



CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ARGILA ESMECTITICA NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE ZINCO

J. V. do N. Silva^{1*}; M.G. F. Rodrigues¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, Campina Grande - PB, CEP: 58429-970, Contato: 55 83 2101-1488, Brasil, jvnsilva@ibest.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO: As argilas têm apresentado ótimos resultados em processos de adsorção de metais pesados, o que motiva a busca por argilas que possuam maior afinidade com cada tipo de metal. Neste trabalho a argila esmectítica Chocobofoe proveniente do estado da Paraíba foi investigada com o objetivo de avaliar sua afinidade e capacidade para remoção de zinco utilizando-se um sistema de banho finito. A argila foi caracterizada por meio de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e adsorção física de nitrogênio (Método de BET). Um planejamento fatorial 2^2 foi conduzido com três pontos centrais em sistema de banho finito para determinar a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) da argila. Valores de 83,35-98,83% de percentagem de remoção e 3,83-4,24 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso da argila Chocobofoe apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Zn^{2+} .

PALAVRAS-CHAVE: Argila Chocobofoe, Zinco, Banho finito.

ABSTRACT: Clays have shown great results in heavy metals adsorption processes, which motivate the search for clays having higher affinity for each type of metal. In this work the smectite clays from Chocobofoe the state of Paraíba was investigated in order to assess their affinity and capacity for removal of zinc using a finite bath system. The clay was characterized by means of X-ray Diffraction (XRD) spectroscopy, X-ray energy dispersive (EDX) and Cation Exchange Capacity (CEC) and nitrogen adsorption (BET method). A 2^2 factorial design was conducted with three center points in a finite bath system to determine the percentage removal (% R_{em}) and removal capability (q_{eq}) of the clay. Values from 98.83 to 83.35 % and the percentage removal of 4.24 to 3.83 mg / g of removal capability were achieved in experiments, indicating that the use of clay Chocobofoe appears as a promising alternative to remove of Zn^{2+} .

KEYWORDS: Chocobofoe clay, Zinc, Bath finite.

1. INTRODUÇÃO.

A poluição ambiental causada pela disposição de metais pesados nos ecossistemas aquáticos tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Os metais são introduzidos no ambiente como resultado das atividades industriais e desenvolvimento

tecnológico (Chojnacka, 2010), e tem causado diminuição na qualidade da água, trazendo efeitos nocivos para a flora e fauna e, conseqüentemente, prejudicando a saúde humana, pela sua acumulação na cadeia alimentar e persistência na natureza (Espinoza-Quinones et al., 2009).



Diversos efluentes industriais contendo metais pesados tóxicos têm sido descartados no meio ambiente de forma direta ou indiretamente por diversos segmentos industriais tais como de galvanização (tratamento de superfícies metálicas), operações de mineração e fundição, indústrias de fertilizantes, produção de combustíveis, curtumes, baterias, indústrias de papel, pesticidas, fotografia, eletrodomésticos, entre outros (Fu & Wang, 2011; Papageorgiou et al., 2009).

Os principais íons metálicos que têm recebido atenção especial no tratamento de efluentes industriais devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg) (Fu & Wang, 2011).

O zinco é amplamente utilizado em muitas aplicações industriais importantes tais como: indústria de galvanoplastia, bateria, inseticidas, fundição, metalurgia, pigmentos e fabricação de explosivos. O zinco é encontrado em altas concentrações em águas residuais provenientes de muitas fontes, incluindo drenagem de minas, plantas de galvanização, produção de produtos farmacêuticos, fabricação de pigmentos, não é biodegradável e tem sido bioacumulável através da cadeia alimentar. O zinco é um elemento traço que é essencial para a saúde humana. É importante para as funções fisiológicas do tecido vivo e regula muitos processos bioquímicos. No entanto, o zinco em excesso pode causar problemas importantes de saúde, tais como dores de estômago, irritações na pele, náuseas, vômitos e anemia (ZHANG et al., 2011).

A remoção de cátions de metais pesados de soluções pode ser realizada por vários processos tais como: precipitação química, adsorção, extração por solvente ou troca iônica (Feng et al., 2011). O interesse, a pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de metais tem sido intensificada (Ahmaruzzaman, 2011). As argilas têm sido extensamente empregadas

como adsorventes na remoção de metais pesados, por possuir características adequadas, baixo custo, alta disponibilidade e necessidade de pouco processamento (Ozdes et al., 2011). Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de zinco em efluente líquido, através do processo de adsorção utilizando-se sistema de banho finito e tendo como adsorvente a argila Chocobofe natural.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de argila denominada Chocobofe proveniente do município de Boa-Vista/PB.

2.1. Caracterização da argila

2.1.1. Difração de Raios X (DRX) A amostra foi analisada na forma de pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em 2θ , tempo de exposição por passo de 1 s e numa faixa de ângulo 2θ de 2° a 50° .

2.1.2. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) A composição química da argila foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas seguintes condições: tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar.

2.1.3. Capacidade de troca de cátions (CTC) Na determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), a argila Chocobofe foi submetida ao procedimento de troca catiônica, através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de destilação Kjeldahl.

Inicialmente, pesou-se 5,0g da amostra de argila e colocando-a em contato com 200 mL de acetato de amônio 3M sob agitação por 12 horas. Após este procedimento, centrifugou-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio. A argila recolhida foi transferida para um vidro



de relógio e permaneceu em estufa à 60° C ± 5° C por 24 horas para secagem.

Pesou-se 1,5g da argila seca, que foi transferida para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea e acoplou-se o frasco no aparelho de destilação Kjeldahl.

O NH₃ desprendido é recebido em um erlenmeyer com 50 mL de solução de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber ¾ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH₃.

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determina o valor da CTC utiliza-se a Equação 1:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Em que, CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/g); N é a normalidade do HCl = 1N; f é o fator de correção do ácido (f=1); V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (mL); M é a massa da amostra (g).

2.1.4. Adsorção de Nitrogênio (método de BET) A área superficial da argila foi obtida por fisissorção de nitrogênio (método BET). Utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

2.1.5. Preparação dos Efluentes Sintéticos Foi preparada uma solução de nitrato de zinco contendo uma concentração de 1500 ppm de Zn²⁺ utilizando o sal nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂·6H₂O). tendo sido preparadas por diluição desta, as soluções nas

concentrações definidas para os ensaios: 10, 30 e 50 ppm.

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento experimental fatorial 2² com 3 experimentos no ponto central.

2.1.6. Planejamento experimental Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre esses fatores.

Foi realizado um planejamento fatorial 2² com 3 repetições no ponto central, como mostra a Tabela 1. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição de repetições no ponto central permite avaliar o erro experimental e não-linearidades (efeitos de curvatura) (Montgomery & Runger, 2003).

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2².

Ensaio s	Fator Concentração (mg/L)	Fator pH
1	-1	-1
2	+1	-1
3	+1	+1
4	-1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

2.1.7. Ensaios de Banho Finito A capacidade de remoção (q_{eq}) e a Percentagem de remoção (%Rem) do metal zinco foi avaliada por meio de ensaios em banho finito, utilizando a argila Chocobofe natural. Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento experimental

Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo zinco com concentrações de 10, 30 e 50 ppm.



Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 e 5,0 conforme é apresentado (tabela 5) e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min. observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado para a determinação do teor de zinco no efluente tratado.

2.1.8. Determinação do teor de metal A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das equações 2 e 3, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que, %Rem é a percentagem de zinco removido; C_o é a concentração inicial (mg/L); C_{eq} é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (3)$$

Em que, q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg /g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g); C_o = concentração inicial (mg/L); C_{eq} = concentração no equilíbrio (mg/L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização e propriedades da argila Chocobofe.

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Chocobofe.

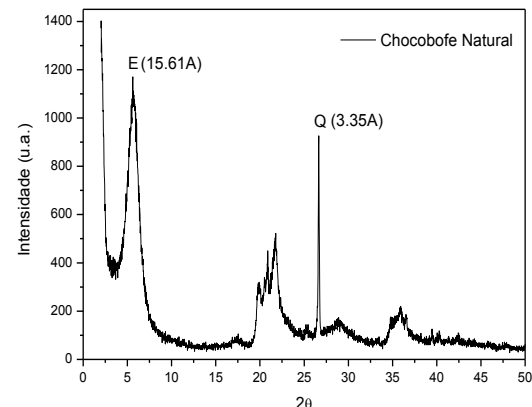


Figura 1. Difratograma da argila Chocobofe.

Analisando o difratograma da argila Chocobofe, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 15,61Å e 3,35Å característico das argilas esmectitas (Santos, 1992).

A tabela 2 apresenta o resultado da Capacidade de troca catiônica para argila Chocobofe natural.

Tabela 2. Capacidade de troca catiônica da argila Chocobofe.

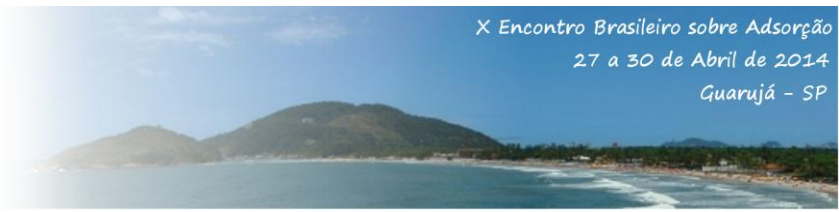
Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Argila chocobofe	66,00

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Chocobofe (66 meq/100g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da Paraíba, conforme a literatura (Santos, 1992), 50 a 90 meq/100g de argila.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelo EDX para a Composição química da argila Chocobofe.

Tabela 3. Constituição química da argila Chocobofe.

Composição Química	Massa (%)
SiO ₂	71,79
Al ₂ O ₃	14,25
Fe ₂ O ₃	8,23
CaO	1,05
MgO	2,18
SO ₃	1,27
K ₂ O	0,24
Outros	0,94



A análise de composição química da argila Chocobofo indica a presença de óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) como principais constituintes dos minerais da argila, totalizando percentagem acima de 85% , além da presença dos óxidos de ferro (Fe_2O_3), potássio (K_2O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais (Santos, 1992; Lima, et al., 2011). O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis, adequados para o processo de adsorção (Bertagnolli, et al., 2011).

Os resultados obtidos para as propriedades texturais da argila Chocobofo encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades texturais da argila chocobofo.

Argila	S_{BET} (m^2/g)	V_{Ptotal} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	D_p (nm)
	109	0,155	0,013	0,137	5,7

A argila Chocobofo apresentou um valor de área superficial específica de $109 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume total de poros de $0,155 \text{ cm}^3/\text{g}$, valores típicos encontrados na literatura para argilas esmectíticas da Paraíba (Rodrigues, 2003).

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção e desorção de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ referente à argila Chocobofo.

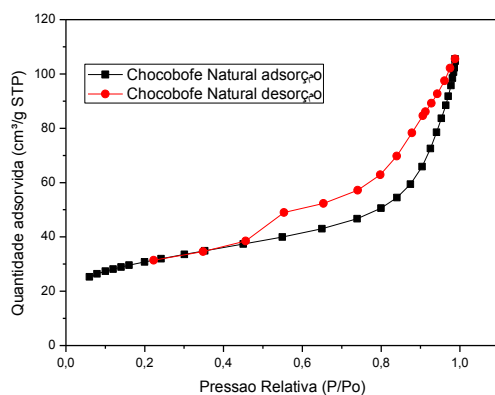


Figura 2. Isotermas de fisissorção de N_2 da argila chocobofo.

A Figura 2 apresenta a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa

pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, se tais poros (diâmetro $0-2 \text{ nm}$) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos ($4-40 \text{ nm}$). Por fim, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre ((Bergaya, et al. 2006)).

3.2. Avaliação do potencial da Argila Chocobofo na remoção de zinco em sistema de banho finito.

Tabela 5. Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila chocobofo.

Teste	Variáveis		Zinco	
	C_i (mg/L)	pH	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	10	3	93,76	0,80
2	50	3	83,35	3,83
3	50	5	92,13	4,24
4	10	5	98,82	0,84
5	30	4	96,98	2,57
6	30	4	97,32	2,58
7	30	4	97,15	2,57

De acordo com os resultados obtidos para a remoção total de zinco, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios 2 e 3 respectivamente. O ensaio 3 apresentou o melhor resultado para capacidade de remoção atingindo $4,24 \text{ mg/g}$ (pH 5 e concentração 50 ppm). O processo de adsorção para (Zn^{2+}), no sistema de banho finito, utilizando a argila Chocobofo apresentou boa percentagem de remoção ($83,35-98,82\%$), levando em consideração que não houve precipitação do metal, a remoção se dá por troca iônica e adsorção, devido o pH está na faixa (3-5).

Nesta faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação dos metais são reduzidos, a remoção se dá por troca iônica e adsorção (Lima et al., 2012 e Bhattacharyya et al., 2008).



4. CONCLUSÃO

O processo de adsorção no sistema de banho finito, utilizando a argila Chocobofo apresentou valor de 98,82% de percentagem de remoção e 4,43-3,36 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso da argila Chocobofo apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Zn^{2+} .

A combinação das duas técnicas (Difração de raios X e espectrofotometria de raios X por energia dispersiva) demonstrou que a argila Chocobofo, é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo da esmectítica, sendo classificada como material silico-aluminoso, apresentando os principais constituintes das argilas nas suas formas naturais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, a CAPES pela bolsa concedida.

5. REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p.36-59, 2011.
BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, v. 1, p. 965, 2006.
BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; GURGEL, M. C. S. *Applied Clay Science* v. 53, p. 73-79, 2011
BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S.) *Adv. Colloid Interface Sci*, v. 140, p. 114, 2008.
CHOJNACKA, K. *Environment International*, v. 36, p. 299-307, 2010.
ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MODENES, A. N.; THOME, L. P.; PALACIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 2-3, 2009.
FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHANM, A.; *Athar Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043, 2010.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; J. LIU, J. *Journal of Hazardous Materials*. V. 185, p. 49- 54, 2011
FU, F.; WANG, Q. A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.
LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. *Scientia Plena*, v. 8, p. 04990-1, 2012.
LIMA, W.S.; RODRIGUES; M.G.F.; BRITO, A.L.F. in *anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, SP, 2011*.
MONTGOMERY, D.C. *Estatística Aplicada e probabilidade para engenheiros*. Rio de Janeiro: Editora; S. A. 2003.
OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 3082-90, 2011.
PAPAGEORGIOU S. K., KATSAROS F. K., KOUVELOU E. P., KANELLOPOULOS N. K. *Journal of Hazard Mater*, v. 162, p. 1347 -1354, 2009.
RODRIGUES, M. G. F. *Cerâmica*, v. 49, p. 146-150, 2003.
SANTOS, P.S *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: editora Edgard Blücher, 1992.
ZHANG, H.; TONG, Z.; WEI, T.; TANG, Y. *Desalination*, v. 276, p. 103-108, 2011.