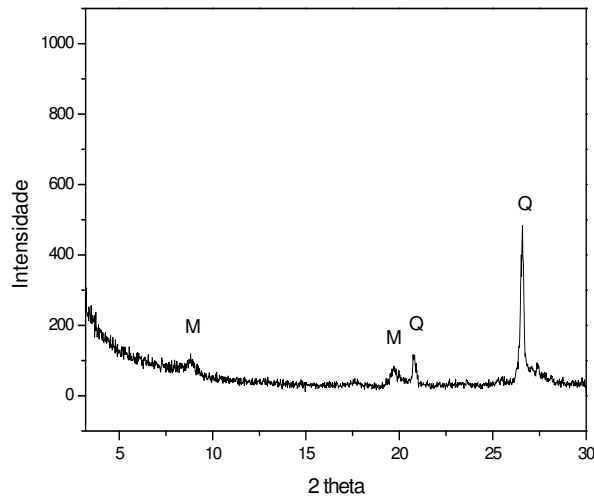
Os difratogramas das argilas natural e modificadas termicamente estão apresentados na Figura 1. Em todas as curvas pode-se observar a presença dos picos característicos da montmorilonita (M) e do quartzo (Q). As argilas calcinadas a diferentes temperaturas, Figura 1 (b) e (c), tem mudanças estruturais, com o desaparecimento do pico (d_{001}) característico da montmorilonita. A temperatura causa distorções na estrutura cristalina da argila, modificando o padrão de reflexão de Bragg. Os processos de desidratação e desidroxilação que ocorrem durante a calcinação podem provocar um movimento de cátions dentro da folha octaédrica⁽⁸⁻¹¹⁾. As mudanças estruturais e no espaçamento basal das argilas devido o tratamento térmico modificam a capacidade de hidratação da argila, tornando-as mais estáveis em presença de água, possibilitando seu uso em leito poroso, ao contrário da argila natural que sofre expansão.



(a) Natural



(b) Calcinada 400 °C



(c) Calcinação 500 °C

Figura 1 - Difratoformas das argilas natural e calcinada nas diferentes temperaturas.

A Figura 2 mostra as curvas termogravimétricas (TG) para as argilas natural e calcinadas a diferentes temperaturas. As derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) contêm uma primeira região de perda de água (P1), por volta dos 50 °C. A água perdida nesta temperatura pode ser do tipo facilmente adsorvido a argila ou água de hidratação dos cátions presentes entre suas camadas. Este último tipo ocorre em argilas naturais com muitos cátions hidratáveis como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} (12). O outro pico (P2), em aproximadamente 480 °C corresponde a perda das hidroxilas que alteram a estrutura da argila. O pico (P2) para argila calcinada a 500 °C é menos evidente, pois o processo de perda de hidroxilas ocorre de forma mais intensa com a calcinação nessa temperatura.

As porcentagens de perda de massa são menores para as argilas calcinadas, e quanto maior a temperatura menor essa perda, tendo em vista que as argilas tratadas termicamente sofreram perdas de massa durante o processo de calcinação. A argila natural apresentou uma perda de 7,74% no pico referente à perda de água enquanto para as argilas calcinadas essa porcentagem reduziu para 4,16% e 3,23% a 400 e 500 °C, respectivamente.

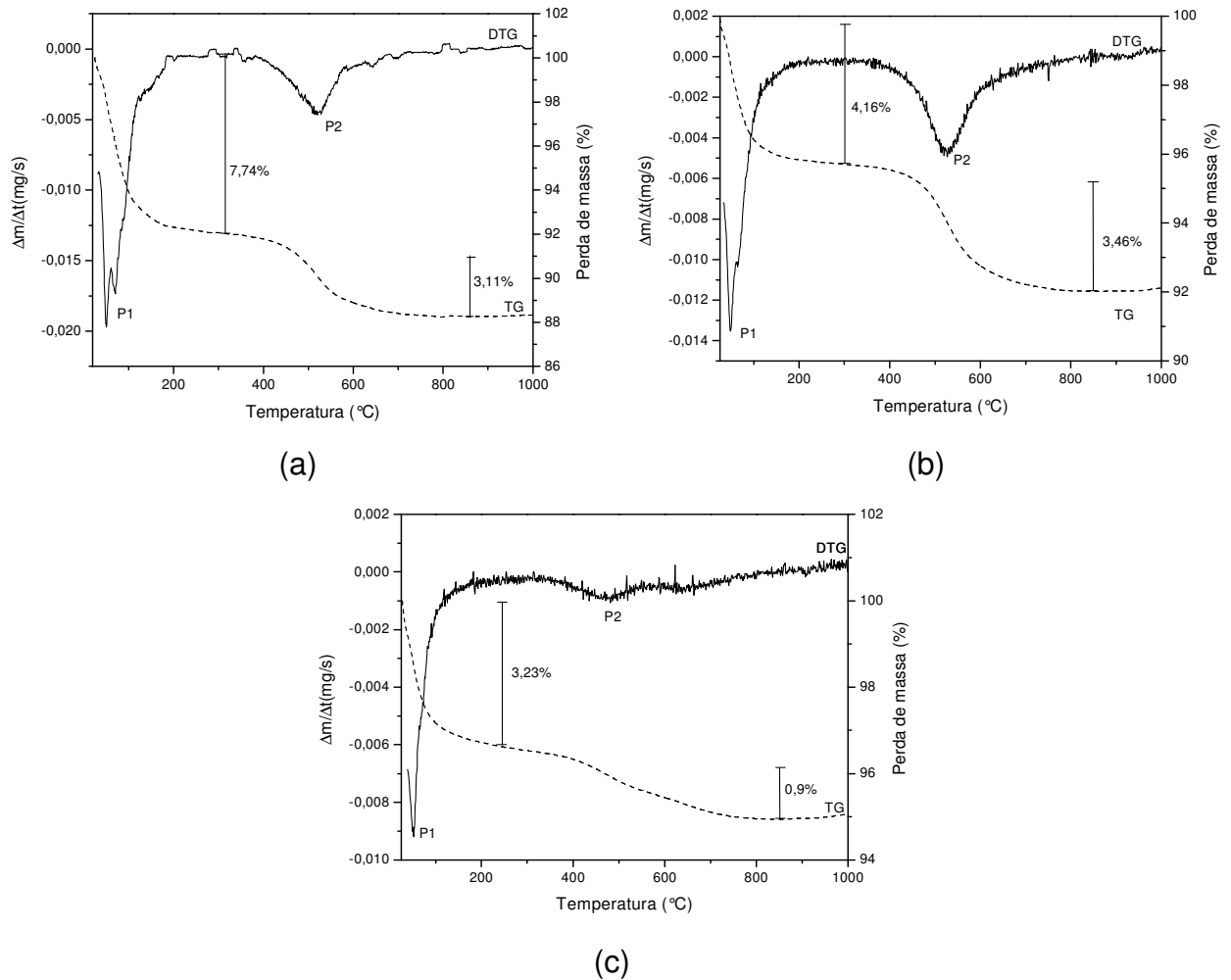


Figura 2 - Curvas termogravimétricas das argilas (a) natural, (b) calcinadas a 400 °C e (c) 500 °C.

A partir das isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos (V_{mi}) e mesoporos (V_{mes}) foram obtidos pelas Equações (D) e (E) de Gomez et al. (2006)⁽¹³⁾ correspondente aos volumes de nitrogênio adsorvido (V_{ads}) quando a pressão relativa é 0,10 e 0,95.

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

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

A área superficial externa da argila e o volume de micro e mesoporos aumentaram com o tratamento térmico, conforme Tabela I. Este aumento é atribuído às mudanças estruturais nas camadas das argilas, alterando as ligações dos íons de alumínio dentro das camadas octaédricas e tetraédricas e criando mesoporos. De acordo com Bojemuller et al. (2001)⁽¹⁰⁾ as mudanças dependem do tempo e da temperatura de calcinação.

Tabela I - Área superficial e volume de poros da bentonita natural e calcinada.

Amostra	A_{BET} (m ² /g)	R^2	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)
Natural	16,45	0,9999	3,91	5,25
Calcinada 400 °C	41,85	0,9996	10,58	13,03
Calcinada 500 °C	42,65	0,9996	10,72	13,37

A_{BET} : área superficial; R^2 : coeficiente de correlação do modelo de BET.

Experimentos em leito poroso

A argila calcinada a 400 °C apresentou menor estabilidade, com uma pequena fragmentação, durante os experimentos em leito poroso quando comparada com a argila calcinada a 500 °C.

A Figura 3 mostra o comportamento das curvas de ruptura para as argilas tratadas a diferentes temperaturas. A curva com a argila tratada a 400 °C tem maior resistência à transferência de massa, representada pelo formato alongado da curva. De acordo com a Tabela II as porcentagens de cobre removido foram semelhantes nas duas condições e a saturação foi rápida. A argila tratada a 500 °C, além da maior estabilidade apresentou menor zona de transferência de massa, configurando-se como a condição mais adequada para remoção de cobre em coluna de leito poroso.

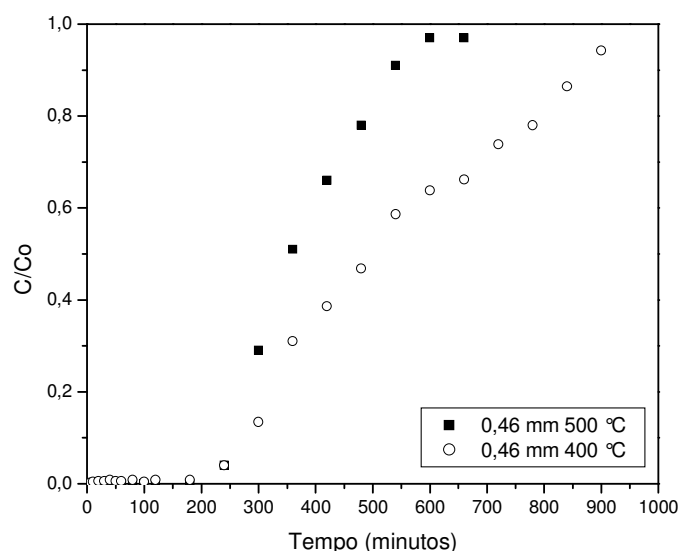


Figura 3 - Curvas de ruptura obtidas, vazão de 5 mL/min, concentração inicial de 90 mg/L.

Tabela II - Capacidade de remoção de cobre.

Amostra	q _T (mg/g)	q _U (mg/g)	% R	ZTM
Calcinação a 400 °C	11,89	5,23	56	7,45
Calcinação a 500 °C	8,00	5,00	57	4,98

CONCLUSÕES

A calcinação das argilas modifica as propriedades, principalmente físicas e altera o processo de remoção do metal. Além disso, favorece a redução da expansão do adsorvente em solução aquosa, permitindo sua utilização em colunas de leito poroso. O tratamento térmico aumentou a área superficial externa e o volume de micro e mesoporos. Os resultados em leito poroso juntamente com a caracterização indicam que o tratamento térmico a uma maior temperatura é mais favorável para adsorção de cobre.

REFERÊNCIAS

- GRIM, R. E.; GÜVEN, N. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- XIE, W. et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n.9, p. 2979-2990, 2001.
- OUHADI, V. R.; YONG, R. N., SEDIGHI, M. Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants. **Engineering Geology**, v. 85, p. 102-110, 2006.
- KUBILAY, S.; GÜRKAN, R.; SAVRAN, A.; SAHAN, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. **Adsorption**, v. 13, p. 41-51, 2007.
- VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 226-233, 2007.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advanced Colloid Interface**, v. 140, p. 114-131, 2008.
- SHU-LI, D.; YU-ZHUANG, S.; CUI-NA, Y.; BO-HUI, X. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. **Mining Science and Technology**, v. 19, p. 0489-0492, 2009.
- ROZENSON, I.; HELLER-KALLAI, L. Order-disorder phenomena accompanying the dehydration of dioctahedral phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, p. 391-392, 1980.

9. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. ***Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification***. London: Mineralogical Society, 1980.
10. BOJEMUELLER, E., NENNEMANN, A., LAGALY, G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. ***Applied Clay Science***, v. 18, p. 277-284, 2001.
11. AYARI, F., SRASRA, E., TRABELSI-AYADI, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. ***Desalination***, v. 185, p. 391-397, 2005.
12. 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.
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 ZnCl₂. ***Applied Surface Science***, v. 252, p. 5976-5979, 2006.

THERMALLY MODIFIED BENTONITE CLAY FOR COPPER REMOVAL

ABSTRACT

Bentonite clay coming from Pernambuco was thermally modified in order to increase its affinity and capacity in the copper removal in porous bed. The application of this procedure is justified by the low cost of clay, their abundance and affinity for various metal ions. Thermally treatment modifies the clay adsorption properties enables its use in porous bed system, with the increase in surface area and mechanical strength. The material was characterized by x-ray diffraction, thermogravimetric analysis and N₂ physisorption. Then tests were carried out for adsorption of copper in various experimental conditions and evaluated the mass transfer zone, useful and total adsorbed removal amounts and total copper removal percentage. The results showed that the clay treated at higher temperature showed higher copper removal.

Key-words: Bentonite clay, heavy metal, adsorption, clay characterization.