

II-386 - TRATAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA BOFE PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES

Caroline Bertagnoli⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Santa Maria. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Doutoranda em Engenharia Química na UNICAMP.

Ana Lucia Pereira de Araujo

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutora em Engenharia Química pela UEM. Pós-doutoranda em Engenharia Química na UNICAMP.

Meuris Gurgel Carlos da Silva

Engenheira Química pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela UNICAMP. Doutora em Engenharia Mecânica pela UNICAMP. Livre Docente na Área de Operações de Separações Mecânicas na Faculdade de Engenharia Química FEQ/UNICAMP. Titular em Engenharia Química na área de Engenharia Ambiental na FEQ/UNICAMP.

Endereço⁽¹⁾: Av. Albert Einstein, 500 - Cidade Universitária "Zeferino Vaz" - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 3521-3895 - e-mail: cberta@feq.unicamp.br

RESUMO

Neste estudo a argila brasileira do tipo Bofe foi modificada através de tratamento térmico (argila calcinada) e químico (argila organofílica e argila sodificada) para uso na remediação ambiental. O material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, difração de raios-X e termogravimetria. Em seguida foram realizados ensaios de afinidade com derivados de petróleo e de adsorção de zinco. Os resultados obtidos confirmam o caráter organofílico da argila tratada para remoção de contaminantes orgânicos e uma boa capacidade de adsorção de zinco das argilas calcinada e sodificada.

PALAVRAS-CHAVE: Argila brasileira, metais pesados, troca catiônica, sal quaternário de amônio.

INTRODUÇÃO

Resíduos industriais com os mais variados tipos de poluentes são gerados diariamente no mundo. Entre esses poluentes podem-se destacar dois grupos com elevada toxicidade, os metais pesados e os compostos orgânicos derivados do petróleo. Em decorrência dos perigos ambientais e ao homem que estes contaminantes podem provocar, as legislações no mundo e, em particular no Brasil, tem se tornado cada vez mais rigorosas. Os tratamentos convencionais utilizados para efluentes contendo metais pesados, e/ou compostos derivados do petróleo, além de gerar grandes quantidades de lodo, normalmente não atendem aos limites legais de lançamento, sendo necessário o uso de tecnologias alternativas como sistemas de purificação com argilas modificadas, utilizados com sucesso no "refino", isto é, na separação final dos poluentes.

As argilas apresentam inúmeras aplicações e são utilizadas há muitas décadas. As pesquisas científicas desta substância natural vêm crescendo, especialmente para uso como material adsorvente, possibilitando confinar grandes quantidades de poluentes em pequenas quantidades de sólido de forma mais estável. O uso das argilas como adsorvente para diferentes tipos de poluente é possível de acordo com o tratamento a que são submetidas. A adição de sal quaternário de amônio torna-a organofílica, processos de tratamento térmico como a calcinação conferem resistência mecânica, enquanto a saturação com íons pode aumentar sua capacidade de adsorção de metais pesados.

Neste estudo, a argila esmectita do tipo Bofe proveniente do município de Boa Vista - PB foi submetida a diferentes tratamentos visando adquirir propriedades para aplicação na remoção de diferentes tipos de contaminantes, como metais pesados (Zn^{2+}) e derivados do petróleo (gasolina, querosene e óleo diesel) de águas residuais. Após os tratamentos as argilas foram caracterizadas e avaliada sua afinidade pelos contaminantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

PREPARO DAS ARGILAS

O preparo da argila organofílica foi baseado na metodologia proposta por Pereira (2008), a partir da argila bentonita policatiônica “Bofe” e do sal quaternário de amônio cloreto de benzalcônio. Inicialmente foi feito um tratamento da argila dispersa em água com carbonato de sódio, sob agitação e aquecimento até ebulição, e posterior troca com o sal quaternário na proporção 1:1 da capacidade de troca catiônica da argila.

Para os ensaios de remoção de zinco foram realizados e avaliados dois tratamentos distintos. No primeiro a argila natural foi calcinada em mufla a 500 °C por 24 horas, enquanto no segundo tratamento a argila foi dispersa a 10% em peso em água e adicionada a 10 mL de NaCl (2,5 M), agitada (500 rpm) sob aquecimento (45 °C) por 4 horas. A mistura foi filtrada e lavada com água deionizada para remoção do excesso de sódio, até teste negativo com solução 1% de nitrato de prata. O material foi seco e triturado.

CARACTERIZAÇÃO

As argilas natural e modificadas tiveram sua morfologia verificada através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO, modelo LEO 440i, com aumento de 500 X, este equipamento possui um sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Oxford, modelo 7060 acoplado. No EDX foi identificada a composição química global das amostras que receberam recobrimento em ouro.

A difração de raios-X (DRX) medida em aparelho da marca Philips, modelo X’Pert, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão 40 kV, corrente 30 mA, entre 1,5 e 30° (2 θ) com passo de 0,020° foi realizada para avaliar os espaçamentos basais das argilas.

O comportamento da massa das amostras de argila em função da temperatura e do tempo foi avaliado pelo equipamento Shimadzu TGA-50, com uso de vazão de 50mL/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

ENSAIOS DE AFINIDADE COM OS DIFERENTES CONTAMINATES

A afinidade da argila organofílica pelos compostos orgânicos derivados de petróleo: gasolina, querosene e óleo diesel foi avaliada por meio de ensaios de expansão e adsorção. Para adsorção de zinco foram construídas as curvas de cinética com as argilas calcinada e saturada com sódio.

Ensaio de expansão: Consistiu na adição de 1 g de argila em 50 mL do derivado de petróleo em uma proveta graduada, deixada em repouso por 24 h e em seguida foi medido o volume expandido. Posteriormente, o conteúdo da proveta foi agitado por cinco minutos, mantida em repouso por mais 24 h, sendo novamente determinado o volume. Este teste foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações propostas por Diaz (1994).

Ensaio de adsorção: 1,0 g da amostra de argila foi colocada em uma pequena cesta metálica de peso conhecido e, posteriormente, em contato com o derivado de petróleo por 15 minutos, suspensa por 15 segundos para retirar excesso do derivado e pesada novamente, com isso foi obtida a diferença entre o peso inicial (amostra e cesta) e final (amostra, cesta e material sorvido). Conforme sugerem as normas ASTM 716-82 e ASTM F726-99, os testes foram realizados em triplicata com os resultados decorrentes da média das medidas realizadas.

Cinética de adsorção de zinco: Foi utilizada uma solução sintética de Zn^{2+} preparada com nitrato de zinco hexahidratado. As curvas de cinética foram construídas utilizando 1 g de adsorvente e 100 mL de solução de metal na concentração inicial de 100 mg/L e pH de 4,5, definido em especiação metálica (*software HYDRA*). Os frascos foram deixados sob agitação (150 rpm), a temperatura ambiente (25°C) e em intervalos fixos alíquotas eram removidas para leitura da concentração de metal em espectrofotômetro de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espaçamento entre as camadas da argila Bofe é aumentado na argila organofílica com a troca ocorrida entre os íons de sódio pelos íons do sal quaternário de amônio. Esse aumento foi medido por difração de raios-X, cujos espaçamentos basais, calculados através da lei de Bragg, encontram-se na Tabela 1 para as argilas sem tratamento e organofílica, assim como os espaçamentos das argilas calcinada e sodificada. A argila calcinada teve o espaçamento diminuído, pois a calcinação provoca distorções no arranjo das camadas tetraédricas e octaédricas devido a desidroxilação durante o aquecimento, o que aumenta a resistência do material e reduz a expansão quando em contato com água. A troca, na argila sodificada, dos cátions presentes no espaço interlamelar por cátions hidratáveis de sódio, com maior raio atômico, aumenta o espaçamento entre as camadas da argila. Observam-se ainda, a permanência dos picos característicos deste tipo de argila, que tem como argilomineral predominante a esmectita (Santos, 1992).

Tabela 1: Distância interplanar basal das argilas calculada pela Lei de Bragg.

Argila Bofe	Distância interplanar basal (Å)
Sem tratamento	15,5
Organofílica	23,9
Calcinada	10,0
Sodificada	19,6

Pelas micrografias das argilas, Figura 1, pode-se observar que as partículas apresentam formato irregular e os grãos estão bem dispersos. A morfologia das amostras, independente do processo de modificação é bastante similar não sendo verificadas diferenças significativas após os diferentes tratamentos.

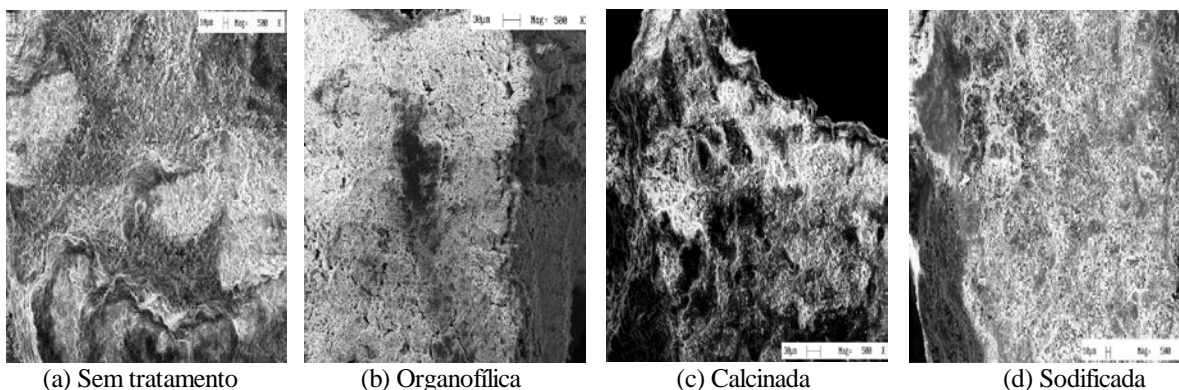


Figura 1: Micrografias das argilas em estudo, ampliação 500 X.

A análise química proveniente da espectroscopia de raios-X por energia dispersiva permitiu avaliar qualitativamente os constituintes das argilas. Foi verificada a presença significativa de Si e Al que fazem parte da composição básica das argilas do grupo das esmectíticas, além de Na, Ca, Mg, Fe, K e Ti. Para a argila modificada com cloreto de benzalcônio surgiram picos de Cl e C provenientes da estrutura do sal quaternário utilizado.

As derivadas das curvas termogravimétricas das argilas estão apresentadas na Figura 2. Em todas as argilas observa-se inicialmente, uma região de perda de água, entre 30 °C e 100 °C. Este pico é significativamente menor na argila organofílica devido à alteração das ligações entre a estrutura da argila e a água, provocada pela matéria orgânica intercalada. A argila organofílica apresenta uma nova etapa de perda de massa, entre 200 e 300 °C correspondente a decomposição dos compostos orgânicos provenientes do sal quaternário. A argila sodificada também apresenta uma nova etapa relativa a decomposição do cloreto de sódio, a 800 °C. Todas as argilas apresentam uma perda entre 400 e 700 °C devido a desidroxilação.

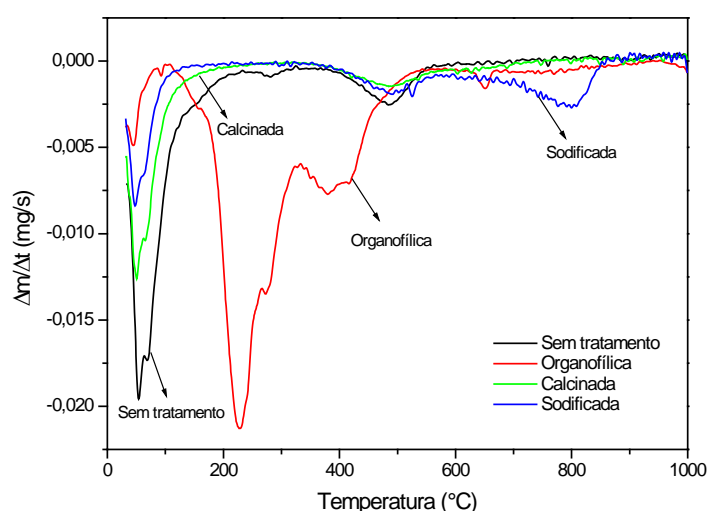


Figura 2: Derivada das curvas termogravimétricas das argilas sem tratamento e modificadas.

Os resultados dos ensaios de adsorção da argila organofílica apresentaram diferentes capacidades de remoção dos três derivados de petróleo. A adsorção da argila organofílica para a gasolina, composto com maior afinidade, foi 2,5 vezes maior que da natural. A sequência de afinidade obtida apresentou a seguinte ordem: Bofe sem tratamento: diesel > gasolina > querosene e para organofílica: gasolina > diesel > querosene.

Para avaliação da expansão foi considerado o trabalho de Diaz (1994) no qual, valores iguais ou inferiores a 4 mL/g correspondem a não expansão do material e de 5 a 8 mL/g indicam uma expansão moderada. Durante os experimentos foi observado que antes da agitação não ocorreu expansão dos adsorventes e que após 24 horas da agitação, no caso 48 horas de processo, conforme Figura 3 (a), a argila Bofe sem tratamento não apresentou expansão para nenhum dos derivados, enquanto para organofílica verificou-se expansão quando em contato com gasolina. Observou-se que o processo de agitação facilitou a interação da argila com o composto.

As curvas cinéticas relativas à capacidade de adsorção de zinco pela argila calcinada e sodificada estão apresentadas na Figura 3(b). Pode-se observar que a capacidade de remoção do íon Zn^{2+} pela argila Bofe sodificada é superior a da argila calcinada, provavelmente devido à redução da quantidade de cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} e um aumento da quantidade de Na^+ , durante a sodificação, o que favoreceu a troca entre os íons Na^+ por Zn^{2+} . Por ser monovalente, os íons sódio, são mais facilmente trocáveis.

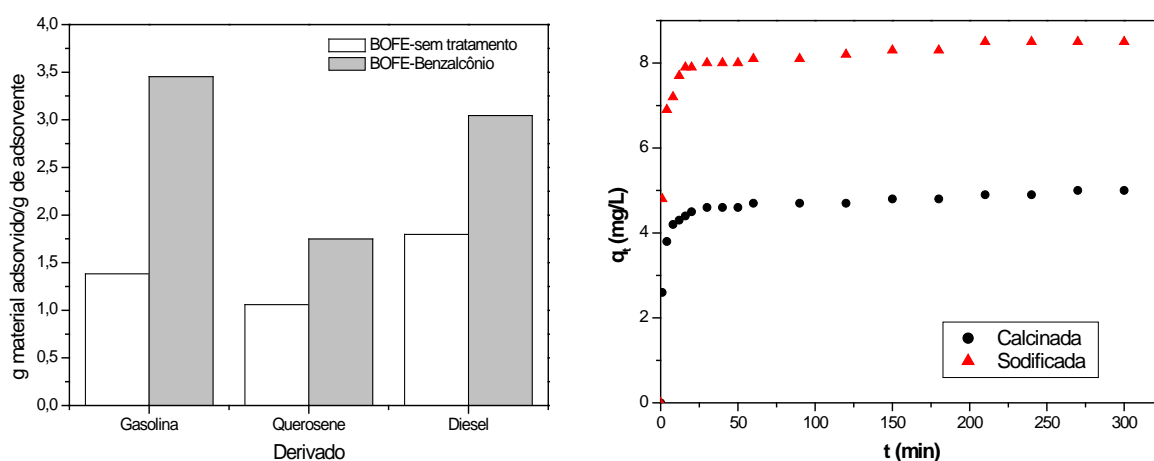


Figura 3: (a) Ensaio de expansão das argilas natural e modificada. (b) Cinética de remoção de zinco.

CONCLUSÕES

Os resultados indicam os diferentes potenciais de aplicações da argila Bofe para remediação ambiental, tanto de águas residuais contendo compostos orgânicos quanto contendo metais pesados. As análises de caracterização confirmam as propriedades organofílicas e as modificações ocorridas nas argilas calcinada e sodificada. Os ensaios de adsorção e expansão confirmaram o caráter organofílico possibilitando seu uso para remoção destes compostos de efluentes, em especial a gasolina que apresentou maior afinidade. As argilas calcinada e sodificada apresentaram capacidade adequada de remoção de Zn^{2+} de solução aquosa, nas condições estudadas, sendo a argila sodificada mais adequada.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro e ao CNPq por bolsa concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DIAZ, F. R. V. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. São Paulo. 1994. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo 1994.
2. PEREIRA, K. R. O. Estudo em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. São Paulo. 2008. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo 2008.
3. SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. Edgard Blucher Ltda., São Paulo 1992.