

MISTURA DE BENTONITAS NA REMOÇÃO DE COBRE EM COLUNAS DE LEITO POROSO

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto¹, Sirlei Jaiana Kleinübing², Meuris Gurgel Carlos da Silva³, Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁴

¹Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP/Departamento de Termofluidodinâmica-DTF, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Caixa Postal 6066, CEP 13081-970, Campinas-SP, ambrosio@feq.unicamp.br

²UNICAMP/DTF, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, jaiana@feq.unicamp.br

³UNICAMP/DTF, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, meuris@feq.unicamp.br

⁴Universidade Federal de Campina Grande-UFCG/Unidade acadêmica de Engenharia Química, Rua Aprígio Veloso, 882, Campina Grande-PB, meiry@deq.ufcg.edu.br

Resumo – Através do processo de adsorção a argila bentonítica apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados. Neste trabalho foram desenvolvidas pesquisas sobre a adsorção de cobre em leito poroso usando as argilas Bofe e Verde-lodo, provenientes de Boa Vista – PB. A coluna de leito poroso foi construída em acrílico com 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. Para ajustar os dados de equilíbrio foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados deste estudo sugeriram que o processo de adsorção de cobre sobre as respectivas argilas deve ser pesquisado, considerando uma mistura formada pelas duas argilas em diferentes proporções. Com isso pretende-se, em continuidade estudar a caracterização da mistura das Bofe e Verde-lodo. Os métodos de caracterização empregados serão Fluorescência de Raios-X (FRX), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fisissorção de N₂ (método de BET) e Difração de Raios-X (DRX). De acordo com essa caracterização espera-se obter o controle das propriedades da mistura de argilas de modo que este material possa ser utilizado de forma mais segura e otimizada no processo de adsorção de cobre.

Palavras-chave: adsorção, argilas bentoníticas, leito poroso, metais pesados

Área do Conhecimento: III- ENGENHARIAS

Introdução

Dentre os vários processos existentes de remoção de metais pesados, o da adsorção tornou-se um processo de remoção bastante atraente nos últimos anos, principalmente após a descoberta de novos adsorventes. Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes, não somente das argilas como dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão estão sendo avaliadas para remoção dos mesmos de efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos e semipreciosos (PRADAS *et al.*, 1994, VIRAGHAVAN; KAPOOR, 1994). Todavia, os minerais argilosos, devido ao tamanho pequeno dos seus cristais aliado à variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural, requerem para respectiva função como adsorvente a sua identificação, caracterização e quantificação (GOMES, 1988).

De acordo com Sousa Santos (1992), misturas artificiais de argilas apresentam propriedades diferentes das argilas que compõem a mistura. Segundo Meunier (2005), as camadas de argila podem ser organizadas de acordo com três padrões diferentes durante o processo de secagem da mistura de argilas no estado plástico: (1) misturado perfeito, (2) continuidade perfeita por uma única camada e (3) separado por um defeito cristalino (junta intercristalina).

Dentre as pesquisas mais recentes desenvolvidas com argilas bentoníticas do Brasil destacam-se aquelas com as do município de Boa Vista – PB, por se apresentarem em maior abundância (VIEIRA COELHO; SOUSA SANTOS, 1988). Em função de trabalhos realizados em nosso laboratório, sobre a caracterização das argilas Bofe e Verde-lodo (ALMEIDA NETO *et al.*, 2006), também provenientes de Boa Vista – PB e utilizadas na remoção de cobre em leito poroso, verificou-se a necessidade de continuar pesquisas visando a caracterização da mistura dessas argilas para posterior utilização como adsorvente.

Materiais e Métodos

As argilas, denominadas de Bofe e Verde-lodo, foram caracterizadas individualmente por diversas

técnicas e métodos analíticos (ALMEIDA NETO *et al.*, 2006).

Para realização dos ensaios de adsorção do cobre sobre as argilas caracterizadas foram utilizadas soluções preparadas a partir do sal nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A faixa de pH na qual não ocorre a precipitação do cobre, para este sistema, foi obtida por Kleinübing (2006).

A coluna de leito poroso foi construída em acrílico com 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. As análises de concentração de metal das amostras de solução coletadas no topo da coluna foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo Analyst 100.

A vazão de operação foi definida com base no cálculo da zona de transferência de massa de acordo com Geankoplis (1993). A representação cinética dos dados experimentais dos ensaios de adsorção foram feitas na forma de curvas de ruptura que é característica de sistemas que operam em leito poroso.

A quantidade de metal retida no leito (q) até a saturação foi obtida por balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, podendo demonstrar que a área abaixo da curva $(1-C/C_0)$ é proporcional à quantidade do metal retida (GEANKOPLIS, 1993), essa quantidade retida é calculada pela Equação 1.

$$q = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Para ajustar os dados de equilíbrio foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich.

Resultados

As curvas de ruptura obtidas na concentração de 150 ppm de cobre em solução e nas diferentes vazões de operação estão na Figura 1.

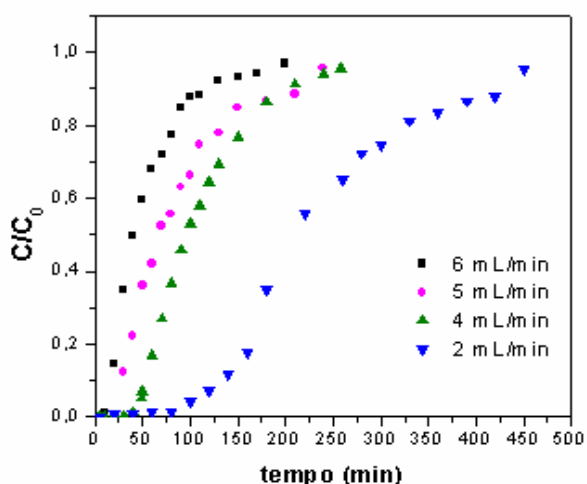


Figura 1 - Curvas de ruptura para o sistema Cu^{2+} /argila Bofe em diferentes vazões e 150 ppm de cobre em solução.

Na Tabela 1 são apresentados os valores calculados de ZTM pelo método descrito por Geankoplis (1993).

Tabela 1 - Valores da ZTM para adsorção de cobre sobre a argila Bofe

Vazão (mL/min)	ZTM (cm)
2	7,70
4	7,65
5	9,79
6	11,09

No estudo do efeito da concentração inicial de cobre em solução, foi avaliado um intervalo de 50 a 150 ppm de cobre em solução. A Figura 2 mostra as curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se o diâmetro de partícula.

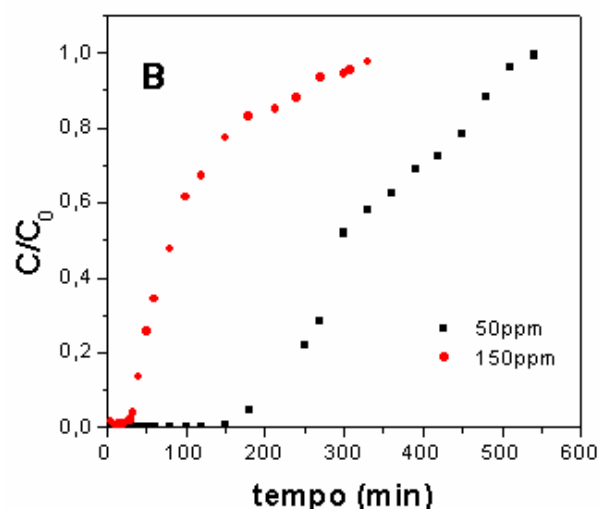


Figura 2 - Efeito da concentração inicial de Cu^{2+} para adsorção sobre a argila Bofe com diâmetro de partícula (A) 0,46 mm e (B) 0,855 mm.

Considerando a completa saturação do leito, a concentração de equilíbrio na saída da coluna (C_e)

é igual a concentração inicial de alimentação (C_0). Através do balanço de massa realizado sobre as curvas de ruptura obtidas experimentalmente, em várias concentrações iniciais de cobre, diâmetro médio de partícula 0,855 mm e vazão de 4 mL/min, obteve-se os valores de quantidade total adsorvida (q) de cobre pela argila Bofe, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos de quantidade total adsorvida de cobre pela argila Bofe

C_0 (ppm)	q (mg/g)
13,35	3,64
29,64	5,35
49,5	5,58
100,1	5,60
150,0	5,65

Os modelos de Langmuir e de Freundlich ajustaram bem os dados experimentais de equilíbrio, empregando o método de estimação não-linear Gauss-Newton do *Statistica* 5.0 for Windows® e estão mostrados na Figura 3.

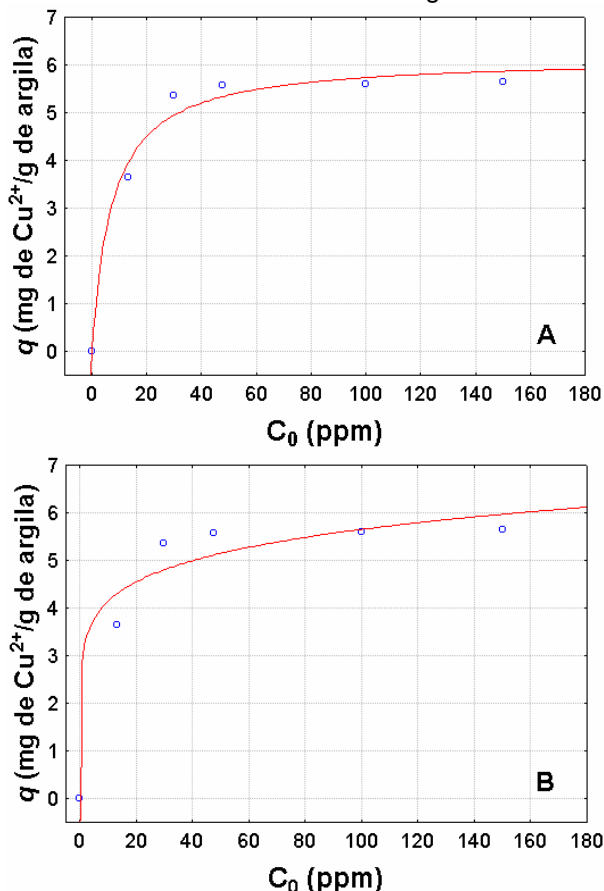


Figura 3 - Regressão não-linear da isoterma de adsorção de cobre sobre a argila Bofe. (A) Modelo de Langmuir. (B) Modelo de Freundlich.

Discussão

A partir da Figura 1, verificou-se que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, o que indica a forte influência da vazão nas resistências difusionais. Através da Tabela 1, observa-se que na vazão de 4 mL/min foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM (7,65 cm).

Através dos gráficos da Figura 2 observou-se que a adsorção de cobre sobre a argila Bofe é fortemente influenciada pela concentração inicial. Quanto menor a concentração inicial de cobre em solução maior é a resistência a saturação e o tempo útil de remoção do metal. Este resultado indica que a argila Bofe é interessante para remover cobre em processos onde ele se encontra em baixas concentrações.

Observa-se através da Figura 3 que os dados experimentais de equilíbrio se ajustam mais adequadamente ao modelo de Langmuir. A curva do modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9837$) maior do que o encontrado para o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9573$). A constante q_m do modelo de Langmuir indicou uma quantidade máxima adsorvida de cobre pela argila Bofe aproximadamente 6,15 mg de metal/g de argila.

Chen e Wang (2004) estudaram a cinética de adsorção do cobre em leito poroso utilizando carvão ativado como adsorvente. Segundo os autores, foi observado que a quantidade máxima adsorvida (q_m) de cobre é 7,03 mg de metal/g de carvão ativado. Em comparação com este estudo, obtivemos, em um sistema de leito poroso utilizando a argila Bofe como adsorvente uma quantidade máxima de adsorção próxima da q_m do carvão ativado de Chen e Wang (2004).

Quanto a remoção de cobre pela argila Verde-lodo realizaram-se testes preliminares, nas vazões mais favoráveis e em diversas concentrações, mas os resultados obtidos não foram significativos para afirmar que houve a adsorção do cobre sobre a argila Verde-lodo.

Conclusão

O estudo dos parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicam que a vazão de operação mais adequada para remoção do cobre pela argila Bofe, é 4 mL/min.

Para o processo de remoção de cobre pela argila Bofe os valores ótimos de concentração inicial de cobre em solução devem ser baixos.

De um modo geral os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram bem os dados experimentais do sistema Cu^{2+} /Argila Bofe com coeficientes de correlação em torno de 0,97.

A argila Verde-lodo não forneceu resultados de adsorção de Cu^{2+} significativos nas condições estudadas.

Com os resultados deste estudo, verificou-se a necessidade de realizar pesquisas envolvendo a caracterização de mistura das argilas e sua aplicação à remoção de metais pesados.

Referências

- ALMEIDA NETO, A.F. de; SOUSA, B.V.; RODRIGUES, M.G.F. Bentonitas na remoção de metais pesados de efluentes sintéticos. **Revista Univap**, v. 13, n. 24, p. 2313-2316, 2006.

- CHEN, J. P.; WANG, L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. **Chemosphere**, v. 54, p. 397-404, 2004.

- GEANKOPLIS, C.J. **Transport Process and Unit Operations**. 3ª ed., PTR Prentice Hall, USA, Cap. 12, 1993.

- GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1988.

- KLEINÜBING, S.J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural Clinopitilolita em colunas de leito poroso. 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006.

- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Química Nova**, v. 22, p. 104, 1999. In: AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-154, 2002.

- MEUNIER, A. **Clays**. Germany: Springer, 2005.

- PRADAS, E. G.; SANCHEZ, M. V.; CRUZ, F. C.; VICIANA, M. S.; PEREZ, M. F. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 59, p. 289-295, 1994. In: BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, B97, p. 219-243, 2003.

- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

- VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. Argilas como catalisadores industriais – uma revisão – 1ª parte. **Revista Brasileira de Eng. Química**, 11, (2), p. 35-44, 1988.

- VIRAGHAVAN, T.; KAPOOR, A. **Appl. Clay Sci.**, v. 9, p. 31-49, 1994. In: AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-154, 2002.