

Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos

(Characterization of smectite clays for application in the removal of lead from synthetic effluents)

M. G. F. Rodrigues¹, M. L. P. Silva¹, M. G. C. da Silva²

¹Departamento de Engenharia Química - DEQ
Centro de Ciências e Tecnologia - CCT
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970
meiry@deq.ufcg.edu.br

²Departamento de Termofluidodinâmica
Laboratório de Engenharia Ambiental-LEA
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Resumo

Este artigo tem como principal objetivo caracterizar argilas esmectíticas chocolate de Boa-Vista, Estado da Paraíba (Brasil) na sua forma natural e após tratamento químico, visando a sua utilização na remoção de Pb^{2+} de efluentes sintéticos. Os métodos de caracterização utilizados foram fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva. Neste trabalho foi estabelecido o procedimento para remoção de Pb^{2+} a partir de um efluente inorgânico sintético, utilizando argila natural. Para avaliar a influência dos principais parâmetros, como pH, tratamento e granulometria da argila sobre a remoção do Pb^{2+} , foi utilizado o planejamento fatorial e os melhores resultados obtidos foram: pH 4,5, granulometria entre 35 e 48 mesh, e argila natural.

Palavras-chave: argilas, caracterização, Troca iônica, chumbo.

Abstract

The main objective of this paper is to characterize the Chocolate smectite clays of Boa-Vista, State of Paraíba (Brazil), in their natural form, and after chemical treatment for their application in the removal of Pb^{2+} from synthetic effluents. The following methods were used: X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. In its work the procedures for Pb^{2+} removal from a synthetic inorganic effluent using a natural clay were established. To evaluate the influence of the main parameters, such as pH, clay treatment and granulometry, on Pb^{2+} removal, factorial planning was used and the best results obtained were pH 4.5, granulometry in the range of 35 to 48 mesh and natural clay.

Keywords: clays, characterization, ion exchange, lead.

INTRODUÇÃO

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito à sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes, não somente das argilas como dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas [1]. Devido ao seu baixo custo, elas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades destes materiais [2].

Segundo Souza Santos [3], a argila é um material natural, terroso, de granulometria fina, que geralmente adquire, quando

umedecido com água, certa plasticidade, e rigidez depois de submetidos a aquecimento adequado.

No conceito moderno, consideram-se as argilas como compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias denominadas argilominerais [4], que são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura peculiar dos argilominerais que geram uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos [2].

O desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias ocorrido nas últimas décadas fizeram com que o homem começasse a se preocupar com os problemas

causados ao meio ambiente. Este desenvolvimento deve ser compatível com a preservação dos recursos naturais e para isso novas técnicas de tratamento dos efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. Os efluentes industriais de natureza inorgânica, contendo metais pesados, tais como chumbo, cromo, níquel, ferro e mercúrio, é atualmente um dos mais sérios problemas na área ambiental. Estes metais são tóxicos até mesmo em baixíssimas concentrações e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se, então, a possibilidade da descarga destes efluentes na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico [5].

Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão, estão sendo estudadas para remoção dos mesmos de efluentes industriais e para recuperação dos preciosos e/ou semi-preciosos [6-11]. A argila montmorilonita é considerada vinte vezes mais barata que o carvão ativado [12]. Um grande número de estudos tem sido conduzido utilizando argilas, principalmente montmorilonita, para mostrar a eficiência delas na remoção de metais tais como Zn^{2+} , Pb^{2+} , e Al^{3+} a partir de soluções aquosas [13-15].

O Estado da Paraíba tem sido o principal produtor de argilas montmoriloníticas, onde hoje atuam seis empresas operando cerca de doze minas. Em 1995, a quantidade produzida neste estado representou aproximadamente 87,3% do total da produção brasileira, sendo a parcela correspondente aos 12,7% restantes produzida no Estado de S. Paulo. No segmento do processamento onde, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizado o beneficiamento da argila pela adição do carbonato de sódio (barrilha), transformando a bentonita, naturalmente policatiónica, em bentonita sódica. Atuam no Estado da Paraíba cerca de oito empresas, sendo quatro delas de estrutura verticalizada, operando na mineração e no processamento Industrial. Dessas oito empresas, apenas três, Bentonit União Nordeste (BUN), Argilas e Minérios Nordestinos (ARNOSA) e Bentonita do Nordeste S.A. (BENTONISA) respondem por mais de 86% da produção nacional [16].

As argilas apresentam viabilidade técnico-econômica, decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes de baixo custo.

O objetivo geral deste trabalho é investigar, segundo várias técnicas, as características de uma argila bentonítica oriunda de Boa-Vista, Paraíba para serem utilizadas como possíveis adsorventes na remoção de chumbo. Este trabalho estudou a remoção do chumbo a partir de efluentes sintéticos em sistemas de banho finitos com argila bentonítica. Este estudo tem um forte caráter experimental e foi realizado um planejamento experimental fatorial para obter as condições ótimas operacionais, tais como, tratamento, pH e granulometria.

EXPERIMENTAL

Separação das amostras de argila bentonítica

Foi utilizada uma amostra de bentonita de cor chocolate,

proveniente da jazida Primavera - Boa Vista/PB, fornecida na forma de aglomerados pela Bentonit União Nordeste (BUN), empresa situada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB. A argila bentonítica foi triturada e separada em amostras, por peneiramento seco, segundo as faixas de 35-48 mesh e 65-100 mesh, para serem utilizadas no estudo, tendo sido submetidas a um tratamento com cloreto de sódio, visando uma investigação sobre a influência da granulometria e do tratamento com NaCl no processo de remoção de chumbo de efluentes sintéticos. A maior quantidade de material encontrou-se nas faixas 35-48 mesh e 65-100 mesh. Buscando-se uma melhor relação entre a quantidade de material retido em uma peneira e o tamanho da partícula, optou-se por 35-48 mesh e 65-100 mesh para realização do planejamento experimental, em virtude de ambas apresentarem uma quantidade significativa de material retido e uma maior diferença entre o tamanho das partículas.

Tratamento da argila bentonítica

As amostras de argila bentonítica foram submetidas a um tratamento com cloreto de sódio, de modo a obtê-las na forma mais sódica possível. Este tratamento foi realizado dispersando-se uma amostra da argila em solução de cloreto de sódio (2M), segundo a relação 1 g de argila/25 mL de solução, a temperatura ambiente e sob agitação por 24 h, ao final do período de agitação a argila foi separada por filtração e o material sólido foi levado a estufa a 110 °C.

Caracterização das amostras de argila bentonítica

As amostras da argila, tanto a natural como a tratada, foram submetidas à análise por fluorescência de raios X, utilizada para determinar a sua composição química. O aparelho utilizado foi Philips modelo PW2400.

A análise por difração de raios X foi feita em difratômetro Siemens D5000.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30-ESEM com um espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDS), permitindo obter informações sobre a morfologia e análise química elementar semiquantitativa das amostras. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador modelo SCD005.

Tabela I - Valores para os níveis escolhidos.

[Table I - Range values.]

Variáveis	Níveis	
	-	+
(1) Tratamento	Sem	Com
(2) Granulometria	35-48 mesh	65-100 mesh
(3) pH	3	4,5

Avaliação do potencial das argilas na remoção do chumbo

A capacidade de remoção do chumbo Pb^{2+} pela argila bentonítica foi avaliada por meio de ensaios em banho finito.

Foram utilizados pH constantes de 3,0 e 4,5 uma vez que a troca de íons metálicos polivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar a solubilidade de chumbo [17] e também foram utilizadas argilas com e sem tratamento com NaCl, o qual é realizado para obtê-las na forma mais sódica possível, visto que o sódio é um cátion facilmente trocável [18].

Dispondo os ensaios através da combinação desses parâmetros pela técnica de planejamento experimental.

O modelo Fatorial foi do tipo 2^3 , em duplicata. Foram escolhidas três variáveis de processo [19], as quais foram analisadas, levando-se em consideração o seu efeito sobre a capacidade de remoção da argila bentonítica.

Os valores para os níveis (+) e (-) estão mostrados na Tabela I.

Foi preparada uma solução de $Pb(NO_3)_2$ a uma concentração de 100 ppm, fonte do metal a ser removido. Em seguida, dispersou-se a argila nesta solução segundo a relação de 1 grama de argila/100 mL de solução, mantida sob agitação e pH constantes por um período de 6 h.

Ao final deste período, a solução foi filtrada, e o filtrado analisado por espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer), para a obtenção da quantidade de chumbo II removida, por grama de argila bentonítica, tendo esta metodologia sido aplicada a todas as amostras de argila bentonítica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medida do tamanho de partícula por análise de peneiramento

A partir da classificação granulométrica, os diâmetros das partículas foram determinados para cada faixa granulométrica. Estes valores foram calculados por meio da média aritmética dos valores limites de cada faixa obtida.

Os resultados da distribuição granulométrica de uma amostra de 600 g de argila, ou seja, o diâmetro médio das peneiras onde ficaram retidos os materiais (\bar{d}_p), as quantidades (ms) e os percentuais (X_i) de sólidos obtidos para

Tabela II - Distribuição granulométrica das amostras de argila. [Table II - Particle size distribution of caly samples.]

Faixa (mesh)	X_i (%)	Ms (g)	\bar{d}_p (mm)
35-48	29,27	146,37	0,358
48-65	12,31	61,54	0,252
65-100	27,49	137,46	0,219
100-150	15,24	76,20	0,126
150-200	6,67	33,37	0,089
+ 200	7,43	37,17	—

cada faixa, estão apresentados na Tabela II.

Observa-se a partir dos resultados da Tabela II que as faixas onde se concentra a maior quantidade de material foram entre 35 e 48 mesh e entre 65 e 100 mesh, sendo estas as frações utilizadas como níveis no planejamento experimental.

Análise química

As amostras foram analisadas por fluorescência de raios X. Os resultados são mostrados nas Tabelas III e IV.

Os resultados obtidos mostram que as amostras apresentam valores de Al_2O_3 inferior a 46,0%; segundo as normas da ABNT, o material é classificado como sílico-aluminoso. A amostra tratada sofreu uma diminuição no teor de CaO, K_2O e MgO e um brusco aumento no teor de Na_2O . A presença de cálcio é geralmente na forma de cátion trocável; o MgO nas amostras, indica a possibilidade da presença de argilomineral montmorilonítica.

Os resultados da análise química mostram que a razão Si/Al permaneceu praticamente constante. Com o tratamento, o teor de óxido de silício diminuiu, o de óxido de sódio apresentou um aumento considerável, mesmo com uma menor percentagem de alumínio, já que o sódio compensa a carga negativa do óxido

Tabela III - Resultados das análises químicas das argilas bentonítica 35-48 mesh sem e com tratamento.

[Table III - Chemical analysis of clays.]

Componente	Amostra	
	Resultados para Análise	
	Química (% massa)	
	35-48 mesh (0,358 mm) (sem tratamento)	35-48 mesh (0,358 mm) (com tratamento)
SiO_2	61,17	61,82
Al_2O_3	16,38	16,21
Fe_2O_3	8,00	8,03
CaO	0,98	0,07
Na_2O	0,32	3,45
K_2O	0,27	0,24
MnO	<0,01	<0,01
TiO_2	0,85	0,85
MgO	2,69	1,86
P_2O_5	0,15	0,15
P. FOGO	9,18	7,32
Total	100	100,01
Si/Al	3,3	3,37

Tabela IV - Resultados da análise química das argilas bentonítica 65-100 mesh (sem e com tratamento).

[Table IV - Chemical analysis of clays.]

Componente	Amostra	
	Resultados para Análise	
	Química (% massa)	
	65-100 mesh (0,219 mm) (sem tratamento)	65-100 mesh (0,219 mm) (com tratamento)
SiO ₂	60,46	59,44
Al ₂ O ₃	16,53	16,38
Fe ₂ O ₃	8,44	8,39
CaO	0,98	0,08
Na ₂ O	0,31	4,21
K ₂ O	0,28	0,24
MnO	0,01	0,01
TiO ₂	0,85	0,83
MgO	2,72	1,91
P ₂ O ₅	0,16	0,16
P. FOGO	9,26	8,36
Total	100	100
Si/Al	3,23	3,2

de alumínio na rede cristalina. Os teores de MgO, K₂O, e perda de fogo sofreram uma pequena diminuição na percentagem.

Difração de raios X

As Figs. 1 a 4 abaixo, apresentam os difratogramas obtidos para as amostras de argila bentonita natural e tratada com as granulometrias de 35-48 mesh e 65-100 mesh, respectivamente.

Pode-se observar que o a curva de difração da argila bentonítica (35-48 mesh) sem tratamento, Fig. 1, evidencia a presença de montmorilonita e quartzo na amostra. Analisando a curva de difração da argila bentonítica (35-48 mesh) tratada com cloreto de sódio (NaCl-2M), Fig. 2, pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas, apenas diminuiu a intensidade do pico característico da montmorilonita ($d_{001}=14,7 \text{ \AA}$), indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica. Já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion.

A partir dos resultados obtidos das amostras de argilas bentoníticas (65-100 mesh) quando submetidas à difração de raios X, observa-se que o difratograma da argila bentonítica

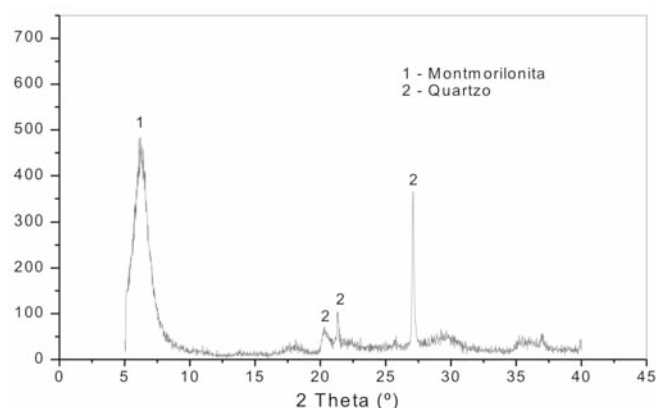


Figura 1: Difratograma de raios X da argila bentonítica 35-48 mesh (sem tratamento).

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of non-treated clay.]

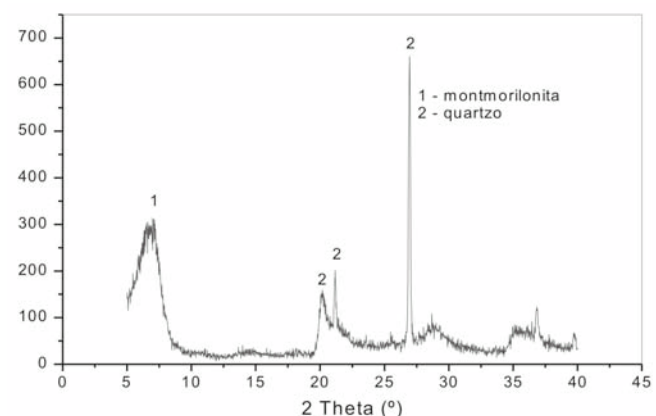


Figura 2: Difratograma de raios X da argila bentonítica 35-48 mesh (com tratamento).

[Figure 2: X-ray diffraction pattern of treated clay.]

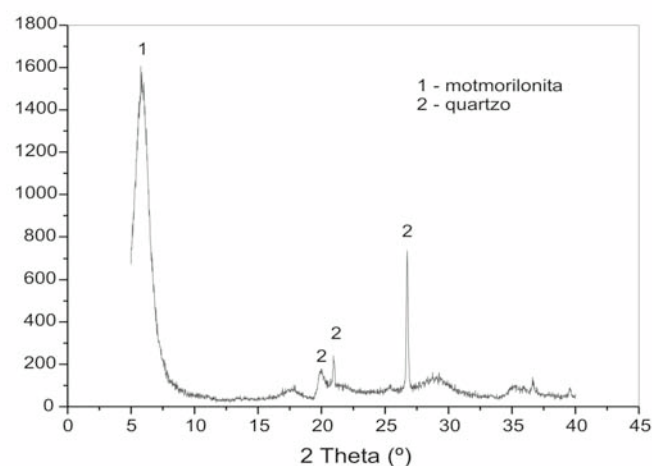


Figura 3: Difratograma de raios X da argila bentonítica 65-100 mesh (sem tratamento).

[Figure 3: X-ray diffraction pattern of non-treated clay.]

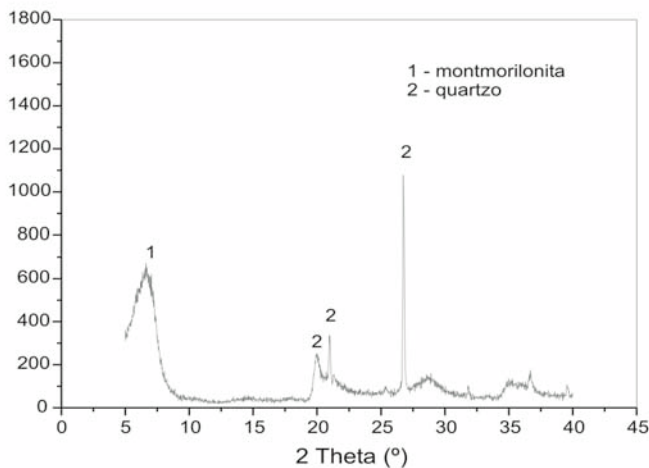


Figura 4: Difratoograma de raios X da argila bentonítica 65-100 mesh (com tratamento).
 [Figure 4 : X-ray diffraction pattern of treated clay.]

sem tratamento, Fig. 3, evidencia a presença de montmorilonita e quartzo na amostra. Analisando o difratograma da argila bentonítica com tratamento (NaCl-2M), Fig. 4, pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material também não sofreu alterações significativas, apenas diminuiu a intensidade do pico característico da montmorilonita, indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica. Já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion.

Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura da argila bentonítica sem tratamento e com tratamento (NaCl - (2M)), com granulometria 35-48 mesh e 65-100 mesh, estão apresentados nas Figs. de 5 a 8.

Pode-se observar a natureza porosa do sólido. Nas micrografias das Figs. 5 a 8 verifica-se lamelas irregulares de

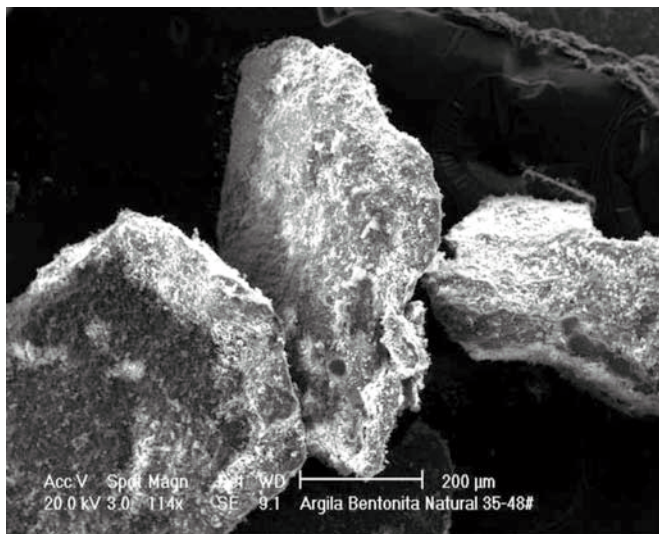


Figura 5: Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da argila bentonítica 35-48 mesh (sem tratamento).
 [Figure 5: SEM micrographs of non-treated clay.]

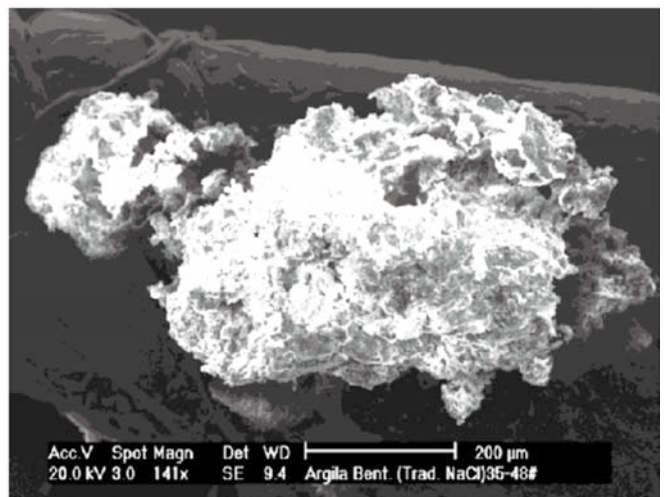


Figura 6: Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da argila bentonítica 35-48 mesh (com tratamento).
 [Figure 6: SEM micrographs of treated clay.]

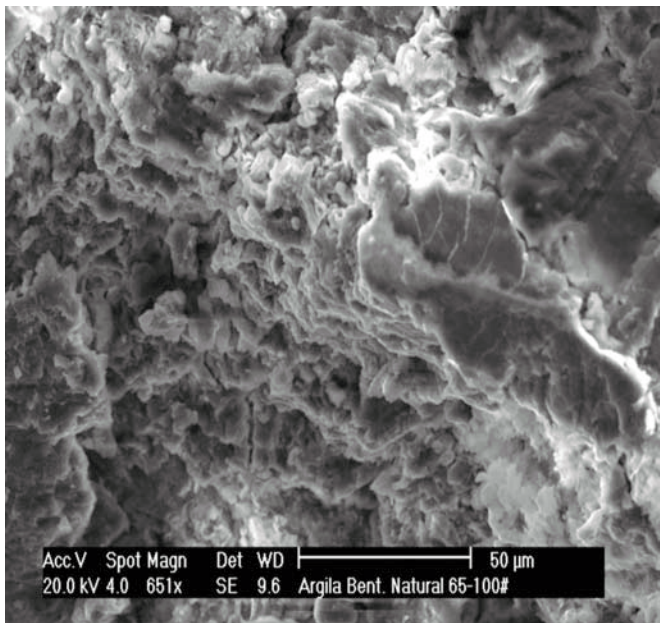


Figura 7: Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da argila bentonítica 65-100 mesh (sem tratamento).
 [Figure 7: SEM micrographs of non-treated clay.]

diferentes tamanhos e também a presença de agregados não-uniformes, independente da granulometria e do tratamento.

Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) da argila bentonítica

As Figs. 9 a 12 mostram os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva, das amostras de argila bentonítica sem tratamento e com tratamento (NaCl - (2M)), com granulometrias 35-48 mesh e 65-100 mesh.

Verifica-se nas Figs. de 9 a 12 a presença dos principais

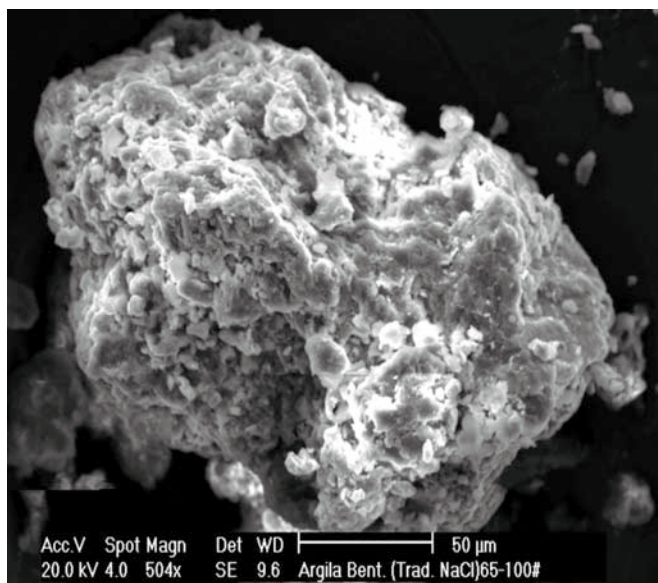


Figura 8: Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da argila bentonítica 65-10 mesh (com tratamento).

[Figure 8: SEM micrographs of treated clay.]

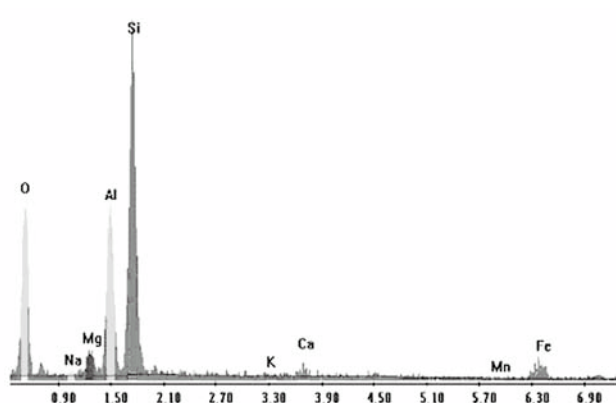


Figura 9: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila bentonítica 35-48 mesh (sem tratamento).

[Figure 9: EDS of non treated clay.]

componentes nas amostras, confirmando os resultados de fluorescência de raios X.

Planejamento experimental fatorial 2³

Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial 2³ para a remoção do chumbo Pb²⁺ com a argila bentonítica a partir de experimentos com efluentes sintéticos estão mostrados na Tabela V. Os resultados foram obtidos para amostras em duplicata.

O modelo de análise proposto pelo planejamento experimental fatorial tem uma distribuição normal num intervalo de confiança de 95%. A partir dos resultados os melhores valores para as três variáveis escolhidas que estão apresentadas na Tabela VI e serão utilizados em trabalhos futuros.

CONCLUSÕES

As análises químicas mostraram que a composição química da argila bentonítica estudada apresentou maior teor de sódio

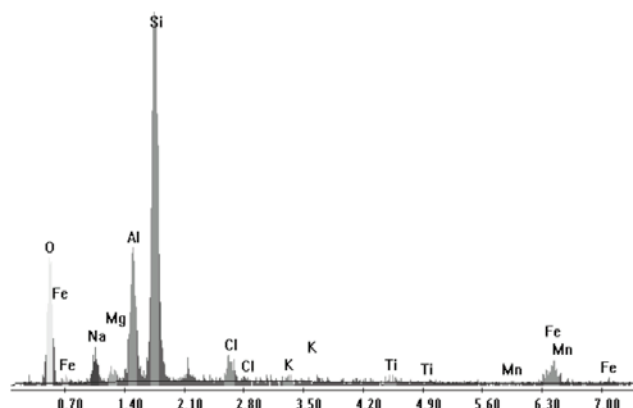


Figura 10: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila bentonítica 35-48 mesh (com tratamento).

[Figure 10: EDS of treated clay.]

Tabela V - Resultados do planejamento experimental.

[Table V - Results of factorial planning.]

Experimentos	Variáveis			Resultados	
	pH _a	Tratamento	Granulometria	mg de Pb removido	% Remoção
1	1	-1	-1	49,96	99,30
2	1	-1	1	48,31	95,75
3	1	-1	1	50,00	99,58
4	1	-1	-1	49,28	97,08
5	-1	1	1	49,42	98,93
6	-1	1	-1	46,82	99,38
7	-1	-1	1	49,80	99,56
8	-1	-1	-1	46,66	99,44

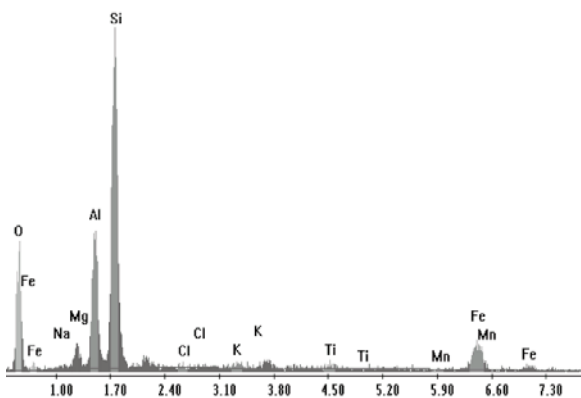


Figura 11: EDS da argila bentonítica 65-100 mesh (sem tratamento).
[Figure 11: EDS of non treated clay.]

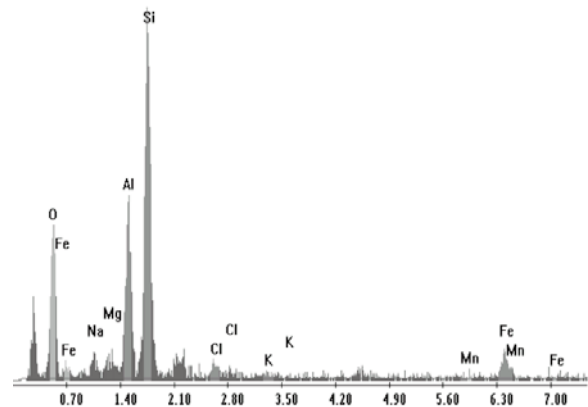


Figura 12: EDS da argila bentonítica 65-100 mesh (com tratamento).
[Figure 12: EDS of treated clay.]

Tabela VI - Melhores valores das variáveis.
[Table VI - Best values of the variables.]

Variáveis	Níveis
Tratamento	sem
Granulometria	35-48 mesh
pH	4,5

na amostra com granulometria 35-48 mesh após o tratamento com NaCl. Comportamento semelhante foi verificado na amostra com granulometria 65-100 mesh.

A análise por difração de raios X mostrou que o tratamento não ocasionou perda de estrutura nas argilas com granulometrias 35-48 mesh e 65-100 mesh, havendo apenas uma diminuição na intensidade dos picos característicos da argila bentonítica.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a natureza porosa do sólido. O resultado da análise da Espectroscopia de raios X por energia dispersiva confirmou o resultado da análise química.

O planejamento experimental fatorial mostrou que as variáveis: granulometria, pH e tratamento independentes, não tiveram efeito sobre a remoção do chumbo pela argila bentonítica, como também não houve efeitos de interação entre as variáveis duas a duas.

Com relação aos experimentos, as condições que forneceram os melhores resultados foram: pH = 4,5, granulometria 65-100 mesh, e argila bentonítica sem tratamento.

REFERÊNCIAS

- [1] F. J. Luna, U. Schuchardt, Química Nova **22** (1999) 104.
[2] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª Ed., Editora Edgard Blücher, S. Paulo, SP (1989).
[3] S. F. Abreu, Recursos minerais do Brasil, Editora Edgard

Blücher, 2ª Ed., V. 1, S. Paulo, SP (1973) 324.

- [4] H. V. Bekkun, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, "Introduction to zeolite science and practice", Stud. Surf. Sci. Catal. **58** (1991) 201.
[5] A. M. M. Santi, "Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais", FEAM (1996).
[6] R. A. Griffin, R. R. Frost, A. K. Au, G. D. Robinson, N. F. Shrimp, Environ. Geol. Notes **79** (1977) 1-47.
[7] T. Viraghavan, A. Kapoor, Appl. Clay Sci. **9** (1994) 31-49.
[8] D. C. Sharma, G. S. Gupta, G. Prasad, D. C. Rupainwar, Water Air Soil Poll. **49** (1990) 69-79.
[9] K. K. Panday, G. Prasad, V. N. Singh, J. Chem. Tech. Biotechnol. **A 34** (1984) 367-374.
[10] F. Cadena, R. Rizvi, R. W. Peters, Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the 22nd Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University (1990) 77.
[11] E. G. Pradas, M. V. Sanchez, F. C. Cruz, M. S. Viciano, M. F. Perez, J. Chem. Tech. Biotechnol. **59** (1994) 289-295.
[12] R. Virta, USGS Minerals Information, US Geological Survey Mineral Commodity Summary 2002, ftp://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/190496.pdf, acessado em Janeiro de 2002.
[13] M. F. Brigatti, G. Campana, L. Medici, L. Poppi, Clays Clay Miner. **31** (1996) 477-483.
[14] S. Stauton, M. Roubaud, Clays Clay Miner. **45** (1997) 251-260.
[15] D. R. Turner, R. T. Pabalan, F. P. Bertetti, Clays Clay Miner. **46** (1998) 256-269.
[16] Sumário Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral (1996) 16.
[17] C. Gong, R. J. Donahoe, Appl. Geochem. **12** (1997) 243.
[18] J. D. Sherman, Ion exchange separations with molecular sieve zeolites, AIChE Symposium Series, Adsorption and ion exchange separations, **74**, 179 (1978) 98-116.
[19] N. B. Barros, R. E. Bruns, I. S. Scarminio, "Planejamento e Otimização de Experimentos". 1ª Ed., Editora da UNICAMP, S. Paulo (1996) 299.
(Rec. 08/10/03, Ac. 02/12/03)