

## CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CINZA PARA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE ZINCO EM EFLUENTES SINTÉTICOS

W.S. Lima<sup>\*</sup>; M.G.F. Rodrigues; A.L.F. Brito; V.J Silva; J.A. da Silva  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de  
Novos Materiais e Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos  
(LABNOV/LABGER) Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CM, Campina Grande-PB, Brasil,  
CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114.

<sup>\*</sup>Rua Gilberto Pereira 445, CEP: 58414-120, Campina Grande PB, e-mail:

[wsl\\_20@yahoo.com.br](mailto:wsl_20@yahoo.com.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. De início, este trabalho tem como objetivo caracterizar a argila cinza através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG), visando a sua utilização na remoção de zinco ( $Zn^{2+}$ ) de efluentes sintéticos. Foi utilizado o sistema em banho finito para avaliar a capacidade de remoção do zinco ( $Zn^{2+}$ ), seguindo um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com 3 experimentos no ponto central, tendo como variáveis: pH e concentrações iniciais de zinco ( $Zn^{2+}$ ). Após as caracterizações e avaliação, verificou-se que a argila cinza é composta de argilominerais dos grupos das micas e caulinitas, e que apresenta boa afinidade com o metal, alcançando bons percentuais de remoção.*

*Palavras-chave: Argila cinza, zinco, planejamento experimental e banho finito.*

### INTRODUÇÃO

Contaminação por metais pesados dos recursos hídricos é uma grande preocupação. A mobilidade geoquímica destes metais acompanhados com a sua

toxicidade para humanos e animais chama a atenção no sentido de encontrar tecnologias adequadas para a remediação destes metais <sup>(1)</sup>.

Os metais de grande preocupação ambiental hoje são: arsênio, cádmio, crômio, cobalto, cobre, chumbo, mercúrio, manganês, níquel e zinco. Alguns métodos familiares, na prática, para a remoção destes e de outros metais são: precipitação química, troca iônica, extração com solvente, osmose reversa, adsorção, etc. Adsorção tem a vantagem adicional de aplicabilidade em concentrações muito baixas, a aptidão para o uso em batelada e processos contínuos, facilidade de operação, a geração de pouco lodo, a possibilidade de regeneração e reutilização, e baixos custos de capital <sup>(2)</sup>.

Procurar alternativas para atenuar e/ou remover os metais pesados tem sido uma das preocupações dos órgãos ambientais, indústrias e instituições de pesquisas em nosso país.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo, caracterizar a argila cinza para ser utilizada como adsorvente na remoção do zinco em efluentes sintéticos, no processo batelada (banho finito).

## MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no LABNOV (Laboratório de Novos Materiais), situado na UAEQ (Unidade Acadêmica de Engenharia Química), na cidade de Campina Grande - PB.

### Caracterização da Argila

A Caracterização da argila cinza foi realizada através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectrofotometria de raio-X por energia dispersiva (EDX), análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (ATD/ATG).

Difração de Raios-X (DRX) - As amostras foram analisadas no difratômetro de Raios-X Shimadzu XDR-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de  $0,02\theta$  e tempo por passo de 1s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo de  $2\theta$  percorrido de  $5^\circ$  a  $45^\circ$ .

Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) - A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720.

Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) – as análises térmicas simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise diferencial (ATD) da Shimadzu, com uso de vazão de aquecimento de 10°C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD, as análises foram realizadas na USP.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN-SP) e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

#### Tratamento da Argila

As amostras da argila cinza foram submetidas a um tratamento com cloreto de sódio (NaCl), de modo a obtê-las na forma mais sódica possível, facilitando o processo de adsorção. Este tratamento foi realizado dispersando-se uma amostra da argila em solução de cloreto de sódio (NaCl – 2M), segundo a relação 1g de argila/25mL de solução, a temperatura ambiente e sob agitação por 24h, ao final do período de agitação foi separada por filtração, lavada com água deionizada e o material sólido foi levado à estufa a 60°C para secagem.

#### Preparação dos Efluentes Sintéticos

Os efluentes sintéticos foram preparado utilizando Nitrato de Zinco  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (VETEC) e água deionizada. Preparou-se uma solução-mãe de 1000ppm para diluição nas concentrações de 10, 30 e 50ppm.

#### Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, para análise de dois tipos de fatores no experimento. Foi utilizado um fatorial  $2^3$  com três pontos centrais, os níveis e as variáveis do planejamento estão expressos na Tabela 1. A adição de três pontos centrais permite uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial <sup>(10)</sup>. Os fatores adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5).

Tabela 1: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Ensaio	Fator concentração (ppm)	Fator pH	Nível do fator concentração (ppm)	Nível do fator pH
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	50	5	+	+
4	10	5	-	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

### Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção, constaram da dispersão de 0,5g de argila cinza tratada, em 50mL de solução de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , com o pH sendo controlado a cada hora com agitação constante (200rpm) durante 5hs, mantendo-se o valor do pH preestabelecido, pois o processo de adsorção com íons metálicos polivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar a precipitação do metal. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Varian e modelo AA400), para a determinação da concentração real de Zinco ( $Zn^{2+}$ ) no efluente tratado.

Foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 3%, para controlar o pH durante o ensaio de adsorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações da argila cinza através das técnicas de: DRX, EDX, ATD/TG, apresentaram os seguintes resultados:

### Difração de Raios-X

A Figura 1 apresenta os difratogramas da argila cinza natural e tratada com cloreto de sódio (NaCl - 2M).

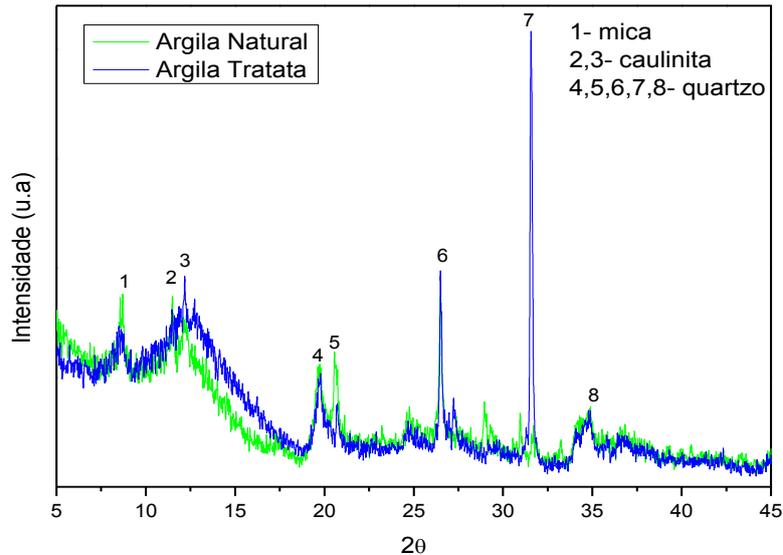


Figura 1 - Difratoograma da argila cinza natural e tratada com NaCl.

A argila revelou as linhas de interferência basais do grupo das micas ( $d = 10,01 \text{ \AA}$ ) e do grupo das caulinitas ( $d = 7,59 \text{ \AA}$ ); ( $d = 7,21 \text{ \AA}$ ). Além das reflexões basais dos argilominerais, foram observadas reflexões do quartzo ( $d = 4,45 \text{ \AA}$ ), ( $d = 4,29 \text{ \AA}$ ) e ( $d = 3,35 \text{ \AA}$ ).

A identificação por difração de Raios-X mostrou que a argila cinza natural é constituída por uma mistura de argilominerais dos grupos das micas e das caulinitas. Estruturas mistas são muito comuns em argila, sobretudo, os argilominerais com estrutura em camadas, mas especialmente ilita, montmorilonita, clorita e vermiculita <sup>(3)</sup>.

Analisando o difratograma da argila tratada com cloreto de sódio (NaCl), pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas, apenas uma alteração na intensidade dos picos característicos da mica e da caulinita, indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica, já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion <sup>(4),(5)</sup>.

### Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A composição mineralógica da argila cinza natural e tratada com o NaCl é apresentada na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Constituição química da argila cinza natural e tratada com NaCl.

<b>Composição Química</b>	<b>Argila Cinza Natural (%)</b>	<b>Argila Cinza Tratada NaCl (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	51,63	36,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,61	21,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,29	7,16
K <sub>2</sub> O	3,92	4,48
CaO	3,71	0,69
MgO	3,04	2,09
SO <sub>3</sub>	2,85	1,40
Na <sub>2</sub> O	-	15,18
Cl	-	10,15
Outros	1,95	0,95
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

É possível observar que os componentes mais abundantes na argila cinza natural e tratada são SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provavelmente provenientes dos minerais argilosos, da sílica livre e feldspato, portanto, o material pode ser classificado como sílico-aluminoso, apresentando razão SiO<sub>2</sub>/AlO<sub>3</sub> de 2,19 na argila natural e 1,72 para a argila tratada.

A estrutura cristalina da mica apresenta como cátion neutralizante o potássio, isso, justifica a presença de quantidades significativas de potássio, K<sub>2</sub>O (3,92%) e (4,48%), na amostra natural e na tratada respectivamente <sup>(3)</sup>. A presença de cloreto na argila é justificada pelo tratamento com NaCl e é removido depois da lavagem da amostra.

A presença de cálcio (CaO) é geralmente na forma de cátion trocável, por isso, a diminuição de 3,71% na argila natural, para 0,69% após tratamento <sup>(3)</sup>. Essa diminuição no óxido de cálcio e a presença de óxido de sódio após o tratamento comprovam que houve troca iônica.

Os resultados da análise química, EDX, corroboram com o resultado de DRX, o que justifica tratar-se de uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas.

### Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG)

O método de análise térmica diferencial tem tido larga aplicação no estudo de argilas, por causa, da sua utilização como método de identificação de argilominerais e suas misturas, naturais ou artificiais <sup>(3)</sup>.

As Figuras 2 e 3 mostram as curvas de ATD/TG da argila cinza natural.

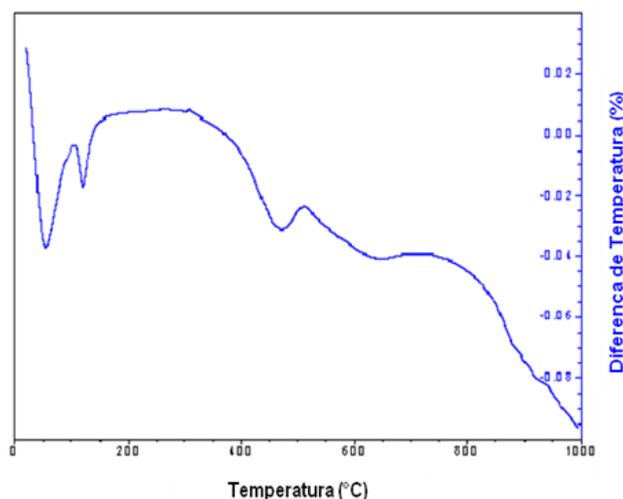


Figura 2 - Curva de ATD da argila cinza natural.

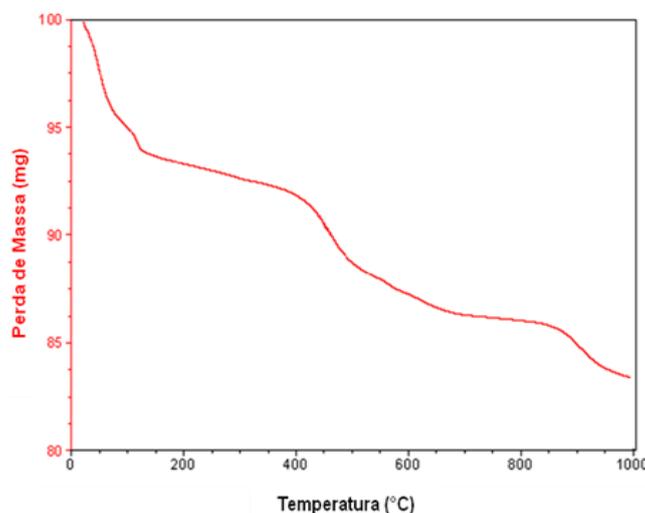


Figura 3 - Curva de TG da argila cinza natural.

De acordo com a curva ATD da Figura 2, observam-se picos endotérmicos entre 25°C e 150°C, correspondente a perda de água adsorvida, (água livre) e água presente entre as camadas da ilita, que é confirmada, com a perda de massa na mesma faixa de temperatura na TG, conforme pode ser observado na Figura 3.

Observa-se também, picos endotérmicos entre as temperaturas de 425°C e 525°C, iniciando-se a desidroxilação, que é completada a 600°C, onde ocorre a formação da metacaulinita - que é amorfa. Com a perda de hidroxilas da caulinita original, há apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons-alumínio na camada octaédrica. A desidroxilação da caulinita diminui à medida que, o tamanho das partículas e o grau de ordenação cristalina também diminuem <sup>(6)</sup>. Nessa mesma faixa de temperatura, por se tratar de uma mistura de argilominerais, ocorre perda de água de hidroxilas na estrutura da illita, essa perda não ocasiona modificação da estrutura <sup>(3)</sup>.

Durante a formação da metacaulinita, os íons OH<sup>-</sup> da estrutura cristalina da caulinita começam a serem eliminados em forma de vapor de água. Durante esta transformação ocorre uma significativa perda de massa, Figura 3, e uma destruição parcial da estrutura cristalina devido ao reordenamento dos átomos, formando uma fase amorfa e metaestável <sup>(7)</sup>.

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam a micrografia da argila ampliada 1000x, 6500x e 15000x respectivamente.

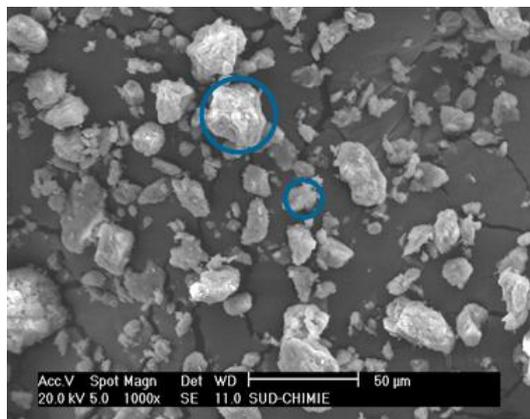


Figura 4 - Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 1000x.

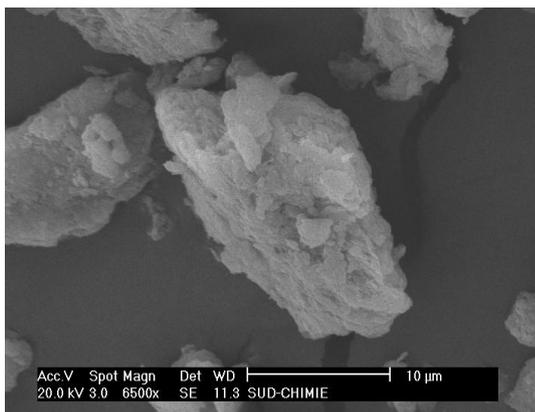


Figura 5 - Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 6500x.

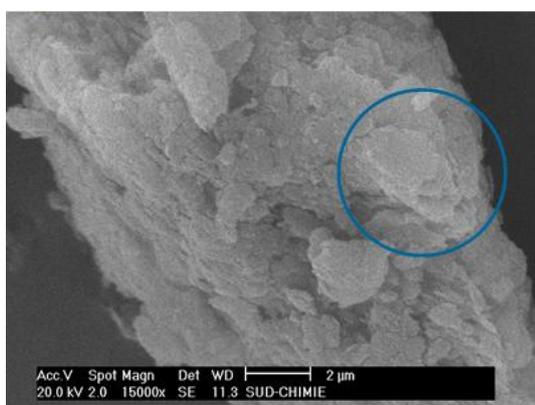


Figura 6 - Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 15000x.

Observa-se nas Figuras 4, 5 e 6 que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois as amostras apresentam grãos de diversos tamanhos, ocasionando uma distribuição de partículas irregulares, ou seja, as amostras apresentaram distribuição de partículas heterogêneas, compostas de muitas lamelas irregulares <sup>(12)</sup>.

### Ensaio de Adsorção

Após as caracterizações da argila cinza, foram realizados ensaios de adsorção por banho finito para verificar as melhores condições de concentração e pH na remoção do zinco e a sua capacidade de remoção (mg de metal/g de argila). A Tabela 3 apresenta o resultado do percentual de remoção de zinco pela argila cinza tratada.

Tabela 3: Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial  $2^3$  para argila tratada.

Ensaio	Variáveis			Resultado	
	$C_0$ teórico (ppm)	$C_0$ real (ppm)	pH	Porcentagem de remoção (%)	Capacidade de remoção (mg/g)
1	10	8,20	3	38,41	0,32
2	50	45,20	3	33,41	1,51
3	50	45,20	5	58,19	2,63
4	10	8,20	5	66,22	0,54
5	30	25,00	4	42,80	1,07
6	30	25,00	4	44,00	1,10
7	30	25,00	4	44,00	1,10

As melhores porcentagens de remoção ocorreram nos Ensaios 3 e 4, alcançando 58,19% e 66,22% de remoção, respectivamente. Entretanto, o Ensaio 3 apresentou uma melhor capacidade de remoção do metal zinco por grama de argila cinza tratada (2,63mg/g). Os resultados de capacidade de adsorção para a argila cinza é considerado baixo quando comparado com outras argilas, que apresentam capacidades de adsorção superiores a 5,8mg/g, no caso da argila Ca-bentonita <sup>(11)</sup>.

Quanto mais ácida for a solução, maior a competição entre os íons  $H^+$  e os íons dos metais de transição à serem adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção <sup>(8)</sup>. Em pH superior a 7, há uma precipitação do metal na forma de hidróxido de zinco, o que aumenta a porcentagem de remoção <sup>(9)</sup>. Na faixa de pH entre 3-5, pode-se afirmar que não houve precipitação considerável do metal e que a avaliação da porcentagem e capacidade de remoção leva em consideração apenas a adsorção.

## CONCLUSÕES

Através das caracterizações realizadas: análise por difração de Raios-X, espectrofotometria de Raios-X por energia dispersiva e as análises térmicas, pode-se determinar que a argila cinza, fornecida pela Süd-Chemie do Brasil Ltda, é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas,

sendo classificada como material silico-aluminoso. Também foi possível verificar a troca dos íons cálcio por íons sódio através do tratamento com cloreto de sódio.

O processo da adsorção na remoção do zinco ( $Zn^{2+}$ ) utilizando a argila cinza tratada apresenta boa porcentagem de adsorção, levando em consideração que não houve precipitação do metal. Já a capacidade de adsorção da argila cinza é considerada baixa quando comparada com outras argilas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras, ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. SHAWABKEH, R. A.; Solidification and stabilization of cadmium ions in sand-cement-clay mixture.  
**J. Hazard. Mater.**, v.125, p.237-243, 2005.
2. BHATTACHARYYA, K. P.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review.  
**Adv. Colloid Interface Sci.**, v.140, p.114-131, 2008.
3. SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo – SP, Ed. Edgard Blücher Ltda, 2º edição, volume 1, 1989.
4. COSTA, A. S. **Remoção de  $Pb^{2+}$  de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita Natural e Argila Bentonítica Natural**. 2002, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande – PB.
5. RODRIGUES, M. G. F; SILVA, M. L. P; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos.  
**Cerâmica**, v.50, p.190-193, 2004.
6. ALVES, M. E; MASCARENHAS, Y. P; VAZ, C. M. P.; Comparação de Procedimentos de Quantificação de Caulinita e Gipsita na Fração Argila Desferrificada de Latossolos.  
**Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p.2, 2008.
7. SANTOS, G. R; **Caracterização das Argilas dos Municípios de Sidrolândia e Rio Verde de Mato Grosso/ MS**. 2007, Dissertação de Mestrado em Física Aplicada, UFMS, Mato Grosso do Sul – MS.
8. INGLEZAKIS, V. J; STYLIANOU, M. A., GKANTZOU, D., LOIZIDOU, M. D.; Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents.  
**Desalination**, v.210, p.248-256, 2007.

9. KAYA, A.; Ören, A. H., Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonita. **J. Hazard. Mater**, v.125, p.183-189, 2005.
10. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. São Paulo – SP, LTC Editora, 2ª Ed., 2003.
11. BHATTACHARYYA, K. P.; GUPTA, S. S.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.140, p.114-131, 2008.
12. BONCZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N; Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on na-montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v.50, p.11, 2002.

## CHARACTERIZATION OF GRAY CLAY FOR USE IN REMOVAL OF ZINC IN SYNTHETIC WASTEWATER

### ABSTRACT

The clays have shown excellent results in adsorption of heavy metals, which motivates the search for clays that have higher affinity for each type of metal. Initially, this work aims to characterize the gray clay through the techniques of X-ray Diffraction (XRD), X-Ray Spectrometry by Energy Dispersive (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry (DTA/TG), seeking its use in the removal of zinc ( $Zn^{2+}$ ) from synthetic effluents. System was used in finite bath to evaluate the removal capacity of zinc ( $Zn^{2+}$ ), following a  $2^2$  experimental projection with 3 experiments at the central point, with the variables: pH and initial concentrations of zinc ( $Zn^{2+}$ ). After the characterization and evaluation, it was found that the clay is composed of gray clay of the groups of mica and kaolinite, which has a high affinity with the metal, with good percentage of removal.

Keywords: Gray clay, zinc, experimental projection and finite bath.