

## ESTUDO COMPARATIVO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS ( $Zn^{2+}$ e $Pb^{2+}$ ) UTILIZANDO ARGILA CHOCOLATE B COMO ADSORVENTE

J. D. Mota; R. S. S. Cunha; M. G. F. Rodrigues.

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, Campina Grande-PB, Brasil, CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114. e-mail: [joseanemota2006@hotmail.com](mailto:joseanemota2006@hotmail.com), [meiry@deq.ufcg.edu.br](mailto:meiry@deq.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*As argilas vêm surgindo como excelentes materiais alternativos no processo de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, isso devido às suas características físico-químicas, sua fácil obtenção e ainda pelo seu baixo custo. O objetivo inicial deste trabalho foi caracterizar a argila Chocolate B por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e capacidade de troca de cátions (CTC). Além, da realização de ensaios de banho finito em determinadas condições (pH, concentração) no sentido de avaliar a melhor eficiência da argila na remoção dos metais pesados zinco e chumbo. Foi utilizado um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com adição no ponto central, sendo avaliado o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) pela argila Chocolate B. Foi possível observar que a argila Chocolate B é pertencente ao grupo das esmectitas. Os resultados mostraram-se promissores no processo de remoção dos metais zinco e chumbo pela argila Chocolate B.*

*Palavras-chave: Argila Chocolate B; adsorção; zinco e chumbo; percentual de remoção; capacidade de remoção.*

## INTRODUÇÃO

O grande crescimento tecnológico aliado às suas diversas vantagens tem ocasionado para a sociedade moderna grandes mudanças ambientais, principalmente no que diz respeito a modificações climáticas <sup>(1)</sup>.

A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente. O descarte de produtos poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação <sup>(2)</sup>.

Os metais pesados vêm sendo considerados um dos graves problemas de saúde pública. Os efluentes industriais constituem a principal fonte de poluição por metais pesados <sup>(3)</sup>. São conhecidos por sua toxicidade, seu vasto emprego e sua importância, alguns desses metais pesados: níquel, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, cádmio, zinco, antimônio.

No sentido de reduzir os problemas ambientais no que se diz respeito à poluentes orgânicos e inorgânicos, as argilas vem surgindo como adsorventes de baixo custo, com características físico-químicas favoráveis na remoção destes poluentes.

As argilas esmectíticas possuem um alto potencial de adsorção, como também a possibilidade de ativação quando submetida a processos que promovam melhorias de suas propriedades. As esmectitas são largamente usadas numa gama de aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção <sup>(4)</sup>.

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de metais pesados <sup>(5-8)</sup>, foi realizado para caracterizar a argila Chocolate B natural visando sua utilização como adsorvente no processo de remoção de zinco e chumbo por meio de ensaios de banho finito. A argila Chocolate B foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e capacidade de troca de cátions (CTC), além de ensaios de banho finito.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi a argila Chocolate B do grupo das esmectitas, fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB.

### Caracterização

A argila Chocolate B foi caracterizada pelos seguintes métodos: difração de raios X (DRX) e capacidade de troca de cátions (CTC).

#### *Difração de raios X (DRX)*

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $5^\circ$  a  $50^\circ$ .

#### *Capacidade de Troca de Cátions (CTC)*

Inicialmente, pesou-se 5,0 g da amostra de argila e colocando-a em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida colocou-se a solução 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 e foi centrifugada novamente. 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.

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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>.

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. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação A:

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

Em que, CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/g); N é a normalidade do HCl = 0,1 N; f é o fator de correção do ácido (f = 1); V<sub>HCl</sub> é o volume de HCl gasto na titulação (mL).

### 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<sup>(9)</sup>.

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com triplicata no ponto central. E 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 ensaios do planejamento fatorial  $2^2$  incluindo o ponto central.

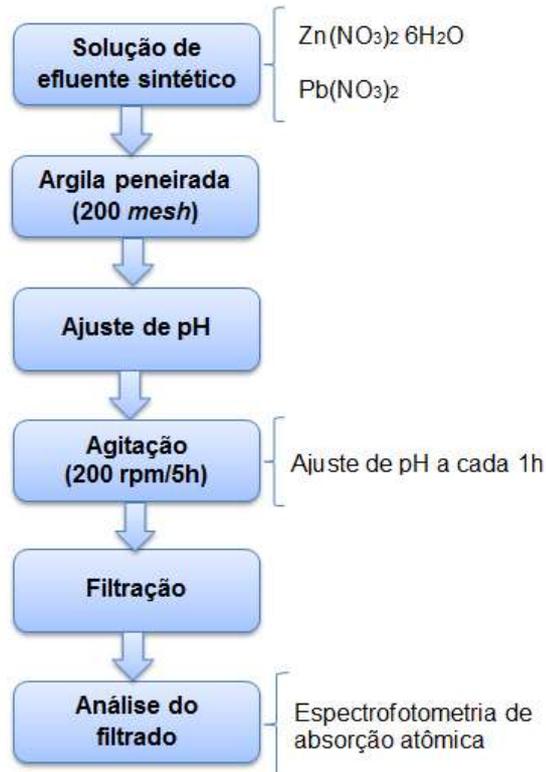
Ensaio	Fator $C_i$ (ppm)	Fator pH	Nível do fator $C_i$ (ppm)	Nível do fator pH
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	50	5	+	+
4	10	5	-	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial  $2^2$  <sup>(10)</sup>.

#### Preparação das soluções e ensaios de Banho finito

As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir dos reagentes nitrato de zinco hexahidratado [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] e nitrato de chumbo [ $Pb(NO_3)_2$ ], nas seguintes concentrações: 10, 30 e 50  $mg.L^{-1}$ . Para ajustar o pH das soluções para os respectivos valores estabelecidos (3, 4 e 5), foram utilizadas soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Na Figura 1 está apresentado o fluxograma da preparação dos ensaios de banho finito, utilizando a argila Chocolate B natural.



**Figura 1:** Fluxograma de ensaios de banho finito.

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50 mL dos efluentes sintéticos de nitrato zinco hexahidratado [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 6H<sub>2</sub>O e nitrato de chumbo [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] com as concentrações de 10, 30 e 50 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 3, 4 e 5, os quais foram definidos partindo-se de um teste de precipitação de zinco e chumbo. O pH da solução foi controlado a cada hora e com agitação constante de 200 rpm durante 5 horas utilizando o equipamento *shaker*. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado seguiu para análise.

Na determinação da quantidade de metal 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. A tecnologia de espectrofotometria de absorção atômica foi usada por ser relativamente precisa rápida e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações, B e C, respectivamente:

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

em que:

%Rem é a percentagem de metal removido;

$C_i$  é a concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C$  é a concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (\text{C})$$

em que:

$q_{eq}$  é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente);

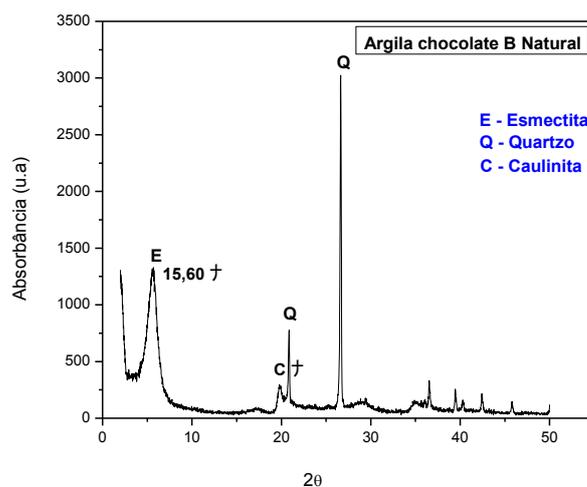
$V$  é o volume do adsorbato (mL);

$m$  é a massa de adsorvente (g);

$C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X da argila Chocolate B natural.



**Figura 2:** Difratograma de raios X da argila Chocolate B natural.

O difratograma de raios X (Figura 2) apresenta a composição mineralógica da argila Chocolate B natural.

A argila Chocolate B apresenta picos característicos da argila esmectita chocolate B, onde esta apresenta uma distância interplanar em  $d_{001}$  15,60 Å correspondente ao argilomineral da esmectita <sup>(11)</sup>. Além da esmectita, é possível observar como impurezas a presença dos argilominerais caulinita e quartzo <sup>(12)</sup>.

Por meio do valor da capacidade de troca catiônica obtida por meio do método do acetato de amônio foi possível verificar que a argila Chocolate B natural, apresenta CTC de 76 meq/100g de argila, valor dentro dos limites referentes ao grupo das esmectitas de acordo com os dados da literatura <sup>(13)</sup> <sup>(14)</sup>. Os quais confirmam que cada argila, mesmo pertencente ao mesmo grupo, possui propriedades diferentes.

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ), através do planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de chumbo e zinco pela argila Chocolate B natural estão apresentados na Tabela 2.

**TABELA 2:** Resultados obtidos do planejamento experimental  $2^2 + 3$  pontos centrais para a argila Chocolate B natural na remoção de zinco e chumbo.

Ensaio	Variáveis		%Rem		$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	
	C <sub>i</sub> (ppm)	pH	Zinco	Chumbo	Zinco	Chumbo
1	10	3	70,47	88,53	0,60	0,44
2	50	3	61,52	98,61	2,83	3,33
3	10	5	<b>85,29</b>	97,99	0,73	0,49
4	50	5	80,87	<b>99,44</b>	<b>3,72</b>	<b>3,36</b>
5	30	4	78,23	98,52	2,07	2,07
6	30	4	75,92	97,71	2,01	2,05
7	30	4	77,09	98,24	2,04	2,06

De acordo com a análise do teor de zinco (Tabela 2), o máximo percentual de remoção foi no ensaio 3, com valor de 85,29%, para uma concentração inicial de 10mg.L<sup>-1</sup> e pH de 5. A melhor capacidade de remoção

no equilíbrio foi para o ensaio 4, com valor de 3,72 miligrama de metal por grama de argila, para uma concentração inicial de  $50\text{mg.L}^{-1}$  e pH de 5.

Pela Tabela 2, é possível verificar a análise do teor de chumbo removido pela argila chocolate B natural. Onde o máximo percentual de remoção foi alcançado no ensaio 4, com valor de 99,44%, para uma concentração inicial ( $C_i$ ) de  $50\text{mg.L}^{-1}$  e pH de 5. E a melhor capacidade de remoção no equilíbrio teve valor de 3,36 miligrama de metal por grama de argila para o mesmo ensaio.

Observa-se os melhores resultados de percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram com os experimentos com valor de pH igual a 5. Nessa faixa de pH (3 – 5) os efeitos de precipitação dos metais ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dar potencialmente por adsorção <sup>(15)</sup>.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos de caracterização pôde-se perceber que a análise de difração de raios X confirmou que a argila Chocolate B é formada basicamente pelo argilomineral esmectita, possuindo ainda a caulinita e quartzo. O valor da capacidade de troca de cátions é típico de argila esmectítica.

Para os resultados relacionados ao percentual de remoção de remoção de zinco e chumbo em argila natural em sistema de banho finito com o planejamento fatorial  $2^2$ , as condições que apresentaram melhores resultados foi concentração inicial de 10 e  $50\text{mg.L}^{-1}$  para o zinco (85,29%) e chumbo (99,44%), respectivamente com pH igual a 5. Já para capacidade de remoção os melhores resultados foram para os maiores níveis de concentração e pH ( $50\text{mg.L}^{-1}$ , 5) para os metais zinco e chumbo, com 3,72 e 3,76 miligrama de metal por grama de argila, respectivamente.

Observando os resultados experimentais de banho finito concluiu-se que a argila Chocolate B natural, possui maior afinidade com o metal chumbo, chegando a uma remoção de quase 100%.

Assim, pode-se sugerir que a argila Chocolate B natural apresentou-se promissora como adsorvente para utilização em tratamento de efluentes sintéticos na remoção dos metais zinco e chumbo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras, a CAPES pelas bolsas concedidas e a Bentonisa pelo fornecimento da argila.

## REFERÊNCIAS

- (1) MOTA, J. D. Modificação e caracterização de argila esmectita Chocolate B visando seu uso no processo de tratamento de águas contaminadas por metais pesados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, 2013.
- (2) SILVA, R. P. Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.
- (3) DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.*, v.157, p. 220 – 229, 2008.
- (4) ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. Edgard Blücher Ltda, Ed. vol.1 p 324. São Paulo, 1973.
- (5) LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB, 2011.
- (6) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.
- (7) MOTA, M. F.; Silva, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M. y RODRIGUES, M. G. F. *Braz. J. Petr. G.*, p 097-107, 2011.
- (8) RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*. 49:146-150, 2003.
- (9) MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.

- (10) MONTGOMERY, D. C.; Desing and Analysis of Experiments, Jonh Wiley & Sons, New York, EUA, 1996.
- (11) CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Mat. Let.*, v.33, p.143-147 1997.
- (12) SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
- (13) GOMES, C. F. *Argilas: O Que São e Para que Servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- (14) GRIM, R. E. *Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences)*. McGraw-Hill, New York, p. 596, 1968.
- (15) KAYA, A.; ÖREN, A. H.; ADSORPTION OF ZINC AQUEOUS SOLUTIONS TO BENTONITE. *J. Hazard. Mater.* v.125, p.183-189, 2005.

## COMPARATIVE STUDY OF THE REMOVAL OF HEAVY METALS ( $Pb^{2+}$ and $Zn^{2+}$ ) B USING CLAY AS CHOCOLATE ADSORBENT

### ABSTRACT

The clays are emerging as excellent alternative materials in the process of removing organic and inorganic contaminants, that due to their physicochemical characteristics, its easy to obtain and also for its low cost. The initial objective of this study was to characterize the clay Chocolate B by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and cation exchange capacity (CEC). In addition, trials for finite bath under certain conditions (pH, concentration) in order to better assess the efficiency of clay in the removal of heavy metals zinc and lead. We used a factorial experimental design with  $2^2$  adding at the midpoint, and evaluated the removal percentage (% Rem) and removal capacity ( $q_{eq}$ ) Chocolate by Clay B. It was observed that the clay is Chocolate B belonging to the group of smectites. The results proved promising in the removing process of the metals zinc and lead by clay B Chocolate.

Keywords: Clay Chocolate B; heavy metals adsorption; percentage removal; removal capacity.