

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO EM EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILAS: BOFE E BRASGEL COMO ADSORVENTES

Rochelia Silva Souza Cunha; Joseane Damasceno Mota; Wellington Siqueira Lima; Meiry Gláucia Freire Rodrigues

¹Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: rocheliachel@hotmail.com.br

RESUMO: Este estudo investigou o potencial das argilas Bofe e Brasgel como adsorvente no processo de separação do íon metálico chumbo, utilizando-se sistema de banho finito seguindo um planejamento fatorial 2^2 adicionado com três pontos centrais, tendo como variáveis de entrada: pH e concentrações e como variáveis de saída: percentagem de remoção e capacidade de remoção. O objetivo deste trabalho foi caracterizar as argilas Bofe proveniente do município de Boa-Vista/PB e Brasgel fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e avaliar o potencial de adsorção da argila. As combinações das técnicas DRX, CTC e EDX evidenciaram características ao grupo das argilas esmectíticas. No processo de adsorção verifica-se uma remoção de 99,97% da concentração inicial de chumbo e capacidade de remoção de 3,38 mg para cada grama de argila Bofe, enquanto a argila Brasgel a remoção foi de 99,80% e 3,80 mg. Desta forma, as argilas utilizadas mostraram-se promissoras no tratamento de águas residuais contendo chumbo em efluentes sintéticos.

PALAVRAS-CHAVE: argilas; Bofe; Brasgel; adsorção; chumbo

1. INTRODUÇÃO

As indústrias que atuam nos seguimentos da metalurgia, galvanoplastia, desenvolvimentos de eletrônicos e nucleares, geram como subprodutos resíduos contendo íons metálicos, e o descarte destes metais em efluentes aquáticos, gera uma grande preocupação tanto para a saúde pública como para o meio ambiente como relata Kim, et al., (2012).

De acordo com Yang et al., (2013) grandes esforços têm sido dedicados em estudos nos últimos anos para monitorar e remover estes contaminantes do meio ambiente. Entre todos os íons de metais pesados, os íons de chumbo (Pb^{2+}) é o mais preocupante, por ser um poluente bastante tóxico em água potável e superfície de solo, pode ser também acumulado no corpo humano como um potencial de neurotoxina, que provoca danos nos ossos e ao rim. Íons de chumbo são frequentemente encontrados no ambiente devido à sua utilização em baterias, gasolina e pigmentos, como relata Boudrahem et al., (2011).

Diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para remoção e recuperação deste íon, incluindo filtração, precipitação química, adsorção, eletrodeposição e os sistemas por membranas (Khairy et al., 2014). De todas as tecnologias mencionadas a adsorção é a mais utilizado no processo de remoção e recuperação de metais pesados, devido à sua simplicidade de equipamento e operação, além da possibilidade de utilização de um adsorvente sólido para vários ciclos de extração sem perdas na capacidade de extração de metal (El-Safty et al., 2015). Segundo Ruthven (1984) a adsorção é uma operação de transferência de massa onde, um sólido (adsorvente) tem a propriedade de assimilar em sua estrutura, determinadas moléculas (adsorbato) presente em um fluido.

Ballav et al., (2014) relata que um dos adsorventes mais utilizados no processo de adsorção é o carvão ativado, no entanto trata-se de um material de alto custo o que não viabiliza sua utilização, fazendo-se necessário a busca por materiais alternativos de baixo custo.

Conforme Alther (2008) dentre o grupo das argilas, as esmectitas são largamente utilizadas em diversas aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção e serem economicamente viável.

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de metais pesados como relatam Lima (2011), Rodrigues (2004), Patrício (2012), Mota (2014) e Cunha et al., (2015) onde investigaram as melhores formas de tratamentos de efluentes contaminados por metais pesados utilizando argilas nacionais e internacionais, naturais e tratadas, como materiais alternativos no uso de adsorventes. Com isto, este trabalho visa caracterizar e avaliar as argilas Bofe e Brasgel no processo de remoção de chumbo, em sistema de banho finito de acordo com um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorventes

Foram utilizadas amostras de argilas denominada Brasgel fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) e argila Bofe fornecida pela empresa BENTONISA. As argilas foram desagregadas, moídas e passadas em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm).

2.1.1 Caracterização

Difração de raios X (DRX):

As amostras foram analisadas por meio do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ($\lambda = 1,5418\text{Å}$) nas seguintes condições: 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 45° .

Capacidade de troca de cátions (CTC):

O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) das argilas Brasgel e Bofe em sua forma natural foi um destilador Kjeldahl (modelo MA – 036 PLUS). O procedimento de análise das amostras foi o mesmo método utilizado por Mota (2014).

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. As amostras foram homogeneizadas, peneiradas a malha 200 mesh (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu (modelo 720), no Laboratório de caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

2.2 Preparação do efluente sintético

Para a obtenção da concentração de chumbo a 10, 30 e 50 mg.L^{-1} foi utilizado o sal de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - VETEC, e após a realização de cálculos obtive-se as concentrações iniciais de chumbo em solução.

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.

2.3 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 de possibilitar realizar uma análise das interações entre estes fatores, por meio da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0

Foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. E os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 mg.L⁻¹) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição dos 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 de acordo com Montgomery (1996).

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Níveis
Concentração de chumbo em solução (ppm)	(-1) = 10
	(0) = 30
	(+1) = 50
pH da solução	(-1) = 3
	(0) = 4
	(+1) = 5

2.4 Realização de ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios. Onde foram pesados 0,5 g de argila e colocados em contato com 50 mL da solução contendo chumbo em concentrações de 10, 30 e 50 mg.L⁻¹. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 ou 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5h de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min. observava-se a variação de pH, ajustando-o (quando necessário).

2.4.1 Determinação da quantidade de chumbo:

Na determinação de íons metálicos foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente preciso rápido e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra. A percentagem de remoção (%Rem) e a Capacidade de Remoção em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidas por meio das Equações (1) e (2), respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

em que: %Rem é a percentagem de chumbo removido; C_i é a concentração inicial (mg.L^{-1}); C é a concentração final (mg.L^{-1}).

$$q_{eq} (\text{mg.g}^{-1}) = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (2)$$

em que: q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g).

3. RESULTADOS

Na Figura 1 (a,b) estão ilustrados os difratogramas de raios X das argilas Bofe e Brasgel natural

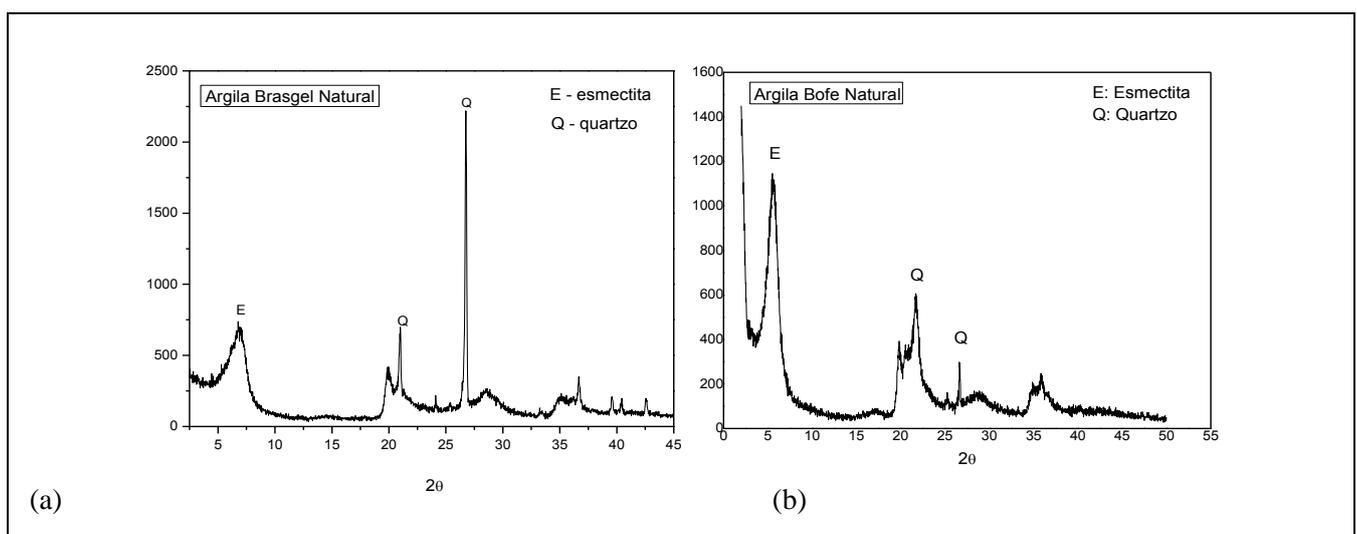


Figura 1. Difratogramas de raios X das argilas Brasgel natural (a) e Bofe natural (b).

Nos difratogramas de raios X das argilas Brasgel (Figura 1a) e Bofe (Figura 1b) observam-se o pico característico em d_{001} correspondente ao argilomineral possivelmente da esmectita ($d=13,00 \text{ \AA}$) e ($d=17,9 \text{ \AA}$), respectivamente. Valores que estão de acordo com Wang et al., (2004) e Pinto (2005). A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 \AA e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992). Observam-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar na região de $d=3,34 \text{ \AA}$ e $d=4,24 \text{ \AA}$, que corresponde à presença de quartzo como impureza, característica comum as duas argilas como relatam Souza Santos (1992) e Pinto (2005). A identificação por difração de raios X mostrou que as argilas possuem como argilomineral predominante a esmectita.

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Capacidade de troca catiônica das argilas Bofe e Brasgel.

<i>Amostra</i>	<i>CTC(meq/100 g de argila)</i>
Argila Bofe Natural	71
Argila Brasgel Natural	92

O valor da capacidade de troca catiônica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas encontrados na literatura, 3 a 150 meq/100 g de argila por Grim (1968) e Gomes (1988).

A argila Bofe natural apresentou uma troca catiônica no valor de 0,71 meq/g de argila natural, e a argila Brasgel apresentou 0,92 meq/g, valores esses que, encontram-se dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Valores altos indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas, conforme Pereira (2008).

Na Tabela 3 estão ilustrados os resultados da composição química das argilas Bofe e Brasgel. E na tabela 4, observam-se os resultados obtidos da percentagem de remoção para cada argila.

Tabela 3. Composição química das argilas Brasgel e Bofe.

Composição Química	Argila Brasgel Natural (%)	Argila Bofe Natural (%)
SiO ₂	66,59	72,82
Al ₂ O ₃	16,53	14,77
Fe ₂ O ₃	10,12	7,20
K ₂ O	0,40	0,2

MgO	2,13	2,14
CaO	1,56	0,97
Outros	2,67	1,9
Total	100	100

Analisando os resultados da Tabela 3, observa-se que as amostras apresentaram uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) 66,59% da composição total da argila Brasgel e 72,82% para a argila Bofe, para teores de óxido de alumínio (Al_2O_3) a argila Brasgel contem 16,53% e a argila Bofe 14,77% se comparado com os outros componentes. As amostras também apresentaram um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3) 10,12% para a argila Brasgel e 7,20% na argila Bofe. 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 como óxidos de cátions trocáveis de acordo com Rodrigues et al., (2004) e Menezes et al., (2009).

Tabela 4. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para remoção de chumbo das argilas Bofe e Brasgel.

Ensaio	C_i (mg.L^{-1})	pH	Bofe		Brasgel	
			%Rem	q_{eq} (mg.g^{-1})	%Rem	q_{eq} (mg.g^{-1})
1	10	3	99,80	0,50	86,41	0,45
2	50	3	99,97	3,38	82,95	3,12
3	50	5	97,38	0,48	99,80	3,80
4	10	5	99,95	3,36	98,06	0,51
5	30	4	99,94	2,10	99,55	2,19
6	30	4	99,95	2,10	99,50	2,19
7	30	4	99,95	2,10	98,82	2,17

Verifica-se que para os ensaios de remoção de chumbo utilizando a argila Bofe, o melhor resultado de percentagem de remoção é atingido em pH (pH=3) no ensaio 3, removendo (99,97%), já para a remoção utilizando a argila Brasgel a melhor eficiência foi obtida em pH=5, onde pode ser observado no ensaio 3 (98,47%) de remoção da concentração inicial de chumbo. 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 4 removendo 3,38 mg de chumbo por cada grama de argila Bofe. Já a argila Brasgel adsorveu 3,80 mg de chumbo para cada grama de argila.

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação de metais em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção conforme Kaya; Ören, (2005).

Para valores de $\text{pH} > 6$ há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação de acordo Gupta; Bhattacharyya, (2005).

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, a remoção de íon metálico (chumbo) foi investigada usando as argilas Bofe e Brasgel todas na sua forma natural.

A partir dos resultados obtidos de caracterização pôde-se perceber na análise de difração de raios X, que as argilas são formadas basicamente pelo argilomineral esmectita. Os valores da capacidade de troca de cátions foram valores esperados para argilas esmectíticas.

Para os resultados relacionados à remoção e a capacidade de remoção de chumbo nas argilas naturais em sistema de banho finito com o planejamento fatorial 2^2 , as condições que apresentaram melhores resultados foram em pH igual a (3-5) e concentração inicial de 50 mg.L^{-1} para remoção e capacidade de remoção no equilíbrio. Onde se obteve 99,97% de remoção de chumbo e para capacidade de remoção 3,38 miligramas de chumbo foram removidos em 1 grama de argila Bofe. Para remoção usando a argila Brasgel as condições que apresentaram melhores resultados foram em pH igual a 5 e concentração inicial 50 mg.L^{-1} para remoção e capacidade de remoção no equilíbrio. Onde se obteve 99,80% de remoção e para capacidade de remoção 3,80 miligramas de chumbo foram removidos em 1 grama de argila Brasgel.

Assim, pode-se sugerir que as argilas Bofe e Brasgel naturais apresentaram-se promissoras na aplicação de uma tecnologia alternativa, desempenhado como adsorventes no tratamento de efluentes sintéticos na remoção de chumbo.

5. REFERÊNCIAS

ALTHER, G.R., Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays, *Filtration+Separation*, v.45, p. 22-24, 2008.

BALLAV, N., CHOI, H.J., MISHRA, S.B., MAITY, A., Polypyrrole-coated halloysite nanotube clay nanocomposite: synthesis, characterization and Cr(VI) adsorption behaviour. *Appl. Clay Sci.* v.102, 60–70, 2014.

BOUDRAHEM, F.; AISSANI-BENISSAD, F.; SOUALAH, A. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. *J. Chem. Eng.* v. 56, p. 1804–1812, 2011.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J.D.; RODRIGUES, M.G.F. Removal of Toxic Substances (Pb^{2+} and Zn^{2+}) in Water Using Clay as Natural Smectite Bofe Adsorbent. *Mat. Sc. For.* 2015.

EL-SAFY, S.A.; KHAIRY, M.; SHENASHEN, M.A.; ELSHEHY, E.; WARKOCKI, W.; SAKAI, M.; Optical mesoscopic membrane sensor layouts for water-free and blood-free toxicants. *Nano Res.* 2015.

GOMES, C. F. Argilas: O Que São e Para que Servem, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988

GRIM, R. E. Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences). McGraw-Hill, New York, 1968.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb (II). *App. C. Sc.*, v.30, p.199 – 208, 2005.

KAYA, A.; ÖREN, A. H.; Adsorption of zinc aqueous solutions to bentonite. *J. of Hazard.* v. B125, p. 183 – 189, 2005.

KHAIRY, M.; EL SAFTY, S.A., Water treatment through chemical transformation and elimination of organic toxin based on mesoporous nickel oxide nanocrystals. *Adv. Mater. Res.* v.685, p.139–144, 2013.

KIM, H.N; REN, W.X; KIM, J.S; YOON, J., Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chem. Soc.* v. 41, p.3210–3244, 2012.

LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2011.

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.*v. 55, p.163-169, 2009.

MONTGOMERY, D. C.; *Design and Analysis of Experiments.* 4ª Ed. John Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

MOTA. J.D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M.G.F. Study and characterization of Chocolate B clay on adsorption of heavy metals (lead and zinc) in bath finite system *Mat. Sc. For.*, v. 798-799, p 582-587, 2014.

PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2012.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgia e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

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.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da Argila Bentonítica para Utilização na Remoção de Chumbo de Efluentes Sintéticos. *Cerâmica*, v. 50 p. 190 – 196, 2004.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process*, New York, John Wiley & Sons, 1984.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*; v.280, p.27-35, 2004.

YANG, C.; LIU, L.; ZENG, T.; YANG, D.; YAO, Z.; ZHAO, Y.; WU, H.-C.; Highly sensitive simultaneous detection of lead(II) and barium(II) with G-quadruplex DNA in α -hemolysin nanopore. *Anal. Chem.* v.85, p.7302–7307, 2013