

ESTUDO DA ARGILA BRASGEL VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DO METAL PESADO ZINCO EM EFLUENTES ANALÍTICOS

A. C. L. Patrício ^{(1)*}, M. M. da Silva ⁽¹⁾, W. S. Lima ⁽¹⁾, J. de M. Cartaxo ⁽¹⁾, M. G. F. Rodrigues ⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário, CEP: 58429 – 140 – Paraíba – Brasil
e-mail: cadigena@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo caracterizar a argila Brasgel em sua forma natural e após a sua organofilização através do sal cloreto de distearil dimetil amônio (Praepagen) e posteriormente avaliar o potencial da argila no processo de tratamento de efluentes contaminados por metal pesado zinco. Após a técnica de tratamento, as amostras na forma natural e organofílica foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), além disso, foi feita a análise do comportamento da argila organofílica em determinados solventes orgânicos, através do Inchamento de Foster. Neste trabalho adotou-se o procedimento para remoção de Zn^{+2} presente em soluções aquosas, baseado em um planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central, tendo como parâmetros de análise o pH da solução (3,0 a 5,0) e a concentração inicial de zinco com variação entre 10 a 50 ppm.

Palavras-chave: Argila, sal quaternário de amônio, zinco

INTRODUÇÃO

O Brasil não disponibiliza de depósitos de argilas esmectíticas espontaneamente sódicas e é prática industrial freqüente transformar parte das

argilas esmectíticas policatiônicas em esmectíticas sódicas por meio de processos de troca catiônica por sódio, adicionando-se carbonato de sódio.

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (1). As argilas organofílicas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem estar (em maior ou menor grau) separadas entre si (e não empilhadas), facilitando assim a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas (Barbosa, 2006).

Estas por sua vez, desfrutam de um amplo número de aplicações em diversas áreas tecnológicas, sendo largamente utilizadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, entre outros. (2). Estes materiais têm sido largamente empregadas como adsorventes no processo de remoção de metais pesados (3-10). Com isso um crescente número de pesquisas tem sido conduzido empregando argilas, sobretudo esmectita, para indicar a sua eficiência na remoção de zinco (11-15). Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas, este trabalho teve por objetivo avaliar a remoção de zinco em efluente líquido gerado em laboratório químico, através do processo de adsorção utilizando-se sistema de banho finito e tendo como adsorvente a argila Brasgel organofílica com o sal quaternário de amônio Praepagen WB.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila denominada Brasgel foi fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande, Paraíba – Brasil. O sal quaternário de amônio (Praepagen), foi fornecido pela empresa Clariant.

Método Direto

Foi utilizada uma amostra de argila denominada Brasgel. A argila foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,005mm) foi sendo adicionada lentamente e sob agitação mecânica constante, em Becker de vidro contendo 768mL de água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila, após a dispersão o material permaneceu em constante agitação por 20 minutos. Em seguida, foi acrescentada à dispersão aquosa, uma solução de carbonato de sódio concentrado a 20%, sob agitação constante e aquecimento até 95°C, tornando assim a amostra na forma mais sódica possível. Após a troca catiônica e resfriamento natural da dispersão foi acrescentado aos poucos o sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila, após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada para ser retirado o excesso de sal. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram seco em estufa a 60°C $\pm$ 5°C por 24 horas e caracterizado.

Difração de Raios-X:

Difração de Raios-X (DRX) – As argilas organofílicas obtidas foram peneiradas em malha ABNT nº 200 (abertura de 0,005mm) até que fosse obtido uma porção na forma de pó em seguida foi acondicionada em suporte de alumínio. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, a velocidade do goniômetro foi de 2°/min., tamanho do passo de 0,020 em 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com ângulo 2 θ percorrido de 2° a 50°.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises foram realizadas com pastilhas preparadas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s. As referidas amostras 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 cm⁻¹.

Inchamento de Foster

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila Brasgel organofílica em 50mL do solvente contido em proveta de 50mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Passado o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, durante 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, foi realizado a 2ª leitura (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina, querosene e óleo diesel comerciais.

Planejamento experimental

O planejamento teve como objetivo verificar a existência de efeito significativo entre a concentração e o pH, bem como as interações entre estes fatores.

Foi adotado o fatorial 2^2 com três (3) pontos centrais. Os fatores adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando sete experimentos.(22).

Tabela 1 – Matriz de entrada dos dados do experimento.

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

Realização de ensaios de banho finito

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, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 e 5,0; 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).

Determinação da quantidade de Zinco

Utilizou-se a espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção serão obtidas através das equações, (1) e (2), respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (2)$$

Onde:

q_{eq} = capacidade de remoção (mg de metal/g do adsorvente)

V = volume de solução (mL).

m = massa de adsorvente (g)

C_o = concentração inicial (ppm).

C_{eq} = concentração no equilíbrio (ppm).

%Rem = percentagem de remoção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X

Os resultados da análise de difração de Raios-X das amostras da argila Brasgel natural e organofílica estão dispostos na Figura 1.

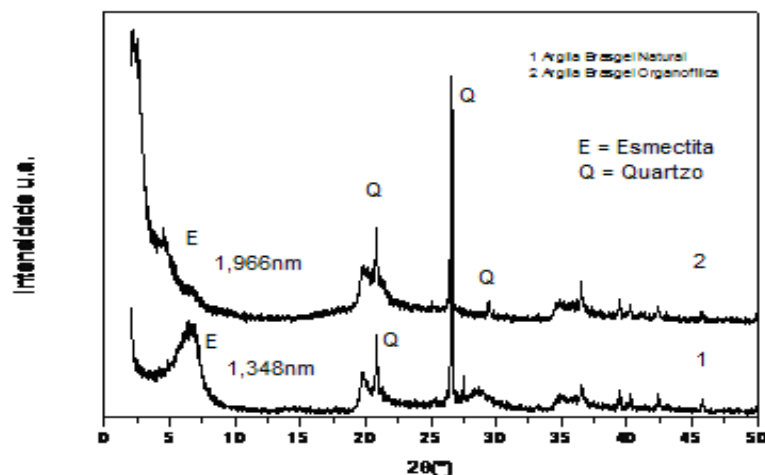


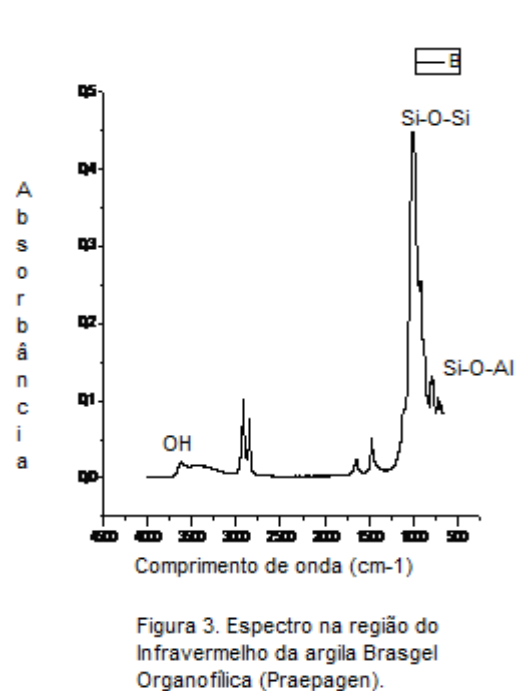
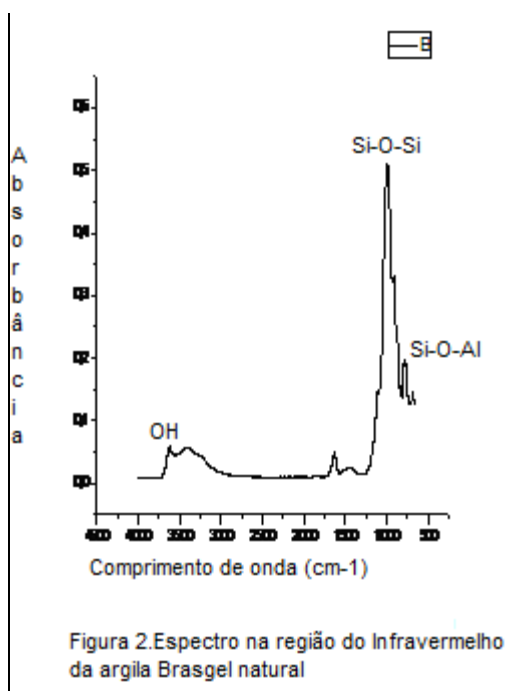
Figura 1. Difratomogramas das amostras das argilas Brasgel natural e Organofílica, respectivamente.

Nos difratogramas de raios X, da amostra argila Brasgel sem tratamento, pode-se verificar a presença de esmeclita, caulinita e quartzo

De acordo com a Figura 1 é possível verificar que a argila Brasgel natural, apresenta o grupo da esmeclita com distância basal (d_{001}) de 1,348 nm. Com relação á amostra de argila Brasgel tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen (Figura 1) houve modificações significativas na distância basal, o que caracteriza a presença das moléculas dos cátions quaternários de amônio (Praepagen), além disso, apresenta pico característico com distância basal (d_{001}) igual a 1,966nm (16).

Infravermelho

As Figuras (2) e (3) mostram os espectros de infravermelho das amostras correspondentes a argila Brasgel natural e organofilizada (sal quaternário de amônio Praepagen).



As amostras apresentam bandas na região compreendida entre 3750cm^{-1} e 3500cm^{-1} e 1640cm^{-1} , as quais são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila referente à água adsorvida. Bandas são observadas, para as amostras natural e organofilizada, na região em torno de 915 e 523cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas de aluminossilicato Si-O-Al.(17-21). Segundo Ramos Vianna *et al* 2002 recomenda-se as seguintes faixas (Tabela2) para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 2 - Considerações adotadas pelo LMPSol para o Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	inferior a 2mL/g
Baixo	3 a 5mL/g
Médio	6 a 8mL/g
Alto	acima de 8mL/g

Fonte: RAMOS VIANNA *et al.*,2002.

Os resultados referentes ao teste de Inchamento de Foster para a argila Brasgel organofílica estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do Inchamento de Foster.

Argila Organofílica Brasgel (Praepagen)		
Solventes	Sem agitação	Com agitação
Gasolina	6	8
Diesel	8	9
Querosene	6	7

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 3**, em relação à **Tabela 2**, observa-se que a amostra Brasgel apresentou inchamento relativamente médio nos três solventes testados (gasolina, diesel e querosene) no sistema sem agitação. Também pode ser verificado o seguinte comportamento quando o sistema teve agitação: médio inchamento em gasolina e querosene com agitação e alto inchamento em diesel (com agitação)

Avaliação do potencial da argila organofílica na remoção de zinco em sistema de banho finito

Os resultados obtidos, a partir de um estudo realizado em sistema de banho finito para a remoção de Zinco em efluente sintético, onde o adsorvente utilizado foi a argila Brasgel organofílica (sal quaternário de amônio Praepagen) estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. - Resultados obtidos a partir do planejamento experimental

Condições: Sistema de banho finito, T = 27°C, Agitação = 200rpm; t = 5 horas.

Ensaio	pH	Ci teórico (ppm)	Ci real (ppm)	C (ppm)	Rem (%)	Qeq (mg/g)
1	3	10	8,20	6,97	15,00	0,12
2	3	50	45,20	31,70	29,87	1,35
3	5	50	45,20	20,00	55,75	2,52
4	5	10	8,20	2,07	74,76	0,61
5	4	30	25,00	15,50	38,00	0,95
6	4	30	25,00	13,30	46,80	1,17
7	4	30	25,00	12,40	50,40	1,26

Ci= concentração inicial; %Rem= Percentual de remoção; Qeq= Capacidade de remoção de zinco no equilíbrio.

De acordo com os resultados obtidos para a remoção total (Zn) e capaci

O ensaio 3 apresentou Percentual de remoção(%Rem) máxima de 55,75% e q_{eq} 2,52mg/g, oferecendo as melhores condições de remoção (pH 5 e concentração 50ppm). De acordo com a Tabela 4. a resposta percentual de remoção (%Rem) de Zinco obtidos a partir do sistema de banho finito, utilizando a argila Brasgel organofílica proporcionou efeito significativo em relação à variável pH. Enquanto a capacidade de remoção apresentou efeito significativo nas variáveis pH, C_i e na interação $C_i \times pH$.

CONCLUSÕES

A combinação de técnicas (DRX e IV) demonstrou que o sal quaternário de amônio Praepagen foi intercalado na argila Brasgel.

Os testes de Inchamento de Foster indicaram um comportamento de afinidade com os solventes utilizados(gasolina, querosene e diesel), apresentando médio inchamento para gasolina e querosene e alto inchamento para diesel.

A porcentagem de remoção total do metal(Zn) mais alta foi obtida 74,76% quando a concentração inicial da solução (Zn) usada foi 10ppm. Também foi observado que o melhor resultado para capacidade de remoção no equilíbrio foi de 2,52 mg de Zn removido para cada grama de argila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pela concessão de bolsas e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) SOUZA, P. de. S. ***Ciência e tecnologia das argilas***. 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., 1989.
- (2) DÍAZ, F. R. V. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. ***Key Eng. Mater.***, p. 203-207, 2001.
- (3) COSTA, R. A. S. ***Remoção de Pb²⁺ de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural***. 2002,80p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

- (4) 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. In. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004, p. 1-5.
- (5) SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita**. 2005, 83p. Dissertação de Mestrado. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, Campina Grande - PB.
- (6) ALMEIDA NETO, A. F. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. 2007, 98p. Dissertação de Mestrado. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
- (7) VILAR, W. C. T. **Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila nacional**. 2007, 91p. Dissertação de Mestrado. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.
- (8) SOUZA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G.F. Remoção de Chumbo (Pb²⁺) utilizando W. C. T. Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.4, 2009, p. 39-47.
- (9) 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, 2008 p. 220.
- (10) 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, 2009, 118 p.
- (11) BAKER, H.; Characterization for the interaction of nickel(II) and copper(II) from aqueous solutions with natural silicate minerals. **Desalination**, V.48, p. 244, 2009.
- (12) 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**, V.208, p. 216, 2007.

- (13) 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***, V.310, p. 411, 2007.
- (14) GUPTA, S. S.; BATTACHRYYA, H. G.; Adsorption of Ni(II) on clays. ***Journal of Colloid and Interface Science***, V.21, p.295, 2006.
- (15) VENGRIS, T.; BINKIEN, R.; SVEIKAUSKAIT, A.; Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. ***Applied Clay Science***, V.18 p. 183, 2001.
- (16) EREN E., Removal of copper ions by modified Unye clay, ***Turkey. J. Haz. Mat.***, V.159, 235–244, 2008.
- (17) PAN, J; VANG, C; GUO, S; L.I., J; YANG, Z. ***Catalysis Communication***, v. 9, p. 176-181, 2008.
- (18) KOZAK, M; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. ***Journal of Physical And Chemistry Solids***, v.65, p. 441-445, 2004.
- (19) AKÇAY M., J. Coll. ***Interf. Sci.*** 280, 299, 2004.
- (20) SHISHAN W., DINGJUN J., XIADONG O., FEN W., Jian S., ***Polym. Eng. Sci.*** 44, 2004.
- (21) Zhu J., He H., Wen X., Deng F. , Coll. J. ***Interf. Sci.*** 286, 239, 005.
- (22). MONTGOMERY D. C.; RUNGER D. C., ***Estatística Aplicada e probabilidade para engenheiros***. LCT – Livros Técnicos e Científicos, Ed.; S. A., Rio de Janeiro, RJ. 2003.

ABSTRACT

This work aims to characterize the clay Brasgel in its natural form and after its organophilization through salt distearil dimethyl chloride (Praepagen) and then evaluate the potential of clay in the process of treating wastewater contaminated by heavy metal zinc. After the treatment technique, specimens in natural form and organoclay were characterized by techniques of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), moreover, was the analysis of the behavior of organoclay in certain organic solvents through the swelling of Foster. In this work we adopted the procedure for removal of Zn^{+2} present in aqueous solutions, based on a factorial design, $2^2 + 3$ repetitions at the central point, with the analysis parameters as the solution pH (3.0 to 5.0) and initial concentration of zinc ranging from 10 to 50 ppm.

Keywords: Clay, quaternary ammonium salt, zinc