

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ARGILA CINZA COMO ADSORVENTE DOS METAIS PESADOS ZINCO (II) E CHUMBO (II)

Lima, W.S.; Rodrigues, M.G.F.; Silva, J.V.N.; Patrício, A.C.L.; Oliveira, G.C.

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

Os problemas causados pela contaminação de metais pesados geram uma crescente necessidade de aplicar tecnologias de redução ou eliminação dos mesmos. Este trabalho busca avaliar o potencial da argila cinza, no processo de remoção do zinco e do chumbo de efluentes sintéticos em sistema de banho finito. A argila foi caracterizada por: Difração de Raios-X, Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva e Adsorção Física de Nitrogênio. Os ensaios de banho finito foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial 2², tendo como variáveis: pH e concentrações iniciais de metal. As argilas foram avaliadas quanto a sua capacidade de remoção e seu percentual de remoção de metais. Após as caracterizações e avaliação, verificou-se que a argila cinza é composta de argilominerais dos grupos da mica e caulinitas. Os resultados do planejamento fatorial mostraram que o processo de adsorção dos metais zinco e chumbo podem ser desenvolvidos com boa porcentagem de remoção.

Palavras-chave: Argila cinza, metais pesados, banho finito, planejamento experimental e adsorção.

INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais constituem a principal fonte de vários tipos de poluição, por metais pesados, de águas naturais, que é um grave problema ambiental. Vários estudos têm apresentado materiais alternativos de baixo custo para remoção de metais pesados desses efluentes, a fim de melhorar as tecnologias de remediação ambiental ^(1, 2, 3).

A toxicidade destes metais é reforçada por meio de acumulação em tecidos vivos e consequente biomagnificação na cadeia alimentar. Esses íons metálicos podem ser prejudiciais à vida aquática e por essa razão a contaminação por íons metálicos tóxicos continua a ser um grave problema de saúde pública. Vários métodos de tratamento têm sido desenvolvidos, a fim de reduzir ou eliminar os metais pesados dos efluentes, dentre eles: precipitação química, troca iônica, osmose reversa e adsorção, entre outros tratamentos físicos e químicos ^(4, 5). Para baixas concentrações de íons metálicos no efluente, o processo de adsorção é o mais recomendado para remoção, devido a sua elevada eficiência, fácil manuseio, disponibilidade de adsorventes diferentes e relação custo/eficiência ^(1,2).

As propriedades das argilas têm estimulado vários estudos na sorção de metais pesados de águas contaminadas ^(5, 6, 7). As argilas possuem um grande potencial quando comparada ao carvão ativado, que é o um dos principais materiais utilizados para esse fim ⁽⁶⁾. Esses materiais se caracterizam pelas propriedades, tais como: ótima área superficial específica, excelente estabilidade física e química, estruturas e propriedades superficiais variadas ⁽³⁾.

Levando-se em consideração que existe abundância de argilas no Brasil, este estudo propõe avaliar a remoção de zinco e chumbo de efluentes sintéticos, utilizando a argila Cinza natural como adsorvente num sistema de banho finito. Foi realizada a caracterização da argila, através das técnicas de DRX, EDX e BET. Foram realizados os ensaios de adsorção por banho finito para avaliar a remoção destes metais pela argila. Utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 para avaliar os fatores concentração inicial e pH, sobre as respostas Percentual de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}).

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Labnov (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais), situado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), PB.

Caracterização das Argilas

Neste estudo, foi utilizada a argila Cinza (fornecida pela Süd Chemie do Brasil LTDA) na sua forma natural. Essa argila foi triturada e peneirada em malha 200 mesh. A caracterização da argila Cinza foi realizada a partir das técnicas de: Difração de Raio X (DRX), Espectrometria de Raio X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de N₂ (método do BET).

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 CuK α , 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 50°.

Espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDX): A composição química da argila foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Adsorção física de N₂ (método do BET): O modelo do equipamento utilizado foi ASAP 2020 da Micromeritics nas seguintes condições de tratamento: Taxa de aquecimento: 10°C/min.; Temperatura Máxima: 350°C e Vácuo: 10 μ mHg.

Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento fatorial, com o objetivo de avaliar a influência da concentração inicial de metal (Pb²⁺ e Zn²⁺) e do pH na adsorção. Utilizou-se um fatorial 2² com adição de três pontos centrais, os níveis e as variáveis do planejamento estão expressos na Tabela 1. As variáveis independentes foram: concentração inicial de metal (C_i) e pH. As variáveis dependentes foram: Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}).

O planejamento incluiu 4 ensaios nos pontos coordenados x_i = ± 1 para ambos os fatores, além de três ensaios repetidos no ponto central (x_i = 0) correspondendo

aos valores médios das variáveis entre os níveis superiores e inferiores, totalizando 7 ensaios. Os ensaios no ponto central têm a finalidade de fornecer um valor de erro puro e estabilizar a variância dos resultados previstos ⁽⁸⁾.

Tabela 1 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2+3 pontos centrais

Ensaio x_i	Fator concentração (ppm)	Fator pH	Nível do fator concentração (ppm)	Nível do fator pH	Variável Resposta
1	10	3	-	-	Y_1
2	50	3	+	-	Y_2
3	50	5	+	+	Y_3
4	10	5	-	+	Y_4
5	30	4	0	0	Y_5
6	30	4	0	0	Y_5
7	30	4	0	0	Y_6

Na análise estatística foi utilizado o programa Minitab 15.0 para verificar a existência de efeito significativo dos fatores nas variáveis dependentes, através da análise de variância – ANOVA.

Ensaios de Adsorção (Banho Finito)

Preparação dos efluentes: Utilizou-se soluções de Pb^{2+} e Zn^{2+} provenientes dos nitratos chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Preparou-se uma solução-mãe de 1000 ppm de cada sal e diluiu-se nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm.

Metodologia do banho finito: Os ensaios de adsorção, constaram da dispersão de 0,5 g de argila, em 50 mL do efluente sintético, com o pH sendo controlado a cada hora, sob agitação constante (200 rpm) durante 5 h, mantendo-se o valor do pH preestabelecido e temperatura ambiente (25°C). 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 chumbo (Pb^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) no efluente tratado. A Percentagem de Remoção (%Rem), bem como a Capacidade de Remoção (qeq) foram obtidas através das Equações 1 e 2 ⁽⁹⁾, respectivamente:

$$\% \text{Re } m = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C) \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de DRX para a amostra de argila Cinza na forma natural está apresentada na Figura 1.

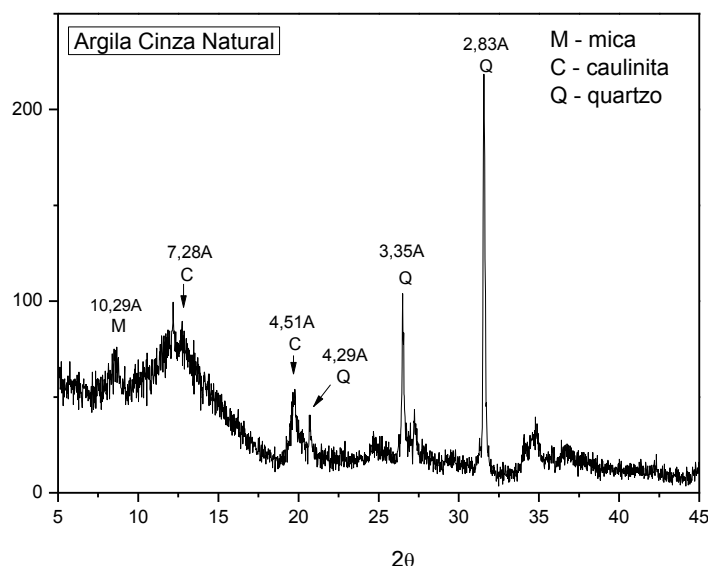


Figura 1 - Difratograma da argila cinza.

No difratograma há dois picos característicos da caulinita e um pico característico da mica, os demais picos estão relacionados à presença de quartzo. Considerando os ângulos que correspondem aos picos da mica e caulinita e aplicando diretamente a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), para um λ de 1542 Å, o valor de “d” (distância interlamelar basal) é obtido. Observam-se as presenças dos picos característicos da mica a uma distância interplanar de $d = 10,29 \text{ Å}$, da caulinita, onde $d = 7,28 \text{ Å}$ e $d = 4,51 \text{ Å}$ e a uma distância interplanar de $d = 3,35 \text{ Å}$ e $d = 2,83 \text{ Å}$ que é característico da presença do quartzo ⁽¹⁰⁾. Qualitativamente a argila é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas.

A Tabela 2 apresenta os resultados de composição química da argila Cinza natural.

Tabela 2 - Composição química das argilas Cinza

Composição química	Argila Cinza Natural (%)
SiO ₂	53,45
Al ₂ O ₃	24,18
Fe ₂ O ₃	10,62
K ₂ O	4,16
MgO	2,56
CaO	1,77
Outros	3,26

Analisando os resultados da Tabela 2, observa-se que a amostra apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 75%, característico de materiais silico-aluminosos. As amostras também apresentaram um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III. O MgO, o CaO e o K₂O, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis ⁽¹⁰⁾. Pode-se verificar que o conteúdo SiO₂ é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo, o Al₂O₃ existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais ⁽¹⁰⁾.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de N₂, volume de poros e área superficial específica, para a argila Cinza.

Tabela 3 - Medidas de superfície da argila Cinza

Argila	Área BET (m ² /g)	Microporos		Mesoporos	
		Área	Volume	Área	Volume
		(m ² /g)	(m ³ /g)	(m ² /g)	(m ³ /g)
Cinza	109	15	0,00617	94	0,16377

Observa-se que a argila Cinza possui um valor de área superficial específica de $109 \text{ m}^2/\text{g}$, como é constituída por uma mistura de argilominerais (mica e caulinita) e outras impurezas (quartzo) não é possível fazer uma boa comparação com os dados da literatura.

A isoterma de fisissorção de N_2 da argila Cinza encontra-se na Figura 2.

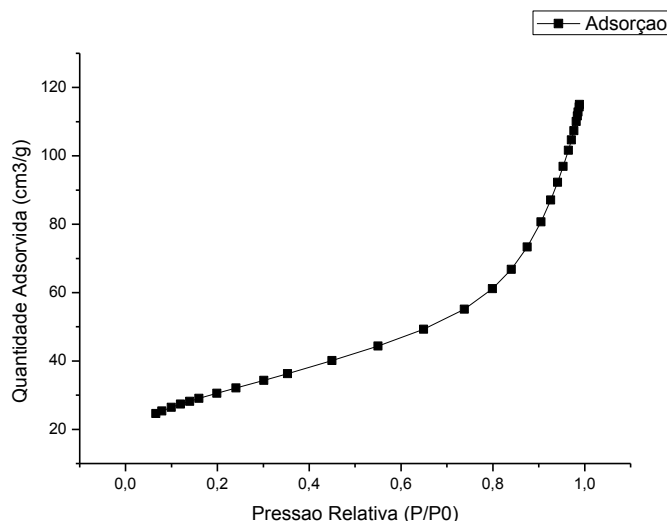


Figura 2 - Isotermas de fisissorção de N_2 da Argila Cinza.

Ao analisar a isoterma obtida na Figuras 2, ela pode ser classificada como tipo II ou isoterma 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 ⁽³⁾.

Os resultados obtidos para a porcentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para o sistema de remoção de Zn^{2+} e Pb^{2+} pela argila Cinza estão apresentados na Tabela 4 e 5.

Tabela 4 - Resultados da remoção de zinco utilizando argila Cinza

Ensaio x_i	Fator concentração (ppm)	Fator pH	Nível do fator concentração (ppm)	Nível do fator pH	%Rem	q_{eq} (mg/g)	%Rem*	q_{eq}^* (mg/g)
1	10	3	-	-	38,41	0,32	39,17	0,31
2	50	3	+	-	33,41	1,51	32,65	1,51
3	50	5	+	+	58,19	2,63	58,95	2,63
4	10	5	-	+	66,22	0,54	65,47	0,55
5	30	4	0	0	42,80	1,07	49,06	1,25
6	30	4	0	0	44,00	1,10	49,06	1,25
7	30	4	0	0	44,00	1,10	49,06	1,25

Tabela 5 - Resultados da remoção de chumbo utilizando argila Cinza

Ensaio x_i	Fator concentração (ppm)	Fator pH	Nível do fator concentração (ppm)	Nível do fator pH	%Rem	q_{eq} (mg/g)	%Rem*	q_{eq}^* (mg/g)
1	10	3	-	-	0,97	0,01	35,86	0,72
2	50	3	+	-	34,84	1,31	35,86	0,78
3	50	5	+	+	99,73	3,75	98,9	4,28
4	10	5	-	+	98,06	0,51	98,9	-0,02
5	30	4	0	0	89,59	1,97	67,38	1,44
6	30	4	0	0	91,59	2,02	67,38	1,44
7	30	4	0	0	98,59	2,17	67,38	1,44

O melhor resultado de remoção de zinco, utilizando a argila Cinza como adsorvente (Tabela 4), foi atingido no ensaio 4, no nível mais alto de pH. A maior capacidade de remoção no ensaio 3, para os níveis mais altos de concentração

inicial e pH. Nos ensaios com chumbo os percentuais de remoção foram mais elevados (Tabela 5), atingindo valor máximo de remoção no ensaio 3 e capacidade de remoção de 3,75 mg/g. 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 preferencialmente por adsorção.

Os modelos da remoção de zinco e capacidade de remoção para a argila Cinza e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração inicial (C_i) e pH, com relação a variável dependente: Percentual de Remoção (%Rem). As equações 3 e 4 mostram os modelos:

$$\%Rem = 49,06 - 3,26C_i + 13,15pH \quad R^2 = 99,63\% \quad (3)$$

$$q_{eq} = 1,25 + 0,82C_i + 0,34pH + 0,22C_i \times pH \quad R^2 = 99,95\% \quad (4)$$

A análise estatística comprovou um efeito significativo do pH sobre o %Rem. A remoção de zinco apresenta uma maior dependência do pH. 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. Já a capacidade de remoção apresentou efeito significativo dos efeitos principais e da interação entre eles, tendo uma maior dependência da C_i . As Figura 3 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da C_i e pH sobre as resposta %Rem e q_{eq} .

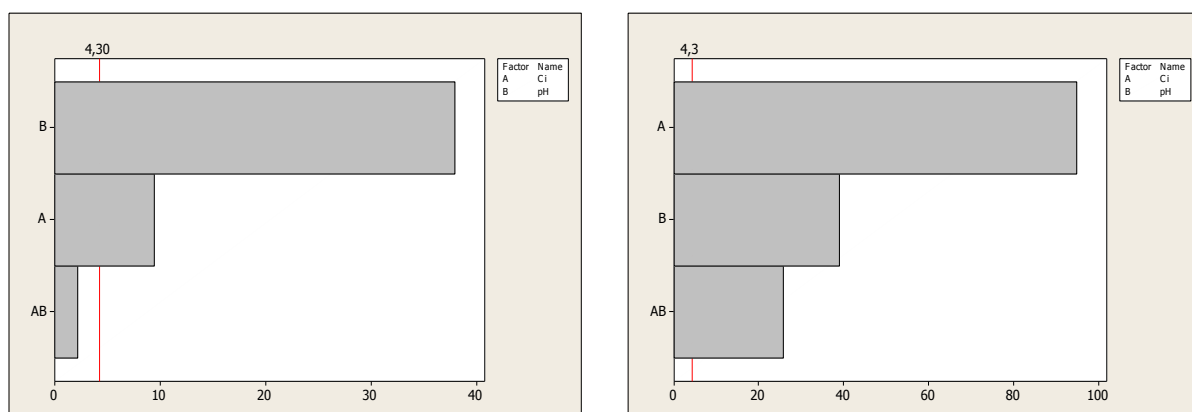


Figura 3 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para as respostas a) %Rem e b) q_{eq} para remoção de zinco.

Através da análise estatística dos dados, visualmente expressa pelo diagrama de Pareto da Figura 3a, verifica-se efeito significativo da variável C_i de zinco e do pH sobre a resposta percentual de remoção (%Rem). Já a Figura 3b mostra efeito significativo tanto das variáveis principais (C_i e pH) quanto da interação entre elas sobre a resposta capacidade de remoção (q_{eq}).

Os modelos da remoção de chumbo e capacidade de remoção para a argila Cinza e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração inicial (C_i) e pH, com relação a variável dependente: %Rem. As equações 5 e 6 mostram os modelos:

$$\%Rem = 67,38 + 31,52pH \quad R^2 = 97,41\% \quad (5)$$

$$q_{eq} = 1,44 + 1,09C_i + 0,69pH + 1,06C_i \times pH \quad R^2 = 99,23\% \quad (6)$$

A análise estatística comprovou um efeito significativo do pH sobre o percentual de remoção. A remoção de chumbo apresenta uma grande dependência do pH. Já a capacidade de remoção apresentou efeito significativo dos efeitos principais (C_i e pH) e da interação entre eles, tendo uma maior dependência da C_i de zinco.

As Figura 4 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre as resposta percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}).

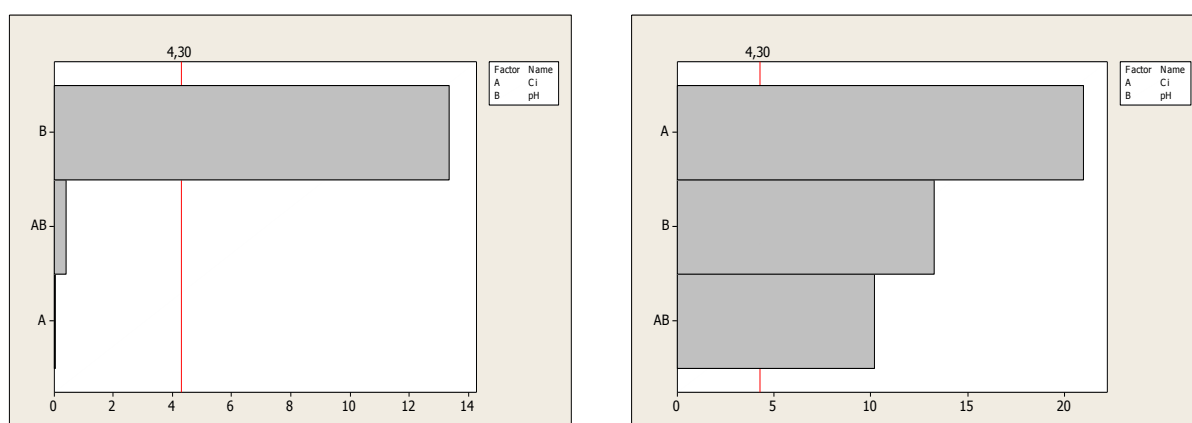


Figura 4 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para as respostas a) %Rem e b) q_{eq} para remoção de chumbo.

O diagrama de Pareto da Figura 4a, mostra efeito significativo da variável concentração inicial de chumbo e do pH sobre a resposta percentual de remoção

(%Rem). Já a Figura 4b mostra efeito significativo tanto das variáveis principais (C_i e pH) quanto da interação entre elas sobre a resposta capacidade de remoção (q_{eq}).

CONCLUSÕES

As caracterizações mostraram que a argila Cinza é formada por uma mistura de argilominerais, mica e caulinita, contendo quartzo como impureza.

Os ensaios de adsorção apresentaram bons percentuais de remoção, tendo o chumbo uma maior afinidade com a argila Cinza.

Verificou-se, pela análise de variância um efeito significativo do fator pH sobre a resposta %Rem, contribuindo positivamente para remoção. Observou-se ainda, que não houve influência significativa do fator concentração inicial (C_i) nem da interação entre os dois fatores no Percentual de Remoção.

Na análise de variância sobre a resposta q_{eq} , verificou-se significância tanto dos efeitos principais (C_i e pH) quanto da interação entre esses fatores. O fator concentração inicial apresentou maior efeito sobre a resposta, contribuindo positivamente para Capacidade de Remoção.

AGREDECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIA

- [1] DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. J. Hazard. Mater., v. 157, p. 220 – 229, 2008.
- [2] IJAGBEMI, C.O.; BAEK, M.H.; KIM, D.S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. J. Hazard. Mater., v. 166, p. 538 – 546, 2009.
- [3] VIEIRA, M.G.A; ALMEIDA NETO, A.F.; GIMENES, M.L.; SILVA, M.G.C.; Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. J. Hazard. Mater., v. 176, p. 109 – 118, 2010.
- [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, p. 2469 – 2479, 1999.

- [5] JIANG, M.; JIN, X.; LU, X.Q.; CHEN, Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, v. 252, p. 33 – 39, 2010.
- [6] BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.*, v. B97, p. 219 – 243, 2003.
- [7] BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Adsorption of a Few Heavy Metals on Natural and Modified Kaolinite and Montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 140, p. 114 – 131, 2008.
- [8] MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. São Paulo: LTC Editora, 2009.
- [9] 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. *J. Environ. Radio.*, v. 100, p. 914 – 920, 2009.
- [10] SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

EVALUATION OF POTENTIAL AS GREY CLAY ADSORBENT OF HEAVY METALS ZINC (II) AND LEAD (II)

ABSTRACT

The problems caused by heavy metal contamination generated a growing need for technologies to apply reduction or elimination thereof. This paper seeks to evaluate the potential of gray clay, the process of removal of zinc and lead from synthetic effluents in finite bath system. The clay was characterized by: X-Ray Diffraction, X-ray Spectroscopy Energy Dispersive and Physical Adsorption of Nitrogen. Assays were performed finite bath following a 2^2 factorial experimental design, with the variables: pH and initial concentrations of metal. The clays were evaluated for their ability to remove and its removal percentage of metals. After the characterization and evaluation, it was found that the gray clay comprises clay minerals from the groups of kaolinite and mica. The results of the factorial design showed that adsorption of the metals zinc and lead can be developed with good percentage removal.

Keywords: Clay gray, heavy metals, bath finite, experimental design and adsorption.