



## **ESTUDO COMPARATIVO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO ( $Pb^{2+}$ ) PELAS ARGILAS ESMECTÍICAS CHOCOLATE B E BOFE EM SISTEMA DE BANHO FINITO**

J. D. Mota<sup>1</sup>; R. S. S. Cunha<sup>1</sup>; M. G. F. Rodrigues<sup>2</sup>

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande  
Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, – CEP: 58109-970 – Campina Grande- PB – Brasil  
Telefone: (83) 3310-1115 – Fax: (83) 3310-1114 – Email: [joseanemota2006@hotmail.com](mailto:joseanemota2006@hotmail.com)

**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 seu consequente baixo custo. O objetivo deste trabalho foi caracterizar as argilas Chocolate B e Bofe 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 e comparar a melhor eficiência da argila na remoção do metal pesado 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 as argilas Chocolate B e Bofe são pertencentes ao grupo das esmectíticas. Os resultados mostraram-se promissores no processo de remoção de chumbo por ambas as argilas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argilas; Chumbo; Adsorção; Banho finito.

**ABSTRACT:** The clays are emerging as excellent alternative materials in the removal of organic and inorganic contaminants process, that because of its physico - chemical characteristics, its easy to obtain and also the low cost. The objective of this study was to characterize the clays Chocolate B and Bofe by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and cation exchange capacity (CEC). In addition, the testing of finite bath under certain conditions (pH, concentration) in order to evaluate and compare the efficiency of the best clay in the removal of heavy metal lead. A factorial experimental design with  $2^2$  adding at the midpoint, and evaluated the percentage removal (% Rem) and removal capacity ( $q_{eq}$ ) by clays. It was observed that the clays Chocolate B and Bofe are affiliated to smectite. The results have shown promise in the lead removal process for both clays.

**KEYWORDS:** Clays; lead; adsorption; finite bath.

### **1. INTRODUÇÃO**

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 (Demirbas, 2008). 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 (Abreu, 1973).

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) (Lima, 2011; Lima et al., 2011; Mota et al., 2011; Rodrigues, 2003), foi realizado para caracterizar as argilas Chocolate B e Bofe visando sua utilização como adsorvente no processo de remoção de chumbo por meio de ensaios de banho finito. As argilas foram caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e capacidade de troca de cátions (CTC), além de ensaios de banho finito.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas utilizadas neste trabalho foram a argila Chocolate B e Bofe do grupo das esmectitas, fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB. A mesma foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e capacidade de troca de cátions (CTC).

### 2.1 Caracterização da Argila

**2.1.1 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°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 5° a 50°.

**2.1.2 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 °C  $\pm$  5 °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 fenoltaleína 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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$ .

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 01:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (01)$$

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);



$V_{HCl}$  é o volume de HCl gasto na titulação (mL).

## 2.2 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 (Minitab, 2006).

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial  $2^2$  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	10	5	-	+
4	50	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  $2^2$  (Montgomery, 1996).

**2.2.1 Preparação das soluções e ensaios de banho finito:** As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir do reagente 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).

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50 mL dos efluentes sintéticos de nitrato de chumbo  $[Pb(NO_3)_2]$  com as concentrações de 10, 30 e 50  $mg.L^{-1}$  e pH de 3, 4 e 5, os quais foram definidos partindo-se de um teste de precipitação de 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, 02 e 03, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left( \frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (02)$$

em que:

%Rem é a percentagem de metal removido;

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

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

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (03)$$

em que:

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

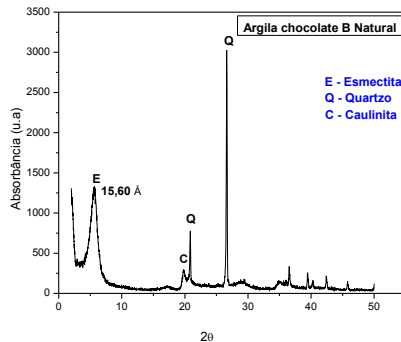
$V$  é o volume do adsorbato (mL);

$m$  é a massa de adsorvente (g);

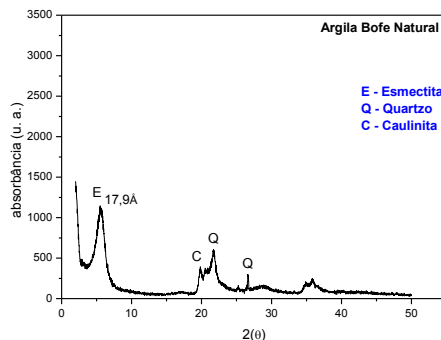
$C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X das argilas Chocolate B e Bofe, respectivamente.



**Figura 1.** Difratograma de raios X da argila Chocolate B.



**Figura 2:** Difratograma de raios X da argila Bofe.

Os difratogramas de raios X apresentam a composição mineralógica das argilas Chocolate B e Bofe.

Pelos difratograma das Figuras 1 e 2, é possível constatar que as argilas chocolate B e Bofe apresentam picos característicos de argilas do grupo das esmectíticas (Choy et al., 1997), com distância interplanar em  $d_{001}$  15,60 Å e  $d_{001}$  17,9 Å, para a argila chocolate B e Bofe, respectivamente. Além da esmectita, é possível observar como impurezas a presença dos argilominerais caulinita e quartzo (Souza Santos, 1992).

A identificação por difração de raios X mostrou que a argila Bofe assim como a argila chocolate B tem como argilomineral predominante a esmectita.

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obtiveram-se os resultados de CTC para as argilas chocolate B e Bofe, apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Capacidade de troca catiônica da argila chocolate B e Bofe.

<i>Amostra</i>	<i>CTC (meq/100 g de argila)</i>
Argila Chocolate B	76
Argila Bofe	71

Por meio do valor da capacidade de troca catiônica obtida através do método do acetato de amônio foi possível verificar que a argila Chocolate B e a Bofe, apresentaram CTC de 76 e 71 meq/100g de argila, respectivamente. Estes valores estão dentro dos limites referentes ao grupo das esmectitas de acordo com os dados da literatura (Gomes, 1988; Grim, 1968). Os quais confirmam que cada argila, mesmo pertencente ao mesmo grupo, possuem propriedades diferentes.

Valores elevados de CTC indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas (Pereira, 2008).

Na Tabela 3 estão ilustrados os resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ), para as argilas chocolate B e Bofe.





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

Ensaio	Variáveis		Chocolate B		Bofe	
	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	% Rem	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	% Rem	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
1	10	3	88,53	0,44	99,80	0,50
2	50	3	98,61	3,33	99,97	3,36
3	10	5	97,99	0,49	97,38	0,48
4	50	5	<b>99,44</b>	<b>3,36</b>	<b>99,97</b>	<b>3,38</b>
5	30	4	98,52	2,07	99,94	2,10
6	30	4	97,71	2,05	99,95	2,10
7	30	4	98,24	2,06	99,95	2,10

De acordo com as análises da Tabela 3, percebem-se, de maneira geral, que os resultados de percentual de remoção de chumbo foram satisfatórios para as duas argilas em estudo (chocolate B e Bofe) com valores de remoção muito semelhantes. Valores esses próximos de 100% (99,44 e 99,97% de remoção, para as argilas chocolate B e Bofe, respectivamente) e capacidade de remoção de 3,36 e 3,38 mg de metal por grama de argila (chocolate B e Bofe, respectivamente) foram encontrados no ensaio 4 para as duas argilas com as seguintes condições: concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup> e pH 5, ou seja, os melhores resultados de % Rem e capacidade de remoção foram obtidos para os níveis mais elevados de concentração e pH.

Nos estudos de Lima (2011), podemos verificar valores semelhantes de percentual de remoção de chumbo quando comparados a estes. Ele utilizou duas argilas (Cinza e Brasgel) como adsorventes com pH (3,0 a 5,0) e concentração inicial (10 a 50 mg.L<sup>-1</sup>). Os melhores resultados de percentagem de remoção foram atingidos para os maiores níveis de pH e concentração (5,0 e 50 mg.L<sup>-1</sup>), com percentual de remoção de 99,73% e 99,80% pela argila Cinza e Brasgel, respectivamente.

Dessa forma, percebe-se que o metal chumbo possui uma elevada afinidade pelas argilas, mesmo estas possuindo características diferentes. E que os melhores resultados de percentual de remoção (%Rem) e capacidade

de remoção ( $q_{eq}$ ) foram com os experimentos com pH igual a 5. Segundo (Kaya e Oren, 2005) nessa faixa de pH (3 – 5) os efeitos de precipitação dos metais (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dar potencialmente por adsorção.

O planejamento experimental fatorial  $2^2$  mais 3 repetições no ponto central para o banho finito, foi analisado utilizando um software estatístico (Minitab 15.0). O modelo obtido e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração e pH, com relação as variáveis dependente: percentual de remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção ( $q_{eq}$ ).

As equações 04 a 07 mostram o modelo obtido para as argilas Chocolate B e Bofe nas respostas da remoção de Chumbo, respectivamente:

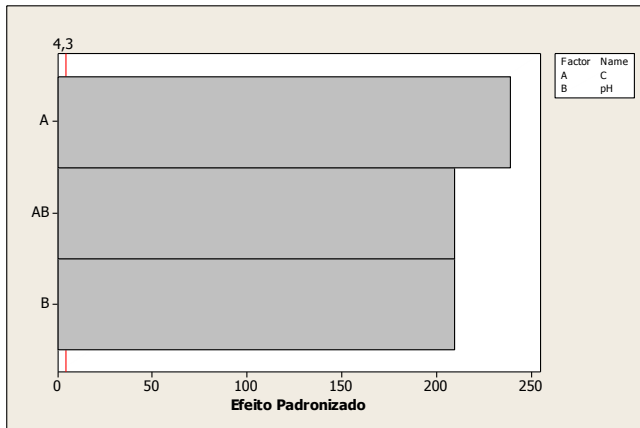
$$\% Rem_{Choc.} = 66,07 + 0,88C_i + 5,81pH - 0,005C_i^2 - 0,108C_i \times pH \quad (04)$$

$$q_{eq_{Choc.}} = -0,559 + 0,096C - 3,87 \times 10^{-4} C_i^2 \quad (05)$$

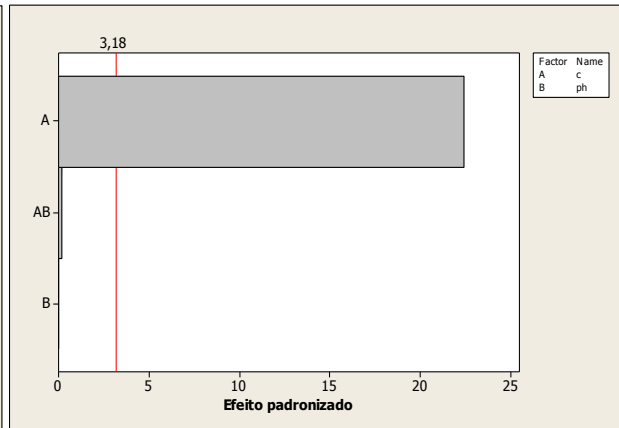
$$\% Rem_{Bofe} = 99,28 + 0,69C_i - 0,6050pH + 0,6050C_i \times pH \quad (06)$$

$$q_{eq_{Bofe.}} = 2,003 + 1,44C_i \quad (07)$$

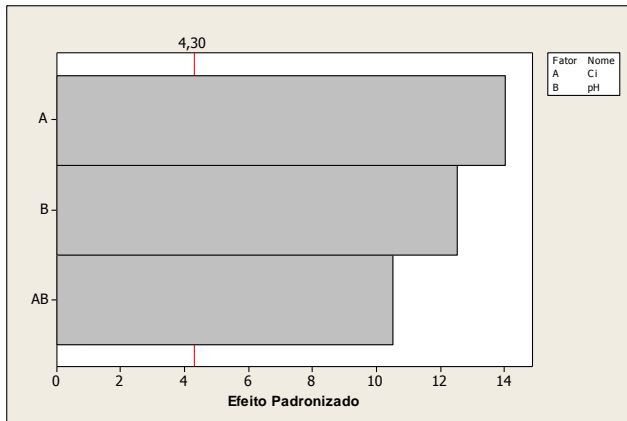
As Figuras 03 a 06 apresentam os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre a resposta %Rem e  $q_{eq}$  dos sistemas metal/argila.



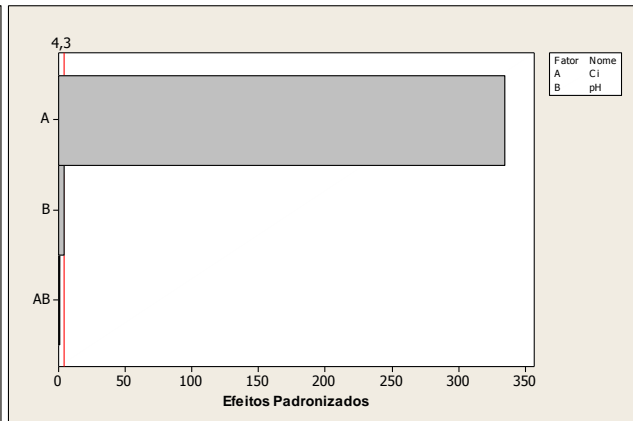
**Figura 03:** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema chumbo/argila Bofe.



**Figura 04:** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta  $q_{eq}$  no sistema chumbo/argila Bofe.



**Figura 05:** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema chumbo/argila Chocolate B.



**Figura 06:** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta  $q_{eq}$  no sistema chumbo/argila Chocolate B.

Nas Figuras 03 e 05, verifica-se efeitos significativos das variáveis concentração inicial de metais, pH e interação, sobre a resposta Percentagem de Remoção (%Rem). Nas Figuras 04 e 06, é notória a significância do efeito da concentração inicial do metal sobre a resposta capacidade de remoção.

Os resultados dos efeitos foram bem semelhantes para as duas argilas estudadas (Bofe e Chocolate B).

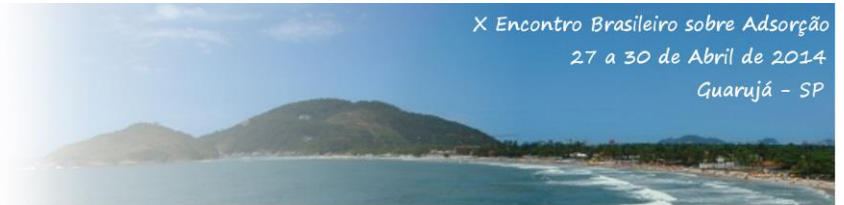
## 4. CONCLUSÕES

Dessa forma, conclui-se de acordo com os resultados de caracterizações (DRX e CTC), que as argilas pertencem ao mesmo grupo (grupo das esmectitas) possuindo assim,

caráter que lhes conferem propriedades específicas e favoráveis frente aos processos adsorptivos.

Os resultados relacionados ao percentual de remoção e capacidade de remoção de chumbo para as duas argilas estudadas foram satisfatórios, tendo em vista que as remoções alcançaram quase 100% em argilas naturais (chocolate B e Bofe). As condições que apresentaram melhores resultados foram os maiores níveis estudados de concentração inicial e pH (50 mg.L<sup>-1</sup> e 5).

Portanto, pode-se afirmar que as argilas chocolate B e Bofe apresentaram-se bastante promissoras como adsorventes na remoção de chumbo provenientes de efluentes sintéticos.



## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. Edgard Blücher Ltda, Ed. vol.1 p 324. São Paulo, 1973.

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.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.*, v.157, p. 220 – 229, 2008.

GOMES, C. F. *Argilas: O Que São e Para que Servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GRIM, R. E. *Clay mineralogy* (International Series in the Earth and Planetary Sciences). McGraw-Hill, New York, p. 596, 1968.

KAYA, A.; ÖREN, A. H.; ADSORPTION OF ZINC AQUEOUS SOLUTIONS TO BENTONITE. *J. Hazard. Mater.* v.125, p.183-189, 2005.

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.

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.

MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; *Design and Analysis of Experiments*, *Jonh Wiley & Sons*, New York, EUA, 1996.

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.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. 2008, 140p. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgia e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

**eba 10**  
**2014**



X Encontro Brasileiro sobre Adsorção  
27 a 30 de Abril de 2014  
Guarujá - SP