

TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL CONTENDO Pb^{2+} POR ADSORÇÃO EM ARGILOMINERAIS E TURFA ASSOCIADOS A TÉCNICA DE POROSIMETRIA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.

R. C. Tomasella¹, M. R. Boniolo¹, D. A. Mortari², M. L. Garcia¹

¹ Instituto de Geociências e Ciências Exatas UNESP - Univ Estadual Paulista
Av. 24 A, 1515 – CEP: 13506 900 – Rio Claro -SP, Brasil. E-mail:
tomasella_rc@yahoo.com.br

² Escola de Engenharia de São Carlos – USP Universidade de São Paulo
Avenida Trabalhador São-Carlense, nº 400 – CEP: 13566-590 - São Carlos – SP, Brasil.

RESUMO: A remoção de íons metálicos por métodos economicamente viáveis tem sido alvo de estudos recentes frente a escassez da água. Uma das técnicas abordada neste contexto é a adsorção com materiais alternativos e de baixo custo como argilominerais e turfa. Técnicas como a porosimetria de adsorção de nitrogênio podem auxiliar neste contexto já que fornecem dados a respeito da estrutura física dos materiais de interesse. O objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de porosimetria de nitrogênio para avaliar qual seria o melhor adsorvente, testar estes compostos em um efluente industrial contendo chumbo e comparar os resultados obtidos com o carvão ativado. Os ensaios em batelada resultaram numa remoção de 99,4 % do Pb^{2+} com o carvão ativo, 88% com a argila do Vale do Paraíba, 73,6% com a argila de Ajapi e 63,5% com a Turfa. Os resultados indicam a possibilidade de utilização destes materiais como adsorventes de baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, argilas, turfa, porosimetria de nitrogênio, efluente industrial.

ABSTRACT: The number of researches about economically feasible methods to remove metal ions from water has increased due to the scarcity of this resource. Therefore, the use of adsorption along with low-cost materials such as clay and peat is of great interest in this context. Techniques such as nitrogen adsorption porosimetry can be helpful to provide information about the physical structure of the material of interest. The aim of this study was to use the technique of porosimetry to evaluate what would be the best adsorbent among these compounds in an industrial wastewater containing lead and compare the obtained results to activated carbon. The batch tests resulted in removal of 99.4% of Pb^{2+} for active carbon, 88% for Vale do Paraíba clay, 73.6% for Ajapi clay and 63.5% for Peat. The results indicate the practicability of using these materials as low cost adsorbents.

KEYWORDS: adsorption, clay, peat, nitrogen porosimetry, industrial effluent.

1. INTRODUÇÃO

A elevada quantidade de efluentes, contendo íons metálicos em suas composições, que são descartados nos corpos hídricos devido ao aumento das atividades industriais, contribuem para o agravamento dos problemas

ambientais, em especial no que tange a preservação das águas superficiais, subterrâneas e a integridade fisiológica dos seres vivos pertencentes a estes ecossistemas.

Dentre os íons potencialmente tóxicos, o chumbo é um dos mais preocupantes devido a



sua alta toxicidade e ampla utilização de acordo com Bueno e Carvalho (2007).

Tratamentos convencionais nem sempre são adequados para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons metálicos em baixas concentrações, quer seja devido à baixa eficiência operacional ou aos elevados custos de extração resultante deste processo como citado por Nerbitt e Davis (1994).

Dentro deste contexto, materiais alternativos estão sendo estudadas para mitigar esses poluentes com a finalidade de melhorar os processos finais de tratamento de efluentes como sugere Boniolo e Yamaura (2010).

Entre eles encontram-se os argilominerais como mostrou Aguiar e Chen (2002) e Wu (2004), turfas orgânicas estudados por Feng et al (2004), Lima et al.(2006) e Petroni (1999).

No entanto ao estudar-se novos adsorventes os testes podem tornar-se extenuantes e nem sempre resultar numa remoção significativa.

Técnicas como a porosimetria de nitrogênio podem auxiliar neste contexto uma vez que fornece dados a respeito da estrutura física dos materiais de interesse como a área superficial, diâmetro e volume dos poros, locais estes suscetíveis à adsorção física.

Mesmo tendo ciência de que não apenas a natureza física dos materiais é responsável por fenômenos de adsorção, informações referentes a este tipo de caracterização são úteis quando tem-se como objetivo a otimização do processo.

A análise de porosidade revela informações sobre a estrutura porosa dos sólidos, os detalhes sobre as características e o formato do material, a geometria interna e a topologia de rede de poros dos materiais relata Gregg (1997).

A fim de verificar o quanto esta técnica agrega a estudos de adsorção, o objetivo deste trabalho foi reduzir as concentrações do metal chumbo (Pb^{2+}) proveniente de um efluente industrial de processamento de óxido de chumbo, utilizando compostos naturais como a

argila de Ajapí (A), argila do Vale do Paraíba (VP) e a Turfa orgânica associados aos resultados obtidos pela caracterização física.

Os resultados foram comparados com o carvão ativado (controle), amplamente utilizado nos processos de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das Amostras

2.1.1. Preparo dos adsorventes:

Amostras da Argila A, Argila VP e Turfa passaram por processos de moagem, secagem e peneiramento para obtenção de diâmetros específicos com a finalidade de controlar o processo de adsorção. Utilizou-se a amostra passante na peneira de 0,074 mm (Bertel) para a realização dos ensaios em batelada. O carvão ativado em pó ativado foi adquirido comercialmente (Synth) para fins comparativos.

2.1.2. Difração de Raio-x: A difração Raio-x das argilas, para identificar os argilominerais presentes na amostra, foi realizada no difratômetro da marca Siemens D5000, utilizou-se o software EVA 2.0 e X'Pert Highscore Plus para interpretação dos resultados.

2.1.3. Porosimetria de nitrogênio: Massas iguais a 0,500 g de Argila VP, Argila A, Turfa e carvão ativo tiveram suas características físicas incluindo área superficial (S_p), volume dos poros na adsorção ($V_p ads$), diâmetro dos poros na adsorção ($D_p ads$) mensuradas via adsorção de N_2 (g) no analisador ASAP 2020 – Accelerated Surface Area ADN Porosimetry System – Micromeritics a 77 K (- 196°C) em nitrogênio líquido. As análises foram realizadas em triplicata.

2.1. Ensaios em Batelada Sistema em Banho Finito e Análise Química do Pb^{2+}

Os ensaios para avaliar a eficiência de remoção do chumbo (Pb^{2+}) do efluente industrial foram realizados em batelada



(Shaker Ma 410/E – Marconi) com medições das concentrações de Pb^{2+} nos intervalos de ¼, ½, 1, 3, 8 e 24 horas. Parâmetros como pH, tempo de contato (min), temperatura (°C), velocidade de agitação (rpm) e concentração de chumbo ($mg.L^{-1}$) na amostra bruta foram mensurados e o percentual de remoção calculado.

Após os intervalos de tempo pré determinados, o sobrenadante foi filtrado com auxílio de filtro 0,45 Millipore. O Pb^{2+} foi quantificado segundo os Standard Methods (Apha, 2005) e as amostras analisadas mediante a utilização do equipamento de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio Indutivo (ICP-OES).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração Raio-x (Mineralogia) e Porosidade das Amostras de Argila A, Argila VP e Turfa

Nas Figuras 1 e 2 podem ser observadas as composições sugeridas para as amostras de Argila A e Argila VP, respectivamente.

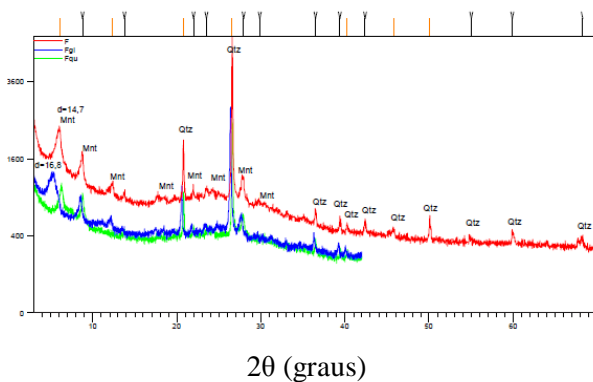


Figura 1. Difração de raio-x para Argila A.

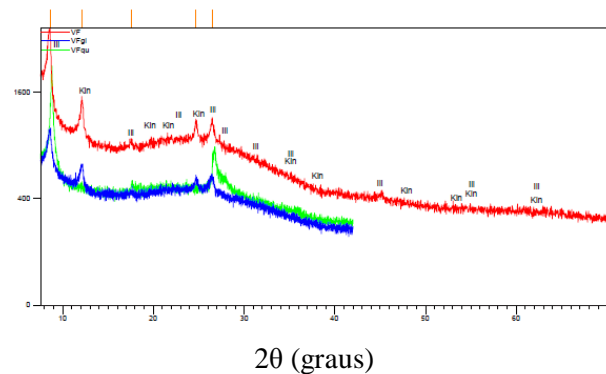


Figura 2. Difração de raio-x para Argila VP.

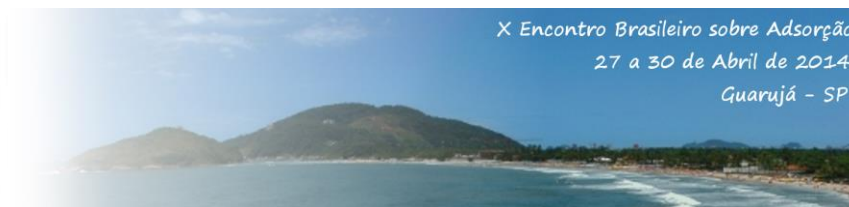
As análises de difração de raios-X detectaram na amostra de Argila A o argilomineral montmorilonita e o quartzo, enquanto que, na amostra de Argila VP, os argilominerais caulinita e illita foram detectados. A presença de argilominerais (2:1) com elevada Capacidade de Troca Iônica (CTC) em ambas as amostras favorece a remoção de substâncias iônicas contidas no efluente e acordo com a literatura consultada.

No entanto, esperava-se que a Argila A apresentasse melhores resultados de percentual de remoção, o que não ocorreu como mostram os resultados apresentados na Tabela 2.

Os resultados da análise de porosimetria de adsorção de nitrogênio para os três adsorventes comparados ao carvão ativado encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físicos do carvão (controle), da Turfa, Argila A e Argila VP obtidos pela técnica de porosimetria de adsorção de nitrogênio.

Adsorvente	SP (m^2/g)	VP ads (cm^3/g)	DP ads (Å)
Carvão (controle)	662,565	0,0992	42,510
Turfa	19,172	0,1009	179,712
Argila A	36,559	0,14565	149,227
Argila VP	106,649	0,18802	78,6245



A partir destes resultados sugere-se a Argila VP como melhor candidata a adsorvente devido sua elevada área superficial ($106,649 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparada a Turfa e a Argila A de valores $19,172 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $36,559 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

A Argila VP também apresentou valores de diâmetro menores quando comparados aos demais adsorventes sendo igual a $78,6245 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ enquanto que a Turfa e a Argila apresentaram diâmetros maiores, iguais a 179,712 e 149,227, respectivamente.

3.2. Análises Físico-Químicas (Pb^{2+})

Na Figura 3, podem ser visualizados os resultados de redução da concentração inicial dos íons Pb^{2+} no efluente pelos três adsorventes estudados comparados ao carvão ativado comercialmente disponível.

Os resultados demonstram que a Argila VP apresenta melhor comportamento adsorptivo logo no início do sistema em batelada, 15 minutos, ao reduzir a concentração inicial de $1,67 \text{ mg L}^{-1}$ para $0,61 \text{ mg.L}^{-1}$ enquanto que a Argila A e a turfa reduziram-na para 1,06 e $1,37 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

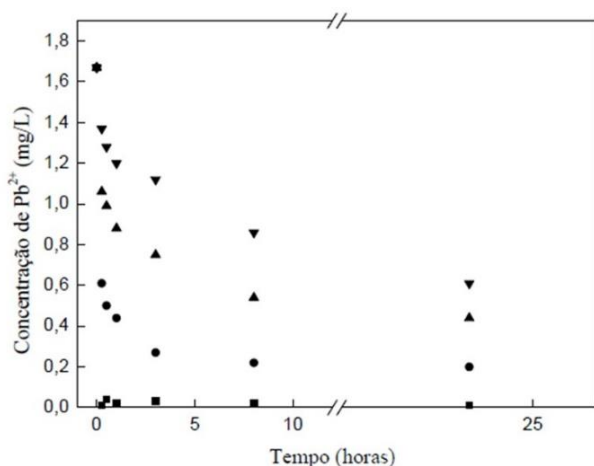


Figura 3. Concentração residual de Pb^{2+} (mg.L^{-1}) do efluente industrial por tempo de contato, carvão ativo (■), Argila VP (◆), Argila A (▲) e Turfa (●).

Tabela 2. Remoção do chumbo (%) do efluente mediante o tempo de contato.

Tempo (h)	Argila VP (mg L^{-1})	Argila A (mg L^{-1})	Turfa (mg L^{-1})
0	0	0	0
¼	63,5	36,5	18
½	70	40,7	23,4
1	73,6	47,3	28,1
3	83,8	55,1	32,9
8	86,8	67,7	48,5
24	88	73,6	63,5

A partir da análise dos resultados da Tabela 2, observa-se que o melhor adsorvente foi a Argila VP que removeu 88% do total de íons Pb^{2+} em 24h, o que está de acordo com os resultados da análise de porosimetria destes materiais.

O carvão ativado apresentou remoção de 99,4 % do Pb^{2+} os primeiros quinze minutos do ensaio.

4. CONCLUSÃO

Esse trabalho possibilitou, a partir das caracterizações prévias física e química, como a técnica de porosimetria de nitrogênio e a difração de raio-x, selecionar e demonstrar a eficiência entre os materiais candidatos a adsorventes alternativos (Argila A, Argila VP e Turfa), permitindo desta maneira, escolher qual material seria o mais indicado para o efluente em estudo em substituição ao carvão ativado.

Resumidamente, a eficiência do processo dada pelo percentual de remoção de Pb^{2+} após as 24h de estudos em batelada ocorreu na seguinte ordem: Argila VP (88 %) > Argila A (73,6%) > Turfa (63,5%), dados este de acordo com os resultados obtidos na técnica de porosimetria que sugeriu ser a Argila VP o melhor adsorvente devido sua maior área superficial e menor diâmetro de poros.



5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. (2002) **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, São Paulo, v.25, n.6b, Dez. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422002000700015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 26 set. 2012.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st. Washington DC: APHA; AWWA; WEF, 2005.

BONIOLO, M.R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A.; **Biomassa residual para remoção de íons uranilo** *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 547-551, 2010.

BUENO C. I. C.; CARVALHO W. A. (2007) **Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativado com ácido fosfórico e com vapor**. Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas - SP, Brasil, Química Nova, v.30, n.8, p.1911-1918.

CHEN, J. P.; WU, S. (2004) **Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon**. Journal of Colloid and Interface Science, v.280, n.2, p.334-342.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. (2000) **Projeto de uma indústria de carvão ativado. Trabalho referente à disciplina de Projetos**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p.6-7.

FENG, Q.; LIN, Q.; CONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. (2004) **Adsorption of lead and mercury by rice husk ash**. Journal of Colloid and Interface Science, v.278, n.1, p.1-8.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. (1997) **Adsorption, surface area and porosity**. 2ed. Academic Press.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. (2006) **Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça**. Química Nova, São Paulo, v.29, n.2, p.247-250.

NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. (1994) **Extraction and processing for the treatment and minimization of waste**. Ed. The Mineral, Metals and Materials Society: San Francisco.

PETRONI, S. L. G. (1999) **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa: potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes**. 99f. Dissertação (Mestrado) - IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. (2000) **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa**. Química Nova, São Paulo, v.23, n.4, p.447-481.

RIGBY, S. P.; FLETCHER, R. S.; RILEY, S. N. **Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry**. Chemical Engineering Science, vol. 59, p. 41-51, 2004.

STEVENSON, F. J. (1994) **Humus chemistry - genesis, composition, reactions**. 2ed. New York, John Wiley & Sons, 496p.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.