

# CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS $Pb^{2+}$ DE UM ARGILOMINERAL ORIUNDO DA REGIÃO SUDOESTE DO PARÁ REVESTIDO COM QUITOSANA \*

Aristides Anderson Pereira Reis<sup>1</sup>

Maricely Janette Uria Toró<sup>2</sup>

Ana Carolina dos Reis Lima<sup>3</sup>

Jéssica Sobrinho Lopes<sup>4</sup>

## Resumo

Este artigo tem o objetivo de apresentar a capacidade de remoção de íons  $Pb^{2+}$  de um argilomineral oriundo da região sudoeste do Pará. A caracterização do argilomineral foi feita através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A metodologia utilizada foi a do sistema de banho finito para determinação da percentagem de remoção ( $\%R_{em}$ ) do argilomineral. Foram utilizadas três concentrações sintéticas de chumbo (10, 30 e 50ppm) com diferentes pH (3, 4 e 5) para avaliação da absorção de íons pelo argilomineral. Ainda, este argilomineral foi revestido com quitosana com previsão de aumentar a adsorção dos íons  $Pb^{2+}$ . Os resultados mostraram o potencial de adsorção acima de 95% para todas as concentrações em pH 5; e a adição de quitosana aumentou esse potencial para acima de 99%. Em pH 4, a quitosana proporcionou aumento na percentagem de remoção na concentração de 10ppm. Isso implica em uma potencial aplicação para remoção de metais pesados em efluentes da região sudoeste do Pará em vista da extração de minério presente nesta região.

**Palavras-chave:** Argilomineral; Adsorção; Remoção de metais pesados; Chumbo.

## ABSORPTION CAPACITY OF $Pb^{2+}$ IN CHITOSAN COATED CLAY MINERAL FROM PARÁ SOUTHWESTERN REGION

### Abstract

This article has the objective of presenting the ability of removing ions  $Pb^{2+}$  a clay mineral from the southwestern region of Pará. The characterization of clay mineral was made through the technique of and scanning electron microscopy (SEM). The methodology used was the system of finite bathroom for the percentage of removal ( $\%R_{em}$ ) of clay mineral. We used three synthetic concentrations of lead (10, 30, and 50ppm) with different pH (3, 4, and 5) to evaluate the uptake of ions by clay mineral. Still, this clay mineral has been coated with chitosan with prediction of increasing the adsorption of ions  $Pb^{2+}$ . The results showed the potential for adsorption above 95% for all concentrations at pH 5; and the addition of Chitosan increased the potential for above 99%. At pH 4, the chitosan provided an increase in the percentage of removal at concentration of 10 ppm. This implies a potential application for removal of heavy metals in effluent from the southwestern region of Pará in view of extracting iron ore present in this region.

**Keywords:** Clay mineral; Adsorption; Removal of heavy metals; Lead.

<sup>1</sup> Graduando de Engenharia de Materiais. Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, Pará, Brasil.

<sup>2</sup> Doutora em Química Analítica. Docente da Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil.

<sup>3</sup> Graduando de Engenharia de Materiais. Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, Pará, Brasil.

<sup>4</sup> Graduando de Engenharia de Materiais. Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, Pará, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental causada pela disposição de metais pesados tem sido motivo de discussão e preocupação, principalmente em regiões de extração de minério. A utilização de substâncias que expõem elementos tóxicos e/ou metais pesados traz à tona alternativas na área de remoção desses elementos em efluentes e solos. Os íons metálicos que recebem atenção especial no tratamento de efluentes e solos devido suas acumulações são: chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cobre (Cu), níquel (Ni), zinco (Zn), cromo (Cr), cádmio (Cd) [1]. Refere-se como metal pesado o elemento metálico ou metaloide que possui atividade (eco)tóxica [2].

As atividades industriais resultam em poluição por chumbo devido aos diversos segmentos como tinturas e têxteis, indústrias cerâmicas e de vidro, refino de petróleo, fabricação de baterias, e operações de extração de minério [3]. Em vista do efeito tóxico dos íons de chumbo ( $Pb^{2+}$ ), o estudo sobre sua retirada de águas, efluentes e solos torna-se necessário no que tange a saúde pública e proteção ao meio ambiente. A resolução do CONAMA n. 430 permite um valor máximo de 0,5mg/L em qualquer fonte poluidora [4].

As argilas vêm sendo empregadas como substitutas das técnicas de redução (precipitação química, troca iônica {colunas e resinas}, carvão ativado separação por membrana, osmose reversa e métodos eletrolíticos) da quantidade de íons de metais pesados em efluentes devido as suas altas áreas superficiais específicas, estabilidades química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e capacidade de troca catiônica [5]. As técnicas de redução de íons citadas são limitadas por possuírem alto investimento para implantação e operação [6, 7, 8], causando pesquisas por materiais de baixo custo.

Diante disso, a utilização do argilomineral pertencente à região sudoeste do Pará é o propósito deste trabalho para contribuir na pesquisa de novas tecnologias para remoção de metais pesados. Visando principalmente a região paraense, o objetivo foi avaliar a capacidade da argila gorda (do argilomineral) de remover chumbo em efluente sintético.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra do argilomineral *in natura* fornecida pelo Laboratório de Cerâmica da Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará.

### 2.2 Técnicas de caracterização

#### 2.2.1 MEV

A argila foi caracterizada utilizando-se o equipamento MTV TM 3000 HITACHI, com resolução de 2000x e 5000x.

#### 2.3 Preparação do efluente sintético

Foi preparada uma solução de nitrato de chumbo a partir de seu sal hexahidratado [ $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] de concentração de 1500 ppm (mg/L). Esta foi diluída em três concentrações: 10, 30 e 50ppm. Essas concentrações foram mantidas em três pH (3, 4 e 5) quando em contato com o adsorvente. O ajuste foi realizado com soluções de HCl 2M e NaOH 2M, sendo o pH uma das variáveis de discussão para a % de remoção.

## 2.4 Preparação do material adsorvente

De acordo com a metodologia [10], foi preparada uma solução de quitosana 1,5% m/v em ácido acético e mantida sob agitação por 24h. Em seguida, 50g do argilomineral foram adicionados em 250mL de solução de quitosana e permaneceu em agitação e aquecimento até total evaporação. O material foi seco em estufa para completa remoção da umidade.

## 2.5 Ensaio de Banho Finito

A metodologia utilizada foi a [9], que consiste na pesagem de 0,5g do argilomineral e a inserção deste em 50mL da solução contendo chumbo nas concentrações de 10, 30 e 50ppm. Quando em contato, rapidamente foi medido o pH das soluções. Logo em seguida, as soluções foram submetidas a agitação mecânica de 170~180rpm durante 5 horas para garantia do equilíbrio do sistema, em que a cada 60 minutos observava-se a variação do pH, fazendo os ajustes quando necessário. O mesmo procedimento foi realizado com o material adsorvente sintetizado.

## 2.6 Determinação do teor de metal

Para determinar o teor de metal adsorvido pela argila, foi utilizada a espectrofotometria de absorção atômica. A percentagem de remoção (%R<sub>em</sub>) e a capacidade de remoção (q<sub>eq</sub>) foram obtidas através das equações 1 e 2, respectivamente:

$$\%Rem = \frac{(C_o - C_{eq})}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Em que, %R<sub>em</sub> é a percentagem de chumbo removido; C<sub>o</sub> é a concentração inicial (mg/L); C<sub>eq</sub> é a concentração final (mg/L).

$$Q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (2)$$

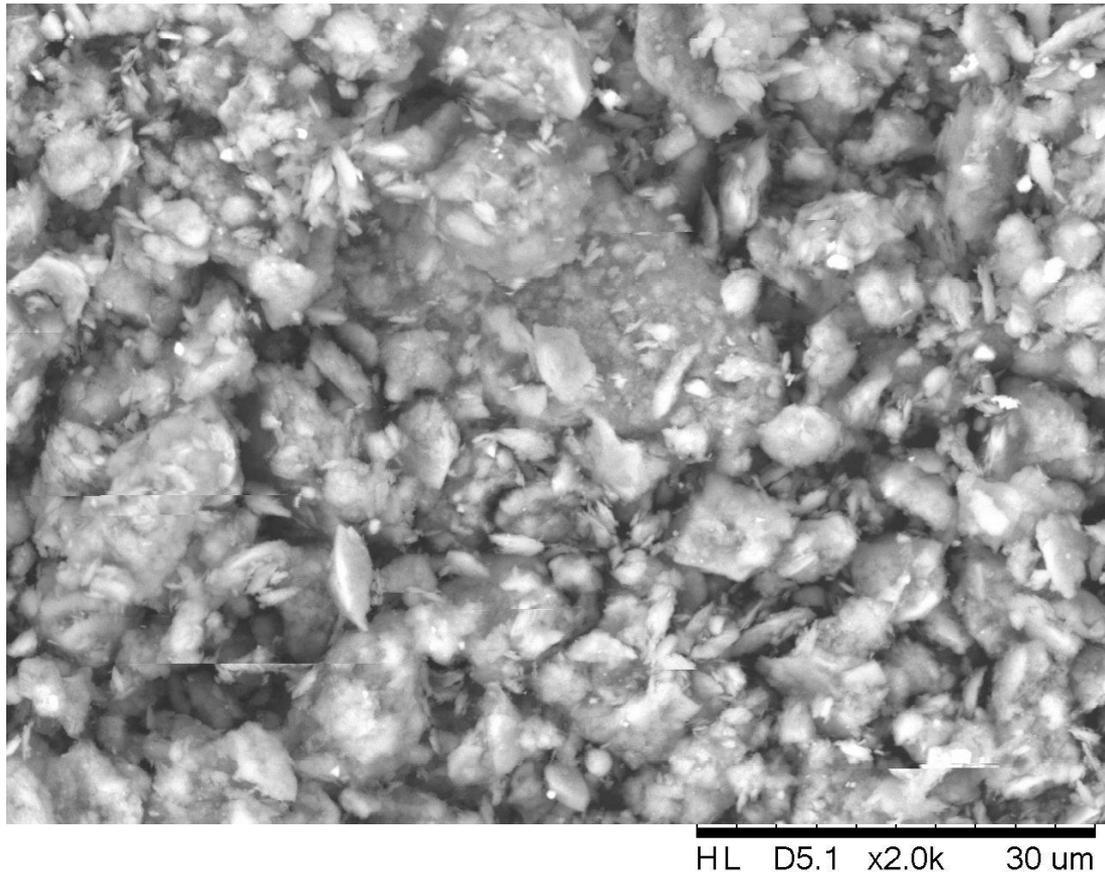
Em que, q<sub>eq</sub> é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg/g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g); C<sub>o</sub> = concentração inicial (mg/L); C<sub>eq</sub> = concentração no equilíbrio (mg/L).

# 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Caracterização

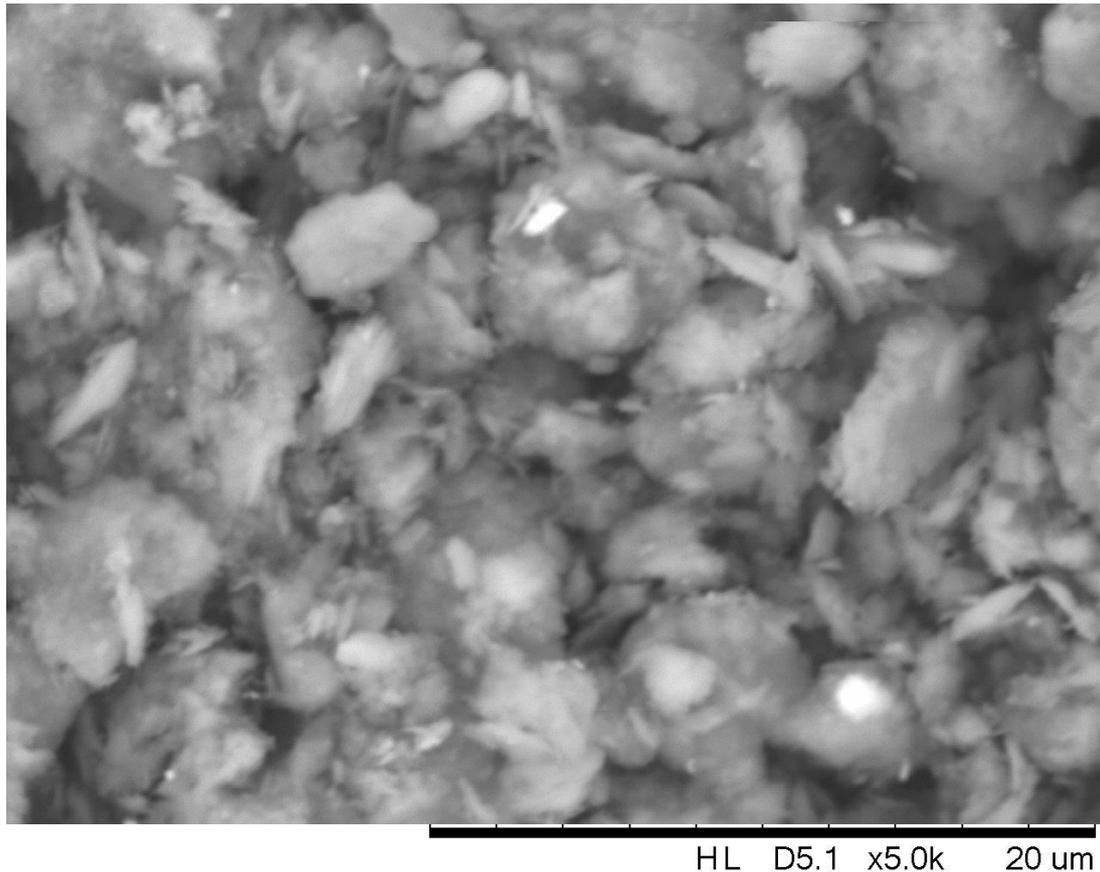
### 3.1.1 MEV

As imagens obtidas pelo MEV a respeito do argilomineral são apresentadas a seguir. Nota-se que o material apresenta corpúsculos de diferentes dimensões. Além disso, apresenta placas em pouca quantidade distribuídas nos aglomerados de diferentes granulometrias. Como a argila foi utilizada da mesma maneira que obtida, não foi realizado nenhuma lavagem ou tratamento químico, o que pode ter ocasionado os diferentes tamanhos de grãos. Outro fator que pode ter tido influência no tamanho de grão foi o tipo de cominuição – neste caso, manual.



IGE-UNIFESSPA

**Figura 1.** Análise de MEV. Apresentação de corpos pequenos e grandes e placas (poucas) entre eles. Aumento de 2000x.



IGE-UNIFESSPA

**Figura 2.** Análise de MEV. Apresentação das placas e pontos brancos em meio aos corpúsculos grandes e pequenos. Aumento de 5000x.

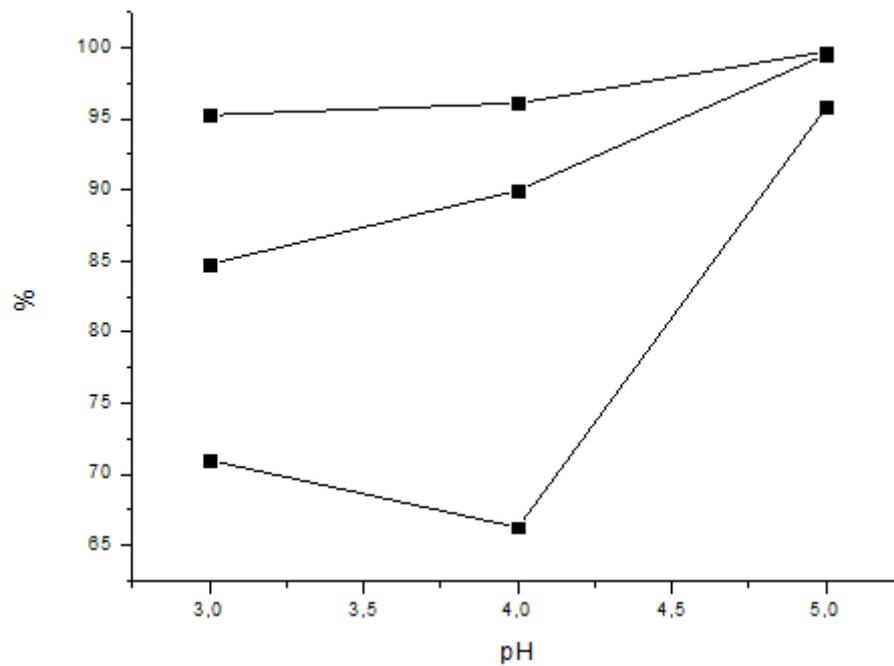
### 3.2 Determinação do potencial de adsorção do argilomineral *in natura* e revestido com quitosana na remoção de chumbo (sistema de banho finito)

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção e capacidade de remoção em vista dos valores de pH do sistema estão apresentados na **tabela 1**. Observa-se que o pH, à medida que aumenta, torna mais favorável à remoção de íons  $Pb^{2+}$ . Isso se deve ao fato de que quanto mais ácida a solução for, maior a competição entre os íons  $H^+$  e os íons metálicos a serem adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção, como explica INGKEZAKIS e colaboradores (2007) [11]. Dessa forma, as percentagens ótimas de adsorção encontram-se em pH maiores, como a **tabela 1** apresenta, em que em pH 4 e 5, as percentagens ultrapassam 97%.

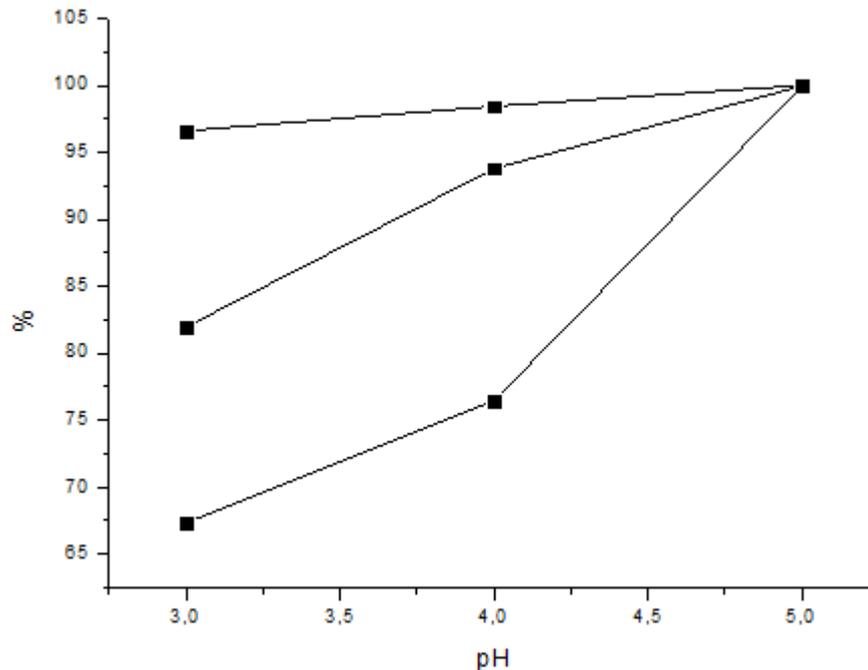
A quitosana favorece essas percentagens, apresentando um aspecto mais linear para a concentração de 10ppm, como apresentado na **figura 2** (primeira linha). As linhas de 30 e 50ppm, logo abaixo da de 10, respectivamente, apresentam aumento de valores, levando-os a quase um mesmo ponto. Neste ponto, tem-se a adsorção de 100%, mostrado na **tabela 1** proveniente da espectrofotometria de absorção atômica. Esse resultado corrobora com os de SILVA e colaboradores (2011) [12].

**Tabela 1** – Percentagem de remoção de íons  $Pb^{2+}$  através do argilomineral revestido e não revestido com quitosana

	$C_0$ (mg/L)	% $R_{em}$ pH		
		3	4	5
<b>Com quitosana</b>	10	96,61	98,45	100
	30	81,97	93,79	99,95
	50	67,33	76,46	99,94
<b>Sem quitosana</b>	10	95,24	96,06	99,70
	30	84,77	89,94	99,49
	50	70,97	66,26	95,78



**Figura 3.** Percentagem de adsorção em função do pH sem adição de quitosana.



**Figura 4.** Percentagem de adsorção em função do pH para as soluções contendo o material adsorvente (argilomineral revestido com quitosana)

#### 4 CONCLUSÃO

O argilomineral proveniente da região sudoeste do Pará apresentou eficácia na adsorção dos íons sintéticos de chumbo, como mostrado no decorrer do trabalho. Infere-se ainda que é adequada em solução que apresentem quantidades muito baixas de metais pesados, como as concentrações de 10ppm, em que a percentagem foi de 99,7% para pH 5. Quando adicionada a quitosana, esse valor estende-se ao máximo, mostrando uma percentagem de remoção de 100%.

Ainda sobre a quitosana, sua adição tornou os valores de remoção maiores para as concentrações de 10ppm, mesmo em soluções muito ácidas (pH = 3), apresentando valores de 96 a 100% de adsorção.

#### REFERÊNCIAS

- 1 FU, F.; WANG, Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.
- 2 WANG, X. "Heavy Metals in Urban Soils of Xuzhou, China: Spatial Distribution and Correlation to Specific Magnetic Susceptibility," *International Journal of Geosciences*, Vol. 4 No. 2, 2013, pp. 309-316.
- 3 GARCÍA-LESTÓN J.; MÉNDEZ J.; PÁSARO E.; LAFFON B. Genotoxic effects of Lead: An updated review. *Environment International*, v. 36, p. 623-636, 2010.
- 4 BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº. 430, de 13 de Maio de 2011. Publicação DOU. nº 92, de 16/05/2011, p. 89.
- 5 SILVA, J. V. N; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M.G.F. Adsorção de Cádmiio em Sistema de Banho Finito usando argila esmectita. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra de Coqueiros-SE, 2015.

- 6 CUNHA, R.S.S.; MOTA, J.D.; RODRIGUES, M. G. F. Removal of Toxic Substance (Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) in Water Using Clay as Natural Smectite Bofe Adsorbent . Journal Materials Science Forum, p. 535-538, 2015.
- 7 VASCONCELOS, P. N. M. ; LIMA, W. S. ; SILVA, M. L. P. ; BRITO, A. L. F. ; LABORDE, H. M. ; RODRIGUES, M.G. F. Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. American Journal of Analytical Chemistry, v. 04, p. 510-519, 2013.
- 8 PATRÍCIO, A.C.L.; DA SILVA M.M.; LIMA W.S.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F.; Tratamento e caracterização de argilas (brasegel e bentonita verde) visando o uso em testes de remoção de zinco de efluentes sintéticos. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE, 2011.
- 9 SILVA, L. E. ; SILVA, N. V. J. ; RODRIGUES, F. G. M. Análise Estatística da Adsorção do Teor de Chumbo em Efluente Sintético Utilizando Argila Chocobofe. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências.
- 10 CHAVES, J. A. P. Adsorção de Corantes Têxteis Sobre a Quitosana: condições, modelagem e otimização. Tese de doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, p. 96. 2009.
- 11 INGKEZAKIS, V. J.; STYLIANOU, M. A.; GKANTZOU, D.; LOIZIDOU, M. D.; Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. Desalination, v. 210, p. 248-256, 2007.
- 12 SILVA, A. P. O.; MELO, J. L. S.; MELO, J. V. Uso de Vermiculita Revestida com Quitosana como Agente Adsorvente dos Íons Sintéticos de Chumbo (Pb<sup>++</sup>). 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil. 2011.