

## ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ZINCO NA ARGILA ESMECTITA DO TIPO BOFE EM SISTEMA DE BANHO FINITO

Souza, R. S. (UFCG); Mota, J. D. (UFCG); Lima, W. S. (UFCG); Rodrigues, M. G. F. (UFCG).

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. e-mail: [rocheliachel@hotmail.com](mailto:rocheliachel@hotmail.com), [meiry@deq.ufcg.edu.br](mailto:meiry@deq.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*As argilas são, comprovadamente, ótimos adsorventes, tanto por suas características químicas e físicas quanto pela grande abrangência e baixo custo. Dentre os diversos grupos de argilominerais, as esmectitas se destacam por possuírem grandes áreas superficiais. O objetivo inicial deste trabalho foi caracterizar a argila Bofe através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (BET). Para avaliação da adsorção de íons metálicos de zinco (efluente sintético), utilizou-se um sistema em banho finito, seguindo um planejamento fatorial  $2^2$ , tendo como variáveis de entrada: pH e concentrações iniciais de zinco ( $Zn^{2+}$ ) e variáveis de saída: percentual de remoção e capacidade de remoção. Os resultados de caracterização demonstraram que a argila Bofe pertence à família das esmectíticas e, portanto, possui grande potencial de adsorção.*

Palavras-chave: Argila esmectita; zinco; adsorção; planejamento experimental; banho finito.

### INTRODUÇÃO

Os metais pesados são utilizados em diversas indústrias, devido à sua importância tecnológica. No entanto, o tratamento não adequado de resíduos produzidos pelas indústrias podem levar a serios prejuízos à saúde humana e a

poluição química do meio ambiente <sup>(1)</sup>. Os metais pesados são tóxicos, até mesmo em baixas concentrações, e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se a possibilidade da descarga deste efluente na rede pública para tratamento conjunto com o esgoto doméstico.

Considerando os efeitos nocivos dos metais pesados, torna-se necessário a remoção destes metais contidos em efluentes de forma que os descartes atendam ao limite aceito pela legislação. Vários métodos são utilizados para remoções de metais pesados a partir de águas residuais, que incluem precipitação por via química, adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros <sup>(2),(3)</sup>. No que diz respeito à simplicidade e de elevada eficiência o processo de sorção utilizando argila tem sido estudado como adsorvente no processo de remoção de metais pesados presentes em soluções aquosas por causa de sua fácil disponibilidade e por possui baixo custo <sup>(1),(4-6)</sup>. Vários estudos foram realizados utilizando argilas, principalmente esmectita, para mostrar a sua eficiência na remoção de zinco <sup>(7-8)</sup> como também na remoção de outros metais pesados<sup>(9)</sup>.

Este estudo foi realizado para caracterizar a argila Bofe visando sua utilização como adsorvente no processo de remoção de zinco. A argila Bofe foi caracterizada por espectrometria de Raios X por energia dispersiva, difração de Raios X, Energia Dispersiva (EDX) e adsorção física de nitrogênio (método BET).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Amostra

Foi utilizada uma amostra de argila natural do tipo Bofe, proveniente da cidade de Boa Vista/PB. A argila foi inicialmente classificada em peneiras malha 200 *mesh* (abertura 0,075 mm).

### Caracterização

O material utilizado neste trabalho de pesquisa foi caracterizado pelos seguintes métodos: difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (BET).

Difração de Raios-X (DRX) – Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 2 a  $50^\circ$ .

Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) - A análise química a partir do EDX permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A análise foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu 720.

Adsorção Física de Nitrogênio (BET) – O valor da área de superfície específica foi determinada utilizando o equipamento ASAP 2020 Micromeritics, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatura máxima de  $350^\circ\text{C}$  e vácuo de 10  $\mu\text{mHg}$ .

#### Preparação da solução de nitrato de zinco

Foi preparada uma solução de Nitrato de Zinco, utilizando-se  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e água deionizada, a uma concentração de 1500 ppm, a partir desta foram preparadas diluições nas concentrações de 10ppm, 30ppm e 50ppm com ajustes de valores desejados de pH utilizando ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  ou hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  para os ensaios.

#### Planejamento experimental

O planejamento utilizado teve como finalidade avaliar a influência de dois fatores como concentração e pH, sobre as respostas porcentagem de remoção útil (%Rem) e capacidade de remoção total ( $q_{eq}$ ). A combinação desses parâmetros foi observada utilizando o modelo fatorial do tipo  $2^2$ , com repetições no ponto central para verificar o efeito sobre a capacidade de remoção do zinco na argila natural.

A Tabela 1 apresenta as variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema em banho finito, para o zinco sobre a argila natural.

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático.

Tabela 1: Variáveis e Níveis Utilizados no Planejamento Experimental.

| Variáveis                             | Níveis |     |     |
|---------------------------------------|--------|-----|-----|
|                                       | -      | 0   | +   |
| Concentração inicial da solução (ppm) | 10     | 30  | 50  |
| pH                                    | 3,0    | 4,0 | 5,0 |

#### Ensaio de banho finito

Para ensaios de banho finito foram utilizados 0,5g de argila natural, em 50 mL de solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , com o pH sendo controlado a cada 60 minutos e com agitação constante durante 5 h, de acordo com o planejamento previamente estabelecido. Ao final deste período, foi realizada uma filtração a vácuo e o filtrado analisado por espectrofotometria de absorção atômica, para a obtenção da quantidade de  $\text{Zn}^{2+}$  removido da solução, método utilizado aplicado a todas as amostras.

#### Determinação da quantidade de Zinco

O método de espectrofotometria de absorção atômica foi utilizado por ser relativamente rápido preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção útil foram obtidos através das equações, (A) e (B), respectivamente:

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

Onde:

%Rem = percentagem de remoção útil.

$C_o$  = concentração inicial (ppm).

$C$  = concentração final (ppm)

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

Onde:

$q_{eq}$  = capacidade de remoção útil (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).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Bofe natural.

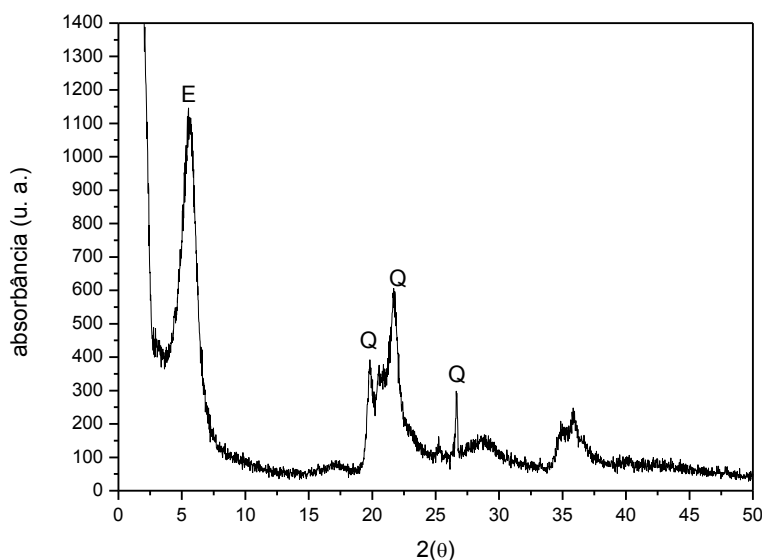


FIGURA 1: Difratograma da argila Bofe natural.

No difratograma de Raios X da argila Bofe (Figura 1), observa-se o pico característico em d001 correspondente ao argilomineral da esmectita com distância basal ( $d_{001}$ ) de 17,9 Å<sup>(10),(11)</sup>. Observa-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar de  $d=4,96$  Å,  $d=4,55$  Å e  $d=3,71$  respectivamente que corresponde à presença de quartzo como impureza<sup>(12-15)</sup>

A composição mineralógica da argila Bofe é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Constituição química da argila Bofe natural.

| <b>Composição química</b>      | <b>Argila Bofe Natural (%)</b> |
|--------------------------------|--------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 72,82                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,77                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,20                           |
| K <sub>2</sub> O               | 0,2                            |
| MgO                            | 2,14                           |
| CaO                            | 0,97                           |
| Outros                         | 1,9                            |
| Total                          | 100                            |

Analizando os resultados da Tabela 2, observa-se que a argila Bofe apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80%. A amostra também apresenta um teor bastante alto de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que pode ser relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita <sup>(16)</sup>. Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis <sup>(16-17)</sup>.

Os resultados obtidos para a área específica da amostra de argila Bofe encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Medidas de superfície da argila Bofe.

| <b>Argila</b> | <b>Área BET<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Microporos</b>                 |                                      | <b>Mesoporos</b>                  |                                      |
|---------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
|               |                                       | <b>Área<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volume<br/>(cm<sup>3</sup>/g)</b> | <b>Área<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volume<br/>(cm<sup>3</sup>/g)</b> |
| <b>Bofe</b>   | 105                                   | 80                                | 0,0120                               | 25                                | 0,1831                               |

A argila Bofe possui um valor de área superficial específica de 105 m<sup>2</sup>/g, valor acima do encontrado para argilas esmectíticas <sup>(18),(19),(20),(21)</sup>.

A isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> da argila Bofe natural encontra-se na Figura 2.

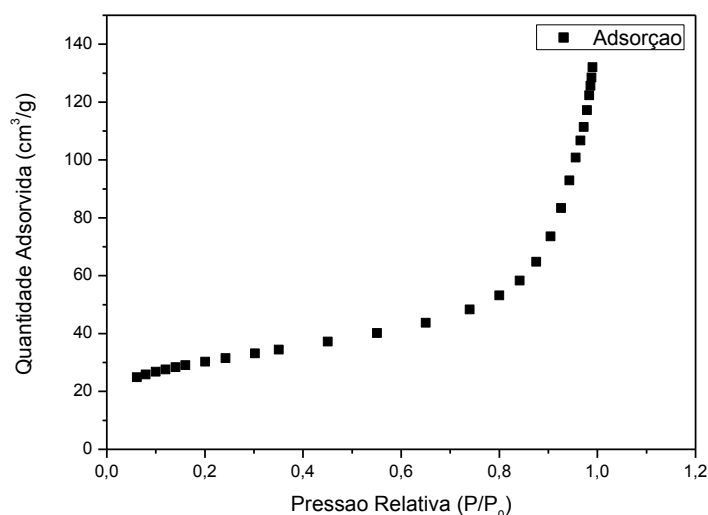


FIGURA 2: Isoterma de Adsorção da argila Bofe.

A Figura 2 mostra 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 a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro  $0-2$  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 ( $4-40$  nm). Finalmente, às pressões relativas  $> 0,95$ , a condensação em macroporos ( $> 40$  nm) ocorre. <sup>(21)</sup>

#### Avaliação do potencial da Argila Bofe na remoção de zinco em sistema de banho finito

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ), através do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de zinco com argila Bofe estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos do planejamento experimental  $2^2$  com triplicata no ponto central para a argila Bofe.

| <b>Ensaio</b> | <b><math>C_i</math> (ppm)</b> | <b>pH</b> | <b>%Rem (%)</b> | <b><math>q_{eq}</math> (mg/g)</b> |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------|-----------------------------------|
| 1             | 10                            | 3         | 94,00           | 0,80                              |
| 2             | 50                            | 3         | 78,26           | 3,60                              |
| 3             | 50                            | 5         | 92,13           | 4,24                              |
| 4             | 10                            | 5         | 98,47           | 0,84                              |
| 5             | 30                            | 4         | 94,04           | 2,49                              |
| 6             | 30                            | 4         | 93,70           | 2,48                              |
| 7             | 30                            | 4         | 94,19           | 2,50                              |

Verifica-se que para os ensaios de remoção de zinco utilizando a argila Bofe, o melhor resultado de percentagem de remoção é atingido em pH (pH5) no ensaio 4, removendo (98,47%). Em relação aos valores de resposta para capacidade de remoção, o melhor resultado é atingido no nível de concentração ( $C_i = 50$  ppm), obtidos no ensaio 3 removendo 4,24mg/g.

## CONCLUSÕES

Através de uma análise combinada de duas técnicas Difração de Raios X (DRX) e Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) é possível observa que a argila Bofe é composta de argilominerais do grupo esmectita, como também composta por outros minerais de quartzo e impurezas.

O processo da adsorção de Zinco ( $Zn^{2+}$ ) através da argila esmectita natural estudada neste trabalho, mostrou-se muito satisfatório, demonstrando uma alta capacidade de adsorção e afinidade da argila pelo metal pesado em questão, que apresentou um máximo de 98,47% de remoção do Zinco ( $Zn^{2+}$ ) atingindo 4,51mg/g na faixa de pH (3-5) <sup>(7),(23)</sup>.

A partir destes resultados, verifica-se que a tecnologia alternativa e eficiente para tratamento de efluentes contaminados com este metal.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, ao CNPq e a CAPES pelas bolsas de mestrado e Doutorado.

## REFERÊNCIAS

- (1) VALDERRAMA C.; ARÉVALO, J. A.; IGNASI, C.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; FLORIDO, A.; Modelling of the Ni(II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* v.174, 144–150, 2010.
- (2) FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: *Journal of Environmental Management*. 92:407- 418, 2011.
- (3) SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blucher, S. Paulo, SP, 1992.
- (4) CHOY, J. H.; KWAK, S. Y.; HAN, Y. S.; KIM, B. W., New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions, *Mater. Lett.*, v.33, p.143-147, 1997
- (5) EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal Hazardous Materials*. 159: 235-244, 2008.
- (6) BARBIER, F.; DUC, G.; Petit-Ramel, M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite: water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 166: 153-159, 2000.
- (7) KAYA, A.; ÖREN, A. H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal Hazardous Materials*, B125: 183-189, 2005.
- (8) BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water. *Journal Hazardous Materials*, B97: 219-243 (2003).
- (9) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de Chumbo em Efluente Sintético Utilizando Argila Cinza Süd-Chemie. *Anais do 8º ENCAT - REGIONAL 1*, Natal – RN, 2010.
- (10) WANG, C.C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of exchanged surfactant on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid Interface Science*. 280:27-35 (2004).
- (11) CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Materials Letters*. 33:143-147 (1997).

- (12) PINTO, C. A. Estudo da Estabilização por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados. Tese de Doutorado em Engenharia Química; Universidade de São Paulo; São Paulo – SP, 2005.
- (13) SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2a Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992).
- (14) XI, Y; DING, Z; HE, H; FROST, R. L., Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, J. Colloid Interface Sci. v.277, p.116-120, 2004.
- (15) BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Advances in Colloid Interface Science. 140: 114-131, 2008.
- (16) MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. Cerâmica. 55: 163-169, 2009.
- (17) R. E. GRIM; Clay Mineralogy, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA, (1968).
- (18) RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica. 49:146-150, 2003.
- (19) SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; M. G. C. SILVA. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. Cerâmica. 55:11-17, 2009.
- (20) GUIMARÃES, M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metals ions. Applied Clays Science. 42: 410-414, 2009.
- (21) VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Removal of nickel on bofe bentonite calcined Clay in porous bed. Journal of Hazardous Materials. 176: 109-118, 2010.
- (22) BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science, Elsevier, p. 965, 2006.
- (23) GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb (II). Applied Clay Science, v.30, p.199 – 208, 2005

## STUDY OF ADSORPTION OF ZINC IN CLAY SMECTITE BOFE TYPE SYSTEM IN FINITE BATH.

### ABSTRACT

Clays are demonstrably excellent adsorbents, both for their physical and chemical characteristics and the wide coverage and low cost. Among the various groups of clay minerals, the smectites are noted for having large surface areas. The initial objective of this study was to characterize the clay Bofe through the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Spectrometry by Energy Dispersive (EDX) and nitrogen adsorption (BET). To evaluate the adsorption of metal ions zinc (synthetic sewage), we used a system in finite bath, following a factorial design  $2^2$ , taking as input variables: pH and initial concentrations of zinc ( $Zn^{2+}$ ) and output variables: percentage removal and removal capacity. The characterization results showed that Bofe clay belongs to the family of smectite and therefore has great potential for adsorption.

Keywords: smectite clay, zinc, adsorption, experimental design, finite bath.