

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA BENTONÍTICA SÓDICA VISANDO SEU USO NA ADSORÇÃO DE ZINCO IÔNICO

A.F. de Almeida Neto⁽¹⁾, A.F.S Pinheiro⁽¹⁾, M.G.A. Vieira⁽²⁾, M.G.C. da Silva⁽¹⁾

Av. Albert Einstein, 500, Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Campinas- SP- 13083-852, Brazil - Tel: +55 19 35213895 – Fax: +55 19 35213910 – e-mail: ambrosio@feq.unicamp.br

⁽¹⁾Laboratório de Engenharia Ambiental – LEA – Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – Unicamp.

⁽²⁾Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais – LEPA – Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – Unicamp.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o potencial de utilização de uma argila bentonita sódica comercial, denominada Fluidgel, tratada química e termicamente, como adsorvente na remoção de íons de zinco de efluentes aquosos. O tratamento químico foi realizado com 10 g de argila dispersa em 100 mL de uma solução de ácido acético 4 %. O tratamento térmico foi obtido por calcinação a 750 °C por 24 horas em mufla. Essas argilas (comercial e tratadas) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com análise química por EDX, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema de banho finito termostático, baseando-se em estudo preliminar de especiação metálica catiônica. A quantidade adsorvida e a porcentagem de remoção total de zinco, no tempo de equilíbrio, foram de 0,06 mmol/g e 45 %, respectivamente, usando a argila Fluidgel tratada com ácido.

Palavras-chave: Caracterização, argilas, adsorção, zinco

INTRODUÇÃO

Em decorrência de problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, as pesquisas nesta área vêm sendo necessárias para buscar métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Em particular os processos de purificação da água usando materiais de baixo custo, que envolvem a remoção de metais em baixíssimas concentrações nas quais os tratamentos convencionais não são eficientes.

Dentre os materiais adsorventes, as argilas naturais se destacam pela sua grande disponibilidade e baixo custo, que agregados ao potencial que representam, principalmente quando modificadas, resultam em interesse científico e industrial. Bentonitas ou argilas esmectíticas são amplamente utilizadas na indústria, sendo que as aplicações estão associadas à sua característica de adsorvente e espessante e estas propriedades podem ser melhoradas por tratamentos térmicos e químicos.

No Brasil, as principais reservas estão concentradas na Paraíba, e entre as argilas destacam-se as bentoníticas de Boa Vista que ocorrem na forma de pequenos depósitos espalhados ao longo de uma distância de aproximadamente 10 km. Em alguns depósitos encontram-se intercaladas com basalto alterado, em outros, com areia, silte e calcedônia bem como se apresentam em várias tonalidades e cores. As principais cores observadas são chocolate, verde, vermelho, branco e as que no local são designadas com o nome de “bofe” de cor marrom clara e escura⁽¹⁾.

A argila comercial Fluidgel embora exista em grandes quantidades ainda não têm encontrado amplo uso industrial, servindo basicamente como inertes de misturas de diversos produtos à base de bentonitas. Assim, a abordagem dessa argila, na remoção de metais, deve-se ao fato de sua grande abundância, baixo custo e por conta dos resultados de remoção de cádmio e chumbo reportados por Galindo et al.⁽²⁾, de cobre obtidos por Almeida Neto et al.⁽³⁾ e de níquel estudados por Vieira et al.^(4,5). Todavia, os minerais argilosos requerem para a respectiva função como adsorvente a sua caracterização. Desta forma, este trabalho avaliou o comportamento da remoção de

íons de zinco pela argila Fluidgel tratada com ácido e termicamente, considerando as suas principais características.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais Adsorventes

Foi utilizado um tipo de argila bentonítica sódica, proveniente da cidade de Boa Vista – PB, comercializada como Fluidgel, processada pela Dolomil Ltda. O tratamento químico consistiu em 10 g de argila dispersas em 100 mL de uma solução de ácido acético 4%. A argila Fluidgel tratada com ácido foi denominada Fluidgel TA. O tratamento térmico foi realizado por calcinação em forno mufla a 750 °C por 24 horas. A temperatura e o tempo de calcinação foram definidos a partir dos resultados dos ensaios termogravimétricos⁽²⁾.

Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Nas argilas o número destes minerais é pouco significativo⁽⁶⁾. Este método de caracterização fornece informações relativas ao tamanho, perfeição e orientação dos cristais. A Difração de Raios X (DRX) possibilita o estudo de detalhes do reticulado cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Ângstroms⁽⁷⁾. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos⁽⁸⁾. Na obtenção do DRX da argila estudada, bem como suas formas tratadas química e termicamente, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó (diâmetro de partículas < 200 # ou 0,074 mm), compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado foi da marca Philips, modelo X'PERT com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0,02 2 θ e tempo por passo de 1,0 s.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica indicada para o estudo das formas dos cristais individuais dos minerais argilosos e permite o exame de superfícies, sendo adequada para o estudo de texturas⁽⁷⁾. As amostras, no diâmetro médio de partículas 0,855 mm, foram recobertas com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador e fixada no porta-amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i.

Determinação de Grupos Funcionais por FTIR

As amostras serão analisadas sob a forma de pastilha de KBr em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se o método da reflectância difusa, através do equipamento Spectrum One – FT-IR, marca Perkin Elmer.

Ensaio de Remoção do Zinco

A avaliação da cinética de remoção foi efetuada para os íons de zinco, pela argila tratada química e termicamente. Os ensaios foram realizados em um Becker de 2000 mL, contendo 1500 mL de solução de zinco 1,53 mmol/L e 15 gramas de argila com diâmetro médio de partículas de 0,855 mm. Alíquotas de 4 mL da solução foram retiradas utilizando uma pipeta automática em intervalos de tempo predeterminados, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8 % do volume total, porque caso contrário a concentração seria influenciada pela redução do volume. As alíquotas foram centrifugadas, diluídas e analisadas, em relação aos íons originalmente presentes na solução inicial, no espectrofotômetro de absorção atômica. A concentração do íon metálico (q), em cada instante de tempo foi dada pela Equação (A)

$$q(t) = \frac{V}{m}(C_0 - C(t)) \quad (A)$$

sendo, C_0 a concentração inicial do íon metálico na solução, em mmol/L, $C(t)$ a concentração do íon metálico na solução, em mmol/L, no instante de tempo t , em minutos, V o volume da solução, em mL, no erlenmeyer e m a massa de argila seca, em gramas.

A porcentagem de remoção (%Rem) foi calculada pela Equação (B).

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (B)$$

Os modelos cinéticos testados foram os de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, descritos pelas Equações (C) e (D), respectivamente. Os ajustes de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram obtidos por regressão não linear.

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (C)$$

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot t)} \quad (D)$$

sendo, k_1 e k_2 constantes de velocidade, em min^{-1} e $\text{g}/\text{mmol} \cdot \text{min}$, respectivamente; q_e a concentração do íon metálico na fase sólida no equilíbrio, em mmol/g.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição Química

A Energia Dispersiva de Raios X (EDX) forneceu uma análise química completa das amostras, conforme a Tabela 1. O conteúdo de silício, Si, obtido pela análise química é devido a silicatos e à sílica livre. O alumínio, Al, existente numa argila está em sua maior parte, combinado formando os argilominerais. O titânio, Ti, ocorre em quase todas as argilas, porém, em quantidades baixas (em torno de 1%) não há praticamente alteração nas propriedades tecnológicas da argila⁽⁷⁾.

Tabela 1: Análises químicas das argilas Fluidgel comercial e tratadas

Argila	Composição (%)								
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Soma
Fluidgel comercial	4,36	4,37	16,66	56,02	0,57	5,12	0,98	11,9	99,98
Fluidgel TA	0,67	4,02	19,53	64,11	0,55	2,04	0,90	8,13	99,95
Fluidgel calcinada	3,07	3,52	15,30	64,20	0,54	2,70	1,06	9,57	99,96

Os minerais de ferro mais frequentemente encontrados nas argilas e seus efeitos se fazem sentir principalmente na alteração da cor da argila calcinada. Argilas livres de óxidos de ferro, quando calcinadas, dão um produto de cor branca; com 1% de óxidos, a argila se torna amarela e a cor tende a se intensificar com porcentagens maiores⁽⁷⁾. É o caso da argila Fluidgel, em que o ferro se apresenta em certa porcentagem e após a calcinação esta adquire cor mais escura, conforme as imagens da Figura 1.



Figura 1: Mudança da cor após a calcinação.

A presença de cálcio, principalmente em argilas montmoriloníticas, é, geralmente, na forma de cátion trocável, se não estiverem presentes a calcita, dolomita e a gipsita. Os teores de magnésio são um indício da presença de argilomineral montmorilonítico. O potássio encontrado nas argilas são quase que totalmente devido a feldspato ou cátions trocáveis. São fundamentais para a remoção de íons metálicos governada pela troca iônica. O sódio provem do tratamento com carbonato de sódio. De acordo com a composição química obtida por EDX a argila Fluidgel é policatiônica e esta propriedade não se altera em suas formas modificadas (Tabela 1).

Estrutura Cristalina

A Figura 2 apresenta as curvas de difração de raios X, obtidas pelo método do pó, das argilas Fluidgel comercial, tratada com ácido (TA) e calcinada (Calc) a 750 °C. Verifica-se que a argila comercial evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos de argilas do tipo esmectítico e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo⁽⁶⁾. A argila e suas formas modificadas apresentam o pico correspondente à distância interplanar $d_{(001)}$, cujos resultados de espaçamento das amostras tratada com ácido e calcinada a 750 °C são 1,52 e 1,05 nm, respectivamente. Em relação à argila comercial (Figura 2), as amostras tratada com ácido e calcinada apresentaram aumento e redução da $d_{(001)}$, respectivamente, indicando que as modificações, química e térmica, ocasionam mudanças nas camadas interlamelares da argila Fluidgel.

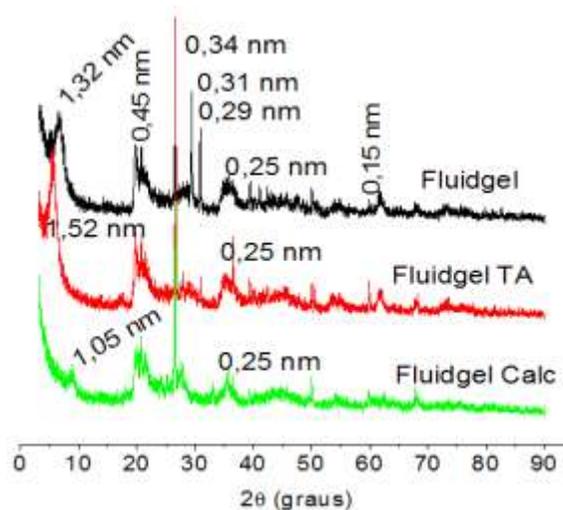


Figura 2: Difratogramas das amostras Fluidgel comercial e modificadas.

A argila Fluidgel comercial apresentou dois picos na região de 0,31 e 0,29 nm, tendo assim, carbonato de sódio na amostra, que não foram detectados após o tratamento com ácido e calcinação. Em todas as amostras observa-se ainda a presença de outros picos nas faixas: 0,45 e 0,41 nm correspondentes a esmectita; 0,25 nm correspondentes ao quartzo e 0,15 nm correspondente à distância basal $d_{(060)}$ evidenciando que as esmectitas são dioctaédricas⁽⁹⁾.

Grupos Funcionais

Os espectros na região do infravermelho da argila Fluidgel comercial e de suas formas tratadas são apresentados na Figura 3. Segundo Luvison et al.⁽¹⁰⁾ e Zhang et al.⁽¹¹⁾, verifica-se que o aparecimento de: Bandas em torno de 3445 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} estão associadas com as vibrações de estiramento do grupo O-H; Bandas compreendidas entre $3633 - 3640\text{ cm}^{-1}$ são referentes à combinação de vibrações simétricas e antissimétricas do O-H da molécula de água; Os picos característicos da ligação Si-O são freqüentes na faixa de $1100 - 1040\text{ cm}^{-1}$; As camadas octaédricas são freqüentes nas faixas de 800 cm^{-1} e na faixa de $530\text{ a }470\text{ cm}^{-1}$.

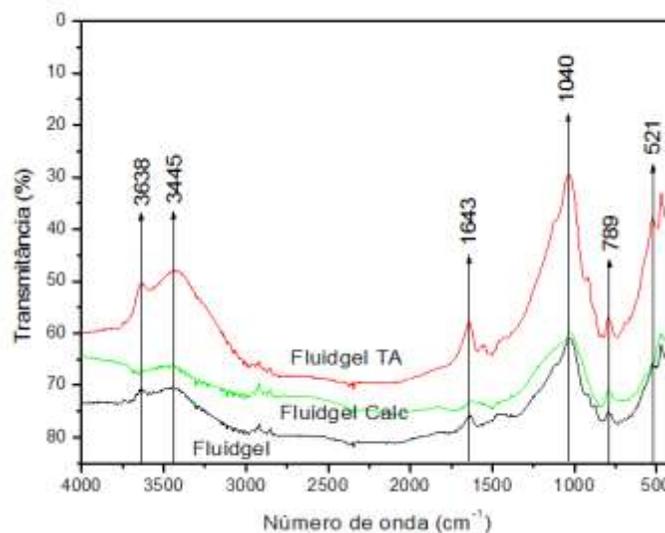


Figura 3: Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidgel, Fluidgel tratada com ácido (TA) e Fluidgel calcinada.

Morfologia

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam a imagem obtida no MEV, respectivamente, da argila Fluidgel comercial, Fluidgel tratada com ácido e da argila Fluidgel calcinada. Nas micrografias das amostras é possível observar que as partículas formam aglomerados de morfologia irregular e com dimensões variáveis, concordando com o comportamento

apresentado por Gomes⁽⁶⁾ para argilas deste grupo. De forma geral, verifica-se que a argila comercial possui macroporos, que não foram observados nas argilas tratada com ácido e calcinada.

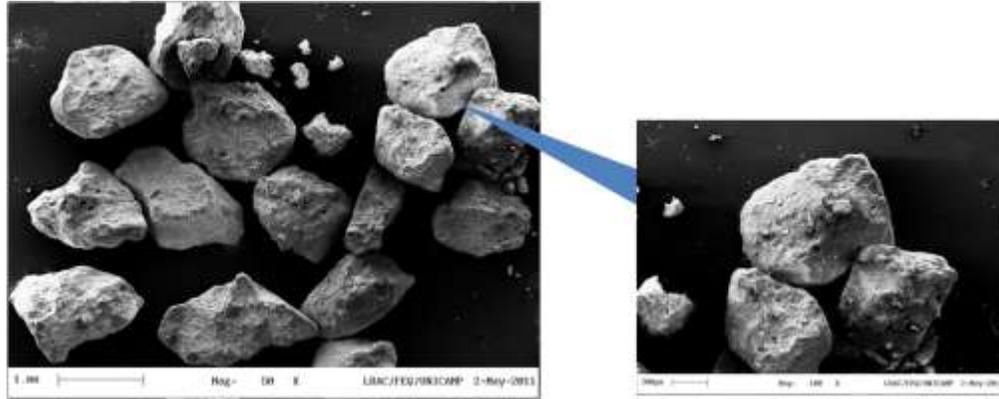


Figura 4: Micrografia da argila Fluidgel comercial.

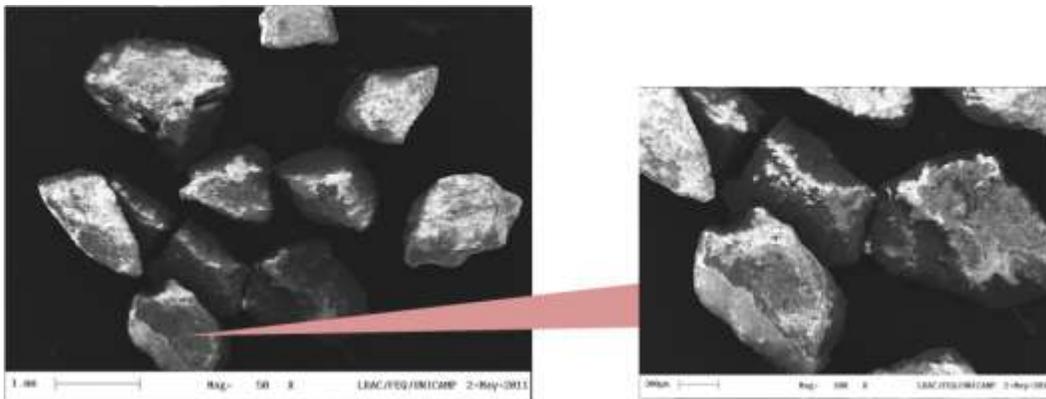


Figura 5: Micrografia da argila Fluidgel tratada com ácido.

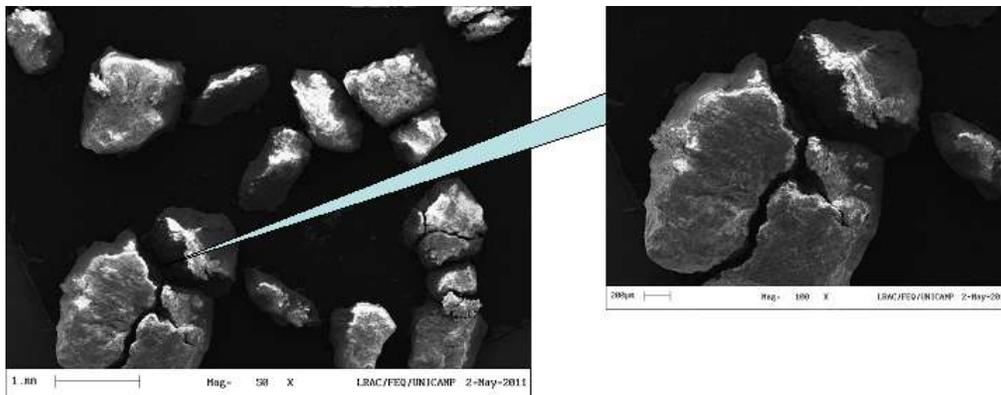


Figura 6: Micrografia da argila Fluidgel calcinada.

Cinética de Remoção do Zinco pelas Argilas em Sistema Estático

A cinética de remoção do zinco pela argila Fluidgel TA é apresentada na Figura 7. A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o tempo mínimo de equilíbrio para adsorção de zinco variou entre 100 e 150 minutos. A quantidade máxima adsorvida de Zn foi de 0,06 mmol/g. A porcentagem de remoção foi de 44,6 %. Não foi observada a remoção do zinco pela argila Fluidgel calcinada. Os modelos propostos para avaliar a velocidade de remoção se ajustaram bem aos dados experimentais. A eficiência do ajuste pode ser verificada através da similaridade de comportamento entre a curva experimental e ajustadas (Figura 7). As constantes das taxas de remoção k_1 e k_2 obtidas dos ajustes dos modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, foram $1,26 \text{ min}^{-1}$ e $4,8 \text{ g/mmol} \cdot \text{min}$, respectivamente.

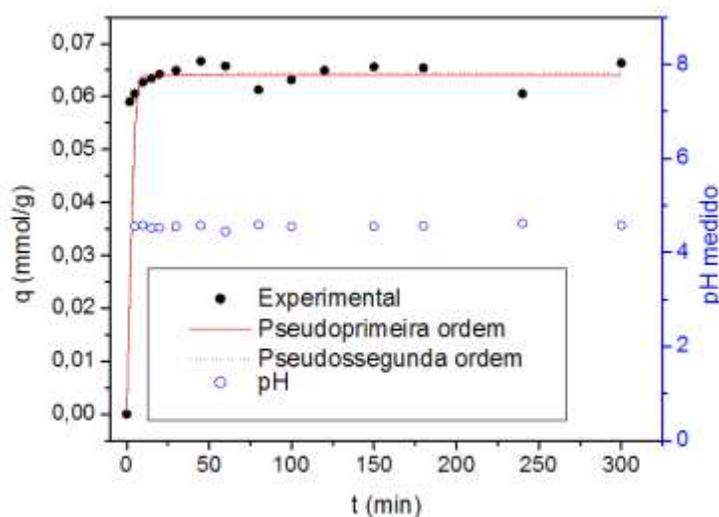


Figura 7: Cinética da remoção do zinco em argila Fluidgel TA, com ajustes não-lineares dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens e variação do (o) pH.

CONCLUSÕES

A composição química por EDX e FTIR, mostrou que os argilominerais da Fluidgel são característicos de argilas esmectíticas. O DRX apresentou aumento e redução da $d_{(001)}$, respectivamente, para as argilas tratada com ácido e calcinada, em relação a argila comercial. De acordo com as micrografias, não há uma distribuição muito

homogênea das partículas. Os resultados dos testes cinéticos indicaram que a sorção dos íons de cobre e zinco pelas argilas é rápida, sendo necessário um tempo mínimo 60 min para alcançar o equilíbrio. Não foi observada a remoção do zinco, em banho, com a argila Fluidgel calcinada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE, J. A. Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba. *Rev. Geo.*, v.16, n.1, p.35-48, 2003.
2. GALINDO, L. S. G.; ALMEIDA NETO, A. F. de; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. Removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. *Mater. Res.*, v.16, n.2, p.515 - 527, 2013.
3. ALMEIDA NETO, A. F. de; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. da. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. *Mater. Res.*, v.15, p.114 - 124, 2012.
4. VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. da. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *J. Hazard. Mater.*, v.176, p.109-118, 2010a.
5. VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. da. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.*, v.177, p.362-371, 2010b.
6. GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
7. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v.1-3, 1992.

8. SIBILIA, J. P. A guide to materials characterization and chemical analysis. New York: VCH Publishers, 1988.
9. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. E. Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification. London: Mineralogical Society, 1980.
10. LUVISON, C.; MIGNONI, M. L.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita MCM-71. Quím. Nova, v.32, n.1, p.45-47, 2009.
11. ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the X-ray irradiation technique. Euro. Polymer J., v.39, p.2323-2328, 2003.

CHARACTERIZATION OF SODIC BENTONITE CLAY AIMED AT YOUR USE OF ZINC ION ADSORPTION

ABSTRACT

In this study we evaluated the potential use of a commercial sodium bentonite clay, called Fluidgel, chemically and thermally treated, as an adsorbent in the removal of zinc ions from aqueous effluents. The chemical treatment was carried out with 10 g of clay dispersed in 100 mL of acetic acid 4 %. The heat treatment was obtained by calcination at 750 °C for 24 hours in muffle. These clays (commercial and treated) were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with chemical analysis by EDX spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR). The adsorption experiments were performed in thermostatic bath system, based on preliminary study of speciation metal cation. The adsorbed amount and percentage of total zinc removal, the equilibrium time, was 0.06 mmol/g and 45 %, respectively, using the acid-treated clay.

Key-words: Characterization, clays, adsorption, zinc