

AVALIAÇÃO DE ARGILA BENTONITA DO TIPO CHOCOBOFE NA ADSORÇÃO DE ZINCO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

J. V. do N. Silva ⁽¹⁾; J. R. Scheibler⁽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

e-mail : jvnsilva@ibest.com.br

RESUMO

Neste trabalho a argila esmectítica Chocobofe 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 na Região do Infravermelho (IV) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e adsorção física de nitrogênio (Método de BET). Um planejamento fatorial 2² foi conduzido com três pontos centrais em sistema de banho finito para determinar a percentagem de remoção (%R_{em}) 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 Chocobofe apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Zn²

Palavras-chave: Argila Chocobofe, Zinco, Banho finito.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso valioso em crescente demanda no mundo todo e que é exposta a numerosas fontes de poluição (1). Com o rápido desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias ocorrido nas últimas décadas, uma enorme quantidade de águas residuais industriais e domésticas tem sido produzida e descartada diretamente sem tratamento contribuindo substancialmente para a degradação do ambiente aquático (2). Estes efluentes normalmente contêm muitos poluentes que tem efeitos tóxicos aos ecossistemas e comprometem significativamente a qualidade dos corpos d'água (3).

A poluição ambiental causada pela disposição de metais pesados tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Os metais são introduzidos no meio ambiente como resultado das atividades industriais e desenvolvimento tecnológico (4), 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 (5).

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) (6).

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 (7).

As principais técnicas utilizadas para redução da quantidade de íons de metais pesados de águas poluídas são: precipitação química, troca iônica, adsorção, separação por membrana e métodos eletrolíticos (8).

O interesse, a pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de metais tem sido intensificada (2). As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados devido à grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de troca catiônica (9).

Este trabalho visa contribuir com estudos nesta área, cujo objetivo geral foi avaliar o desempenho da argila Chocobofe na remoção de zinco a partir de efluentes sintéticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

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

Caracterização da argila Chocobofoe Natural

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 ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), 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° .

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

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 caracterizadas 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} .

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.

Capacidade de troca de cátions (CTC)

Na determinação análise de capacidade de troca catiônica (CTC), a argila Chocobofoe 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 posta em contato 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. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60^\circ\text{ C} \pm 5^\circ\text{ C}$ por 24 horas para secagem.

Pesou-se 1,5g do material, que foi transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e hidróxido de sódio a 50% em seguida acoplou-se o frasco no aparelho de destilação Kjeldahl .

O NH_3 desprendido é recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico).

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 utilizou-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 = 0,1N; 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).

Preparação dos Efluentes Sintéticos

Foi preparada uma solução de nitrato de zinco contendo uma concentração de 1500 ppm de Zn^{2+} utilizando o sal nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 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 fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central.

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 estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 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) (10).

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

Teste	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

Ensaio de Banho Finito

A capacidade de remoção (q_{eq}) e a Percentagem de remoção ($\%R_{em}$) do metal zinco foram avaliadas por meio de ensaios em banho finito, utilizando a argila Chocobofe. Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios.

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 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 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 ($\%R_{em}$), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das equações 2 e 3, respectivamente:

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

Em que, $\%R_{em}$ 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).

Análise Estatística sobre as Respostas Percentagem de Remoção ($\%R_{em}$) e Capacidade de Remoção (q_{eq}).

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança.

Foi realizada a ANOVA para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura.

Pode-se encontrar um valor p para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se $p \leq 0,05$ há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade;

- Se $p \geq 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se houver curvatura, e valido usar um modelo quadrático.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Chocobofo (66 meq/100g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da Paraíba, conforme a literatura 50 a 90 meq/100g de argila (11).

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Chocobofo natural.

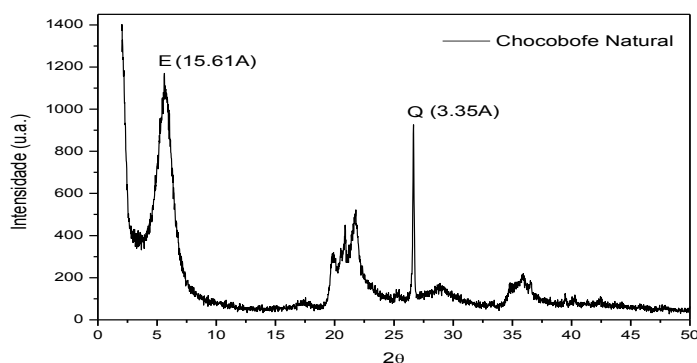
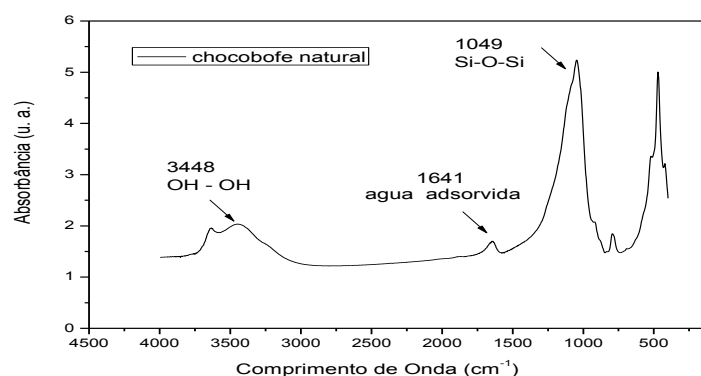


Figura 1. Difratograma da argila Chocobofo.

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 distancia interplanar de 15,61Å e 3,35Å característico das argilas esmectitas (11).

A Figura 2 apresenta os espectros na região do infravermelho da argila



Chocobofe.

Figura 2. Infravermelho da argila Chocobofe.

Com base no espectro apresentado na Figuras 2 para a amostra na forma natural, apresenta bandas na região entre 3750 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹, às quais são atribuídas às vibrações do estiramento dos grupos hidroxilas referente a água adsorvida na estrutura do material. Bandas são observadas em torno de 1050 cm⁻¹ relativas às vibrações dos grupos Si-O-Si das camadas tetraédricas de silicato, e bandas em torno de 920 cm⁻¹ relativas aos grupos Al-OH-Al das camadas octaédricas de alumina. (12-13)

Os resultados obtidos para as propriedades texturais da argila Chocobofe encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais da argila chocobofe.

Argila	S _{BET} (m ² /g)	V _{Ptotal} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Dp (nm)
Chocobofe	109	0,155	0,013	0,137	5,7

A argila Chocobofe apresentou um valor de área superficial específica de 109 m²/g e volume total de poros de 0,155 cm³/g, valores típicos encontrados na literatura para argilas esmectíticas da Paraíba (14).

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

Os resultados obtidos no planejamento experimental para o sistema de remoção de zinco em efluente líquido utilizando-se argila Chocobofe estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos do planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para a argila chocobofe.

Ensaio	pH	C ₀ Teórica (ppm)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	3	10	93,76	0,80
2	3	50	83,35	3,83
3	5	50	92,13	4,24
4	5	10	98,82	0,84
5	4	30	96,98	2,57
6	4	30	97,32	2,58
7	4	30	97,15	2,57

Analisando o comportamento do conjunto de dados obtidos pela tabela 3 foi verificado que a argila Chocobofe apresentou para os ensaios 2 e 3 os melhores resultados com capacidade de remoção atingindo 4,24 mg de metal removido/g de argila (pH 5 e concentração 50 ppm), e boa percentagem de remoção (83,35-98,82%). Pode-se observar que os resultados obtidos foram favorecidos por elevados valores da concentração inicial de Zn²⁺.

Quanto mais ácida for a solução maior a competição entre os íons H⁺ e os íons dos metais de transição a ser adsorvido, o que dificulta o processo de adsorção (15). Em pH superior a 7, há uma precipitação do metal na forma de hidróxido de zinco, o que aumenta a porcentagem de remoção (16). No entanto, na faixa de pH entre (3-5), os efeitos da precipitação do metal (Zn²⁺) em forma de hidróxidos são reduzidos, e que a avaliação da porcentagem e capacidade de remoção leva em consideração apenas a adsorção (17).

Os bons resultados são explicados pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila esmectítica pelo metal zinco, que apresenta uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da montmorilonita, a afinidade segue a seguinte seqüência: $Ca^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ (18).

Análise estatística sobre as respostas Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de remoção (q_{eq})

O planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 repetições no ponto central para o banho finito, foi analisado utilizando um software estatístico (*Minitab 15.0*).

O modelo de regressão linear múltipla pode ser representado de forma

genérica como:

$$y_j = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_{ji} + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

onde y_j representa a variável dependente (resposta) na condição experimental j , b_i ($i = 0, 1, \dots, k$) são os coeficientes de regressão linear, x_{ij} são as variáveis independentes e ε_j é o erro associado a cada condição experimental j .

Os modelos obtidos e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração e pH, com relação as variáveis dependentes: percentagem de remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}). Representados pelas equações 5 e 6 respectivamente.

$$\% Rem = 90,1675 + 2,06500 \cdot xpH + 0,0465000 C_0 \cdot xpH \quad (5)$$

$$q_{eq} = 0,108625 + 0,0623875 \cdot xC_0 - 0,023625 \cdot xpH \quad (6)$$

onde, %Rem é a percentagem de zinco removido; q_{eq} é a capacidade de remoção (mg/g); C_0 é o nível da concentração inicial (mg/L); pH é o nível do potencial hidrogeniônico.

A análise estatística comprovou um efeito significativo do pH e da interação ($C_0 \cdot xpH$) sobre a percentagem de remoção. Para a capacidade de remoção observa-se significância apenas para a variável (concentração inicial). O modelo apresentado para %Rem (Equação 5) mostra uma influência positiva para os seguintes fatores: interação dos fatores ($C_0 \cdot xpH$) e do (pH), com uma maior dependência do pH (2,06500%).

O modelo apresentado para q_{eq} (Equação 6) mostra uma dependência do C_0 (0,0623875 %) e uma influência negativa do pH (0, 023625 %).

As Figuras 3 e 4 mostram os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre as respostas Percentagem de Remoção ($\%R_{em}$) e Capacidade de Remoção (q_{eq}) do sistemas metal/argila, onde os efeitos estatisticamente significativos são mostrados à direita da linha vertical que indica o limite de confiança de 95%.

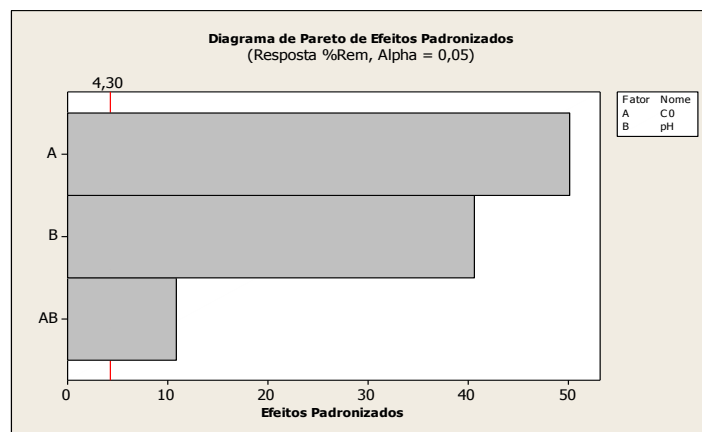


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta $\%R_{em}$. (Obs. O efeito de curvatura foi desconsiderado).

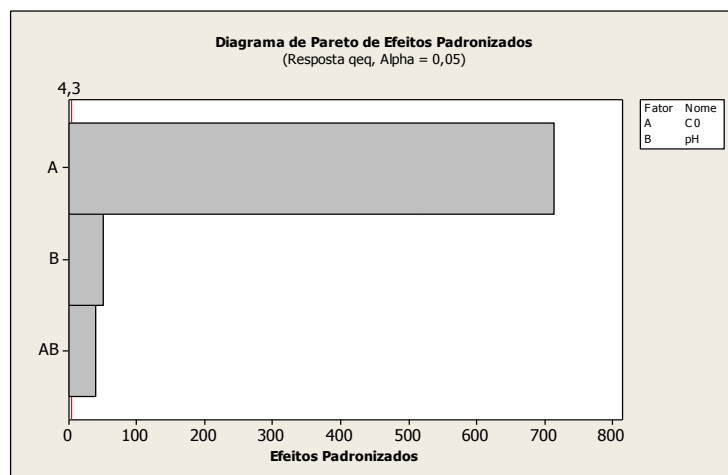


Figura 3. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta q_{eq} . (Obs. O efeito de curvatura foi desconsiderado).

Através da análise estatística dos dados, expressa visualmente pelos gráficos diagramas de Pareto (Figuras 3 e 4), verifica-se efeito significativo das variáveis estudadas, corroborando com os valores apresentados nos modelos.

CONCLUSÕES

O processo de adsorção para (Zn^{2+}), no sistema de banho finito, utilizando a fe apresentou boa percentagem de remoção (83,35-98,83%), levando em consideração que não houve precipitação do metal. Em relação à capacidade de adsorção, a argila apresentou um potencial de remoção (máximo de 4,24 mg metal/g de argila).

Através da análise estatística realizada para o processo de remoção de zinco em sistema de banho finito, ficou comprovado que, o fator pH apresenta influência sobre as respostas: percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}). Entretanto, verificou-se influência dos fatores concentração inicial e a interação dos fatores apenas na resposta percentagem de remoção (% R_{em}).

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. CHATTERJEE, S.K.; BHATTACHARJEE, I. AND CHANDRAN, G. Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*. *Hazardous Materials*, v. 175, p. 117-125, 2010.
2. AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 36–59, 2011.
3. WANG e PENG, 2010 Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 11-24, 2010.
4. SILVA M. L. P.; RODRIGUES M. G. F.; SILVA M. G. C.; Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. *Cerâmica*, v. 55, p. 11-17, 2009.
5. ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MODENES, A. N.; THOME, L. P.; PALACIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P.; Szymanski, N.; Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 2-3, 2009.
6. FU F., WANG Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.
7. ZHANG, H.; TONG, Z.; WEI, T.; TANG, Y. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination*, v. 276, p. 103–108, 2011.
8. FENG, N; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J.; Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. *Journal of Hazardous Materials*; v. 185, p. 49 – 54, 2011.
9. PATRÍCIO, A.C.L.; DA SILVA M.M.; LIMA W.S.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F.; Tratamento e caracterização de argilas (brás gel e bentonita verde) visando o uso em testes de remoção de zinco de efluentes sintéticos. *Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas*,

PE, 2011.

10. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. São Paulo – SP, LTC Editora, 2ª Ed., 2003.

11. SOUZA-SANTOS P.; Ciência e Tecnologia de Argilas, Edgard Blücher, Ed.; São Paulo, 1992.

12. RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ F. R.; Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. Cerâmica v.52, p. 260-263, 2006

13. PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de Metais Pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) Utilizando Como Adsorvente a Argila Brasgel Organofilizada. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

14. RODRIGUES, M. G. F. Caracterização física e catalítica de esmectitas de Boa Vista, Paraíba, Brasil. Cerâmica, v. 49, p. 146-150, 2003.

15. INGKEZAKIS, 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.

16. KAYA, A.; ÖREN, A. H.; Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. **J. Hazard. Mater.**, v. 125, p. 183-189, 2005.

17. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. Scientia Plena, v. 8, 04990-1, 2012.

18. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, v.1, 2006.

EVALUATION BENTONITE CLAY CHOCOBOFE IN ADSORPTION TYPE OF ZINC IN BATH FINITE SYSTEM

ABSTRACT

In this work the smectite clays from Chocobofe 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), Infrared Spectroscopy in the Region (IV) and Cation Exchange Capacity (CEC) and nitrogen adsorption (BET method). A 2² 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 of 83.35 to 98.83% and 3.83 to 4.24 percent removal mg / g capacity for removal were achieved in experiments, indicating that the use of clay Chocobofe appears as a promising alternative to remove of Zn²⁺

Keywords: Clay Chocobofe, Zinc, finite bath.