

II-457 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILA BENTONITA PARA USO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS**Ana Lucia Pereira de Araujo⁽¹⁾**

Engenheira Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Pesquisadora Colaboradora na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Joziane Gimenes Meneguim⁽²⁾

Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá.

Maria Angelica S. D. Barros⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Professora adjunto C da Universidade Estadual de Maringá.

Meuris Gurgel Carlos da Silva⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas. Professora Titular, nível - MS6 da Universidade Estadual de Campinas.

Marcelino Luiz Gimenes⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Doutor em Engenharia Química pela University of Leeds. Pós-Doutorado no Departamento de Engenharia Química - University of Waterloo. Professor associado C da Universidade Estadual de Maringá.

Endereço⁽¹⁾: Av. Albert Einstein, 500 – bloco A, 1º andar, cidade universitária Zeferino Vaz, Barão Geraldo - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 35213895 - e-mail: alparaujo@feq.unicamp.br

(2): Av. Colombo, 5790 - Bloco E-46 Sala 09 - Maringá - PR - CEP: 87020-900 - Brasil - Tel: (44) 3011-4745

RESUMO

Neste trabalho a argila bentonita tipo Bofe foi modificada quimicamente com cloreto de sódio para utilização na remoção de Ni^{2+} , cloreto de cálcio e cloreto de potássio para utilização na remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} , em solução. Foram realizados ensaios para avaliação da cinética de equilíbrio do processo. A caracterização físico-química da argila Bofe, antes e depois do processo de modificação química, envolveu microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX), fisissorção de N_2 (método de BET) e difração de raios-X (DRX). Baseado nos dados experimentais pode-se concluir que a argila Bofe modificada possui capacidade para remover níquel, chumbo e cádmio a partir de efluentes sintéticos e que a ocorrência do processo de modificação foi confirmada devido às mudanças físico-químicas ocorridas nas características da argila.

PALAVRAS-CHAVE: Argila, Metal pesado, Adsorção.

INTRODUÇÃO

A adsorção vem se apresentando como uma alternativa ao tratamento terciário para a remoção de metais pesados, pela possibilidade de atender satisfatoriamente efluentes com concentrações reduzidas de metais e se constitui em um processo com potencial satisfatório de eficiência além da possibilidade de utilizar materiais adsorventes de baixo custo como a argila.

Quimicamente as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, além de matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais do grupo das esmectitas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas onde cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura tetraédrica composta por Si-O e octaédrica composta por Al^{3+} , estas folhas são unidas entre si por oxigênios comuns (Souza e Santos, 1992).

As argilas possuem alta capacidade de troca de cátions, isto é, os cátions no interior das lamelas cristalinas podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa, sem que isto modifique sua estrutura cristalina. Nesta troca é possível modificar quimicamente as argilas alterando diretamente suas propriedades físico-químicas, melhorando sua capacidade de adsorção e troca iônica aumentando, desta forma, seu potencial de aplicações em novas tecnologias (Coelho et al., 2007).

Estudos como os realizados por Jiang et al. (2010), Abid et al. (2010), Silva et al. (2009), Vieira et al. (2010), Eren et. al. (2008), Abollino et. al. (2008) e Bhattacharyya et. al. (2007) têm apontado o potencial das argilas para a remoção de metais pesados em virtude de suas vantagens de custo, disponibilidade, acessibilidade, seletividade e eficiência comparada com outros adsorventes naturais e sintéticos. Além disto, se destacam as suas propriedades intrínsecas como a elevada área de superfície específica, excelente estabilidade física e química e várias outras propriedades estruturais e de superfície (Chen et al., 2008). Contudo, ainda são necessários estudos para auxiliar na compreensão dos mecanismos e parâmetros envolvidos no processo.

O uso de argilas modificadas como adsorventes de metais pesados tem sido cada vez mais freqüente: Cavalcanti et al. (2009), Stathi et al. (2007) e Vengris et al. (2001) dentre outros estudos. Este trabalho teve como objetivo preparar, caracterizar e avaliar a adsorção de níquel em argila Bofe sodificada e adsorção de chumbo e cádmio em argila Bofe cálcica e potássica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvente

Foi utilizada argila bentonita do tipo Bofe proveniente de Boa Vista-PB, região nordeste do Brasil. O material foi inicialmente triturado e classificado para obtenção de diâmetro médio de partícula de 0,074 mm.

Solução de metal

Soluções sintéticas de Ni^{2+} foram preparadas a partir do sal de nitrato de níquel hexahidratado, solução de Pb^{2+} preparadas a partir do sal de cloreto de chumbo e soluções de Cd^{2+} preparadas a partir do sal de cloreto de cádmio. O pH da solução de Ni^{2+} foi ajustado para 4,5 e das soluções de Pb^{2+} e Cd^{2+} para 4,0 utilizando HNO_3 (0,1M) ou NH_4OH (0,1M). A concentração do metal foi determinada em espectrofotômetro de absorção atômica.

Preparo da argila sodificada

Inicialmente uma dispersão contendo 50 g de argila natural e 500 mL de água deionizada foi preparada e colocada em agitação por 10 minutos. Após esta etapa foi adicionado 10 mL de solução de NaCl (2,5M) e a mistura foi submetida novamente a agitação (500 rpm) e aquecimento (45 °C) por 4,0 horas. A mistura foi filtrada a vácuo, e lavada com água deionizada para remoção do excesso de sódio, até teste negativo com solução 1% de nitrato de prata. Os aglomerados foram secos em estufa a 100 ± 5 °C por 24 horas, triturados e classificado em peneiras cujo diâmetro médio de partícula foi de 0,074 mm.

Preparo da argila cálcica e potássica

Inicialmente a argila natural foi calcinada à 500 °C por 24 horas. Após esta etapa, 50 g desta argila e 500 mL de água deionizada ficaram sob agitação por 10 minutos, em seguida adicionou-se 10 mL de CaCl_2 (2,5 M), sob agitação por 4,0 horas a 45 °C. A mistura foi filtrada a vácuo, e lavada com água deionizada para remoção do excesso de cálcio e cloreto, até teste negativo com solução 1% de nitrato de prata. Os aglomerados foram secos em estufa a 60 °C por 24 horas, triturados e classificado em peneiras cujo diâmetro médio de partícula foi de 0,074 mm. Para o preparo da argila potássica foi utilizado a mesma metodologia usando 10 mL de KCl (2,5M).

Caracterização da argila

As argilas, antes e após a modificação química, tiveram sua morfologia verificada através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumento de 100 X e 500 X, este equipamento possui um sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX). No EDX foi identificada a composição química global das amostras que receberam recobrimento em ouro. A área superficial externa foi obtida por fisissorção de N_2 (método BET) a 77K. A difração de raios-X (DRX) foi medida em aparelho com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542$ Å), tensão 40 kV, corrente 30 mA, entre 1,5 e 30° (2 θ) com passo de 0,020° para avaliar os espaçamentos basais das argilas.

Cinética de adsorção

Os experimentos para remoção de Ni^{2+} foram conduzidos em banho finito, em erlenmeyer de 250 mL, contendo, cada frasco, 1,0 g de argila sodificada e 100 mL de solução de níquel na concentração inicial de 1,7 meq/L, em temperatura ambiente (25 °C), pH igual a 4,5 e agitação de 200 rpm. Os experimentos para remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} foram conduzidos em tubo de ensaio, em banho finito, sob as mesmas condições e mesma razão de massa de adsorvente por volume de adsorvato em concentrações iniciais de 1,5 meq/L de cádmio e 1,5 meq/L de chumbo com pH ajustado em 4,0.

Capacidade de adsorção do metal

A capacidade de adsorção para cada metal pesado foi calculada de acordo com o balanço de massa, equação 1:

$$q_{eq} = \frac{V}{m_s} (C_0 - C_{eq})$$

equação

(1)

em que: q_{eq} é a capacidade de adsorção do íon metálico (meq/g), C_0 é a concentração inicial do íon metálico na solução (meq/L), C_{eq} é a concentração do íon metálico na solução após o equilíbrio ter sido alcançado (meq/L), V é o volume da solução (L) e m_s a massa de argila seca (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da argila

As micrografias para argila Bofe natural, sodificada, cálcica e potássica estão apresentadas na figura 2. Pode-se observar que as partículas não tem formato definido e apresentam irregularidades, tendo apenas ondulações que indicam o empilhamento das camadas com grãos bem dispersos e com dimensões variáveis, concordando com as informações de Souza e Santos (1975) para argilas deste grupo. Pode se observar, também, que a morfologia das amostras, independente do processo de modificação é bastante similar, não sendo verificadas diferenças significativas na estrutura morfológica após o químico.

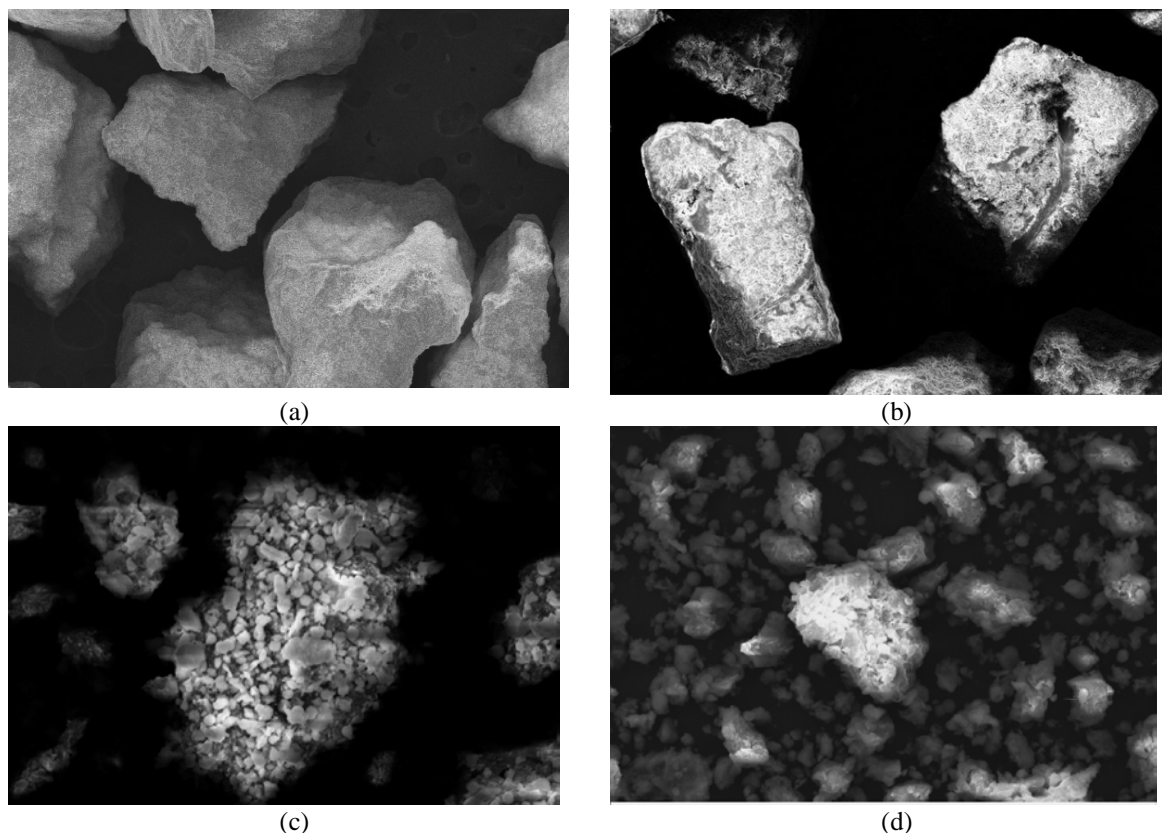


Figura 2: Micrografias da argila Bofe ($d_p = 0,855$ mm) com ampliação de 100x: (a) argila natural; (b) argila sodificada; (c) argila cálcica e (d) argila potássica.

A análise química proveniente da espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, apresentada na tabela 1 permitiu avaliar qualitativamente os constituintes das argilas. Os valores apresentados representam uma média de três leituras. Pode se observar, na argila natural, a presença predominante de silício e alumínio que se constituem em elementos básicos das argilas do grupo das esmectíticas. Além da presença de magnésio e ferro, possíveis elementos de substituição isomórfica há também presença de cátions trocáveis, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , mostrando sua propriedade policatiónica (Souza e Santos 1992) que são interessantes para o processo de troca iônica. Após o tratamento com NaCl observa-se um aumento na porcentagem de Na^+ e diminuição dos percentuais relativos ao Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , sendo preservados os principais elementos, tais como silício e alumínio. Para a argila cálcica, durante o pré-tratamento, ocorreu uma redução significativa da quantidade de cátions Na^+ e praticamente a eliminação de K^+ , quando se tem argila tratada com Ca^{2+} , ou seja, quando ocorre o aumento da quantidade de Ca^{2+} na argila bentonita calcinada cálcica, o que é um forte indício da ocorrência de troca catiónica no processo. O mesmo ocorre para o tratamento com K^+ . Provavelmente, há uma possível troca catiónica do cátion potássio com sódio. Observou-se também que após os tratamentos, os elementos principais, silício e alumínio, foram preservados.

Tabela 1: Porcentagem molecular dos compostos nas argilas Bofe.

Elementos	Bofe natural	Bofe sodificada	Bofe cálcica	Bofe potássica
Na	0,54	1,83	0,68	0,66
Mg	1,34	1,15	2,29	2,14
Al	7,43	13,25	13,53	13,02
Si	46,86	75,75	73,72	71,88
K	0,12	-	-	2,72
Ca	0,44	0,12	1,99	1,08
Ti	0,42	0,47	0,59	0,79
Fe	7,58	7,52	7,20	7,71

Os valores da área externa superficial das argilas Bofe natural, sodificada, cálcica e potássica estão apresentados na tabela 2. A área superficial foi determinada pelo método de BET, pois este apresentou melhores ajustes em relação ao de Langmuir e maior aproximação das curvas com as isotermas de BET, indicando adsorção em multicamadas. A área externa superficial da argila diminuiu após o tratamento com NaCl provavelmente devido ao cátion Na^+ que foi intercalado e sua orientação no espaço interlamelar que provocou uma expansão interlamelar, conforme visto nas análises de difração de raios-X, de forma que estes cátions podem ocupar sítios ativos da argila que poderiam estar disponíveis para o N_2 e bloquear este espaço impedindo a passagem das moléculas de N_2 .

Tabela 2 - Área superficial e volume de poros pelo método de BET.

Argila Bofe	Área superficial (m^2/g)	R^2
natural	78,89	0,999
sodificada	42,94	0,999
cálcica	104	0,994
potássica	120	0,989

Os difratogramas para a argila Bofe natural, sodificada, cálcica e potássica estão apresentados na figura 3. Pode se observar a presença de picos referentes a montmorilonita e ao quartzo, característicos deste tipo de argila, que tem esmectita como argilomineral predominante (Souza e Santos, 1992), e também que estas argilas não se caracterizam por uma estrutura altamente cristalina, uma vez que os picos detectados pela difração não estão bem definidos. A partir dos ângulos correspondentes aos picos de montmorilonita e aplicando-se a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), para valor de λ igual a 1,542 Å, foram determinados os espaçamentos basais que estão apresentados na tabela 3. Pode se observar que o tratamento com NaCl causou mudanças na estrutura da argila aumentando a intensidade do pico característico da montmorilonita (d001) devido a substituição dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo Na^+ , elemento com maior raio atômico, acarretando um aumento do espaçamento basal da argila sodificada. Pode se observar também que ocorreu uma diferença significativa no espaçamento basal para as argilas calcinada cálcica e calcinada potássica, na qual, com o tratamento químico o espaçamento basal diminuiu. Isto evidencia a sorção dos cátions nas camadas interlamelares das argilas estudadas. Desta forma, percebeu-se que com o tratamento químico, a argila sofreu mudanças espaciais significativas entre as camadas da argila.

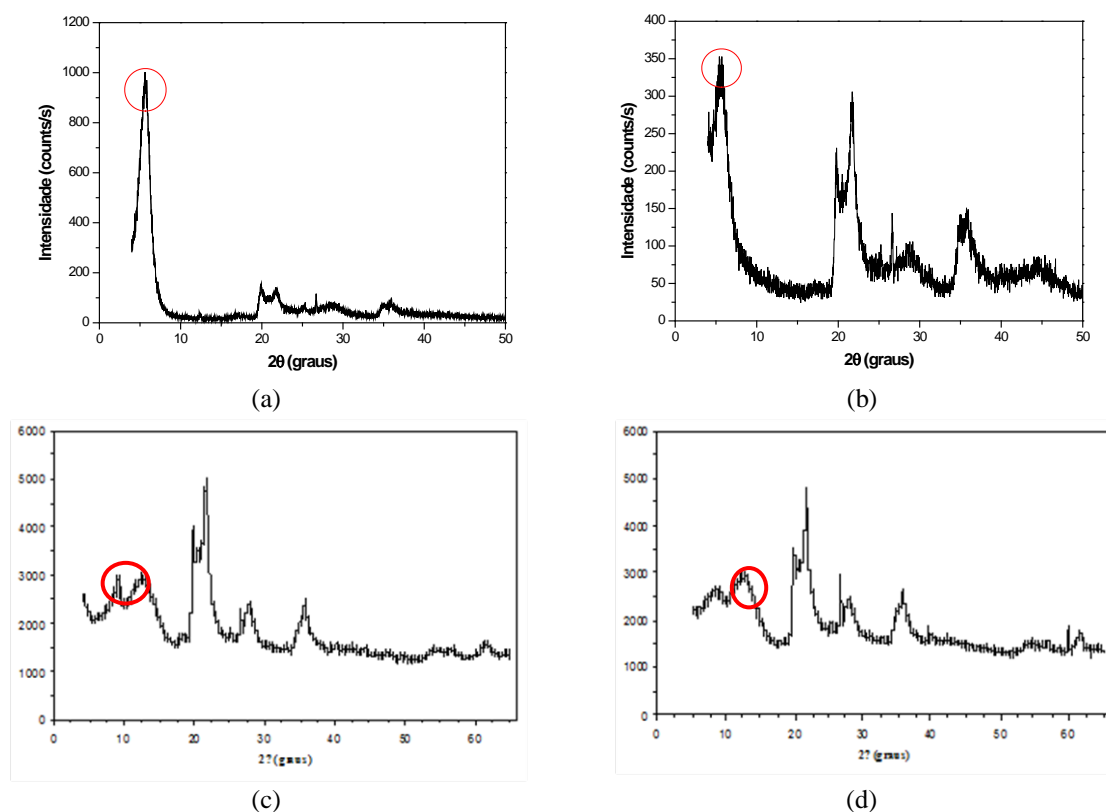


Figura 3 – Difratomogramas das argilas: (a) natural, (b) sodificada (c) cálcica e (d) potássica.

Tabela 3: Identificação dos picos referentes a montmorilonita e distância das camadas da argila calculadas pelo método de Bragg.

Argila Bofe	Ângulo correspondente (2θ - graus)	Distância interplanar basal (Å)
Natural	5,7	15,5
Sodificada	4,5	19,6
Cálcica	9,2	9,6
Potássica	8,8	10,1

Cinética de adsorção

A figura 4 apresenta a cinética de adsorção do íon Ni^{2+} pela argila sodificada. Pode se observar que a adsorção dos íons de níquel ocorre rapidamente no início do processo, tendendo a um estado de equilíbrio a partir de 120 minutos. A quantidade máxima adsorvida foi de 0,165 meq/g de argila. A redução da concentração dos íons de níquel foi de 50% em relação à concentração inicial de 1,7 meq/L.

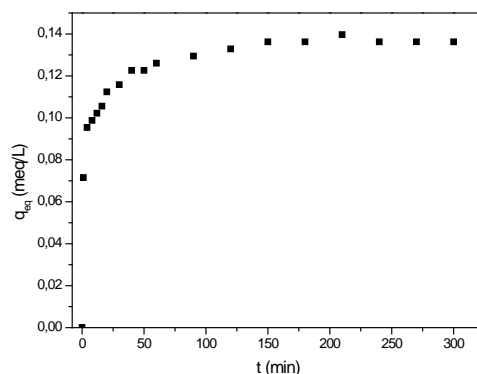
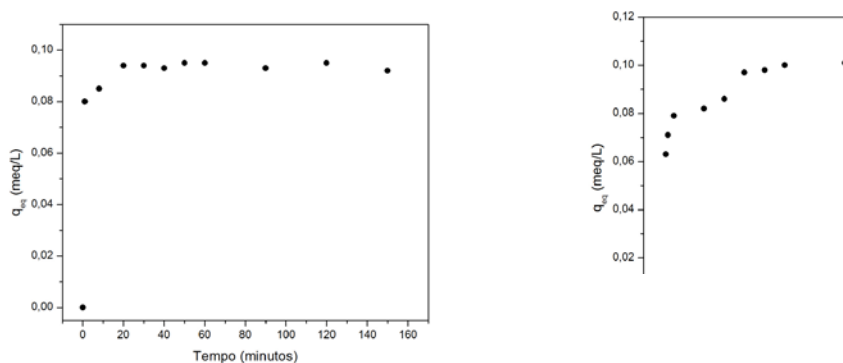


Figura 4: Cinética de adsorção para o íon Ni^{2+} pela argila Bofe sodificada.

A figura 5a e 5b apresenta a cinética de adsorção do íon Pb^{2+} e Cd^{2+} pela argila Bofe cálcica. Pode se observar que a adsorção de ambos os íons ocorre rapidamente no início do processo, tendendo a um estado de equilíbrio de 120 minutos. A quantidade máxima adsorvida foi de 0,098 meq metal/g de argila cálcica para o chumbo e de 0,102 meq metal/g para o cádmio, um resultado próximo para ambos os metais em processo de adsorção monocomponente. A redução da concentração dos íons Pb^{2+} chegou a 85% de remoção e para Cd^{2+} foi de 67% em relação à concentração inicial.



(a) (b)

Figura 5: Cinética de adsorção (a) para o íon Pb^{2+} e (b) para o íon Cd^{2+} pela argila Bofe cálcica.

A figura 6a e 6b apresenta a cinética de adsorção do íon Pb^{2+} e Cd^{2+} pela argila Bofe potássica. Pode se observar que a adsorção de ambos os íons ocorre rapidamente no início do processo, nota-se que para as três diferentes argilas bentonitas tipo bofe e a adsorção desses em diferentes metais não alteraram o tempo de equilíbrio, tendendo a um estado de equilíbrio de 120 minutos. A quantidade máxima adsorvida foi de 0,12 meq metal/g de argila potássica para o chumbo e de 0,11 meq metal/g para o cádmio, assim como a argila cálcica a potássica também obteve um resultado de quantidade adsorvida próximo para ambos os metais com a redução da concentração dos íons Pb^{2+} de 89% e para Cd^{2+} foi de 80% em relação à concentração inicial destes íons de metais pesados, dessa forma considerando uma porcentagem considerável, já que um dos objetivos deste estudo é a aplicação deste material e deste processo de sorção, como um tratamento terciário em indústrias metalúrgicas que não estiverem atingindo a norma exigida por órgãos responsáveis pelo descarte de efluentes.



(a) (b)

Figura 6: Cinética de adsorção (a) para o íon Pb^{2+} e (b) para o íon Cd^{2+} pela argila Bofe potássica.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, a argila Bofe sodificada, cálcica e potássica apresentaram capacidade adequada de remoção de metal pesado em solução aquosa, nas condições estudadas. A caracterização comprovou as mudanças ocorridas após o tratamento químico da argila natural. Estes resultados mostram que a argila Bofe modificada quimicamente apresenta potencial para uso na remoção de íons de metais pesados tendo como vantagem a sua grande disponibilidade, baixo custo e boas propriedades de adsorção.

AGRADECIMENTOS

À CAPES/PNPD e à FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABID-GHORBEL; GALAI, K.; TRABELSI-AYADI, M. Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic Clay as a low-cost adsorbent. *Desalination*, 256, p. 190-195, 2010.
2. ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, 38, p. 227-236, 2008.
3. 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.
4. 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*, 36, n. 2, p. 1-7, 2009.
5. 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.
6. COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P. Argilas especiais: o que são caracterização e propriedades. *Química Nova*, Vol. 30, p. 146-152, 2007.
7. EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, p. 2-10, 2008.
8. JIANG, M.-Q.; JIN, X.-Q.; CHEN, Z.-L., Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252, 33-39, 2010.
9. SILVA, M.L.P.; RODRIGUES, M.G.F.; SILVA, M.G.C. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. *Cerâmica*, v. 55, p. 11-17, 2009.
10. SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas: aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 461 p., v. 2, 1975.
11. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
12. 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.
13. VENGRIS, T.; BINKIENÉ R.; SVEIKAUSKAITĖ, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, v.18, p.183-190, 2001.
14. 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.