

AVALIAÇÃO DA ARGILA BRASGEL NATURAL COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CHUMBO EM EFLUENTES SINTÉTICOS

W. S. Lima; M. G. F. Rodrigues; M. F. Mota; A. C. L. Patrício; M. M. Silva

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de
Novos Materiais Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CM, Campina Grande-PB, Brasil,
CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114. e-mail:

wsl_20@yahoo.com.br

RESUMO

As argilas esmectíticas possuem alta capacidade de adsorção e troca de cátions. Devido as suas características químicas e físicas, elas podem ser efetivamente empregadas como adsorvente de poluentes (tais como íons metálicos). O objetivo inicial deste trabalho foi caracterizar a argila Brasgel através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (método do BET), visando a sua utilização na remoção de chumbo (Pb^{2+}) de efluentes sintéticos. Foi utilizado o sistema em banho finito para avaliar a capacidade de remoção do chumbo (Pb^{2+}), seguindo um planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central, tendo como variáveis de entrada: pH e concentrações iniciais de chumbo (Pb^{2+}). A argila Brasgel possui em sua composição argilominerais que a caracterizam como uma argila esmectítica. Por possuir uma grande área superficial, essa argila mostrou grande potencial na adsorção dos íons metálicos.

Palavras-chave: Argila esmectítica, chumbo, planejamento experimental and adsorção.

INTRODUÇÃO

As atuais condições ambientais e o crescente aumento da produção industrial têm alertado e incentivado o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos nocivos dos resíduos sólidos perigosos ao meio ambiente. A globalização, processo de integração das economias e das sociedades dos diversos países, além do crescimento descontrolado da população, aumentou a produção e o consumo de produtos industrializados, o que fez com que a exploração dos recursos naturais chegasse a índices alarmantes. Por essa razão, as legislações em todo o mundo começaram a se voltar para a proteção dos ecossistemas ⁽¹⁾.

A atividade industrial na produção de materiais e produtos químicos dá origem a grandes quantidades de resíduos com metais pesados a cada ano. Esses metais podem existir em uma variedade de formas (exemplos: cloretos, sulfatos, e fluoretos). A maioria deles são tóxicos, mutagênicos e cancerígenos. Como a concentração de metais pesados em resíduos varia amplamente e pode ultrapassar o limite de aceitação do meio ambiente e das legislações vigentes, resíduos de metais representam uma séria ameaça para a saúde humana e animal e precisa de tratamento ⁽²⁾.

A liberação de metais pesados em nosso meio ainda é grande, e em certas áreas do mundo é ainda maior. A contaminação dos recursos hídricos, devido à eliminação de metais pesados tem sido uma preocupação crescente a nível mundial para as últimas décadas. Existe contaminação por metais pesados presentes nos resíduos aquosos de muitas indústrias, como metalúrgicas, as operações de mineração e curtumes. Os solos contaminados representam um risco de contaminação por metais nas águas subterrâneas e superficiais. Os metais diversos, que são muito tóxicos para os seres humanos e o meio ambiente, incluem antimônio (Sb), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), etc. Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular na vida dos organismos ^(3; 4).

Por estes motivos, esse trabalho se propõe avaliar o processo de remoção de um metal específico, chumbo, presentes em resíduos sintéticos, utilizando a argila Bragel como adsorvente. As argilas apresentam propriedades físicas e químicas, tais como: capacidade de troca catiônica e elevada área superficial, que as tornam excelentes adsorventes, além do baixo custo em relação a outros materiais ⁽⁴⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização das Argilas

Difração de Raios X (DRX): Os dados coletados foram das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min., com ângulo 2 θ percorrido de 0° a 45°.

Adsorção Física de N₂ (método do BET): O equipamento utilizado foi o ASAP 2020 (Micromeritics). Taxa de aquecimento: 10°C/min.; Temperatura máxima: 350°C; Vácuo: 10 μ mHg.

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 num equipamento modelo Shimadzu 720 no Laboratório de Caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

Preparação dos Efluentes Sintéticos

Para a obtenção da concentração de chumbo a 10, 30 e 50 ppm foi utilizada uma solução-mãe (1000 ppm) de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). O pH das soluções foram ajustados em 3, 4 e 5, utilizando soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Planejamento Experimental

Nesta etapa do trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos simultaneamente de dois tipos de fatores no experimento. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a concentração e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0⁽⁵⁾. Foi adotado um planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central. Os efeitos adotados foram:

concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 1: Matriz de entrada dos dados do banho finito.

Ensaio	Nível do Fator concentração (ppm)	Nível do Fator pH	Fator Concentração (ppm)	Fator pH	Variável Resposta
1	10	3	-1	-1	Y ₁
2	50	3	+1	-1	Y ₂
3	50	5	+1	+1	Y ₃
4	10	5	-1	+1	Y ₄
5	30	4	0	0	Y ₅
6	30	4	0	0	Y ₆
7	30	4	0	0	Y ₇

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (*Analisis of Variance – ANOVA*). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança⁽⁶⁾.

Ensaio de Banho Finito

A capacidade de remoção (Q_{eq}) e o percentual de remoção (%Rem) do metal chumbo foram avaliados por meio de ensaios em banho finito, utilizando a argila Brasgel, fornecida pela Indústria Bentonita União Nordeste.

Foram utilizadas soluções de chumbo na faixa de concentração de 10, 30 e 50 ppm segundo planejamento experimental, Tabela 1.

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50 mL de solução de chumbo, com o pH sendo controlado a cada hora e com agitação constante durante 5 h, de acordo com o planejamento previamente estabelecido. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica

da marca Varian e modelo AA400), para a determinação da concentração real de metal no efluente tratado.

Foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 3%, para controlar o pH durante o ensaio de adsorção.

Determinação do Teor de Metal

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (Q_{eq}) foram obtidas através das Equações A e B, respectivamente ⁽⁷⁾:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (\text{A})$$

Em que:

%Rem - percentagem de remoção;

C_0 - concentração inicial (ppm);

C_{eq} - concentração no equilíbrio (ppm).

$$Q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (\text{B})$$

Em que:

Q_{eq} - capacidade de remoção de metal (mg de metal/g do adsorvente);

V - volume da solução (mL);

m - massa do adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Brasgel natural.

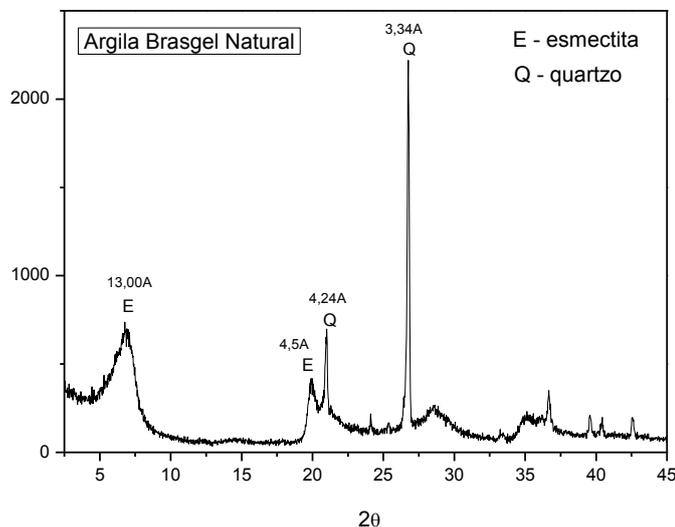


Figura 1: Difratograma da argila Brasgel natural.

A argila Brasgel revelou as linhas de interferência basais do grupo das esmectitas ($d = 13,00 \text{ \AA}$) e ($d = 4,5 \text{ \AA}$). Além das reflexões basais desse argilomineral, foram observadas reflexões de quartzo ($d = 4,29 \text{ \AA}$) e ($d = 3,35 \text{ \AA}$)⁽⁸⁾.

A composição química da argila Brasgel natural é apresentada na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Constituição química da argila Brasgel natural.

Composição Química	Argila Brasgel Natural (%)
SiO ₂	66,59
Al ₂ O ₃	16,53
Fe ₂ O ₃	10,12
K ₂ O	0,40
CaO	1,56
MgO	2,13
SO ₃	1,55
Na ₂ O	0,96
Outros	0,16
Total	100

Analisando os resultados da Tabela 2, observa-se que a amostra apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80%. A amostra também apresenta 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, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis.

Os resultados da análise química, EDX, corroboram com o resultado de DRX, o que justifica tratar-se de uma mistura de argilominerais do grupo esmectita.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de N_2 , volume de poros e área superficial específica, para a argila Brasgel.

Tabela 3: Medidas de superfície da argila Brasgel.

Argila	Área BET (m^2/g)	Microporos		Mesoporos	
		Área (m^2/g)	Volume (m^3/g)	Área (m^2/g)	Volume (m^3/g)
Brasgel	73	22	0,009	51	0,073

A argila Brasgel um valor de área superficial específica de $73 \text{ m}^2/\text{g}$, valor típico de argilas esmectíticas ⁽⁸⁾.

As isotermas de fisissorção de N_2 da argila Brasgel encontra-se na Figuras 2.

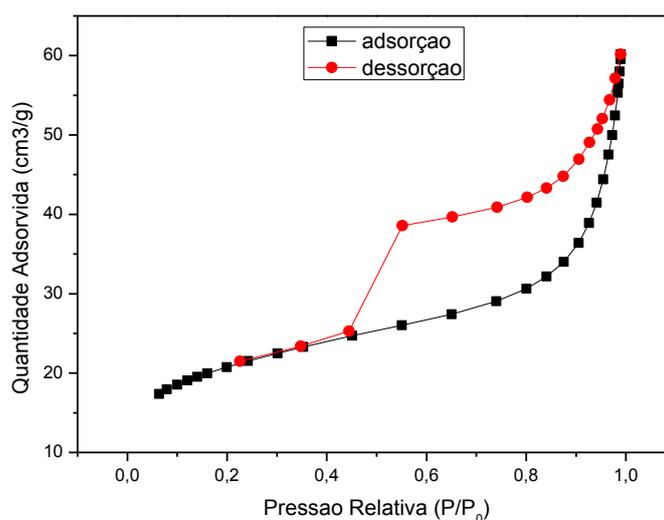


Figura 2: Isoterma de Fisissorção de N_2 da argila Brasgel.

A Figura 2 mostra a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), ocorre a adsorção da segunda e terceira camada, acompanhado pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre⁽⁹⁾.

Ao analisar a isoterma (Figuras 2), ela pode ser classificada como tipo II ou isotermas BET, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal (ou a forma 'S') é freqüentemente encontrados em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso⁽⁸⁾.

Os resultados obtidos para a porcentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (Q_{eq}) para o metal pesado chumbo (Pb^{2+}), através do planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para os sistemas contendo argila Brasgel estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 - Resultados obtidos do planejamento experimental para a argila Brasgel.

Brasgel				
	C_0	pH	%Rem	Q_{eq} (mg/g)
1	-	-	86,41	0,45
2	+	-	82,95	3,12
3	+	+	99,80	3,80
4	-	+	98,06	0,51
5	0	0	99,55	2,19
6	0	0	99,55	2,19
7	0	0	98,82	2,17

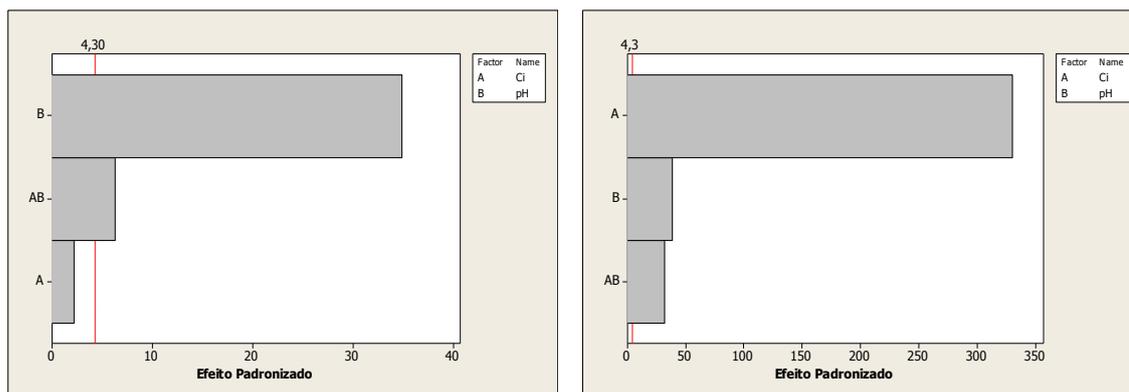
O melhor resultado de remoção foi obtido no ensaio 3 (99,80%). A argila Brasgel apresentou uma maior capacidade de remoção no ensaio 3 (3,80 mg/g).

O planejamento experimental foi analisado utilizando um software estatístico (Minitab 15.0). O modelo obtido e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração inicial (C_0) e pH, com relação as variáveis dependente: percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (Q_{eq}). As equações C e D mostram os modelos obtidos para o percentual de remoção e capacidade de remoção, respectivamente.

$$\% Rem = 91,78 + 7,11pH + 1,28C_0 \times pH \quad R^2 = 99,89\% \quad (C)$$

$$q_{eq} (mg / g) = 1,95 + 1,48C_0 + 0,17pH + 0,14C_0 \times pH \quad R^2 = 99,98\% \quad (D)$$

A equação C mostra um efeito significativo da variável pH e da interação C_0 x pH sobre o percentual de remoção. A presença de elevado número de íons H^+ gera uma concorrência com os íons metálicos para os sítios da superfície da argila, que são carregadas negativamente. Entretanto, em valores mais elevados pH, a concentração de íons H^+ diminui, e os metais estão sob forma de hidróxido, esta situação limita a competição entre H^+ e íons metálicos. Além disso, o aumento do pH favorece frequentemente a precipitação ⁽¹⁰⁾. A equação D mostra significância dos efeitos principais (pH e C_0) assim como da interação entre eles. Esse maior efeito da concentração inicial sugere um maior potencial de remoção da argila Brasgel para concentrações mais elevadas de íons metálicos. A Figura 3 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre a resposta percentual de remoção e capacidade de remoção.



(a)

(b)

Figura 3: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta a) percentual de remoção e b) capacidade de remoção.

CONCLUSÕES

Através das análises de difração de Raios X verificou-se que a argila Brasgel apresenta em sua composição argilominerais do grupo das esmectitas, além de quartzo como impureza. As isotermas de BET classifica a argila como tipo II, característico de sólidos não porosos ou que possuem poros maiores que microporos.

A análise estatística mostrou para o sistema de remoção de chumbo utilizando a argila Brasgel como adsorvente, maior significância do pH na resposta percentual de remoção, significância das duas variáveis de entrada e interação sobre a capacidade de remoção.

Estes resultados mostram que a argila Brasgel apresenta características que a qualifica como um excelente adsorvente metálico, com grande potencial para adsorção e forte interação com o metal chumbo.

AGREDECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsas e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIA

- [1] SOUSA, L. J. Remoção de chumbo de efluentes sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2009.
- [2] CHEN, C. L.; LO, S. L.; KUAN, W. H.; HSIEH, C. H. Stabilization of Cu in Acid-extracted Industrial Sludge Using a Microwave Process; *Journal of Hazardous Materials*; v.123; p. 256 – 261; 2005.
- [3] YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.; DORRIS, K. L. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials*; v.B80; p.33 – 42; 2000.
- [4] BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals; *Water Research*. v. 33, No. 11, p. 2469 - 2479, 1999.
- [5] MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software; Version 15, 2006.
- [6] MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2ª Ed.; LTC Editora; São Paulo, 2003.
- [7] WU, J.; LI, B.; LIAO, J.; FENG, Y.; ZHANG, D.; ZHAO, J.; WEN, W.; YANG, Y.; LIU, N. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity*, v.100, p.914 – 920, 2009.
- [8] VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, p.109 – 118, 2010.
- [9] BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 2006, p. 965.
- [10] BELLIR, K.; LEHOCINE, B.; MENIAI, A. H.; GHERBI, N.; Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills; *Desalination*, v.185, p.111 – 119 , 2005.

EVALUATION OF NATURAL CLAY BRASGEL AS ADSORBENT IN REMOVAL OF LEAD IN SYNTHETIC WASTEWATER

ABSTRACT

The smectite clays have high adsorption capacity and cation exchange. Due to its chemical and physical characteristics, they can be effectively used as adsorbent of pollutants (such as metal ions). The initial objective of this study was to characterize the clay Brasgel through the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Spectrometry by Energy Dispersive (EDX) and nitrogen adsorption (BET method), seeking its use in removing lead (Pb^{2+}) from synthetic effluents. System was used in finite bath to assess the potential removal of lead (Pb^{2+}), following a 2^2 factorial experimental design with three center point experiments, taking as input variables: pH and initial concentrations of lead (Pb^{2+}). The clay has Brasgel clay in its composition that characterize it as a smectite clay. By having a large surface area, this clay showed great potential on the adsorption of metal ions.

Keywords: smectite clay, lead, experimental design and adsorption.