

II-519 - TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM Pb²⁺ UTILIZANDO ARGILAS NATURAIS NACIONAIS

Joseane Damasceno Mota⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

Rochélia Silva Souza Cunha

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

Wellington Siqueira Lima

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

Antonielly dos Santos Barbosa

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

Meiry Glaucia Freire Rodrigues

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Doutora pela Universidade de Poitiers, França. Professora da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Endereço⁽¹⁾: Rua Santo Antônio, 27 – Santo Antônio – Campina Grande - PB - CEP: 58406-025 - Brasil - Tel: (83) 8126-8624 - e-mail: joseanemota2006@hotmail.com

RESUMO

Os metais pesados estão entre os poluentes mais importantes de águas superficiais na atualidade, tornando-se uma questão de preocupação ambiental. Assim, as argilas surgem como uma alternativa na remoção desses poluentes tóxicos, pelo fato de possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e capacidade de remoção de íons metálicos. Além de possuir grande importância industrial, por sua abundância e baixo custo. Neste trabalho foram utilizadas argilas nacionais (Chocolate B, Bofe e Brasgel) naturais para serem avaliadas em processo de remoção de chumbo provenientes de efluentes sintéticos utilizando sistema de banho finito avaliando as argilas quanto a sua capacidade de remoção (q_{eq}) e seu percentual de remoção (%Rem) de metais. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 analisando as duas variáveis de entrada concentração inicial de metais pesados (10, 30 e 50 mg.L⁻¹) e pH (3, 4 e 5). As argilas foram caracterizadas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio (método de BET), Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Os resultados das análises de DRX comprovaram que as argilas possuem como argilomineral predominante a esmectita. Enquanto que as análises de CTC e Adsorção Física de N₂ apresentaram valores típicos de argilas esmectíticas. Os resultados finais após os ensaios de remoção de Pb²⁺ mostraram que, de forma geral, as argilas (Chocolate B, Bofe e Brasgel) naturais apresentaram grande eficiência na remoção de chumbo, constatando-se que as mesmas podem ser utilizadas como adsorventes no tratamento de águas contaminadas por chumbo, tornando-se uma alternativa promissora de baixo custo e com elevada capacidade de remoção de íons chumbo.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes sintéticos contaminados, argilas nacionais, adsorção, chumbo.

INTRODUÇÃO

Sabemos que hoje em dia existe uma grande preocupação com relação a poluição das águas. Isso porque, a mesma é contaminada por diversas vias de poluição, as quais interferem na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando de forma significativa o meio ambiente, o que acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de autorregulação e renovação.

Sendo assim, os metais pesados, configuram-se em uma das principais formas de poluentes tóxicos de águas e subsolo. E o chumbo é um dos metais mais úteis no setor industrial, e tem sido usado como um aditivo de gasolina, pintura, mobiliário e porcelana. Intoxicação por chumbo tipicamente resulta da ingestão de alimentos

ou água contaminada. A presença de chumbo tem um efeito potencialmente nocivo à fisiologia humana e de outros organismos, quando o nível de tolerância seja ultrapassado (YU-Feng et al., 2012).

Geralmente, na remoção de metais pesados de águas contaminadas e efluentes industriais, os métodos mais empregados incluem a precipitação química, separação por membranas, troca iônica e adsorção. No entanto, diferentemente dos demais métodos, a adsorção se sobressai dos demais, devido à sua eficiência em empregar diversos adsorventes, principalmente pelo baixo custo dos materiais utilizados neste processo.

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas contaminadas. Este processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes (Ahmaruzzaman; Sharma, 2005).

Assim, vários materiais alternativos vêm surgindo na área de adsorção, com o intuito de remover poluentes com a maior eficiência possível. Alguns dos adsorventes relatados são carvão ativado (Yue et al., 2009), zeólita (Mumford et al., 2008), argila (Jiang et al., 2010), calcita (Shirvani et al., 2006), biossorvente (Santhana et al., 2012), dentre outros (YU-Feng et al., 2012).

Os argilominerais têm um grande potencial como adsorvente eficaz devido ao seu baixo custo, à grande superfície específica, propriedades químicas e mecânicas favoráveis e alta capacidade de troca catiônica (Bhattacharyya; Gupta, 2008; Eloussaief; Benzina, 2010).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo colaborar com o desenvolvimento tecnológico-científico. E o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) vem se destacando na área ambiental, buscando novas formas de minimizar os impactos provenientes das ações humanas. Assim, vários trabalhos vêm sendo realizados (Vilar et al., 2009; Lima, 2011; Lima et al., 2012; Patrício, 2012; Mota et al., 2012; Mota et al., 2014), para investigar melhores formas, de tratamento de efluentes contaminados por metais pesados e poluentes orgânicos utilizando argilas nacionais e internacionais, naturais e tratadas, como materiais alternativos adsorventes.

Sendo assim, este trabalho visa a avaliação do processo de remoção de chumbo, tendo como sólido adsorvente as argilas nacionais (Chocolate B, Bofe e Brasgel) naturais, utilizando sistema de banho finito.

MATERIAIS E MÉTODOS

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. A mesma foi submetida a modificação térmica a 500°C em forno mufla por 24 horas e em seguida caracterizada (natural e modificada) pelos seguintes métodos: difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e adsorção física de nitrogênio.

Caracterização

Difração de raios X (DRX): Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, 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 5° a 50°.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC): Na determinação da capacidade de troca catiônica das argilas (Chocolate B, Bofe e Brasgel), em sua forma natural, foi utilizado um equipamento destilador Kjeldahl modelo MA – 036 PLUS. O método foi realizado de acordo com Lima, 2011.

Adsorção física de nitrogênio: Na obtenção das isotermas de adsorção de N₂ a -196°C para argila Chocolate B utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics, onde a amostra inicialmente foi pesada e levada à secagem a 300°C por 24 horas sob vácuo. Logo após, a amostra foi novamente pesada e assim iniciou-se a análise, para a obtenção de isotermas de adsorção de N₂ a -196°C (77K), em diferentes pressões parciais de N₂.

Planejamento Experimental e Ensaio de Banho Finito

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos. E os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 mg. L⁻¹) e pH (3, 4 e 5). A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido (Montgomery, 1996).

As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir do reagente nitrato de chumbo [Pb(NO₃)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).

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50 mL dos efluentes sintéticos de nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂]. 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. Foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções submetidas aos respectivos experimentos.

RESULTADOS OBTIDOS

A Figura 1 apresenta os resultados de difração de raios X das argilas Chocolate B, Bofe e Brasgel naturais.

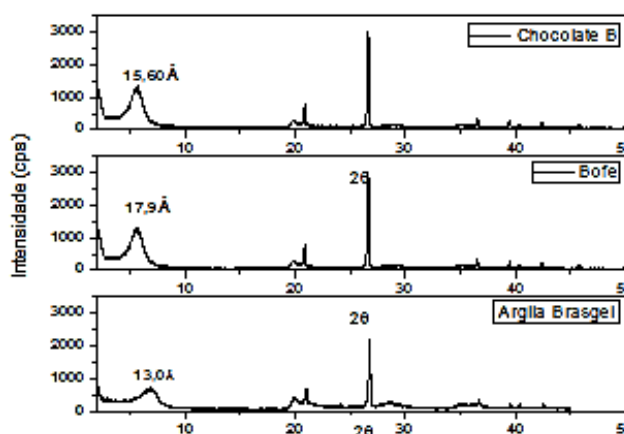


Figura 1: Difractogramas de raios X das argilas Chocolate B, Bofe e Brasgel.

Os difratogramas de raios X da argila Chocolate B, Bofe e Brasgel apresentaram picos característicos de argila esmectita (pico correspondente à distância interplanar (d_{001}) de 15,6; 17,9 e 13,0 Å, respectivamente), tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda a caulinita e quartzo (Souza Santos, 1992).

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das propriedades texturais da argila Chocolate B, Bofe e Brasgel.

Tabela 1: Propriedades texturais das argilas Chocolate B, Bofe e Brasgel.

Argila	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Microporos	Mesoporos
		Volume (cm ³ /g)	Volume (cm ³ /g)
Chocolate B	82	0,01236	0,05589
Bofe	107	0,01202	0,18307
Brasgel	86	0,09044	0,07494

As argilas apresentaram área superficial específica típicas de argilas esmectíticas brasileiras (Lima et al., 2012). A área superficial influencia na capacidade de troca iônica do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, consequentemente, maior a capacidade de troca iônica do mesmo (Tagliaferro et al., 2011).

Nas Figuras 2 (a), (b) e (c) estão ilustradas as isotermas de adsorção de N₂ da argila Chocolate B, Bofe e Brasgel.

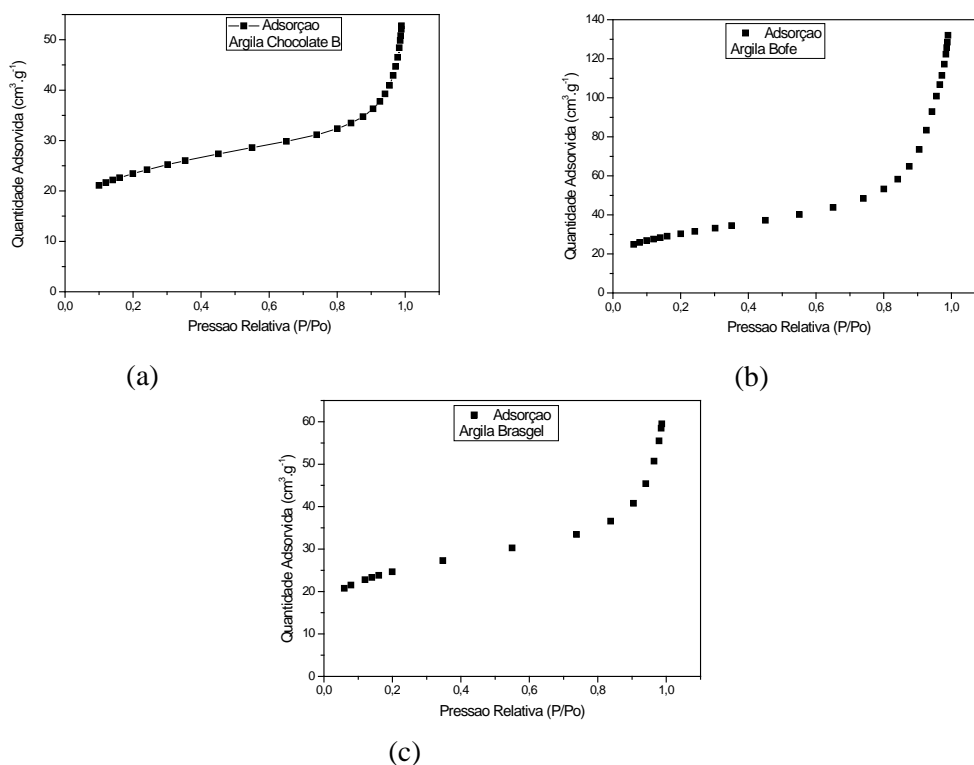


Figura 2 (a), (b) e (c): Adsorção física de N₂ das argilas Chocolate B, Bofe e Brasgel, respectivamente.

As Figuras 2 (a), (b) e (c) apresentam forma clássica de isoterma de adsorção, classificada como tipo II, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (Rhuten, 1984).

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 ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (Bergaya et al., 2006).

Na Tabela 2 está apresentado o resultado referente à capacidade de troca catiônica (CTC) para a argila Chocolate B, Bofe e Brasgel.

Tabela 2: Capacidade de troca catiônica das argilas Chocolate B, Bofe e Brasgel.

Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Chocolate B	76
Bofe	71
Brasgel	92

Por meio dos valores de capacidade de troca catiônica apresentados na Tabela 2 (obtidos através do método do acetato de amônio) foi possível verificar que a argila Brasgel apresenta maior CTC (92 meq/100g de argila), quando comparado com as argilas Chocolate B (96 meq/100g de argila) e Bofe (71 meq/100g de argila), valores estes dentro dos limites referentes ao grupo das esmectitas de acordo com os dados da literatura (Grim, 1968). Esses resultados confirmam que cada argila, mesmo pertencente ao mesmo grupo, possui propriedades diferentes.

Variáveis			Chocolate B		Bofe		Brasgel	
Ens	C _i	pH	% Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)	% Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)	% Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)
aio	(mg.L ⁻¹)							
1	10	3	60,02	0,52	99,80	0,50	86,41	0,45
2	50	3	60,29	4,19	99,97	3,36	82,95	3,12
3	10	5	98,83	0,85	97,38	0,48	98,06	0,51
4	50	5	97,64	6,79	99,97	3,38	99,80	3,80
5	30	4	88,46	3,22	99,94	2,10	99,55	2,19
6	30	4	90,30	3,29	99,95	2,10	99,50	2,19
7	30	4	84,70	3,08	99,95	2,10	98,82	2,17

De acordo com a análise do teor de chumbo, o máximo percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) pela argila chocolate B foi no ensaio 3 e 4, respectivamente, com um percentual de remoção igual a 98,83% (C_i= 10 e pH=5) e capacidade de remoção de 6,79mg de metal por grama de argila (C_i= 50 e pH=5). Nos resultados utilizando a argila Bofe foram obtidos os seguintes valores: percentual de remoção igual a 99,97% (C_i= 50 e pH=5) e capacidade de remoção de 3,38mg de metal por grama de argila (C_i= 50 e pH=5). Já nos resultados da argila Brasgel, pode-se perceber que o %Rem (99,80%) e o q_{eq} (3,80mg de metal por g de argila) apresentaram valores similares aos resultados encontrados pelas argilas chocolate B e Bofe. No entanto, verifica-se que os melhores resultados para as três argilas estudadas foram encontrados nos ensaios 3 e 4, nas condições de concentração inicial variando entre 10 e 50mg.L⁻¹ e pH fixo igual a 5. Isso significa que nestas condições as argilas chocolate B, Bofe e Brasgel, têm a sua capacidade de remoção de chumbo elevada.

Observa-se de maneira geral, que 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 de metais em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dar potencialmente por adsorção (Kaya; Ören, 2005).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A partir dos resultados de caracterização obtidos para a argila Chocolate B, Bofe e Brasgel pôde-se perceber que as argilas pertencem ao mesmo grupo característico das esmectitas, no entanto, possuem propriedades diferentes, como valores de CTC e área superficial específica.

Assim, pelas caracterizações, espera-se, que a argila Bofe adsorva maior quantidade de íons chumbo (percentual de remoção), tendo em vista suas propriedades texturais como sua elevada área superficial específica (107 m².g⁻¹), quando comparada as argilas Chocolate B e Brasgel.

As argilas utilizadas na remoção de chumbo apresentaram comportamentos similares, com maiores valores de adsorção nas concentrações 10 e 50 mg/L e maior pH (5).

Observando os resultados experimentais de banho finito concluiu-se que as argilas Chocolate B, Bofe e Brasgel, possuem uma boa afinidade com o metal chumbo, chegando a uma remoção de quase 100% (argila

Bofe). Assim, pode-se sugerir que as argilas apresentaram-se promissoras como adsorventes para utilização em tratamento de efluentes na remoção de chumbo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of Phenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 287, p. 14 – 24, 2005.
2. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Surface Area And Porosity. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, Elsevier p. 965. 2006.
3. 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.
4. ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, v. 178, p. 753 – 757, 2010.
5. GRIM, R. E. *Clay mineralogy* (International Series in the Earth and Planetary Sciences). McGraw-Hill, New York, p. 596, 1968.
6. JIANG, M.; JIN, X.; LU, X.; CHEN, Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II) Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* v. 252, p.33 – 39, 2010.
7. KAYA, A.; ÖREN, A. H.; Adsorption of zinc aqueous solutions to bentonite. *J. Hazard. Mater.* v.125, p.183-189, 2005.
8. LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. *Sci. Plena.*, v. 8, p. 1 – 13, 2012.
9. 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 – PB, 2011.
10. MONTGOMERY, D. C.; *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1996.
11. MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Appl. Clay Sci.* 2014.
12. MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; SOUZA R. S. Evaluation of chocolate clay removal of lead in b (Pb^{2+}) system in finite bath. IPMM 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Foz do Iguaçu, Brazil, 2012.
13. MUMFORD, K. A.; NORTHCOTT, K. A.; SHALLCROSS, D. C.; SNAPE, I.; STEVENS, G. W. Comparison of amberlite IRC-748 resin and zeolite for copper and ammonium ion exchange, *J. Chem. Eng.*, v. 53, p. 2012 – 2017, 2008.
14. PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2012.
15. RUTHVEN, D. M. *Principals of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, 1984.
16. SANTHANA, A. K. K.; KALIDHASAN, S.; RAJESH, V.; RAJESH, N. Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 58 – 69, 2012.
17. SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H.; KALBASI, M.; NOURBAKHS, F.; NAJAFI, B. Sorption–desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: isotherm hysteresis, *Chemosphere* v. 65, p. 2178 – 2184, 2006.
18. SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2^a ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
19. TAGLIAFERRO, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. Á.; Silva, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*, v. 34, p. 101 – 105, 2011.
20. VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Rev. Eletrônica Mater. Processos.*, v. 4, p. 39 – 47, 2009.
21. YUE, Z. R.; BENDER, S. E.; WANG, J. W.; ECONOMY, J. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water, *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 74 – 78, 2009.
22. YU-FENG, H.; LING, Z.; RONG-MIN, W.; HUI-RU L.; YAN, W. Loess clay based copolymer for removing Pb(II) ions. *J. Hazard. Mater* v. 227, p. 334 – 340, 2012.