

## **Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel**

**W. C. T. Vilar<sup>1</sup>, A. L. F. Brito<sup>1</sup>, H. M. Laborde<sup>1</sup>, M. G. F. Rodrigues<sup>1\*</sup>, H. S. Ferreira<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-970, Campina Grande – Paraíba

<sup>2</sup>Doutorando do Programa em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

(Recebido em 05/05/2009; revisado em 28/10/2009; aceito em 22/11/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### **Resumo:**

As argilas apresentam propriedades interessantes no processo de adsorção de metais pesados em efluentes. Esta propriedade pode ser modificada por ativação térmica. Neste trabalho, a caracterização de uma argila chocolate antes e após a ativação térmica (de 300, 400 e 500°C) é realizada por Difração de Raios-X (DRX), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As principais diferenças entre as argilas ativadas e natural são as modificações estruturais, observadas por DRX e ATD/TG, bem como a modificação da capacidade de troca de cátions, observada pelo método do azul de metileno.

**Palavras-chave:** argila; ativação térmica; níquel

---

### **Abstract:**

Clays present interesting properties as adsorbing material for the removal of heavy metals from effluents. This property is clearly modified by thermal activation. In this work, the characterization of chocolate clay before and after thermal activation (from 300 to 500 °C) is realized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis and thermogravimetric analysis (DTA/TG), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and cation exchange capacity (CEC). The main differences between the activated and natural clays are structural modifications of the clay, as shown by XRD and DTA/TG, but also a modification of its cation exchange capacity as shown by the methylene blue method.

**Keywords:** clay, thermal activation, nickel

---

\* E-mail: [meiry@dedq.ufcg.edu.br](mailto:meiry@dedq.ufcg.edu.br) (M. G. F. Rodrigues)

## 1. Introdução

A montmorilonita é um argilomineral representante dos filossilicatos de camadas 2:1 (duas camadas tetraédricas de silicato e uma camada octaédrica), com íons Al<sup>+3</sup> ou Mg<sup>+2</sup> entre as camadas tetraédricas, unidas entre si por oxigênios comuns às camadas, semelhante a um sanduíche, onde um íon Al<sup>+3</sup> ou Mg<sup>+2</sup> é coordenado octaédricamente a seis oxigênios ou hidróxidos [1-3].

A estrutura e a composição de argilominerais são modificadas pelo aquecimento. As mudanças, concomitantes, ocorrem nas propriedades. As temperaturas reais em que as mudanças ocorrem variam extremamente de um grupo mineral da argila a outro, e mesmo para espécies diferentes dentro de um dado grupo. Estas temperaturas igualmente dependem do tamanho de partícula e do regime do aquecimento [4].

As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados [5-12]. Um grande número de estudos tem sido conduzido utilizando argilas, principalmente esmectita, para mostrar a eficiência delas na remoção de níquel [13-17].

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é ativar termicamente a argila chocolate Chocolate oriunda de Boa-Vista, Estado da Paraíba e caracterizar tanto na sua forma natural como após ativação térmica (300, 400 e 500 °C) visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel.

## 2. Experimental

Neste trabalho foi usada a argila chocolate natural oriunda de Boa-Vista, Estado da Paraíba, Brasil.

### Preparação da argila ativada termicamente

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico. Elas foram levadas à mufla quando a temperatura já tinha atingido 300 °C, permanecendo por um período de 24 horas. Procedimento semelhante foi realizado para as temperaturas de 400 e 500 °C.

### 2.1. Técnicas de Caracterização

#### Difração de Raios-X

As amostras foram analisadas mediante o método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X

Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 $\theta$  e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 20 (2 $\theta$ )/min, com ângulo de 2 $\theta$  percorrido de 5 ° a 45 °.

#### Capacidade de Troca de Cátions

As medidas da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) das amostras de argila chocolate foram realizadas por meio do Método do Azul de Metileno com metodologia proposta por [18], que consiste nas seguintes etapas:

1ª Etapa: preparação da solução de Azul de Metileno de 0,01 N de concentração.

2ª Etapa: Formação da Dispersão da Argila, que consiste em pesar 0,50 g da argila, previamente triturada e peneirada numa peneira ABNT nº 200, e adicionar lentamente a 300 mL de água deionizada sob agitação mecânica, com a finalidade de formar uma dispersão, verifica o pH ajustando-o para 9,0 utilizando uma solução de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 1 N tornado-o alcalino e logo após deixa-o ácido utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 1 N.

3ª Etapa: Determinação do Volume de Solução de Azul de Metileno gasto (mL) até atingir o ponto de viragem, tara a bureta com a solução de Azul de Metileno e adiciona 2 mL do Azul de metileno a cada 5 min, verificando o ponto de saturação que significa o ponto de viragem.

4ª Etapa: Cálculo da CTC da amostra estudada consiste na utilização da equação 1:

$$CTC = V \cdot C \cdot \frac{100}{m} \quad (1)$$

onde: V é o volume da solução de azul de metileno gasto para atingir o ponto de viragem (L); C, a concentração da solução de azul de metileno (0,01 N); m, a massa da amostra (g)

#### Análises Térmica Diferencial e Gravimétrica

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de Termogravimetria (TG) e de Análise Térmica Diferencial (ATD) da Shimadzu, com uso de vazão de 100 mL/min. de ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD.

### Espectroscopia na Região do Infravermelho

A análise foi realizada com pastilhas feitas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s. Os referidos materiais foram caracterizados utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### Microscopia Eletrônica de Varredura

A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro por um metalizador, fixada ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX.

### 3. Resultados e discussão

A ativação térmica introduz algumas mudanças na estrutura cristalina dos argilominerais. A intensidade dos picos de DRX da esmectita é reduzida após a ativação térmica e o pico característico do quartzo aumenta. Isto implica em mudanças no padrão regular da estrutura da argila comparada a original (sem tratamento). Os difratogramas de Raios X das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C) estão apresentados nas Figuras 1a, b, c e d, respectivamente.

As seguintes observações podem ser identificadas a partir das medidas de DRX:

A argila chocolate sem tratamento, Fig. 1 (a), verifica-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 15,76 Å, presença de quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,39 Å, e em menor quantidade caulinita, caracterizada por 4,48 Å, com pico muito pouco intenso.

Para a argila chocolate ativada a 300°C, a distância basal expandiu de 15,76 Å para 21,76 Å ( $2\Theta = 4,06$ ).

Analisando o difratograma da argila chocolate ativada a 400°C, a distância basal expandiu de 15,76 Å para 21,24 Å ( $2\Theta = 4,16$ ).

Para a argila chocolate ativada a 500°C, a distância basal expandiu de 15,76 Å para 21,04 Å ( $2\Theta = 4,2$ ).

Podemos observar que modificações estruturais foram obtidas pós a ativação térmica da argila como pode ser observado por Difração de Raios-X. Em todas as amostras ativadas termicamente (300, 400

e 500°C) respectivamente, os picos da esmectita (21,76 Å, 21,24 Å, 21,04 Å) foram afetados pelo tratamento térmico, como evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita e aumento do pico característico do quartzo.

Após o tratamento térmico (300, 400 e 500 °C) houveram expansões das camadas basais, Este comportamento pode ser explicado pela forma drástica em que foi realizado o tratamento térmico.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados referentes à capacidade de Troca de Cátions (CTC) das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C) determinados por meio do método de adsorção de azul de metileno.

Observando os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se concluir que a amostra da argila chocolate natural apresentou maior CTC frente às amostras das demais argilas ativadas termicamente (300, 400 e 500°C). Este comportamento indica provavelmente que a argila chocolate natural apresenta maior capacidade de dispersão facilitando os mecanismos de adsorção das moléculas de azul de metileno com os argilominerais montmoriloníticos [19].

O fato da CTC ter diminuído com o aumento do tratamento térmico pode ser explicado pela forma como foi realizado o tratamento térmico.

As Fig. 2a e b mostram as curvas de ATD e TG das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C).

Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas têm sido interpretados a partir da literatura [20-24]. O tamanho, a forma e a temperatura deles dependem do cátion de intercalação (saturating). Isto é uma consequência natural das diferentes energias de hidratação dos diferentes cátions [22].

A interpretação das curvas ATD/TG da argila chocolate sem tratamento conduz aos seguintes resultados: i) Um significativo pico endotérmico que ocorre entre 70°C e 80°C, acompanhado pela perda de água livre (% perda de massa 18,59 %). Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral. A alta intensidade do pico confirma a presença da fase esmectita expansível; ii) Um pequeno pico endotérmico entre 480°C e 500°C causado pela presença de hidroxila estrutural a partir da estrutura do argilomineral. Esta perda caracteriza a argila chocolate natural como rica em ferro, fato este confirmado pela análise de EDX; iii) um pequeno endotérmico-exotérmico com máximo em 890°C correspondendo a destruição da estrutura em novas fases.

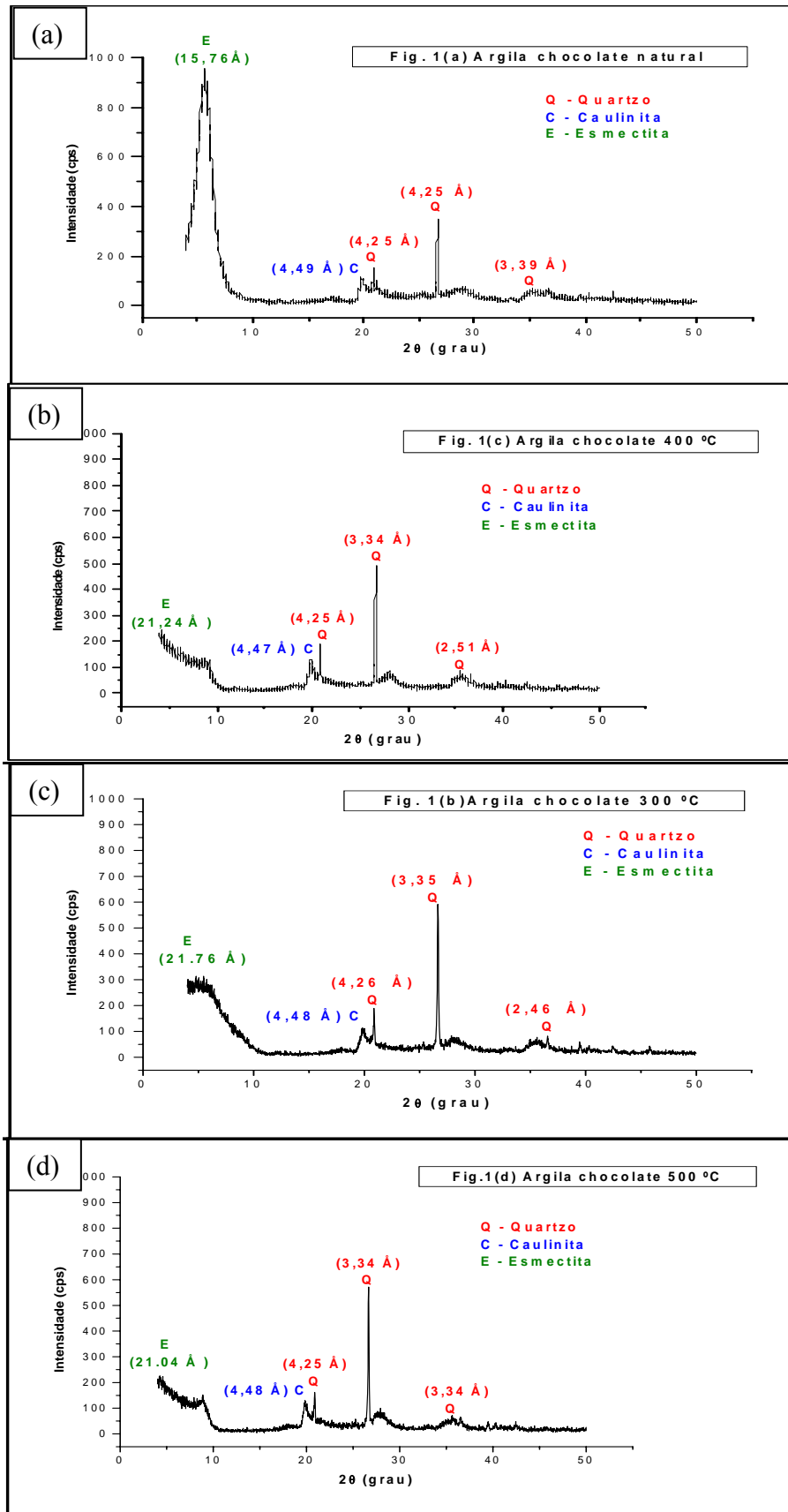


Figura 1 - Difratoograma de Raios X da argila chocolate: (a) sem tratamento; (b) ativada termicamente a 400°C; (c) ativada termicamente a 300°C e (d) ativada termicamente a 500°C.

Tabela 1: CTC das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C) obtidas pelo método do Azul de Metileno.

Amostra	TC meq/100g)
Argila Chocolate sem tratamento	68,0
Argila Chocolate tratada termicamente a 300 °C	52,0
Argila Chocolate tratada termicamente a 400 °C	48,0
Argila Chocolate tratada termicamente a 500 °C	28,0

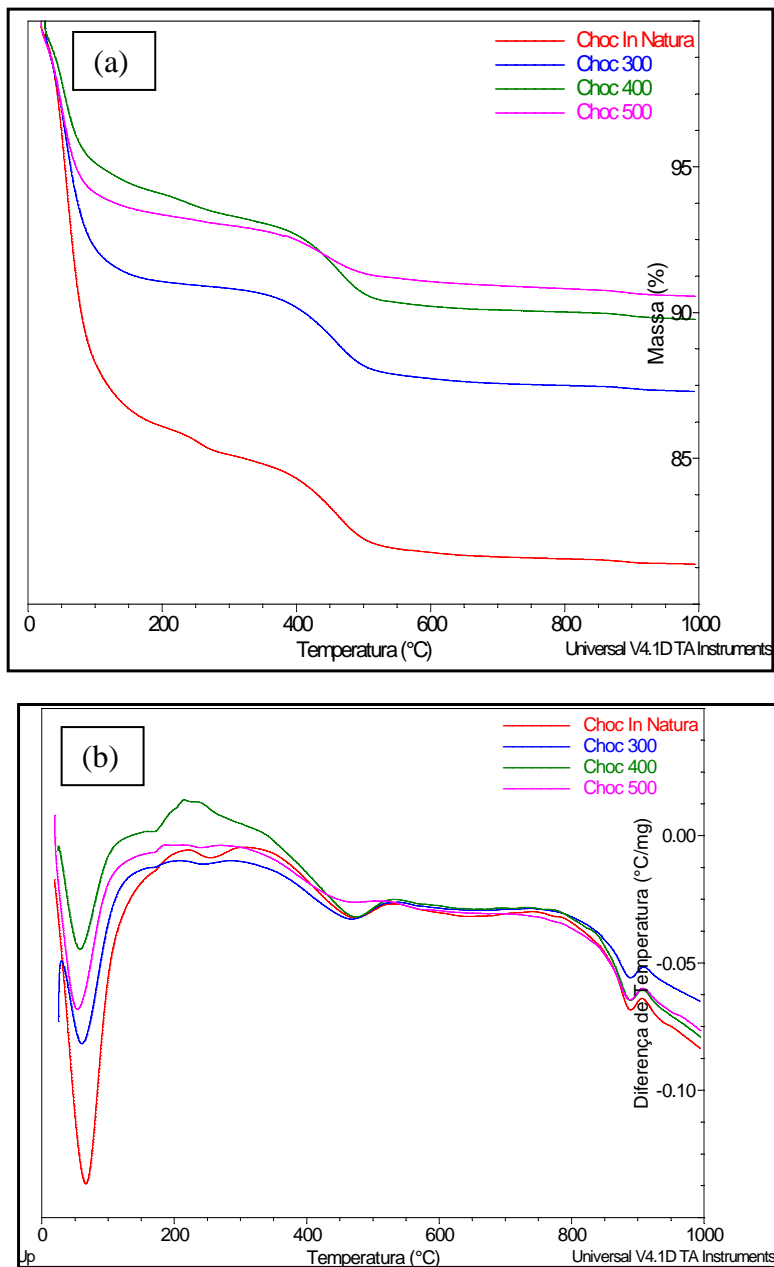


Figura 2 - Curvas de (a) ATD e (b) TG das argilas Chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C).

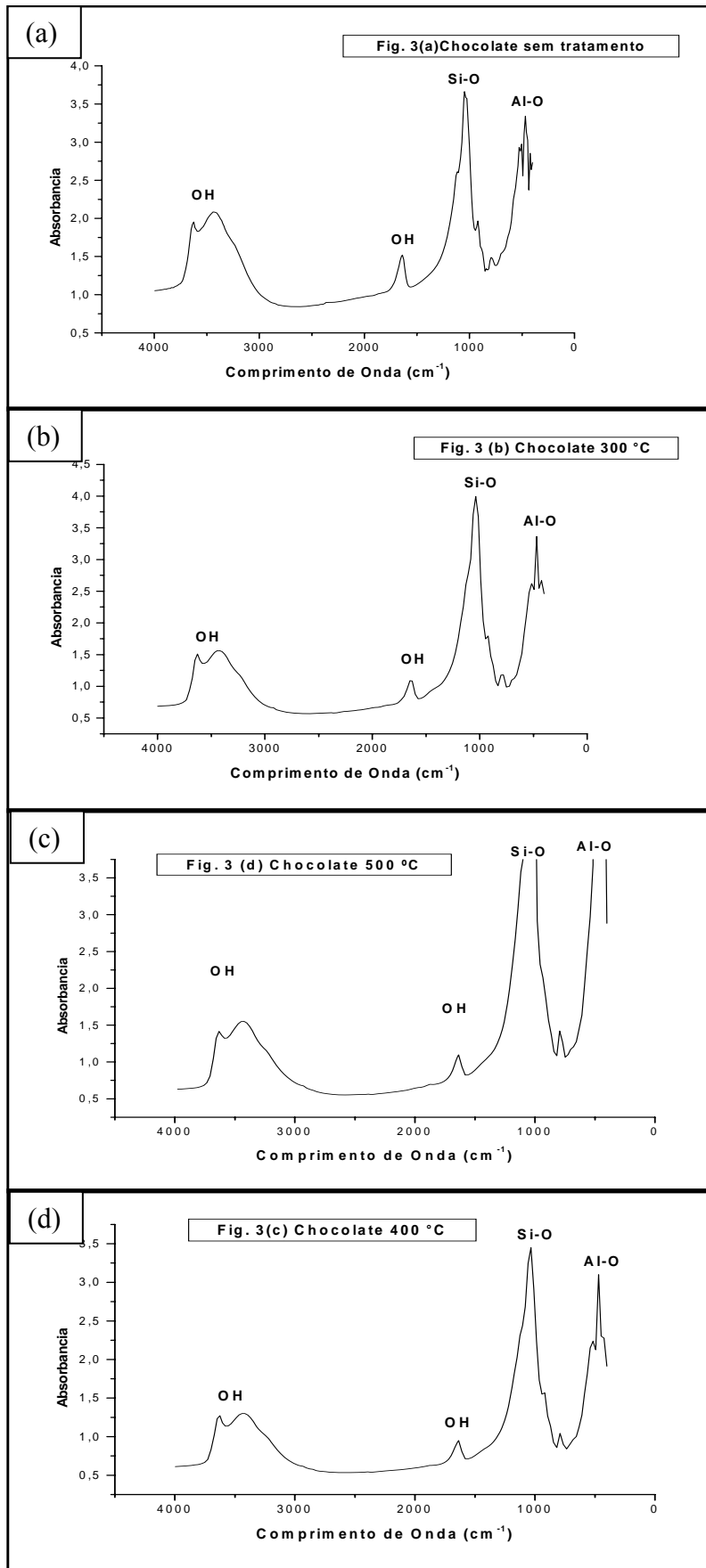


Figura 3 - Espectro de Infravermelho da argila chocolate: (a) sem tratamento; (b) ativada termicamente à 300°C; (c) ativada termicamente à 500°C e (d) ativada termicamente à 400°C.

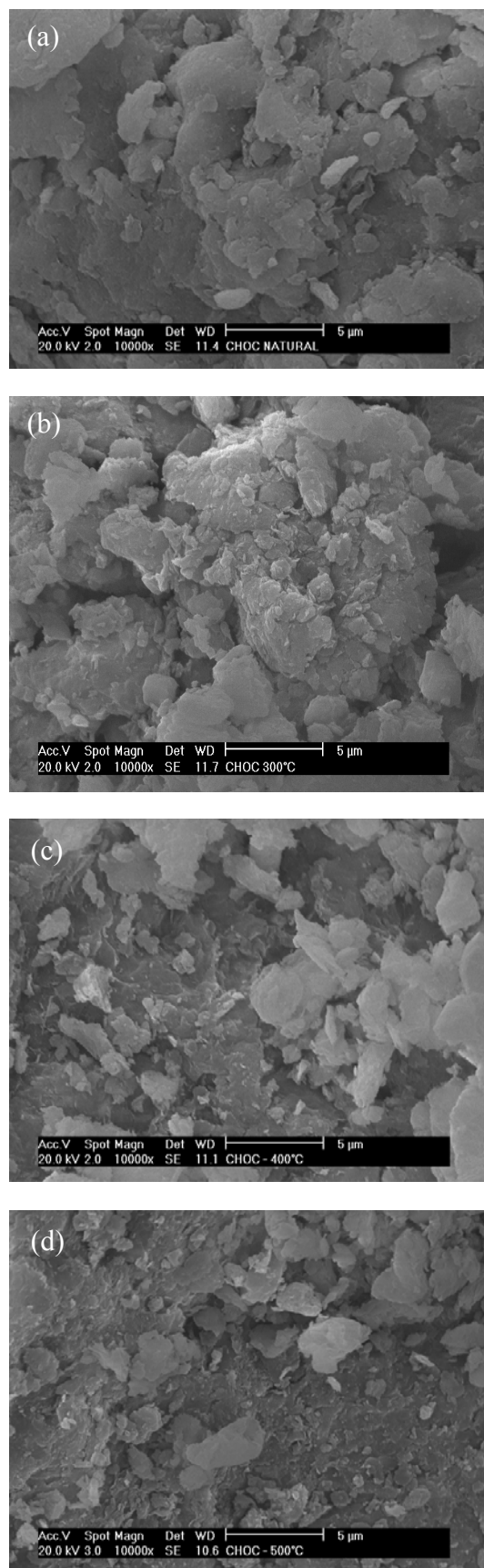


Figura 4 - Micrografias da argila Chocolate: (a) sem tratamento; (b) ativada termicamente a 300°C; (c) ativada termicamente a 400°C e (d) ativada termicamente a 500°C.

Os resultados de interpretação das curvas de ATD/TG para as argilas ativadas termicamente (300, 400 e 500°C) são análogos a argila chocolate sem tratamento, exceto para 1º pico endotérmico, onde é observada uma diminuição.

A Fig. 3a, b, c e d mostram espectros de infravermelho das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C), respectivamente.

Observando os espectros de infravermelho das Figs. 3a, b, c e d da argila chocolate natural, pode-se verificar picos em 3632 cm<sup>-1</sup> referente à frequência de vibração dos grupos OH da montmorilonita, o pico presente a 3435 cm<sup>-1</sup> corresponde às vibrações de H-O (estiramento) que na argila tratada termicamente diminui devido à perda de água durante o aumento de temperatura. O pico a 1048 cm<sup>-1</sup> está provavelmente relacionado com as vibrações de grupos Si-O. Nas faixas de 920 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 525 cm<sup>-1</sup> e 420 cm<sup>-1</sup> observam-se os picos característicos das camadas octaédricas [25, 26].

Os resultados das micrografias eletrônicas de varredura das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500°C) estão apresentadas na Figura 4a, b, c e d, respectivamente.

A partir das micrografias eletrônicas de varredura das argilas chocolate sem tratamento e ativadas termicamente a 300 e 400 °C verifica-se lamelas irregulares de diferentes tamanhos e presença de agregados não uniformes. É possível verificar que as amostras apresentaram morfologias semelhantes.

Na Figura 4d, na argila tratada a 500°C observa-se o início de pequenas aglomerações de partículas individuais em forma de caroços compactos. Comportamento semelhante encontrado na literatura [27, 28].

#### 4. Conclusões

O efeito do tratamento térmico (300, 400 e 500°C) sobre as propriedades da argila chocolate foi investigado.

Foram observadas alterações significativas na Capacidade de troca de cátions pela adsorção do azul de metileno, onde foi possível verificar a diminuição da CTC com o aumento da temperatura.

Foram verificadas mudanças significativas na estrutura da argila chocolate, analisada por difração

de Raios-X. Verificou-se a diminuição do pico da esmectita com o aumento da temperatura.

#### Referências

- [1] Xi, Y.; Ding, Z.; He, H.; Frost, R. L.; Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study *J. Colloid Interface Sci.* 277, (2004) 116.
- [2] Volzone, C.; Garrido, L. B.; Changes in suspension properties of structural modified montmorillonites. *Cerâmica* 47, (2001) 4.
- [3] Kozak, M.; Domka, L.; Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *J. Phys. Chem. Solids.* 65, (2004) 441.
- [4] Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G.; *Handbook of clay science*, Elsevier, 2006.
- [5] Costa, R. A. S.; Remoção de Pb<sup>2+</sup> de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 80p., 2002.
- [6] Sebok, C. F.; Santos, R. M. dos; Silva, M. G. C. da; Rodrigues, M. G. F. Avaliação da remoção de níquel e zinco pela argila nacional. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, v. 1, p. 1-5, 2004.
- [7] Silva, M. L. P. Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, Campina Grande - PB, 83p., 2005.
- [8] Almeida Neto, A. F. Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 98p., 2007.
- [9] Vilar, W. C. T. Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila nacional. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 91p., 2007.
- [10] Souza, L. J.; Vilar, W. C. T.; Rodrigues, M. G. F. Remoção de Chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando



- argila nacional como adsorvente. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 219, 2008.
- [11] Vasconcelos, P. N. M.; Sousa, L. J.; Vilar, W. C. T.; Rodrigues, M. G. F. Estudo da remoção de metais pesados (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 220, 2008.
- [12] Sousa, L. J. Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 118 p., 2009.
- [13] Baker, H.; Characterization for the interaction of nickel(II) and copper(II) from aqueous solutions with natural silicate minerals. *Desalination*, 244 (2009) 48.
- [14] Choksi, P. M.; Joshi, V. Y.; Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents. *Desalination*, 208 (2007) 216.
- [15] Battachryya, H. 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 (2007) 411.
- [16] Gupta, S. S.; Battachryya, H. G.; Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295 (2006) 21.
- [17] Vengris, T.; Binkien, R.; Sveikauskait, A.; Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, 18 (2001) 183.
- [18] Ferreira, H. C.; Zandonadi, A. R.; Souza Santos, P.; Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos: Aplicação a alguns caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), *Cerâmica* 18, (1972) 333.
- [19] Vieira Coelho, A. C.; Souza Santos, P., Argilas como catalisadores industriais – uma revisão – 1ª parte – *Revista Brasileira de Eng. Química*, 11, (2), 35-44, 1988.
- [20] Grim, R. E.; *Clay Mineralogy*. 2. ed. New York; McGraw Hill, 596 p., 1968,
- [21] Grim, R.E.; Kulbicki, G.; Montmorillonite: high-temperature reactions and classification, *Am. Miner.*, 46 (1961), 1329.
- [22] Mackenzie, R.C.; Caillère, S.; 1975. The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils. In: Gieseking, J.E. Ed., *Soil Components. Inorganic Components 2* Springer-Verlag, Berlin, pp. 529–572.
- [23] Caillère, S.; Hénin, S.; 1976. Physical and chemical properties of phyllosilicates. In: Levy, F. (Ed.), *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*. Riedel, The Netherlands, p. 185-268.
- [24] Souza Santos, P; *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 3 1992.
- [25] Farmer, V.C.; van Olphen, H.; Fripiat, J.J.; *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [26] Hair, M.L.; *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [27] He, C.; Makovicky, E.; Osbaeck, B., Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite. *Applied Clay Science* 17 (2000) 141.
- [28] Lagaly, G., Determination of layer charge heterogeneity in vermiculites, *Clays and Clay Minerals* 30 (1982) 215.