



ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) PROVENIENTES DE EFLUENTES SINTÉTICOS PELA ARGILA CHOCOLATE B MODIFICADA TERMICAMENTE

J. D. Mota¹; R. S. S. Cunha¹; M. G. F. Rodrigues²

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

RESUMO: A remoção de íons de metais pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) de águas contaminadas por argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C foi avaliada. A argila foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX) e Adsorção Física de N_2 (Método BET). Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2^2 com três experimentos no ponto central, avaliando-se a influência dos fatores pH (variando de 3 a 5) e concentração (C_i) de metal (variando de 10 a 50 mg/L). Em relação à percentagem de remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} os melhores valores foram de 65,58%, 98,83% e 81,97%, respectivamente, pela argila Chocolate B com C_i de 10 mg.L⁻¹ e pH 5 para os três metais. Sendo assim, é possível afirmar que a argila Chocolate B modificada termicamente pode ser utilizada como adsorvente para tratamento de águas contaminadas por íons de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

PALAVRAS-CHAVE: Argila; ativação térmica; metais pesados; Adsorção.

ABSTRACT: The removal of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) from contaminated waters by Chocolate B clay thermally modified to 500 ° C was evaluated. The clay was characterized by X-ray Diffraction (XRD) and N_2 adsorption (BET method). Tests on finite bath system were performed according to a factorial design experiment with three 2^2 at the center point, evaluating the influence of the pH factor (ranging from 3 to 5) and concentration (C_i) of metal (ranging from 10 to 50 mg.L⁻¹). Regarding the percentage of removal of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} have the best values of 65.58%, 98.83% and 81.97%, respectively, for the chocolate clay B C 10 mg.L⁻¹ and pH 5 for the three metals. Thus, we can say that the Chocolate B clay thermally modified can be used as adsorbent for the treatment of contaminated waters ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} .

KEYWORDS: Clay; thermal activation; heavy metals; Adsorption.



1. INTRODUÇÃO

Pesquisas recentes afirmam que os níveis de metais pesados no meio ambiente aumentaram significativamente nas últimas décadas, isso devido as diferentes ações dos homens, provocando assim em muitos casos, sérios problemas de poluição tanto do solo como em sistemas aquáticos (Abollino et al., 2008). Galvanoplastia, bateria, placa de circuito impresso e metais de tratamento de revestimento de superfícies são as principais fontes de águas contaminadas com metais pesados (Cheng et al., 2012). Logo, o aumento do nível de poluição da água e aplicação de padrões de água potável devem exigir rigorosas operações de tratamento de água adaptando tecnologias eficientes para remover os poluentes da água (Jiang; Ashekuzzaman, 2012).

Assim, Várias tecnologias para remoção de metais a partir de águas residuais têm sido usadas, tais como, precipitação química, troca iônica, adsorção entre outros. Dentre estas tecnologias pode-se destacar a adsorção, a qual é reconhecida como uma alternativa, eficaz e econômica (Lo et al., 1999). A adsorção é considerada 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).

Dessa maneira, 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), lignina (Mohan; Pittman; Steele, 2006).

Minerais de argila são considerados como uma grande família de estruturas de

alumino-silicato com uma vasta composição química, estrutura e propriedades de superfície, sendo materiais muito reativos, devido ao seu pequeno tamanho de partículas (Caglar et al., 2009). Logo, são considerados materiais com propriedades de adsorção favoráveis, possuindo grande área de superfície específica, variabilidade química, alta capacidade de troca de cátions, estabilidade química e mecânica, estrutura em camadas fácil obtenção na natureza com consequente baixo custo (Bhattacharyya; Gupta, 2008 e Eloussaief; Benzina, 2010).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é modificar a argila chocolate B termicamente a 500°C e caracterizá-la por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Adsorção Física de N₂ (método BET) para utilizá-la na remoção dos íons metálicos (Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺) avaliando sua eficiência através dos ensaios de banho finito, analisando o percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) utilizando um planejamento experimental fatorial 2² com triplicata no ponto central, observando os melhores resultados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da Argila

O adsorvente utilizado neste trabalho foi a argila chocolate B do grupo das esmectitas fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A localizada no município de Boa-Vista no estado da Paraíba. Inicialmente a argila foi desagregada e moída sendo passada posteriormente em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm) e logo após foi dado o tratamento térmico a 500 °C num forno mufla, durante 24 horas e encaminhada para as devidas análises de caracterização.

2.2 Caracterização da Argila

2.2.1 Difração de raios X (DRX): A argila Chocolate B foi analisada por meio

do método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre uma porção da amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte de alumínio, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de $0,02 \theta$ e tempo por passo de 1s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2° a 50° .

2.2.2 Adsorção Física de N_2 (método BET): Na obtenção das isotermas de adsorção de N_2 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 N_2 a -196°C (77K), em diferentes pressões parciais de N_2 .

2.3 Experimental

2.3.1 Planejamento Experimental 2^2 : Neste trabalho foi utilizada a metodologia de planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais permitindo analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento (concentração e pH). A análise se dar para avaliar o processo de adsorção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , de forma individualizada, sobre a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C , possibilitando a análise dos efeitos simultaneamente de dois tipos de fatores no experimento. O método envolveu 2^2 , equivalente a 4 ensaios, além de três no ponto central, totalizando 7 experimentos para cada metal. O experimento tem como objetivo verificar se existirá efeito significativo entre a concentração e o pH, além das interações entre estes fatores, por meio da análise de variância – ANOVA, utilizando o Software Minitab 15.0 (Minitab, 2006). Os efeitos adotados são: concentração (10, 30 e 50 mg.L^{-1}) e pH (3,

4 e 5). A partir do planejamento, será possível identificar as melhores respostas dos fatores.

2.3.2 Ensaios de Banho Finito: Os ensaios de banho finito constaram da dispersão de argila em efluentes sintéticos de nitrato de cádmio tetra hidratado [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]; nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] e nitrato de zinco hexa hidratado [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] na proporção de 1/100, de massa de argila e volume de efluente, respectivamente. O pH da solução foi controlado a cada hora e com agitação constante de 200 rpm durante 5 horas utilizando o equipamento *shaker*, de acordo com o planejamento previamente estabelecido (planejamento fatorial 2^2). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado seguiu para ser analisado por espectrofotometria de absorção atômica. A porcentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas utilizando as equações 01 e 02, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (01)$$

$$q_{\text{eq}} = \frac{V}{m} (C_i - C) \quad (02)$$

em que: %Rem é o percentual de remoção de Ca^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} ; C_i é a Concentração inicial (mg.L^{-1}); C é a Concentração final (mg.L^{-1}); q_{eq} é a capacidade de remoção (mg de metal/g do adsorvente); V é o volume da solução (mL) e m é a massa do adsorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de Raios X das argilas Chocolate B natural e modificada termicamente a 500°C .

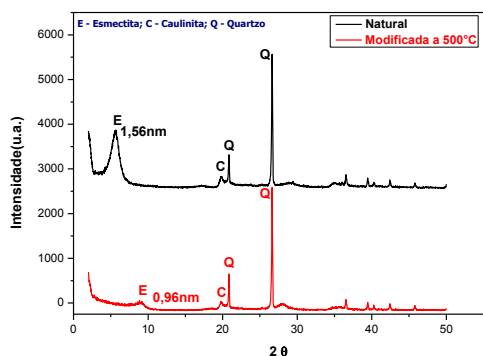


FIGURA 1. Difratomogramas de Raios X das argilas Chocolate B: natural e modificada termicamente a 500°C.

Os difratogramas das argilas Chocolate B natural e modificada termicamente a 500 °C apresentaram os picos característicos de uma argila esmectítica, tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda a caulinita e quartzo (Sousa Santos, 1992). Em que a argila Chocolate B natural apresentou picos mais intensos.

Dessa maneira, são visíveis as transformações estruturais ocorridas para a argila modificada termicamente a 500 °C. Verifica-se que o processo de ativação térmica provocou uma diminuição na intensidade do pico característico da esmectita e mantiveram-se os picos referentes aos argilominerais caulinita e o quartzo. Este comportamento pode ser explicado por uma reorganização da estrutura da argila e está em concordância com a literatura (Vilar, 2007).

As propriedades texturais obtidas por adsorção de N₂ das argilas chocolate B, natural e ativada termicamente a 500°C são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais das argilas Chocolate B natural modificada termicamente a 500°C.

Argila	S _{BET} (m ² /g)	V _{Ptotal} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Dp (nm)
Ativada	59	0,055	0,010	0,039	3,74

Os valores obtidos de área superficial específica e volume total de poros para argila Chocolate B natural foram 82 m²/g e 0,077 cm³/g, respectivamente. Os valores obtidos para área superficial específica e volume total de poros para argila Chocolate B ativada termicamente 500 °C foram 59 m²/g e 0,055 cm³/g, respectivamente. Ambos, a área e o volume total diminuiram significativamente. Este comportamento está de acordo com a literatura (Onal, 2007).

Na Figura 2 está apresentada a isoterma de adsorção de N₂ para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C.

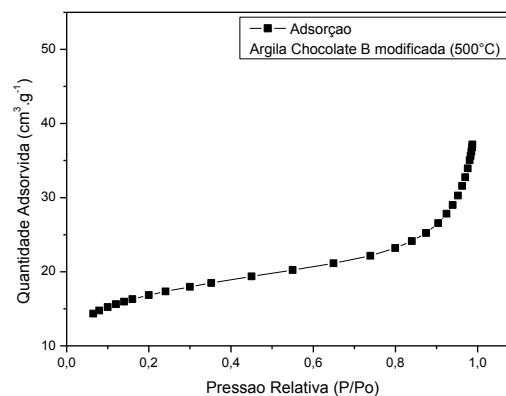


Figura 2. Isotherma de adsorção de N₂ a -196 °C da argila Chocolate B modificada termicamente a 500 °C.

A Figura 2 (isoterma de adsorção Chocolate B modificada termicamente) apresenta a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de P/P₀ = 0 a 0,2, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas (0,4 < P/P₀ < 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 Lagaly, 2006).

A mesoporosidade na esmectita é atribuída a associações interpartículas,

enquanto que a microporosidade é devida ao empilhamento irregular de camadas de diferentes dimensões laterais dentro de uma partícula. Na desidratação, a água é primeiramente perdida a partir de superfícies exteriores e mesoporos. À medida que a pressão de vapor diminui o estado de hidratação dos espaços intercâmara muda gradualmente.

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentados os resultados de porcentagem de remoção e capacidade de remoção, respectivamente para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C, na remoção dos íons de metais cádmio, chumbo e zinco (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}).

Tabela 2. Resultados obtidos do planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C na remoção (% Rem) de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

Variáveis			%Rem		
Ensaio	C_i (mg.L^{-1})	pH	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	10	3	7,39	60,02	45,32
2	50	3	17,30	60,29	33,80
3	10	5	65,58	98,83	81,97
4	50	5	60,00	97,64	67,00
5	30	4	35,12	88,46	60,67
6	30	4	38,84	90,30	57,33
7	30	4	29,34	84,70	62,33

A argila Chocolate B modificada removeu até 65,58%, 98,83% e 81,97% de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente com uma concentração inicial (C_i) igual a 10 mg.L^{-1} (nível mais baixo de concentração).

Chaves et al., (2009) estudaram a remoção de Zn^{2+} utilizando a cinza da casca do arroz obtida da queima em caldeiras secadoras de grãos nas condições de pH de 3 a 11 com concentração inicial

variando de 100 a 1000 mg.L^{-1} , obtendo uma remoção de até 99,25%. O que pode ser confirmado pelo fato de serem adsorventes com características diferentes e ainda a avaliação de faixas diferentes de pH e concentração inicial metais.

Já Gonçalves et al., (2013) avaliaram a eficácia do uso da torta de moringa como material adsorvente dos metais pesados tóxicos cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) de soluções contaminadas. Utilizaram as seguintes condições: pH iniciais variando de 2,0 a 10,0 e concentração inicial de 0,05 e 0,5 mol.L^{-1} (5600 e 56000 mg.L^{-1} para o Cd; 5300 e 53000 mg.L^{-1} para o Pb; 2600 e 26000 mg.L^{-1} para o Cr). O percentual médio de remoção de solução pelo adsorvente foi de 80,2% para Cd, 69,2% para o Pb, e 86,7% para o Cr. Os altos valores de percentual de remoção de Cd e Pb foram bons, quando comparados com este adsorvente pelo fato da elevada concentração inicial dos efluentes estudados.

Tabela 3. Resultados obtidos do planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C (capacidade de remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}).

Variáveis			q_{eq} (mg.g^{-1})		
Ensaio	C_i (mg.L^{-1})	pH	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	10	3	0,05	0,52	0,39
2	50	3	0,64	4,19	1,69
3	10	5	0,44	0,85	0,71
4	50	5	2,22	6,79	3,35
5	30	4	0,85	3,22	1,82
6	30	4	0,94	3,29	1,72
7	30	4	0,71	3,08	1,87

Com relação aos resultados de percentual de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C verifica-se que esta os melhores resultados são vistos para o nível mais elevado de pH (pH=5).

A maior capacidade de remoção foi vista no ensaio 4 com 6,79 mg de metal/g de argila para o íon Pb^{2+} e 2,22 e 3,35 mg de metal/g de argila para os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. A partir destes resultados, verifica-se uma maior afinidade da argila Chocolate B modificada com o íon Pb^{2+} em relação aos outros íons.

Pode-se observar também, que os experimentos 1 e 2 foram os que apresentaram menores potenciais de remoção, devido à faixa do pH escolhido (pH= 3), pois, segundo Naseem e Tahir (2001); Inglezakis et al. (2007) e Rosolino (2006), quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os íons dos metais de transição para serem adsorvidos, o que dificulta a adsorção destes.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos de caracterização pôde-se perceber que a análise de difração de raios X confirmou que a argila Chocolate B modificada termicamente é formada basicamente pelo argilomineral esmectita, possuindo ainda a caulinita e quartzo. O valor de Adsorção Física de N_2 revelou resultado típico de argilas esmectíticas.

Para os resultados relacionados ao percentual de remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , em argila modificada termicamente em sistema de banho finito com o planejamento fatorial 2^2 , as condições que apresentaram melhores resultados foi concentração inicial de 10 mg.L⁻¹, para o Cd^{2+} (65,58%), Pb^{2+} (98,83%) e Zn^{2+} (81,97%), respectivamente com pH igual a 5. Já para capacidade de remoção os melhores resultados foram para os maiores

níveis de concentração e pH (50 mg.L⁻¹, 5) com 2,22; 6,79 e 3,35 miligrama de metal por grama de argila, para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.

Observando os resultados experimentais de banho finito concluiu-se que a argila Chocolate B modificada termicamente a 500°C, possui maior afinidade com o íon Pb^{2+} , chegando a uma remoção de quase 99%.

AGRADECIMENTOS

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

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Appl. Clay Sci.* 38 (2008) 227–236.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of Plenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 287, p. 14 – 24, 2005.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. *Cation and Anion Exchange*. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Sci. Elsevier, v. 1, 2006.
- 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.* 140, 114 e 131. 2008.
- CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonitas by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 242–248.
- CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como

- adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. *Quim. Nova*, v.32, n.6, p.1378-1383, 2009.
- CHENG, T. W.; LEE, M. L.; KO, M. S.; UENG, T. H.; YANG, S. F. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Appl. Clay Sci.*, v. 56, p. 90 – 96, 2012.
- ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 178, 753 e 757. 2010.
- GONÇALVES JUNIOR, A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F. Applicability of Moringa oleífera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from Waters. *Rev. Brasileira de Eng. Agrícola e Ambiental* v.17, n.1, p.94–99, 2013.
- INGLEZAKIS, V. J.; STYLIANOU, M. A.; GKANTZOU, D.; LOIZIDOU, M. D. *Desalination*, v. 210, p. 248 – 256, 2007.
- 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.
- JIANG, J-Q.; ASHEKUZZAMAN, SM. Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, v. 1 p. 192 – 199, 2012.
- MINITAB Inc. Statistical Software – Data Analysis Software; Version 15, 2006.
- MOHAN, D. C. U.; PITTMAN, P. H.; STEELE. Single binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 297, p. 489 – 504, 2006.
- 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.
- NASEEM, R. and TAHIR, S. S. *Pergamon*, v. 16, p. 3982 - 3986, 2001.
- ÖNAL, M. *Appl. Clay Sci.* 2007, 37, 74–80.
- ROSOLINO, R. M.; SAQUETO, K. C.; MACHADO, A. M. R.; SALVADOR, N. N. B. *Sociedade Brasileira de Química*, 2006.
- SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1992.
- VILAR, W. C. T. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- 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.

eba 10
2014



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