

TRATAMENTO TÉRMICO DA PLYGORSKITA PELOTIZADA VISANDO SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

HEAT TREATMENT OF PELLETIZED PLYGORSKITE FOR ITS APPLICATION IN THE REMOVAL OF HEAVY METALS

Adriana Castelo Branco Maciel

Aluna de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas 5º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: abril de 2019 a julho de 2019

Vitor Schwenck Brandão

Orientador, Geólogo, M.Sc.
vbrandao@cetem.gov.br

Rayssa Paula Paz Furlanetto

Co-orientadora, Bacharel em Química

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

A palygorskita é um argilomineral que apresenta grande capacidade de adsorção de cátions metálicos devido às substituições isomórficas que podem ocorrer na sua rede cristalina. Nos canais livres desse mineral, onde ocorre a troca de cátions, também há a presença de água zeolítica, que pode ser retirada com aquecimento, aumentando a superfície livre para que a adsorção ocorra. Tendo em vista a granulometria fina do mineral, a aplicação direta não é indicada pois inviabiliza o processo de filtração. Dessa forma, faz-se necessário a formação de um pellet, feito por meio do processo de pelletização em que são adicionados aglomerantes e aglutinantes ao mineral, que impede a migração de finos durante a filtração. Diante do disposto, o presente trabalho tem como objetivo observar as características e o comportamento da palygorskita pelletizada quando submetida a um tratamento térmico visando sua aplicação na remoção de metais pesados em efluentes aquosos. Para realização deste trabalho, uma amostra beneficiada <44µm e não magnética foi pelletizada utilizando 20% de cimento Portland 32 e 10% de WAX, como aglomerantes. As pelotas foram secas à temperatura ambiente por 12 horas. No tratamento térmico, as pelotas foram tratadas na estufa nas temperaturas de 50 e 100°C, durante 1 hora para cada, retirando-se alíquotas de 65 g. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e encaminhadas para caracterização pelas técnicas de DRX, CTC e BET.

Palavras chave: palygorskita, pelletização, aquecimento.

ABSTRACT

The palygorskite is a clayey mineral that presents great capacity of adsorption of metallic cations due to the isomorphic substitutions that can occur in its crystalline network. In the free channels of this mineral, where the cation exchange occurs, there is also the presence of zeolitic water, which can be removed with heating, increasing the free surface for adsorption to occur. Considering the fine granulometry of the mineral, the direct application is not indicated because it makes the filtration process unfeasible. Thus, it is necessary to form a pellet, made by means of the pelletizing process in which agglomerates and binders are added to the mineral, which prevents the migration of fines during the filtration. In view of the above, the present study observed the characteristics and behavior of pelletized palygorskite when submitted to a thermal

treatment aiming its application in the removal of heavy metals in aqueous effluents. In order to perform this work, a sample of <44 μ m and nonmagnetic was obtained using 20% of Portland cement 32 and 10% of WAX as binders. The pellets were dried at room temperature for 12 hours. In the heat treatment, the pellets were treated in the oven at temperatures of 50 and 100 °C for 1 hour for each, removing aliquots of 65 g. The samples were cooled to room temperature and sent for characterization by XRD, CTC and BET techniques.

Keywords: palygorskite, pelletizing, heating.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a contaminação de metais pesados em efluentes aquosos vem causando impactos negativos ao meio ambiente e a saúde humana. Sabe-se que um importante processo que controla a biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos é a adsorção de cátions metálicos por minerais (GUERRA et al., 2008). Neste contexto, estudos com a aplicação de argilominerais na remediação da contaminação ambiental por metais potencialmente tóxicos estão sendo realizados propondo-se métodos eficientes e menos custosos (SIMÕES et al., 2017).

A palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado de hábito fibroso. Faz parte do grupo das hormitas e possui estrutura cristalina 2:1, apresentando uma folha central de octaedros de óxido de alumínio e de magnésio (Al_2O_3 e MgO) entre duas folhas de tetraedros de óxido de silício (SiO_2). Estas camadas em forma de fitas estão unidas pelas extremidades por ligações Si-O-Si, resultando em uma estrutura porosa com canais de aproximadamente 3,7 a 6,0 Å (HADDEN; SCHWINT, 1967; GALAN, 1996), os quais possuem cátions trocáveis e água (OLIVEIRA, 2004).

Segundo estudos desenvolvidos por Fernández et al., 2013, as moléculas de água presentes no interior dos canais da palygorskita interagem com a estrutura de duas formas distintas. A primeira a ser identificada foi a água ligada aos cátions de magnésio, atendendo às necessidades de coordenação. O segundo tipo foi identificado como água zeolítica, e interage tanto com as moléculas de água coordenadas na estrutura como com as presentes nas camadas tetraédricas.

A presença de microporos e canais na estrutura, bem como sua natureza alongada e granulometria fina, conferem, a este argilomineral, uma alta área superficial (geralmente entre 125 m^2/g e 210 m^2/g), e capacidade de sorção de diferentes tipos de espécies (MURRAY, 2000). Esta área superficial pode ser alterada por tratamento térmico ou tratamento ácido (GALAN, 1996; MURRAY, 2005; XAVIER et al., 2014; SILVA et al., 2016).

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo principal analisar as características e o comportamento da palygorskita pelotizada quando submetida a um tratamento térmico visando sua aplicação na remoção de metais pesados em efluentes aquosos.

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita beneficiada <44 μ m e não magnética caracterizada por difratometria de raios X (DRX) e análise termogravimétrica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG). A análise de DTA/TG foi realizada em equipamento METTLER TOLEDO TGA/DSC1 STARE System. As curvas das análises termogravimétricas foram obtidas nas seguintes condições de operação: a faixa de temperatura variou de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10,00 °C min^{-1} , porta amostra de platina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 $mL min^{-1}$.

A caracterização mineralógica da amostra beneficiada foi realizada por difração de raios X (DRX). Os difratogramas das amostras foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $Co K\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do

goniômetro de 0,02o 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 70 $^{\circ}$ 2 θ . As interpretações qualitativas do espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker AXS Diffrac Plus.

A amostra beneficiada foi pelotizada em um disco de pelotização da MXI MOTOR modelo SRK 63 L contendo um disco rígido de 35 cm de diâmetro com rotação de 50 r.p.m, inclinação de 45 $^{\circ}$ e tempo de pelotamento de 20 min utilizando 20% m/m de cimento Portland 32 e 10% m/m de WAX (MERK) como aglomerantes. As pelotas foram secas à temperatura ambiente por 12 horas. Posteriormente, foi realizada a classificação granulométrica utilizando peneiras de 2,80mm à 4,25mm.

Para o tratamento térmico as pelotas secas foram colocadas em estufa a 50 à 100 $^{\circ}$ C durante 1h para cada temperatura. As amostras foram encaminhadas para caracterização por meio das técnicas de DRX e BET, nas mesmas condições da análise da amostra beneficiada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por meio da análise termogravimétrica da amostra antes de ser submetida ao tratamento térmico mostram o comportamento da palygorskita conforme a variação de temperatura. A figura 1 indica as curvas TG/DTG para a amostra beneficiada.

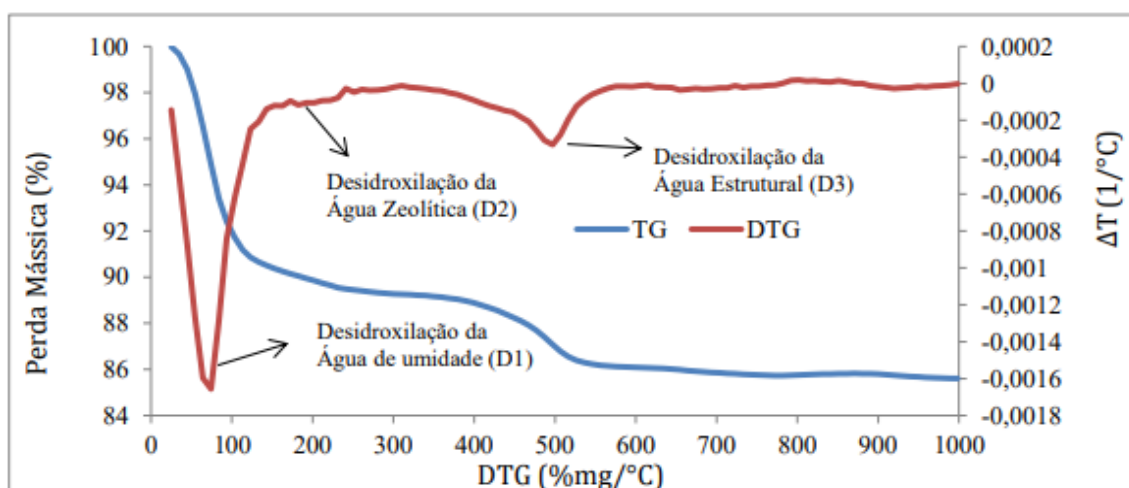


Figura 1: Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra beneficiada não magnética.

É possível reconhecer na curva três eventos térmicos nomeados como D1, D2 e D3. O primeiro evento está associado à perda de água de umidade e perda parcial de água zeolítica, evento que dura de 50 a 120 $^{\circ}$ C. O segundo evento está associado à perda de água zeolítica, presente nos canais livres da palygorskita, na temperatura de 200 a 300 $^{\circ}$ C. Em D3 ocorre à perda de água estrutural a partir de 400 $^{\circ}$ C, sendo que a partir desta temperatura a estrutura da palygorskita entra em colapso, e o mineral perde suas qualidades adsorptivas (FOLDIVARI, 2011).

Com o aquecimento das pelotas nas temperaturas em torno de D1 buscou-se observar como a perda da água de umidade e parcial perda de água zeolítica impacta na superfície disponível para a adsorção. Os resultados obtidos pelo BET, presentes na Tabela 1, evidenciam um incremento pouco expressivo da área superficial, volume do poro e tamanho do poro com tratamento térmico da palygorskita pelotizada. Ainda observa-se na faixa de temperatura de 50 a 100 $^{\circ}$ C discrepância insignificativa nos parâmetros analisados.

Tabela 1: Resultados do BET para área superficial, volume e tamanho de poro.

Temperatura (°C)	Área Superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho do poro (Å)
Ambiente	26,5403	0,048618	54,347
50	29,8408	0,046187	54,625
100	28,2849	0,046665	54,903

Através do difratograma de raios X observa-se que as pelotas de palygorskita são constituída essencialmente por palygorskita, quartzo e WAX, indicados por P, Q e W respectivamente, conforme a Figura 2. Concomitantemente, indica a preservação da estrutura cristalina do argilomineral posterior ao tratamento térmico.

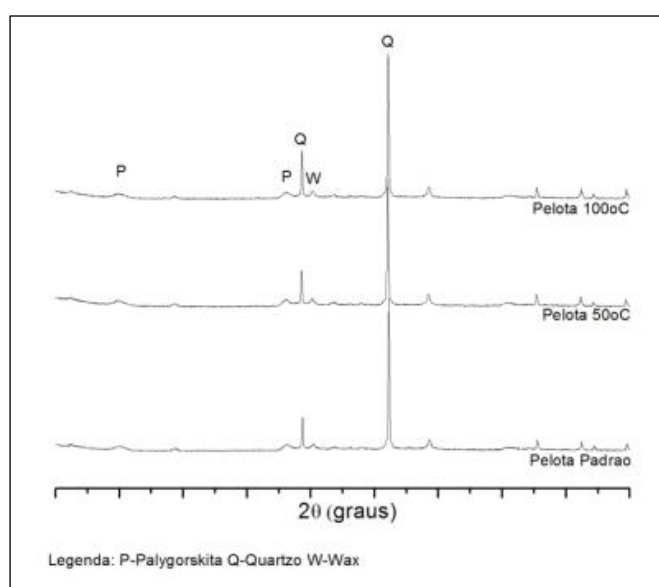


Figura 2: Difratogramas de raios X da palygorskita pelotizada e palygorskita pelotizada posterior ao tratamento térmico de 50 à 100°C.

5. CONCLUSÕES

A análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica da amostra beneficiada evidenciou três eventos térmicos: o primeiro, de 50 a 120°C, associado à perda de água de umidade e perda parcial de água zeolítica, o segundo, de 200 a 300°C, associado à perda de água zeolítica e o terceiro associado à perda de água estrutural com o colapso da estrutura do mineral que ocorre a partir de 400°C.

Os resultados da difratometria de raios X indicaram que as pelotas são constituídas, essencialmente, por palygorskita, quartzo e WAX, e também a manutenção da estrutura cristalina do mineral com tratamento térmico. Os resultados obtidos por BET indicaram um incremento pouco expressivo da área superficial, volume de poro e tamanho de poro após o tratamento térmico da palygorskita pelotizada.

Propõem-se então, como trabalhos futuros, a realização de um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas para verificar se há alguma mudança relevante na área superficial, volume e tamanho de poro para aplicação eficiente na adsorção de cátions metálicos. Posteriormente, a realização de ensaios adsorptivos para observar se o tratamento térmico à temperaturas elevadas influencia de forma positiva na capacidade de adsorção da palygorskita pelotizada.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pela bolsa, aos técnicos e aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino, Vitor Schwenck Brandão e Rayssa Paula Paz Furlanetto pelo acompanhamento e pela oportunidade de participar deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FOLDIVARI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. In: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary.** v. 213. 180p. 2011.

GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. **Clay Minerals.** v. 31, p. 443-453, 1996.

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R. Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica, **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda, 2008.

HADEN, W.; SCHWINT, I. Attapulgit: its properties and applications. **Industrial. Engineering. Chemistry**, 59 (9), 58-69, 1967.

MURRAY, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review. **Appl. Clay Sci.**, 17, 207-221.

MURRAY, H.H. Clay sorbents: The mineralogy, processing and applications. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 2, n. 2, p. 131-138, 2005.

OLIVEIRA, C. Caracterização tecnológica de atapulgitas do Piauí. **CETEM**, v. 1, p. 49-56, 2004.

SILVA, Marcos Pereira; SANTOS, Maria do Socorro Ferreira; SANTOS, Maria Rita de Moraes Chaves; SANTOS JÚNIOR, Luiz de Sousa; FONSECA, Maria Gardênnia; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti. Natural Palygorskite as an Industrial Dye Remover in Single and Binary Systems. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1232-1240, 2016.

SIMÕES K. M. et al. **Caracterização e beneficiamento da palygorskita do Piauí para futura aplicação como adsorvedor de chumbo e cádmio em efluentes sintéticos.** (Dissertação) Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2017.

XAVIER, K.C.M., SANTOS, M.S.F., SANTOS, M.R.M.C., OLIVEIRA, M.E.R., CARVALHO, M.W.N.C., OSAJIMA, J.A., SILVA FILHO, Edson Cavalcanti. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition, **Materials Research**, n. 17, p. 3-8, 2014.

XAVIER, K. C.M.; SANTOS, M.S.F., SANTOS, M.R.M.C.; LUZ, A.B.; BRASILEIRO, L.L.; CARVALHO, M.W.N.C.; SILVA FILHO, E.C. Thermal activation of palygorskite at different temperatures. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 47-51, 2014.