

## I-075 - APLICAÇÃO DE BENTONITA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO

**Michel Zampieri Fidelis<sup>(1)</sup>**

Graduado em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa (2017). Mestrando em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa.

**Yuri Barros Fávaro<sup>(1)</sup>**

Graduando em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa.

**Regis Ari de Geus<sup>(1)</sup>**

Graduando em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa.

**Maria Fernanda de Campos França<sup>(1)</sup>**

Graduando em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa.

**Giane Gonçalves Lenzi<sup>(1)</sup>**

Graduada em Engenharia Química -Universidade Estadual de Maringá (2001). Mestrado em Engenharia Química- Universidade Estadual de Maringá (2004). Doutorado em Engenharia Química-Universidade Estadual de Maringá (2008). Pós-doutorado no Politecnico di Torino (2010).

**Endereço<sup>(1)</sup>** Av. Monteiro Lobato, s/n – km 04 – Bloco H – Ponta Grossa – PR – CEP: 84016-210 – Brasil – Tel: +55 (42) 3220-4800 - e-mail: michelmzff@gmail.com.

### RESUMO

O presente trabalho propõe o estudo da capacidade de adsorção de chumbo em solução aquosa com concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup> com a argila bentonita, já conhecida por ser um eficiente adsorvente deste contaminante. O estudo apresenta-se desde a preparação das amostras por lavagem e tratamento térmico até o estudo cinético. Os resultados evidenciam a influência do pH da solução de chumbo, da temperatura de calcinação e da massa de adsorvente utilizado. Os resultados obtidos indicam como condições ótimas de operação, pH 5, temperatura de calcinação de 500°C e massa de 0,1 g de adsorvente. Os dados obtidos para bentonita se adequam ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem, com uma capacidade de adsorção de 42,21 mg.g<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Chumbo, Bentonita.

### INTRODUÇÃO

A contaminação nas águas por metais pesados é consequência do aumento populacional e principalmente da expansão das atividades industriais, que se instalam de modo indiscriminado. As indústrias geradoras de rejeitos com metais pesados são muitas, podendo-se citar as do setor eletrônico, químico, metalúrgico, de papel e de minério e seus principais contaminantes são chumbo, bário, cádmio, níquel e mercúrio. <sup>[1,2]</sup>

A presença destes contaminantes, não suscetíveis à biodegradação, afeta o meio ambiente. A saúde pública é outro fator a ser considerado, pois alguns destes metais, podendo ser citados o chumbo, cobre e cádmio, acumulam-se no organismo. <sup>[3]</sup> Em excesso causam doenças e problemas fisiológicos, o contato com a pele tem possibilidade de causar alergias e em casos mais raros e graves, causam ulcerações, câncer, distúrbios mentais, irritação neuromuscular, dentre outros. <sup>[4]</sup>

A adsorção é um processo simples e com boa viabilidade econômica, sendo amplamente utilizada e considerada eficiente. A adsorção pode ser entendida como um processo de transferência de massa, no qual ocorre acúmulo de uma substância na interface entre a superfície sólida e a solução. A superfície sólida é chamada de adsorvente e a solução, adsorvato. <sup>[5]</sup>

As argilas têm ganhado destaque pela remoção de grande variedade de metais pesados, por apresentarem um processo simplificado, baixo custo, disponibilidade alta e possibilidade de reutilização das mesmas. <sup>[4]</sup> A bentonita é um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas. Apresenta textura terrosa e é originária de transformações de rochas

sedimentares, e em contato com pequenas quantidades de água torna-se demasiadamente plástica. Seu alto poder de adsorção está ligado ao fato de ser um sólido com estrutura cristalina lamelar.<sup>[6]</sup>

Pensando nisto, o presente trabalho propõe a utilização da argila bentonita como adsorvente de metais pesados. Sabe-se que resíduos contendo metais pesados, quando descartados de modo indiscriminado no meio ambiente causam problemas à fauna, flora e à saúde humana, devido principalmente ao seu poder cumulativo. Pesquisas tem buscado solucionar essa questão. Podem-se citar alguns métodos com este objetivo, tais como a precipitação, extração por solventes, filtração por membranas, osmose reversa, troca iônica e a adsorção. Dentre os vários, o último é o mais utilizado devido a seu baixo custo operacional e alta eficiência.<sup>[7]</sup>

## **OBJETIVO**

O principal objetivo deste trabalho é investigar o potencial da argila bentonita no processo de adsorção de chumbo para descontaminação ambiental.

## **METODOLOGIA**

### **REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Os reagentes utilizados para o experimento foram: solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  50 mg L<sup>-1</sup>, bentonita, ácido nítrico e hidróxido de sódio em diferentes concentrações.

Instrumentação: Mufla da marca Quimis, microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU equipado com detector de EDS da marca Oxford Instruments, modelo Energy X-Act, medidor de pH da marca Hanna, modelo pH 21, agitador orbital da marca Tecnal, modelo TE-424, centrífuga da marca Fanem, modelo Excelsa Baby II 206-R e espectrofotômetro de absorção atômica da marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 700 com chama de ar acetileno.

### **PREPARO DAS AMOSTRAS**

A argila bentonita foi calcinada em três temperaturas, 500, 700 e 900°C em mufla por aquecimento em degrau.

### **INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO E MASSA DE ADSORVENTE**

Utilizou-se da mesma metodologia na avaliação do processo de adsorção. Os procedimentos foram realizados em bateladas, com 100 ml de solução contendo chumbo  $\text{Pb}^{2+}$  com concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup>. A agitação e controle de temperatura decorreram no agitador orbital, alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de contato, estas foram centrifugadas logo após a coleta. Para os testes de influência do pH, foram analisados pH 2, 5 e 7, sendo o ajuste realizado com ácido nítrico. A massa de adsorvente variou de 0,1g até 1,0g de bentonita em solução. Os tempos de contato foram de 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos. As amostras foram mantidas sob refrigeração até a medição de sua concentração de chumbo em espectrofotômetro de absorção atômica.

### **ESTUDO CINÉTICO**

A partir das melhores condições dos experimentos anteriores, realizou-se um estudo cinético do processo de adsorção. A concentração de equilíbrio foi definida e com os resultados de concentração nos diferentes tempos, calculou-se a capacidade de adsorção. Os dados foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula.

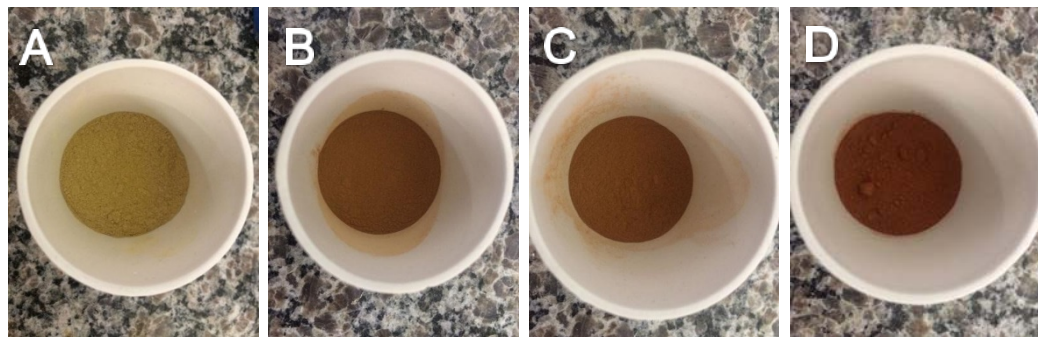
### **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)**

Amostras de argila bentonita, antes e depois do tratamento térmico em diferentes temperaturas (500, 700 e 900°C), foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

## RESULTADOS OBTIDOS

### TRATAMENTO TÉRMICO DE CALCINAÇÃO DA ARGILA BENTONITA

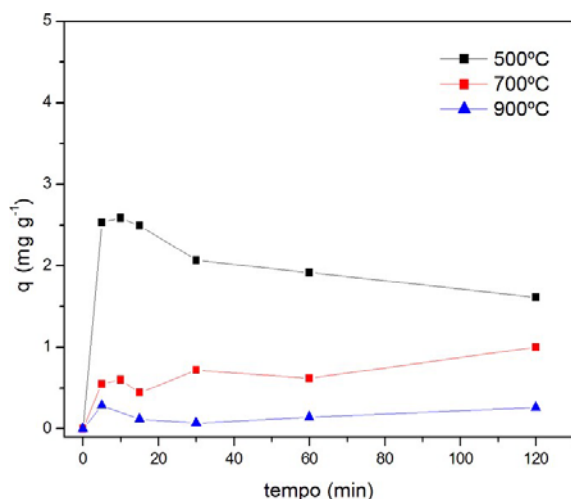
Após a calcinação foi constatada a mudança de coloração das amostras, passando de um tom de amarelo claro para a amostra no estado normal para tons cada vez mais avermelhados nas amostras com temperatura de calcinação mais elevada, conforme apresentado na Figura 1.



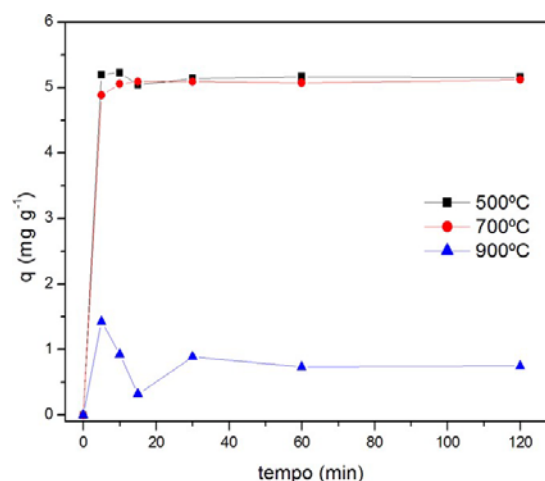
**Figura 1** Argila bentonita, (A) sem calcinação, (B) calcinada a 500°C, (C) calcinada a 700°C (D) calcinada a 900°C.

### INFLUENCIA DO pH E MASSA DE ADSORVENTE

O efeito do pH, assim como das diferentes temperaturas de calcinação, foi avaliado e os resultados estão apresentados na Figuras 2, 3 e 4.



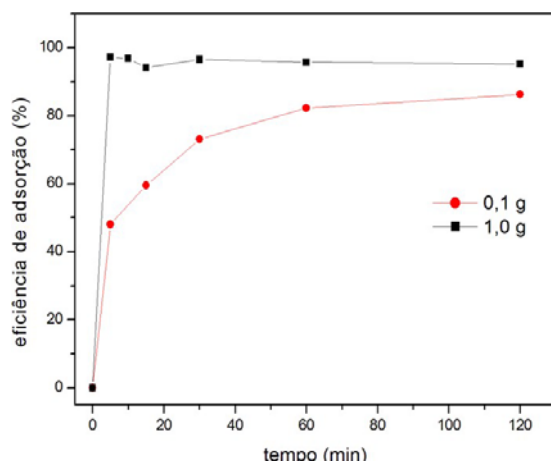
**Figura 2** Efeito da temperatura de calcinação da argila bentonita em pH 2. (Ci Pb<sup>2+</sup>: 50mgL<sup>-1</sup>; adsorvente: 1g; 160 rpm)



**Figura 3** Efeito da temperatura de calcinação da argila bentonita em pH 5 (Ci Pb<sup>2+</sup>: 50mgL<sup>-1</sup>; adsorvente: 1g; 160 rpm)

A partir das Figuras 2 e 3 observa-se, para a argila bentonita, um aumento na capacidade de adsorção com o aumento do pH. A capacidade de adsorção (q) da argila bentonita calcinada a 500°C, por exemplo, apresentou um aumento de aproximadamente 2 mg g<sup>-1</sup> em pH 2 para 5 mg g<sup>-1</sup> em pH 5. O tratamento térmico também teve influência sobre o processo de adsorção. Percebeu-se que a capacidade de adsorção é reduzida para argilas calcinadas a temperaturas mais elevadas.

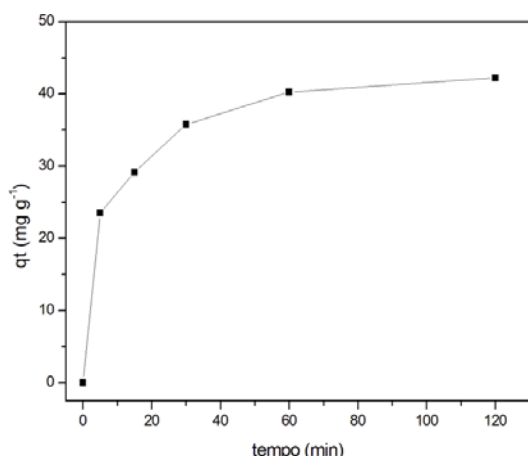
A eficiência de adsorção se mostra maior para a massa de 1g, atingindo valores em cerca de 95% como apresentado na Figura 4, fato explicado pela maior quantidade de sítios ativos presentes, favorecendo a remoção de Pb<sup>2+</sup> da solução. A massa de 0,1 g apresentou pequena redução na eficiência de adsorção, cerca de 82%, e atingiu um equilíbrio em 60 minutos decorridos do início do experimento.



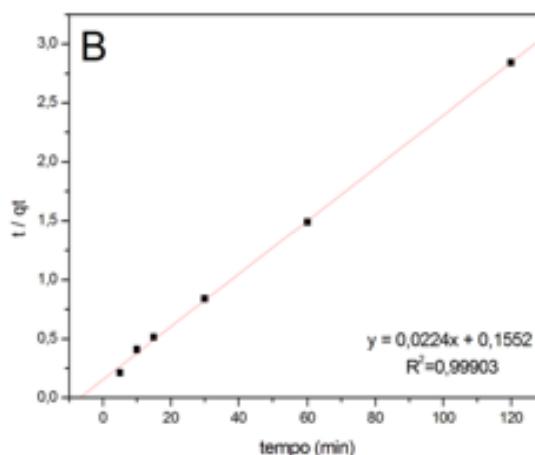
**Figura 4** Efeito da variação de massa na adsorção de  $Pb^{2+}$  por argila bentonita calcinada a  $500^{\circ}C$  (Ci  $Pb^{2+}$ :  $50mgL^{-1}$ ; pH 5; 120 rpm)

## ESTUDO CINÉTICO

Utilizando os mesmos dados do experimento anterior, com 0,1 g de argila bentonita calcinada a  $500^{\circ}C$ , calculou-se a capacidade de adsorção nos tempos de contato, estes resultados estão demonstrados no Figura 5. Aplicou-se então os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os dados obtidos para o melhor parâmetro, bem como as equações da reta e o  $R^2$  respectivos, encontram-se na Figura 6.



**Figura 5** Efeito do tempo na adsorção de  $Pb^{2+}$  por argila bentonita calcinada a  $500^{\circ}C$ .

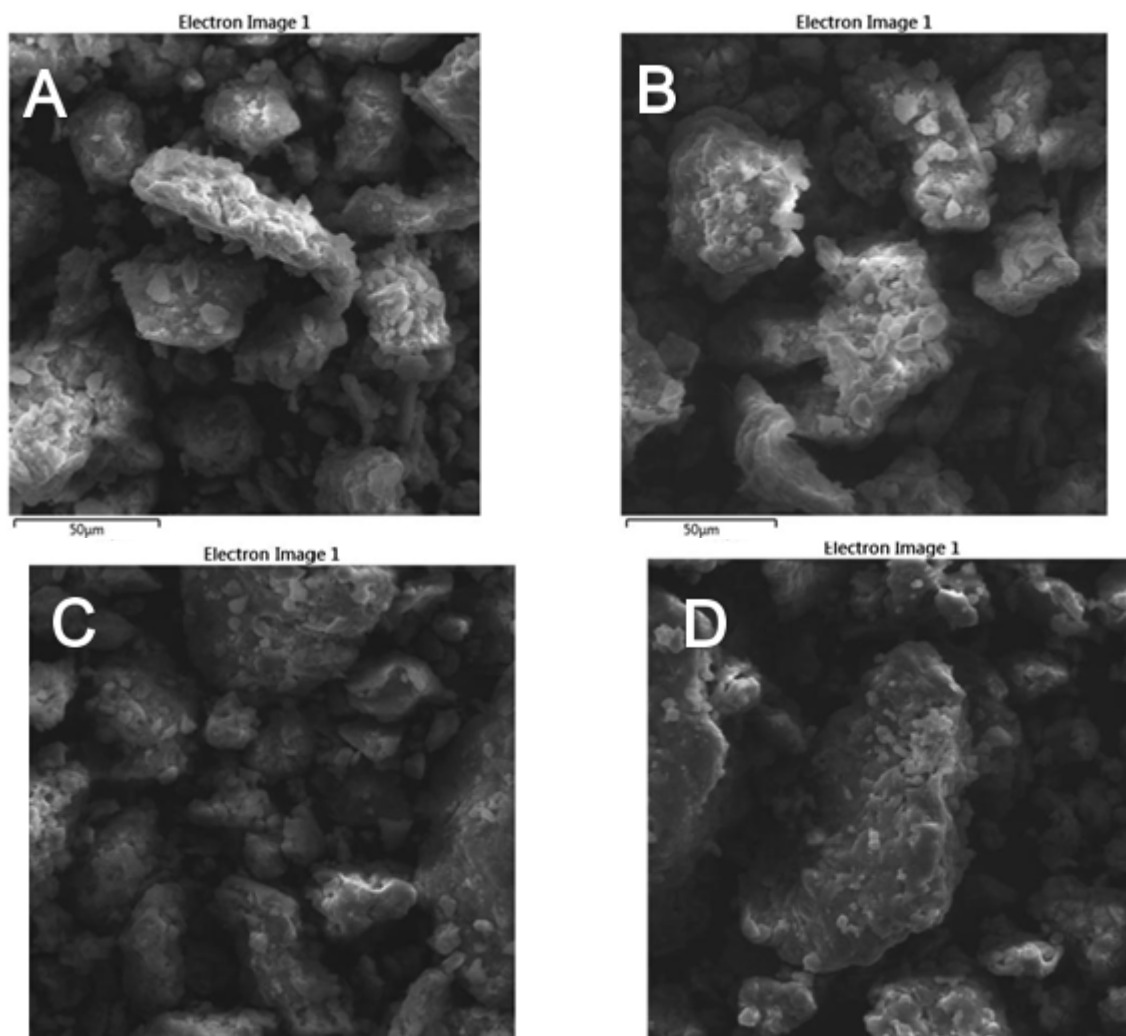


**Figura 6** Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Pb^{2+}$  por argila bentonita calcinada a  $500^{\circ}C$ .

Os dados obtidos são descritos de forma melhor pelo modelo de pseudo-segunda ordem, apresentado na Figura 6, que apresentou o maior coeficiente de correlação. Segundo Yang (2005) este modelo indica que a força motriz da adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, neste caso, os íons  $Pb^{2+}$ , no tempo e no equilíbrio e a taxa de adsorção global é proporcional ao quadrado da força motriz. Este modelo também leva em conta que a cinética é controlada pela difusão externa, em que a resistência à transferência de massa acontece na camada externa do adsorvente. [9]

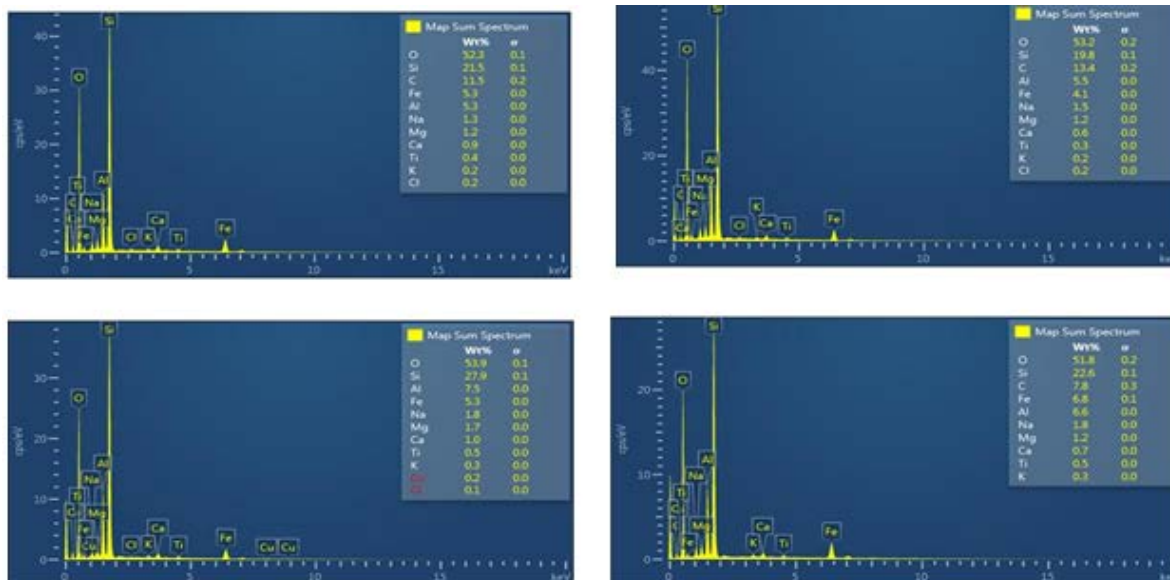
## MEV E EDS PARA ARGILA BENTONITA

Os resultados de ambas as técnicas para a argila bentonita estão representados abaixo nas Figuras de 7 e 8.



**Figura 7** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a argila bentonita, (A) sem calcinação, (B) calcinada a 500°C, (C) calcinada a 700°C (D) calcinada a 900°C.





**Figura 8 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada sem calcinação, calcinada a 500, 700 e 900°C, respectivamente.**

Na caracterização por MEV foi possível observar alterações na estrutura e superfície do material em relação às quatro amostras avaliadas. Constatou-se em todas estas uma superfície irregular e foi evidenciada a sua estrutura lamelar, coerente com a estrutura das argilas esmectíticas.<sup>[6]</sup> A superfície se mostra mais irregular nas amostras sem calcinação e calcinada a 500°C, fato que possivelmente poderia afetar na adsorção devido a uma maior área superficial.

O processo de calcinação não apresentou mudanças significativas na composição da argila, avaliada pela técnica de EDS, salvo pequenas variações possivelmente ocasionadas por diferenças de composição morfológica da argila e/ou precisão do equipamento de medida.

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Observou-se, para a argila bentonita, um aumento na capacidade de adsorção com o aumento do pH. A capacidade de adsorção (q) da argila bentonita calcinada a 500°C.

O tratamento térmico também teve influência sobre o processo de adsorção. Percebeu-se que a capacidade de adsorção é reduzida para argilas calcinadas a temperaturas mais elevadas. Para o valor de pH 5, mais ideal, a argila calcinada a 900°C apresentou um valor muito inferior às outras argilas, de aproximadamente 1 mg g<sup>-1</sup> contra 5 mg g<sup>-1</sup> para as argilas calcinadas a 500 e 700°C. Isto pode ser explicado por possíveis alterações na estrutura do material durante o tratamento térmico como evidenciado pelo Microscópio de Varredura, na qual a área superficial parece ter reduzido.

A massa de 0,1g apresentou pequena redução na eficiência de adsorção, cerca de 82%, e atingiu um equilíbrio em 60 minutos decorridos do início do experimento. Comprovando, desta maneira, que o aumento de massa de adsorvente teve efeito positivo no processo de adsorção. Com o experimento realizado com a massa de 0,1 g de argila bentonita calcinada a 500°C, também foi possível observar mais facilmente o perfil do processo de adsorção para o adsorvente e adsorvato utilizados. Este perfil côncavo indica um processo extremamente favorável, pois é possível concluir que o adsorvente é capaz de extrair quantidades elevadas mesmo quando se tem baixos níveis de concentração no adsorvato.

Os dados obtidos são descritos de forma melhor pelo modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou o maior coeficiente de correlação. Sendo assim, com os parâmetros de pH da solução igual a 5, velocidade de agitação 120 rpm, temperatura de calcinação 500°C e massa de adsorvente igual a 0,1 g, chegamos ao resultado que a capacidade de adsorção da argila bentonita é de 42,21 mg.g<sup>-1</sup>, como pode ser observado na Tabela 1.

**Tabela 1 Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonita calcinada a  $500^{\circ}C$ .**

Modelo cinético e parâmetros	Resultado
$q_e$ exp. ( $mg\ g^{-1}$ )	42,21
Pseudo-primeira ordem	
$q_e$ calc. ( $mg\ g^{-1}$ )	29,43
$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,0471
$R^2$	0,96236
Pseudo-segunda ordem	
$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	44,64
$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	0,00323
$R^2$	0,99903
Elovich	
$\alpha$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ )	37,36
$\beta$ ( $g\ mg^{-1}$ )	0,1497
$R^2$	0,95678
Difusão intrapartícula	
$k_i$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ )	2,3176
$C$ ( $mg\ g^{-1}$ )	19,929
$R^2$	0,89015

## CONCLUSÕES

A argila bentonita se demonstrou um ótimo adsorvente de chumbo em soluções aquosas e sua estrutura lamelar é relevante durante o processo de adsorção. A escolha do pH 5 foi determinante para o sucesso do experimento, visto que soluções de  $Pb^{2+}$  precipitam em pH 6. A temperatura de calcinação influencia e muito na superfície de adsorção, pois quanto mais calcinada, menos rugosa é sua superfície. Isto ficou claro nos resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Outro fator influenciou de forma significativa o experimento, caso da dosagem de adsorvente, fundamental para determinarmos um perfil de adsorção. Então, com os parâmetros de pH da solução igual a 5, velocidade de agitação 120 rpm, temperatura de calcinação  $500^{\circ}C$  e massa de adsorvente igual a 0,1 g, chegamos ao resultado que a capacidade de adsorção da argila bentonita é de 42,21 mg.g-1.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SILVA, L.B.C. Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do sul e rio Imbé por meio de plantas de *eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé), sêston e sedimento. 100 f. Dissertação (Mestrado em ecologia e recursos naturais), Centro de biociências e biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Goytacazes, 2008.
- LIMA, C.V S. Potencial de fitoextração do nabo forrageiro e da aveia preta em argissolo contaminado por cádmio. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo), Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- PEHLIVAN, E. OZKAN A.M., DINÇ S., PARLAYICI S. Adsorption of  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ion on dolomite poder. Journal of Hazardous Materials, v.167, p. 1044-1049, 2009.

4. JIMENEZ, R.S., BOSCO, S.M.D., CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistema monoelementares. *Química Nova*, v.27, n.5, p. 734-738, 2004.
5. NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
6. LÉON, A.B.T. *Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção*. 129 f. Tese (Doutorado pelo programa de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
7. NASCIMENTO, S.C., HYPOLITO, R., RIBEIRO, A.A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.11, p. 196- 202, 2006.
8. YANG, X.; AL-DOURI, B. *Colloid Interface Science*, v.287, p. 25, 2005.
9. HO, Y. S.; MCKAY, G. *Process Biochemistry*, v.34, p. 451, 1998.