

Utilização da argila Brasgel organofilizada para remoção de Pb²⁺

Use of organophilized Brasgel clay for Pb²⁺ removal

DOI:10.34117/bjdv7n7-580

Recebimento dos originais: 07/06/2021

Aceitação para publicação: 28/07/2021

Aline Cadigena Lima Patrício

Doutor em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG),
Instituição de atuação atual: LABNOV -UFCG

R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-970.

E-mail: cadigena@hotmail.com

Anna Karoline Freires de Sousa

Mestre em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG),
Instituição de atuação atual: LABNOV - UFCG

R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-970.

E-mail: engenheirakaroline@outlook.com

Wellington Siqueira Lima

Doutor em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG),
Instituição de atuação atual: UEPB

Rua Francisco Alves Ramalho, 997, Bairro: Itararé, Jardim Botânico II, Cep: 58408308

E-mail: wsl_20@yahoo.com.br

Francisco Alex de Sousa Silva

Graduando em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
(UFCG) Instituição de atuação atual: LABNOV -UFCG

R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-970.

E-mail: francisco.sousa@eq.ufcg.edu.br

Marta Lígia Pereira da Silva

Doutor em Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
(UFRN) Instituição de atuação atual: UFRSA

Rua Francisco Mota Bairro, 572 - Pres. Costa e Silva, Mossoró - RN, 59625-900.

E-mail: martaligia@ufersa.edu.br

Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Doutora em Chimie Appliqué – Université de Poitiers – France.

Instituição de atuação atual: LABNOV - UFCG

R. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-970.

E-mail: meirygfr@hotmail.com; meiry.rodriques@ufcg.edu.br

RESUMO

Neste estudo a argila nacional denominada Brasgel, foi modificada através de tratamento químico (organofilização) que consiste no processo de troca catiônica utilizando o sal quaternário de amônio denominado cloreto de distearil dimetil amônio (surfactante catiônico, denominado Praepagen WB). A argila Brasgel e a argila tratada com o

Praepagen foram utilizadas no processo de remoção de chumbo em meio aquoso. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, análises térmicas, espectroscopia na região do infravermelho, Capacidade de troca de cátions e espectrofotometria de raios X por energia dispersiva. As análises de DRX confirmaram a intercalação dos íons orgânicos no espaço intercamada da ABN. Os resultados de IV evidenciam a presença de novas bandas características das moléculas do surfactante PRAEPAGEN. A comparação entre os dois adsorventes (ABN e AO-DSDMAC) mostra que as referidas amostras apresentam o mesmo potencial como descontaminante de água contendo Chumbo como poluente. Os resultados deste trabalho mostram que a presença do surfactante não influenciou a capacidade de adsorção do chumbo.

Palavras- Chave: Adsorção, argila Bragel, Organofilização, Chumbo.

ABSTRACT

In this study, the national clay called Brasgel was modified through chemical treatment (organophilization) which consists of the cation exchange process using the quaternary ammonium salt called distearyl dimethyl ammonium chloride (cationic surfactant, called Praepagen WB). Brasgel clay and clay treated with Praepagen were used in the lead removal process in aqueous media. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, infrared spectroscopy, Cation exchange capacity and energy dispersive X-ray spectrophotometry. XRD analyzes confirmed the intercalation of organic ions in the ABN interlayer space. The IV results evidence the presence of new characteristic bands of the PRAEPAGEN surfactant molecules. The comparison between the two adsorbents (ABN and AO-DSDMAC) shows that these samples have the same potential as a decontaminant of water containing Lead as a pollutant. The results of this work show that the presence of the surfactant did not influence the lead adsorption capacity.

Key-words: Adsorption, Brasgel clay, Organophilization, Lead.

1 INTRODUÇÃO

Intensas atividades industriais, provenientes do rápido crescimento humano e da necessidade de produção desenfreada para manter e avançar o atual padrão social, econômico e de bem-estar, resultam na contaminação de águas residuais com vários metais pesados advindos dos resíduos gerados e descartados globalmente. É cada vez maior a preocupação socioambiental e dos órgãos ambientais com a contaminação da água por metais pesados provenientes de efluentes industriais [1].

A contaminação por metais ocasiona diversos problemas no ambiente aquoso, onde são despejados resíduos industriais. A ingestão de água contaminada por Alumínio, Arsênio, Bário, Berílio, Cádmiu, Chumbo, Mercúrio, Níquel e Zinco ocasionam intoxicações graves visto que tais elementos alteram as estruturas das células presentes no organismo humano e afetam o funcionamento de enzimas essenciais ao substituir metais que são tidos como cofatores em atividades enzimáticas importantes para a manutenção e funcionamento do organismo humano [2].

A resolução 430, publicada em 2011 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe acerca das condições padrões, parâmetros e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Esta resolução apresenta como valor máximo permitido de Zinco em efluentes que são despejados em corpos de água uma concentração de 5 mg/L (cinco miligramas de Zinco por litro de água). Para o descarte de efluentes contendo Chumbo o valor permitido é ainda menor, sendo de 0,5 mg/L (meio miligrama de Chumbo por litro de água) [3].

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação química, ultrafiltração, osmose reversa, flotação, troca iônica, adsorção, tratamento eletroquímico e coagulação-flotação. Pode-se enumerar diversas vantagens e desvantagens em cada um desses processos. Entre as desvantagens pode-se citar os altos custos e manutenção nas importações de alguns reagentes utilizados [4-7].

Dentre as técnicas descritas acima a adsorção configura-se como uma técnica de fácil aplicação, e com isso diversos estudos com argilas são relatados na literatura [8-18].

As argilas são constituídas por minúsculos cristais lamelares que formam grãos menores que 0,1 mm, caracterizadas como um material naturalmente terroso, que comumente adquire plasticidade quando umedecidas com água podendo também haver a formação de soluções coloidais com sua diluição e agitação. Sendo compostas essencialmente em sua grande maioria por sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros. Dentre os tipos de argilas, os argilominerais são uma subcategoria de argilas, formados por silicatos de alumínio hidratados e ferro que podem conter teores de elementos alcalinos ou alcalino-terrosos [19-20].

A argila possui grande capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação, podendo ser modificada ou submetida a processos para melhoria de suas propriedades. Dentre as modificações, pode-se destacar a organofilização que é definida como a inserção de moléculas orgânicas. Esta inserção faz com que ocorra expansão entre os planos da argila, mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica [21].

Um crescente número de pesquisas [22-28], inclusive no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), têm realizado estudos empregando argilas para evidenciar a sua eficiência em aplicações diversas [29-38] incluindo a remoção de metais pesados [39-47].

Em virtude dessa problemática, busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de metais pesados mais eficientes. Em resposta a essa demanda, pretende-se com este estudo, preparar adsorventes que permitam a melhoria do tratamento desses efluentes industriais. Portanto o objetivo deste trabalho é obter e caracterizar argilas organofílicas a partir de uma argila esmectítica natural e dois sais quaternários de amônio na remoção de metais pesados. Aplicada, neste estudo, a argila Brasgel, foi modificada com dois sais distintos e a mistura deles e utilizada como adsorvente na eliminação de contaminantes inorgânicos (Zinco, Chumbo e Zinco/Chumbo).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

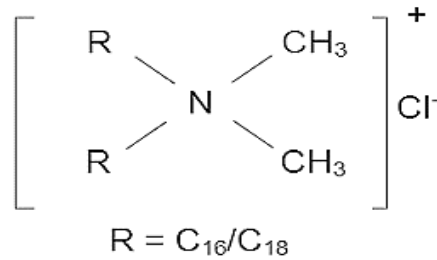
A argila utilizada neste trabalho foi a Brasgel, fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande, Paraíba, Brasil. O sal quaternário de amônio: cloreto de distearil dimetil amônio, (um surfactante catiônico, denominado Praepagen WB – DSDMAC, disperso em isopropanol aquoso com um conteúdo ativo de 80%) foram cedidos pela Clariant. Carbonato de Sódio PA (Na_2CO_3), Merk.

2.2 MÉTODOS

Preparação da Argila Organofílica: a argila Brasgel foi submetida ao procedimento de troca catiônica com o sal quaternário de amônio [43, 47]. Inicialmente realizou-se a desagregação da argila Brasgel (ABN) em peneira malha 200 mesh (abertura de 0,005 mm), adicionou-se a argila lentamente, e sob agitação mecânica constante em becker de vidro contendo 768 mL de água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila, totalizando 32 gramas de argila. Após a dispersão o material permaneceu em agitação por 20 minutos. Realizou-se então o tratamento com carbonato de sódio para tornar a argila sódica: adicionou-se solução concentrada de carbonato de sódio a 20 %, com agitação constante e aquecimento até 95 °C. Realizou-se então a adição de sal quaternário de amônio de modo que obtivesse o material denominado AO-DSDMAC.

A estrutura do sal quaternário de amônio encontra-se na Figura 1.

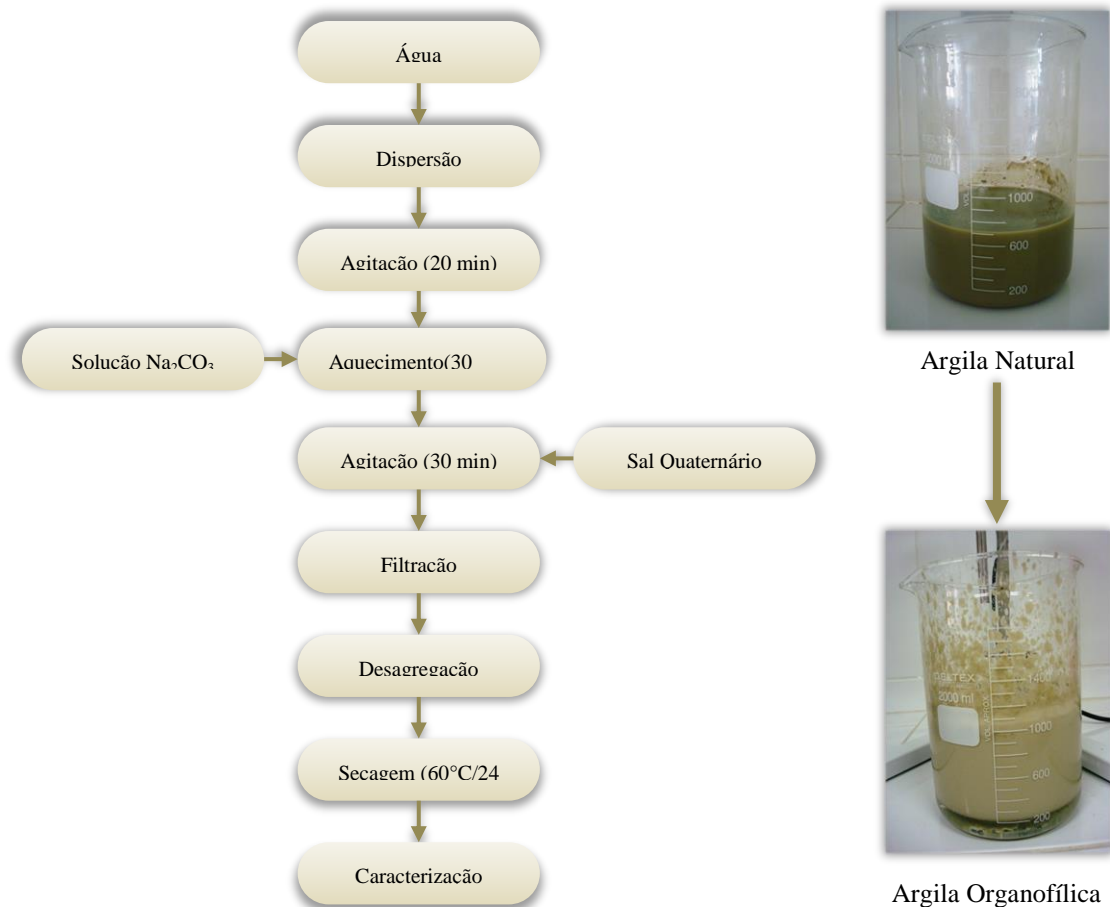
Figura 1. Estrutura do sal quaternário (surfactante) utilizado Praepagen.



Após o resfriamento, realizou-se o tratamento com o sal quaternário de amônio selecionado para obtenção de cada tipo de material desejado conforme etapas a seguir. Acrescentou-se aos poucos o sal de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila, após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos. Após a adição do sal de amônio, a dispersão foi filtrada com auxílio de funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram secos em estufa a 60 °C ± 5 °C por 24 horas.

Na Figura 2 está apresentado o diagrama das etapas de preparação da argila organofílica.

Figura 2. Diagrama esquemático da preparação da argila organofílica.



As amostras são codificadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Codificação
Argila Brasgel natural	ABN
Argila organofílica Praepagen	AO-DSDMAC

2.3 CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Análise química

As análises químicas foram obtidas utilizando Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (Shimadzu modelo 720).

2.3.2 Difração de raios-X

A Difração de raios-X realizada utilizando um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de $0,02 \theta$ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2° a 50° .

2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros das amostras foram obtidos usando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP IR. As amostras foram submetidas a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. Os espectros IV foram obtidos nos comprimentos de onda na faixa de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ até 2 cm^{-1} resolução.

2.3.4 Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento de Termogravimetria (TG) de marca TA Instruments e modelo SDT Q600, simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA), com uso de vazão de 100 ml/min. de ar, desde a temperatura ambiente até 1000°C , utilizando uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

2.3.5 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de Troca de Cátions foi medida pelo Método de Kedjal: Inicialmente, pesou-se 5,0 g da amostra de argila e colocou-se em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida colocou-se o erlenmeyer em agitador magnético e deixou-se sob agitação constante 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas para secagem. Pesou-se 1,5 g do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho. Adicionou-se hidróxido de sódio a 50 % até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então 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). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 . Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi um destilador de nitrogênio da marca ALPAX, modelo LS1904 220. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação A:

$$\text{CTC} = \frac{N \times f \times V_{\text{HCl}} \times 100}{M} \quad (\text{A})$$

Em que: CTC: capacidade de troca catiônica (meq/g); N: normalidade do HCl = 1 N; f: fator de correção do ácido ($f = 1$); V_{HCl} : volume de HCl gasto na titulação (mL); M: massa da amostra (g).

2.3.6 Planejamento Experimental

Para a obtenção da solução de chumbo foi utilizado o sal de nitrato de chumbo hexahidratado ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). As concentrações iniciais das soluções foram selecionadas com valores de 10, 30 e 50 mg/L.

O segundo fator selecionado foi o pH, sendo os valores de pH de 3, 5 e 7. 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 %.

O tipo de planejamento utilizado foi o 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando assim sete ensaios para os dois tipos de argilas selecionadas: ABN e AO-DSDMAC. Foram utilizados três pontos centrais entre as variáveis, constituindo assim, sete (7) experimentos realizados. A partir do planejamento pode-se trabalhar com a variação de dois fatores simultaneamente. A adição de três pontos centrais permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 [48].

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguindo rigorosamente a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo chumbo com concentrações iniciais de 10, 30 e 50 mg/L. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 e 5,0; de acordo com a matriz de ensaios 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 minutos observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica.

Na Tabela 2 estão apresentados os ensaios realizados para as amostras ABN e para AO-DSDMAC. Os ensaios foram realizados simultaneamente.

Tabela 2 – Planejamento experimental $2^2 + 3$ para a argila Brasgel e organofílica. Condições experimentais: T = 25 °C, 200 rpm, 5 horas.

Ensaio	C_0 (mg/L)	pH	C_0 (mg/L)	pH
1	10	3	10	3
2	50	3	50	3
3	50	5	50	5
4	10	5	10	5
5	30	4	30	4
6	30	4	30	4
7	30	4	30	4

Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo chumbo ou zinco separadamente e posteriormente com a interação bimetálica com

concentrações de 10, 30 e 50 mg/L. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 e 5,0; de acordo com a matriz de ensaios 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 minutos observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica.

Foi empregada a espectrofotometria de absorção atômica para detectar o teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) e o percentagem de remoção total (%Rem) dos metais foram avaliados por meio de ensaios em banho finito, pela ABN e organofílica.

A percentagem de remoção total (%Rem) dos metais, chumbo e zinco, bem como a capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidas através das equações, B e C, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (B) \quad q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (C)$$

Em que: %Rem: percentagem de remoção total; C_0 : concentração inicial (mg/L); C: concentração final (mg/L); q_{eq} : capacidade de remoção em equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente); V: volume da solução (mL); m: massa de adsorvente (g); C_0 : concentração inicial (mg/L); C: concentração final (mg/L).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de composição química da argila ABN.

Tabela 3 - Composição química (% em massa) da amostra.

Composição química	ABN (%)
SiO ₂	66,59
Al ₂ O ₃	16,53
Fe ₂ O ₃	10,12
K ₂ O	0,40
MgO	2,13
CaO	1,53
Outros	2,67
Total	100

Analisando os resultados, observa-se que a amostra apresentou maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se confrontado com os outros componentes, totalizando os percentuais acima de 80 % na amostra. A amostra também apresentou um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Os óxidos com teores menores de 1 %, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio e o cálcio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis, comprovando que a argila ABN possui alto potencial de troca iônica [19, 41, 49].

Na Tabela 4 estão apresentados os valores da CTC das amostras.

Tabela 4 - Valores das Capacidades de Troca Catiônica (CTC) das amostras.

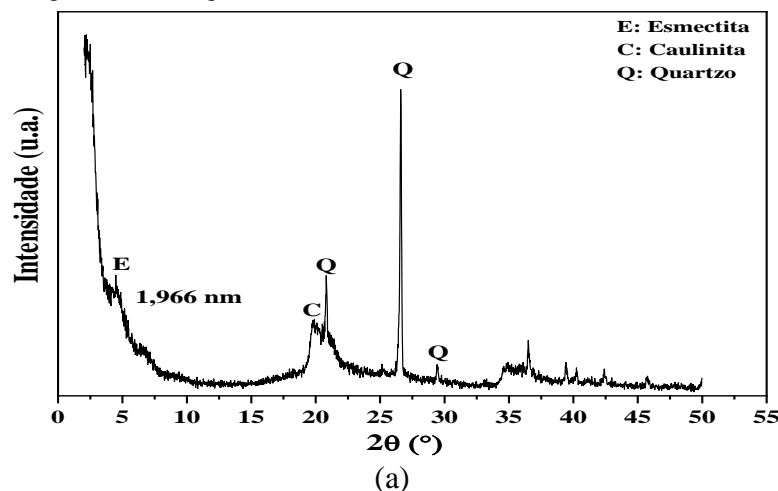
Amostras	CTC (meq/100g de argila)
ABN	92
AO-ADSDMAC	4

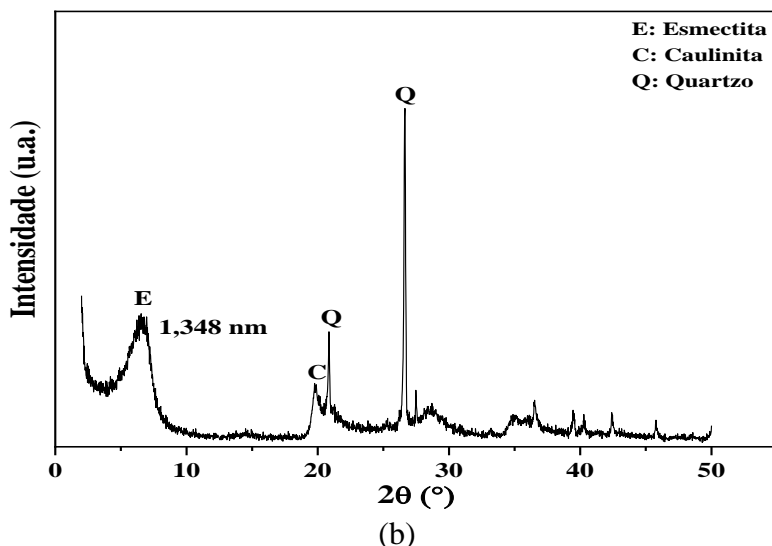
O valor da capacidade de troca catiônica da amostra ABN (92 meq/100 g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila [50, 51, 39]. O parâmetro Capacidade de Troca de Cátions é extremamente importante no estudo de argilas sendo encontrado o valor de 4 meq/100g para a amostra AO-DSDMAC.

O valor do espaçamento basal obtido modifica de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado no método de preparação [21].

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas das amostras ABN, AO-DSDMAC, respectivamente.

Figura 3. Difratogramas das amostras ABN (a) e AO-DSDMAC (b).





A equação de Bragg foi utilizada para a determinação dos valores de distância basal d_{001} e usada para calcular as principais reflexões [52].

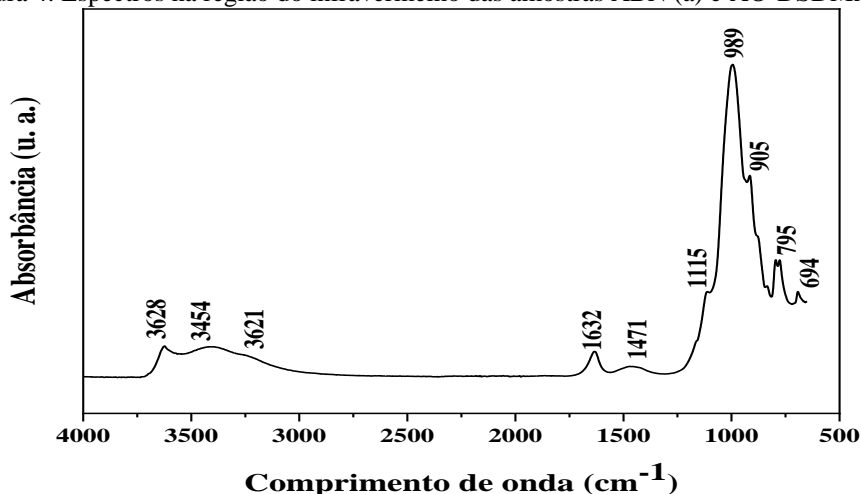
De acordo com difratograma de raios X (Figura 3a) é possível verificar que a amostra ABN possui o pico característico do argilomineral esmeclita, com um espaçamento basal ($d_{(001)}$) de 1,348 nm [50], além disso possui alguns picos característicos do material não-esmeclítico, tais como a caulinita e o quartzo [51, 53].

O mesmo comportamento da estrutura pode ser observado para a argila organofílica, apresentando os mesmos picos característicos da argila sem tratamento, no entanto, é possível observar que houve uma mudança na distância interplanar da argila [54-60].

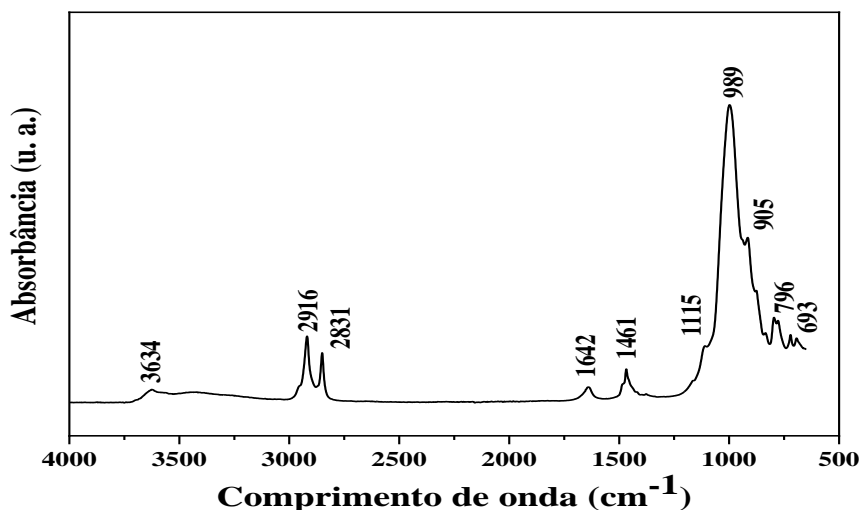
A avaliação inicial da estrutura da argila modificada (AO-DSDMAC) foi feita através de difratometria de raios X (XRD), monitorando-se a mudança de posicionamento do pico característico de difração $d_{(001)}$. Nos dados extraídos do difratograma e mostrado na Tabela 5, constata-se que o valor de $d_{(001)}$ foi aumentado com o processo de organofilização e o valor foi de 1,966 nm, confirmando a hipótese de que o cátion orgânico foi intercalado nos espaços interlamelares da argila [54, 58-59].

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho amostras ABN e AO-DSDMAC, estão apresentados na Figura 4.

Figura 4. Espectros na região do infravermelho das amostras ABN (a) e AO-DSDMAC (b).



(a)



(b)

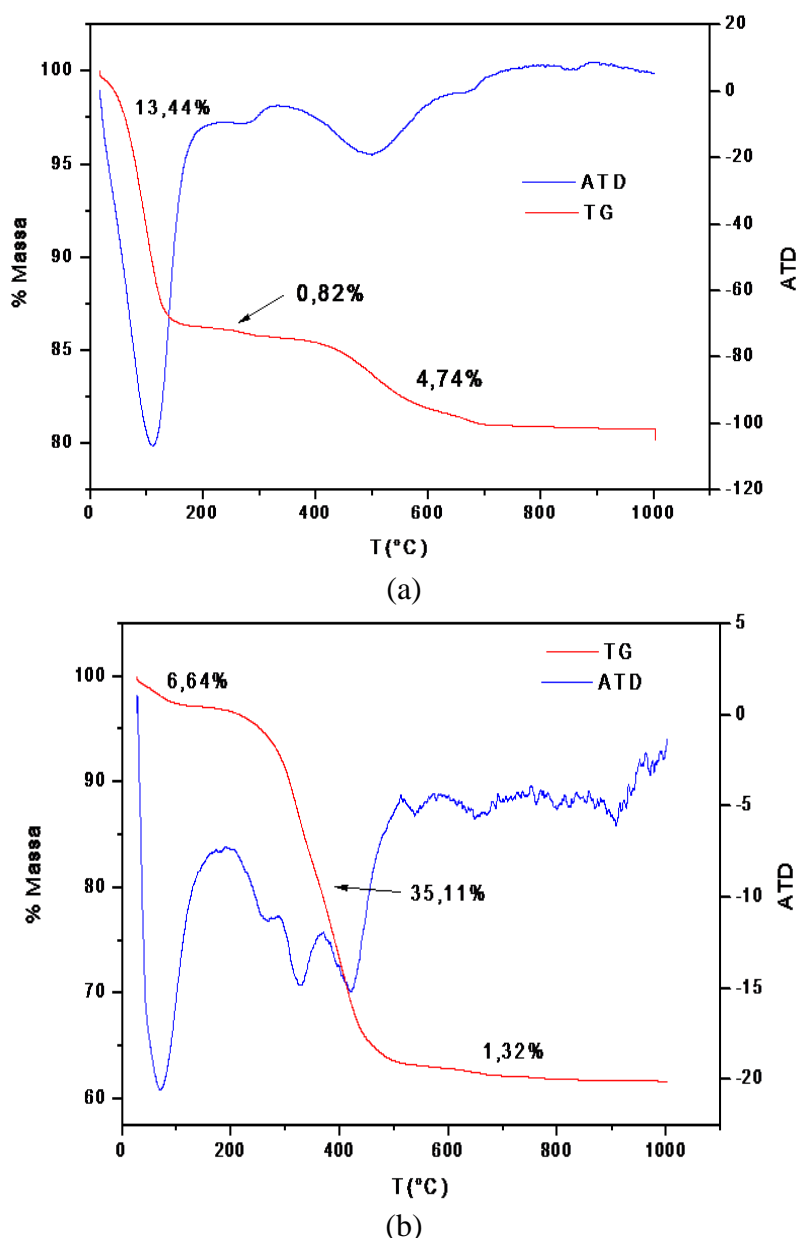
Analisando o espectro na região do infravermelho da argila ABN (Figura 4a), contata-se, a existência de bandas existentes na região de 3621-3628 cm^{-1} , são relativas às vibrações de estiramento do grupo funcional OH livre ou combinado (Al – OH) (HAIR, 1967). As bandas presentes na região em torno de 1632 – 1471 cm^{-1} são atribuídos às vibrações (H-OH) e (O-H-O) presentes nas moléculas de água adsorvidas. As bandas presentes na região de 905 - 1115 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e grupos silanois (Si-OH) presentes na estrutura dos catalisadores e as próximas as bandas abaixo da região de 905 cm^{-1} são correspondentes às características das ligações Si-O-Al [60-64].

Comparando os espectros de infravermelho da ABN com o da amostra AO-DSDMAC, observa-se que na argila organofilizada há presença de novas bandas

correspondentes ao sal alquil amônio. As amostras apresentam bandas na região compreendida entre 2916 cm^{-1} e 2831 cm^{-1} , as quais são atribuídas as vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila referente a água adsorvida na estrutura do material [60]. A presença das bandas de absorção devido aos grupos, CH_2 e CH_3 referentes aos sais orgânicos, nos espectros infravermelhos da argila Organofílica evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila [36, 47, 62-66].

Na Figura 5 são mostradas as curvas TG (termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial) das amostras ABN e AO-DSDMAC.

Figura 5. Curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica das amostras ABN (a) e AO-DSDMAC (b).



Observa-se através da curva TG da amostra ABN (Figura 5a) uma perda de massa de cerca de 13,44 %, devido a perda de água livre e pela curva de ATD verifica-se o caráter endotérmico dessa perda que ocorre entre 19 °C e 150 °C, percebe-se também uma perda de massa de 0,82 % entre 160 °C e 344 °C provavelmente devido à perda de matéria orgânica presentes na argila. Outra perda de massa de ordem de 4,74 %, é observada entre 350 °C e 710 °C devido à perda de hidroxila estrutural. Diante do exposto, a análise termogravimétrica para a amostra da ABN, indica visivelmente uma perda total de massa de 19 %. Este resultado está em concordância com o resultado encontrado na literatura [67].

A curva de ATD para a amostra AO-DSDMAC (Fig. 5c) exibe um pico endotérmico que se inicia quando a temperatura atinge 27 °C e termina em 105 °C, com perda de massa de 6,64 % confirmada através da curva de TG referente à perda de água livre [67-69], observa-se ainda um pico endotérmico entre 108 °C e 510 °C atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Praepagen, com uma grande perda de massa de 33,88 % [20]. A decomposição final do sal ocorre entre 515 °C e 740 °C, com uma perda de massa de cerca de 1,32 %. A perda total de massa para a AO-DSDMAC corresponde a aproximadamente 41,84 %.

Analisando as técnicas de caracterização, fica evidente que os resultados referentes às análises térmicas estão em concordância com os resultados obtidos por difração de Raios X e a Espectroscopia na região do Infravermelho.

3.2 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS - PROCESSO EM SISTEMA BATELADA

Os resultados obtidos, a partir de um estudo realizado em processo batelada para a remoção de Chumbo em efluente sintético, onde os adsorventes empregados foram as amostras ABN e AO-DSDMAC estão dispostos nas Tabelas 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos do planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para as amostras ABN e AO-DSDMAC com o metal Chumbo.

Ensaio	Variáveis		ABN			
	C ₀ (mg/L)	pH	Remoção (%)	q _{eq} (mg/g)	Remoção (%)	q _{eq} (mg/g)
1	10	3	86,41	0,45	24,08	0,12
2	50	3	82,95	3,12	34,84	1,31
3	50	5	99,73	3,75	99,68	3,74
4	10	5	98,06	0,51	95,73	0,49
5	30	4	99,55	2,19	70,14	1,54
6	30	4	99,50	2,19	70,32	1,55
7	30	4	98,82	2,17	65,27	1,43

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, o ensaio 3 apresentou percentagem de remoção total de chumbo (%Rem) máxima de 99,73 % e capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) 3,75 mg/g, para a amostra ABN. A amostra AO-DSDMAC apresentou percentagem de remoção total de chumbo (%Rem) máxima de 99,68 % e capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) 3,74 mg/g, oferecendo as melhores condições de remoção (pH 5 e concentração 50mg/L).

Verifica-se que, tanto pra ABN quanto para a argila AO-DSDMAC, os melhores resultados de percentagem de remoção total de chumbo são atingidos no nível mais alto de pH (pH 5). Em relação à resposta capacidade de remoção em equilíbrio, os melhores resultados são atingidos no nível mais alto de concentração ($C_0 = 50$ mg/L).

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação dos metais (Zn^{2+} e Pb^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção [70]. Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação [71].

As capacidades de adsorção de Pb^{2+} para os adsorventes usados no presente trabalho foram comparadas com as de outros adsorventes relatados na literatura (Tabela 6).

Table 6 – Remoção da adsorção de metais pesados usando vários adsorventes.

Adsorventes	Metal pesado	Parâmetros	q_{eq} (mg/g)	Referência
Brasgel	Pb^{2+}	C_0 (10, 30, 50 mg/L) pH (3,0; 4,0; 5,0) mechanical agitation = 200 rpm/ t = 5 h	3,75	Este trabalho
AO-DSDMAC	Pb^{2+}	C_0 (10, 30, 50 mg/L) pH (3,0; 4,0; 5,0) mechanical agitation = 200 rpm/ t = 5 h	3,74	Este trabalho
Chocobofe clay	Pb^{2+}	C_0 (10, 30, 50 mg/L) pH (3,0; 4,0; 5,0) mechanical agitation = 200 rpm/ t = 5 h	3,36	[14]
Gray clay	Zn^{2+}	pH (6,0 a 8,0) C_0 (10 to 50 mg/L) mechanical agitation (100 to 200 rpm) / t = 5 h	4,37	[40]
BBT e BBT modificada	Pb^{2+}	C_0 (0.110 to 4.35 mmol/dm ³)/ t = 24 h	10,01 13,28	[72]
MMT e DETA-MMT	Pb^{2+}	C_0 (300 mg/L)/ t = 12 h	27,50 54,00	[73]

Com base na remoção de metais pesados, a argila ABN e AO-DSDMAC foram eficientes, com valores q_{eq} de 3,75 e 3,74 mg/g para Pb^{2+} , respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores [14, 40].

4 CONCLUSÕES

A análise por difração de Raios X evidenciou que na amostra ABN há presença do argilomineral esmectítico. Observou-se também o aparecimento de picos característicos do quartzo e caulinita.

A síntese da argila organofílica foi realizada a partir da ABN pela troca catiônica dos íons Na^+ pelo surfactante Praepagen. Os dados de DRX indicaram uma expansão lamelar de 1,348 para 1,966 nm comprovando a presença do surfactante no espaço interlamelar. Por meio dos resultados da análise de IV, constata-se a presença de novas bandas características das moléculas do sal quaternário de amônio evidenciando a organofilização da argila ABN.

Dois adsorventes foram estudados para a remoção de chumbo em sistema batelada e os experimentos conduzem às seguintes conclusões:

Os parâmetros pH e concentração inicial são fatores importantes na remoção de chumbo independente do adsorvente (ABN ou AO-DSDMAC) utilizado.

A comparação entre os dois adsorventes (ABN e AO-DSDMAC) mostra que as referidas amostras apresentam o mesmo potencial como descontaminante de água contendo Chumbo como poluente. Os resultados deste trabalho mostram que a presença do surfactante não influenciou a capacidade de adsorção do chumbo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- [1] V. B. Yadav, R. Gadi, S. Kalra, J. Environ. Manag. **232** (2019) 803.
- [2] P.E.T. Salgado, Fundamentos de Toxicologia, **Cap 3.2** (1996) 154.
- [3] Brasil. Conselho Nacional de Meio Ambiente - **CONAMA**. Resolução Nº. 430, de 13 de maio de 2011. Publicação D.O.U. nº 92, de 16/05/2011, (2011) 89.
- [4] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, CSR **48** (2019) 463.
- [5] A. E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev, V. K. Gupta, Ecotoxicol. Environ. Saf. **148** (2018) 702.
- [6] M. K. Uddin, Chem. Eng. J. 308 (2017) 438.
- [7] S. Malamis, E. Katsou, J. Hazard. Mater. **252–253** (2013) 428.
- [8] S. S. Gupta, K. G. Bhattacharyya, Adv. Colloid Interf. Sci. **162** (2011) 39.
- [9] S. Babel, T. A. Kurniawan, J. Hazard. Mater. **B97** (2003) 219.
- [10] M. Jiang, X. Jin, X. Q. Lu, Z. Chen, Desalination **252** (2010) 33.
- [11] M. L. P. Silva, M. G. F. Rodrigues, M. G. C. Silva, Cerâmica **55** (2009)11.
- [12] M. G. F. Rodrigues, M. L. P. Silva, M. G. C. Silva, Cerâmica **50** (2004) 190.
- [13] J. D. Mota, R. S. S. Cunha, M. G. F. Rodrigues, Mater. Sci. Forum **798-799** (2014) 582.
- [14] J. V. N., Silva, G. C. Oliveira, M. G. F. Rodrigues, Mater. Sci. Forum **805** (2015) 284.
- [15] R. S. S. Cunha, J. D. Mota, M. G. F. Rodrigues, Mater. Sci. Forum **805** (2015) 279.
- [16] J. D. Mota, R. S. S. Cunha, P. N. M., Vasconcelos, M. G. F. Rodrigues, Mater. Sci. Forum **912** (2018) 202.
- [17] R. S. S. Cunha, J. D. Mota, M. G. F. Rodrigues, Mater. Sci. Forum **820** (2014) 535.
- [18] J. D. Mota, R. S. S. Cunha, M. G. F. Rodrigues, L. A. Oliveira, W. S. Lima, A. S. Barbosa, J. V. N. Silva, 2020. Brazilian Applied Science Review **4** (2020) 823.
- [19] P. Souza Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, Ed. Edgard Blücher Ltda. (1992).
- [20] E. R. Grim, Clay Mineralogy, 2nd Ed., Mc Graw-Hill Book Co. Inc. USA (1968).
- [21] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Díaz, Cerâmica **54** (2008) 213.

- [22] R. Celio, H. C. Hermosin, J. Cornejo, *Environ. Sci. Technol.* 2000, **34**, 4593.
- [23] L. Mercier, C. Detellier, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 1318.
- [24] P. Stathi, K. Litina, D. Gournis, T. S. Giannopoulos, Y. Deligiannakis, *J. Colloid Interf. Sci.* **316** (2007) 298.
- [25] Vinka A. Oyanedel-Craver, Megan Fuller, James A. Smith, *Journal of Colloid and Interface Science* **309** (2007) 485.
- [26] A. M. Atta, H. A. Al-Lohedan, Z. A. ALOthman, A. A. Abdel-Khalek, A. M. Tawfeek, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **31** (2015) 374.
- [27] J.-J. Lee, J. Choi, J.-W. Park, *Chemosphere* **49** (2002) 1309.
- [28] P. Stathi, K. Litina, D. Gournis, T. S. Giannopoulos, Y. Deligiannakis, *J. Colloid Interf. Sci.* **316** (2007) 298.
- [29] A. C. Gonzaga, B. V. Souza, L. N. L. Santana, G. A. Neves, M. G. F. Rodrigues, *Braz. J. Pet. Gas* **1** (2007) 16.
- [30] W. S. Lima, M. G. F. Rodrigues, M.F. Mota, A. C. L. Patrício, M. M. Silva, *Mater. Sci. Forum* **805** (2015) 672.
- [31] M. F. Mota, A. C. L. Patrício, M. M. Silva, M. G. F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **805** (2015) 667.
- [32] M. F. Mota, M. G. F. Rodrigues, F. Machado, *Mater. Sci. Forum* **727** (2012) 473.
- [33] M. F. Mota, M. G. F. Rodrigues, F. Machado, *Appl. Clay Sci.* **99** (2014) 237.
- [34] M. F. Mota, J. A. Silva, M. B. Queiroz, H. M. Laborde, M. G. F. Rodrigues, *Braz. J. Petr. And Gas* **5** (2011) 97.
- [35] G. C. Oliveira, M. F. Mota, M. M. Silva, M. G. F. Rodrigues, *Braz. J. Petr. and Gas* **6** (2012) 171.
- [36] S. C. G. Rodrigues, M. G. F. Rodrigues, K.R.O. Pereira, F.R. Valenzuela-Díaz. *Braz. J. Petr. and Gas* **4** (2010) 49.
- [37] E. L. Silva, A. C. L. Patricio, G. C. Oliveira, M. G. F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **798** (2014) 127.
- [38] A. A. Silva, F.R. Valenzuela-Díaz, G.S.F. Martins, M.G.F. Rodrigues, *Cerâmica* **53** (2007) 417.
- [39] W. S. Lima, A.L.F. Brito, M.G.F. Rodrigues, *Scientia Plena* **8** (2012) 1.
- [40] P. N. M. Vasconcelos, W. S. Lima, M. L. P. Silva, A. L. F. Brito, H. M. Laborde, M. G. F. Rodrigues, *Am. J. Anal. Chem.* **4** (2013) 510.

- [41] M. G. F. Rodrigues, *Cerâmica* **49** (2003) 146.
- [42] M. L. P. Silva, M. G. F. Rodrigues, M.G.C. Silva, *Cerâmica* **55** (2009) 11.
- [43] J. D. Mota, R. S. S. Cunha, M. G. F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **798-799** (2014) 582.
- [44] R. S. S. Cunha, J. D. Mota, M. G. F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **820** (2014) 535.
- [45] R. S. S. Cunha, J. D. Mota, M. G. F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **805** (2015) 279.
- [46] E. L. Silva, G. C. Patricio, G. C. Oliveira, M. G. F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **798-799** (2014) 127.
- [47] K. R. O. Pereira, M. G. F. Rodrigues, F. R. Valenzuela-Dias, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2** (2007) 1.
- [48] B.P.M. Duarte, G. Sagnol, *Statistical Papers.* **61** (2020) 2737–2767.
- [49] C.F. Gomes, *Argilas: O Que São e Para que Servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1998).
- [50] E. Eren, *J. Hazard. Mater.* **159** (2008) 235.
- [51] M. Hajjaji, S. Kacim, A. Alami, A. Bouadili, M. Mountassir, *Appl. Clay Sci.* **20** (2011) 1.
- [52] C.G. Pope, *J. Chem. Educ.* **74** (1997) 129–135.
- [53] R.S.S. Cunha, J.D. Mota, F.N.M. Silva, M.G.F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **958** (2019) 22.
- [54] Y. Xi, Z. Ding, H. He, R. L. Frost, *J. Colloid. Interf. Sci.* **277** (2004) 116.
- [55] M.B. Queiroz, S.C.G. Rodrigues, H.M. Laborde, M.G.F. Rodrigues, *Mater. Sci. Forum* **660** (2010) 1031.
- [56] S.C.G. Rodrigues, M.B. Queiroz, K.R.O. Pereira, M.G.F., Rodrigues, F.R. Valenzuela-Díaz, *Mater. Sci. Forum* **660** (2010) 1037.
- [57] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagacy, *Handbook of clay science*, Ed. Elsevier (2006).
- [58] C.C. Wang, L.C. Juang, C.K. Lee, T.C. Hsu, J.F. Lee, H.P. Chao, *J. Colloid Interf. Sci.* **280** (2004) 27.
- [59] H. Y. Shen, *Chemosphere* **44** (2001) 989.
- [60] M. Akçay, *J. Colloid. Interf. Sci.* **280** (2004) 299.

- [61] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle., Spectrometric Identification of Organic Compounds, **Seventh Ed** (1994).
- [62] K.R.O Pereira, R.A. Hanna, M.M.G.R. Vianna, C.A. Pinto, M.G.F. Rodrigues, F.R. Valenzuela-Diaz, Mater. Res. **8** (2005) 77.
- [63] W.C.T. Villar, A.L.F. Brito, H.M. Laborde, M.G.F. Rodrigues, H.S. Ferreira, Revista Eletrônica de Materiais e Processos **4.3** (2009) 39.
- [64] J.D. Russel, A.R. Fraser, "Infrared methods in Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods", London: Chapman & Hall (1994).
- [65] J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauch-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L.F. Garfias-Mesías, D.R. Paul, Thermochim. Acta **457** (2007) 92.
- [66] M.L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry," Dekker, New York, N. Y., 1967.
- [67] J. Dweck, J. Thermal Analysis Calorimetry, **92** (2008) 1, 129.
- [68] S.B. Hendricks, R.A. Nelson, L.T. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. Rev. **62** (1940) 1457.
- [69] I.N. Sora, L. Zampori, R. Pelosato, D. Botta, G. Dotelli, M. Vitelli, Appl. Clay Sci. **28** (2005) 43.
- [70] A.H. Ören, A.J. Kaya, J. Hazard. Mater. **131** (2006) 59.
- [71] S.S. Gupta, H.G. Battachryya, J. Colloid. Interf. Sci. **21** (2006) 295.
- [72] D.J.L. Guerra, I. Mello, R. Resende, R. Silva, Water Resources and Industry **4** (2013) 32–50.
- [73] A. Wang, Y. Chu, T. Muhmood, M. Xia, Y. Xu, L. Yang, W. Lei, F. Wang, J. Chem. Eng. Data. **63** (2018) 2940.