



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS COM UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE POLIMENTO DE PORCELANATO

Alexandre, NEVES¹; Antonio, ALBUQUERQUE²; Flavio, ARAUJO³; Paulo, SCALIZE⁴

¹ Mestre em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, alexandrelneves@gmail.com

² Professor Auxiliar, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, antonio.albuquerque@ubi.pt

³ Arquiteto e Urbanista, Mestre em Engenharia Civil, Coordenador de Projetos na Saneamento de Goiás, Professor Auxiliar na Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, Brasil, fcaraujo40@gmail.com

⁴ Professor Associado I, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil, pscalize.ufg@gmail.com

Resumo

Um resíduo de polimento de porcelanato (RPP) foi utilizado para testar a remoção de chumbo em águas. Realizaram-se ensaios laboratoriais com 5g, 10g e 20g de RPP e soluções aquosas de íon chumbo (Pb^{2+}), com concentrações de 10 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L. Os resultados mostram que o resíduo removeu entre 72,7% e 82,4% de Pb^{2+} , tendo as taxas máximas de sorção sido obtidas para 5g de RPP, com valores de 0,34 mg/g ($C_i = 10$ mg/L), 0,6 mg/g ($C_i = 20$ mg/L) e 0,84 mg/g ($C_i = 30$ mg/L). A remoção de chumbo ocorreu maioritariamente nas primeiras cinco horas de contacto, onde ocorreu o equilíbrio de sorção, de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu a isotérmica de sorção do chumbo.

Palavras-chave: Resíduo de porcelanato, remoção de chumbo, sorção.

Tema: 7 - Serviços de abastecimento, drenagem e tratamento de águas.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados são uma família de compostos que tem origem no ambiente ou em atividades antropogénicas e, quando descarregados em meios receptores líquidos, mesmo em pequenas concentrações, podem originar impactos ambientais negativos e risco para a saúde pública. Os metais pesados que atualmente causam maior preocupação são o alumínio (Al), arsénio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), crómio (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn), podendo ser transportados para o solo e massas águas através das escorrências agrícolas e rodoviárias, águas residuais urbanas, efluentes industriais e lixiviados de aterros sanitários.

As empresas cerâmicas consideram que os resíduos de polimento de porcelanato (RPP) têm grande potencial para serem valorizados. Tratam-se de materiais aluminossilicatados, à base de caulinite, illite e esmetite, com potencial para adsorver cátions metálicos. Ribeiro (2015), testou este resíduo para a remoção de cobre e zinco de águas, tendo obtido resultados muito satisfatórios.

A remoção de metais pesados é normalmente feita através de processos de coagulação-floculação, precipitação química, eletrocoagulação, permuta iónica e sorção, entre outros. Na maioria dos casos, os processos envolvem o uso de reagentes, com consequente produção de lamas químicas, e de energia, que tem tornado a sua utilização cara. No processo de sorção tem sido utilizado carvão ativado ou zeólitos naturais e artificiais, que são normalmente de custo elevado.

Este trabalho avaliou o potencial de RPP para a remoção de chumbo em águas, em concentrações entre 10 mg/L e 30 mg/L, que são características dos efluentes referidos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O RPP (Figura 1) foi recolhido na empresa Cecrisa Revestimentos Cerâmicos S/A de Anápolis (Goiás, Brasil), tendo posteriormente sido caracterizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior, onde também se realizaram os ensaios de sorção de chumbo.

Foram realizados duas séries de ensaios, a primeira para determinar a eficiência de remoção e a taxa de sorção de metal por massa de resíduo, bem como para o ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de sorção. Foram testados os modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (1)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (2)). Foi utilizada água destilada ($CE = 2 \mu S/cm$, $pH = 6,65$), solução concentrada de chumbo (na forma de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) a 1 g Pb/L e 5g de RPP.

A segunda série de ensaios serviu para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção, tendo sido testados os modelos de Langmuir (Eq. (3)) e Freundlich (Eq. (4)). Foi utilizada água destilada ($CE = 2 \mu S/cm$, $pH = 6,65$), solução concentrada de chumbo (na forma de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) a 1 g Pb/L e 5g, 10g e 20g de RPP.



Figura 1. RPP utilizado no estudo.

Na primeira série de ensaios utilizaram-se 200 mL de água destilada e sete recipientes de vidro de 500 ml. Em três recipientes foram colocados 2, 4 e 6 ml de solução concentrada de metal por forma a garantir uma concentração de Pb de 10 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L (concentrações teóricas, C_i). A outros três recipientes foram adicionados 5g de RPP e as mesmas concentrações de metal. O último recipiente apenas levou 5g de RPP (i.e. 0 mg/L de metal). Os recipientes foram agitados por 24 horas, a cerca de 120 ppm, num agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific (Inglaterra). Mediu-se a temperatura, pH e CE e recolheu-se uma amostra de 6 mL para análise, no início e aos tempos 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas.

Na segunda série de ensaios repetiu-se o procedimento para 10g e 20g de RPP, tendo as amostras sido recolhidas, e analisadas, no início e ao fim de 24h de contacto.

O pH e temperatura foram medidos com uma sonda Sem Tix 41 e CE com uma sonda Tetracon 325, ambas ligadas a um medidor multiparamétrico Multi 340i da WTW (Alemanha). A concentração de metal foi determinada num espectrofotómetro de absorção atómica GBC-906 (Austrália), de acordo com os procedimentos da norma ISO 15586:2003.

Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, já linearizado, utilizado na primeira série de ensaios (Martins, 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (1)$$

onde, q_e é a fração de metal removido no equilíbrio por unidade de massa de RPP (mg/g), q_t a fração de metal removido no instante t por unidade de massa de RPP (mg/g) e k_1 a constante de cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Modelo de pseudo-segunda ordem de Ho, já linearizado, utilizado na primeira série de ensaios (Martins, 2011):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

onde, q_e é a fração de metal removido no equilíbrio por unidade de massa de RPP (mg/g), q_t a fração de metal removido no instante t por unidade de massa de RPP (mg/g) e k_2 a constante de cinética de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Modelo de Langmuir, já linearizado, utilizado na segunda série de ensaios (Martins, 2011):

$$q_e = \frac{X_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (3)$$

onde, q_e é a quantidade de metal removida por unidade de massa de RPP no equilíbrio (mg/g), X_m uma constante representativa da capacidade máxima de remoção do RPP em relação a um metal (mg/g), k_L uma constante relacionada com a energia de adsorção (l3/g) e C_e a concentração de equilíbrio de metal em solução (mg/L).

Modelo de Freundlich, já linearizado, utilizado na segunda série de ensaios (Martins, 2011):

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (4)$$

onde, q_e é a quantidade de metal removida por unidade de massa de RPP no equilíbrio (mg/g), k_f o coeficiente de Freundlich ((mg/g)(l/g)^{1/n}), C_e a concentração de equilíbrio de metal em solução (mg/L) e $1/n$ é um coeficiente que depende da concentração de metal, da natureza do meio poroso, das condições ambientais e da temperatura.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Taxa de remoção e cinética de remoção de chumbo

Os resultados da primeira série de ensaios são apresentados na Tabela 1. A eficiência de remoção (ER) de Pb foi calculada através da Eq. (5), enquanto a taxa de sorção (q_s) foi calculada pela Eq. (6).

$$ER = \left(\frac{C_o - C_t}{C_o} \right) \times 100 \quad (5)$$

onde, C_o é a concentração inicial de metal (mg/L) e C_t é a concentração de metal no instante t (mg/L).

$$q_s = \frac{(C_o - C_t)}{M_s} \times V \quad (6)$$

onde, q_s é a quantidade de metal removida por unidade de massa de RPP (mg/g), C_o a concentração inicial de metal em solução (mg/L), C_t a concentração de metal no instante t em solução (mg/L), V o volume da solução (L) e M_s a massa de RPP (g).

Os valores de pH subiram em todos os ensaios, logo após a adição da solução de metal (o pH inicial da solução era de 6,65). A variação de pH nas primeiras cinco horas cifrou-se entre 6,6 e 6,9, aumentado para valores acima de 7 no final das 24 horas de contacto.

Para as três concentrações de Pb testadas, verifica-se uma descida muito significativa da sua concentração nas primeiras duas horas, tendo o equilíbrio sido atingido até às cinco horas de contacto (Figura 2).

Tabela 1. Variação da concertação de Pb na primeira série de ensaios.

Parâmetro	Ci teórica (mg/L)	Tempo (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Pb (mg/l)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		6,93	6,98	6,84	6,88	6,47	7,26
T (°C)		21,9	21,5	21,2	20,3	20,7	21,7
Pb (mg/l)	10	10,4	4,9	3,1	2,2	2,1	2,0
pH		6,93	6,98	6,84	6,88	6,47	7,26
T (°C)		21,9	21,5	21,2	20,3	20,7	21,7
Pb (mg/l)	20	20,3	8,8	6,1	5,6	5,4	5,2
pH		6,6	6,8	6,81	6,82	6,92	7,16
T (°C)		21,8	21,5	21,1	20,7	20,5	21,8
Pb (mg/l)	30	30,2	15,6	11,6	9,8	9,3	9,2
pH		6,6	6,57	6,51	6,64	6,75	7,02
T (°C)		21,5	21,1	21	20,4	20,5	21,9

Nota: os valores foram medidos logo após a adição de solução de metal e do RPP.

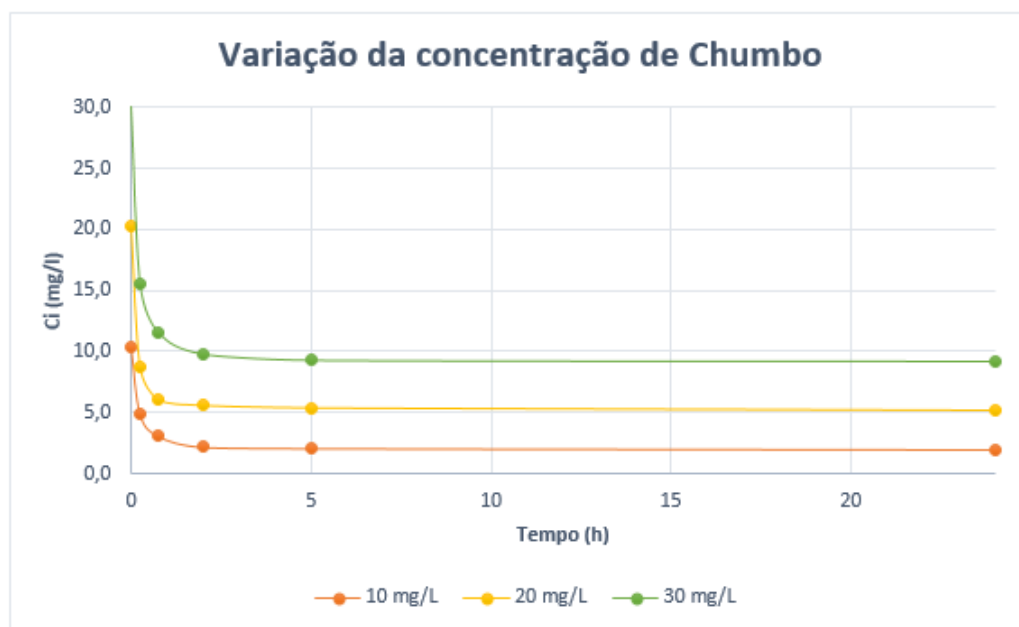


Figura 2. Variação da concentração de Pb no tempo para a primeira série de ensaios.

A ER acumulada (i.e. nas 24 horas de ensaio) foi de 82,4% (para $C_i=10$ mg/L), 76,3% (para $C_i=20$ mg/L) e 72,7% (para $C_i=30$ mg/L).

Para determinar a cinética de remoção de Pb foi realizado um ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (1)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (2)), tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (7)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003).

$$EMQ = \sqrt{\frac{\sum (q_{sim} - q_{exp})^2}{\sum (q_{exp})^2}} \quad (7)$$

onde, EMQ é o erro médio quadrático, q_{exp} o valor de q_s calculado a partir dos resultados experimentais (mg/g) e q_{sim} o valor de q_s simulado pelo modelo (mg/g).

Os resultados do ajustamento paramétrico mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais, indicando que a velocidade da remoção de Pb ocorre de acordo com a Eq. (1), com os seguintes valores: 4 min^{-1} (para $C_i=10$ mg/L), $5,8 \text{ min}^{-1}$ (para $C_i=20$ mg/L) e $4,5 \text{ min}^{-1}$ (para $C_i=30$ mg/L).

3.2. Determinação das isotérmicas de remoção de chumbo

Os resultados da segunda série de ensaios são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Variação da concentração de Pb na segunda série de ensaios.

Massa de RPP (g)	C_i teórica (mg/L)	Tempo de ensaio					
		0 horas			24 horas		
		C_0 (mg/l)	pH	T (°C)	C_t (mg/l)	pH	T (°C)
5	10	10,4	6,75	22	2	7,24	21,7
	20	20,3	6,3	21,8	5,2	7,16	21,8
	30	30,2	5,95	21,5	9,2	7,02	21,09
10	10	10,4	7,16	22,1	1,3	7,59	21,5
	20	21	6,98	22	2,8	7,6	21,7
	30	30,8	6,44	22	7,5	7,66	21,7
20	10	10,6	9,31	21,6	0,5	9,37	20,4
	20	19,4	8,73	21,6	1	9,39	20,4
	30	29,2	8,32	21,6	1,6	9,39	20,4

Nota: os valores foram medidos logo após a adição de solução de metal e do RPP.

Os valores de pH subiram em todos os ensaios, logo após a adição da solução de metal e do RPP (o pH da água destilada era de 6,65), diminuindo seguidamente com o tempo de contacto. Ou seja, o pH desceu com a remoção de chumbo.

De acordo com Costa (1999), em estudos realizados com materiais aluminossilicatados, nomeadamente solos, para valores de pH abaixo de 5 (condições ácidas) prevalece a troca entre cátions metálicos e o H^+ e Al^{3+} , enquanto que para valores de pH acima de 7 (condições neutras e alcalinas) prevalece a troca catiónica com bases de troca (cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}). Na faixa de pH intermédia (entre 5,5 e 7) a troca catiónica de metais ocorre com todos os restantes cátions da estrutura aluminossilicatada, com destaque para o H^+ .

Assim, a remoção de chumbo no tempo terá provocado a descida de pH por ter corrido troca catiónica entre o Pb^{2+} , em solução, e o ião H^+ , presente na estrutura do RPP. devido à hidrólise de estruturas tetraédricas Si-O4 e octaédricas (Al,Fe,Mg)-O, que teriam passado a Si-OH e (Al,Fe,Mg)-OH, tal como referido por Costa (1999).

De acordo com Fike (2001), a remoção de Pb^{2+} em materiais aluminossilicatados, como é o caso do RPP, ocorre predominantemente por adsorção eletrostática e permuta catiónica com H^+ , Al^{3+} e Fe^{3+} para valores de pH inferiores a 5,5, porque aumenta a força iónica destes cátions para valores baixos de pH. Para valores de pH acima de 6, o Pb^{2+} é removido preferencialmente por adsorção eletrostática e complexação/precipitação na forma de hidróxidos de cobre.

A remoção mássica de metal, para a C_i mais baixa (10 mg/L), aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 8,4 mg/L (5g), 9,1 mg/L (10g) e 10,1 mg/L (20g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,34 mg/g, 0,6 mg/g e 0,84 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que foi removido mais de 80% do Pb em 5g de resíduo.

Para $C_i = 20$ mg/L observaram-se remoções mássicas de 15,1 mg/L (5g de RP), 18,2 mg/L (10g de RP) e 18,4 mg/L (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,18 mg/g, 0,36 mg/g e 0,52 mg/g, respetivamente. Para $C_i = 30$ mg/L observaram-se remoções mássicas de 21 mg/L (5g), 26 mg/L (10g) e 27,6 mg/L (20g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,1 mg/g, 0,18 mg/g e 0,28 mg/g, respetivamente.

Foram testados os modelos de isotérmicas de Langmuir (Eq.(3)) e Freundlich (Eq.(4)), por ajustamento paramétrico dos valores de q_s e C_t no equilíbrio, tendo o EMQ (Eq.(7)) sido menor para o modelo de Langmuir. Na Figura 3 apresenta-se, a título ilustrativo, os ajustamentos dos dois modelos nos ensaios com 5g de RPP. Pode observar-se que, apesar da curva experimental se aproximar da típica curva L do modelo de Langmuir, não houve uma completa saturação dos pontos para adsorção, para as concentrações testadas.

No entanto, independentemente da concentração de metal inicialmente testada, o valores globais de q_s diminuíram com o aumento da quantidade de RPP. Ou seja, o aumento de pontos de adsorção não aumentou a fixação de metal, o que poderá ser explicado devido à competição, e até repulsão, de iões Pb^{2+} entre si e com o H^+ em solução, para as concentrações de metal testadas. Rocha (2016), em estudos com solos com elevado teor de caulinite e ilite, concluiu que, para valores de pH > 7, o ião Pb^{2+} apresentou maior afinidade pelos sítios sortivos em relação a outros metais como o cádmio.

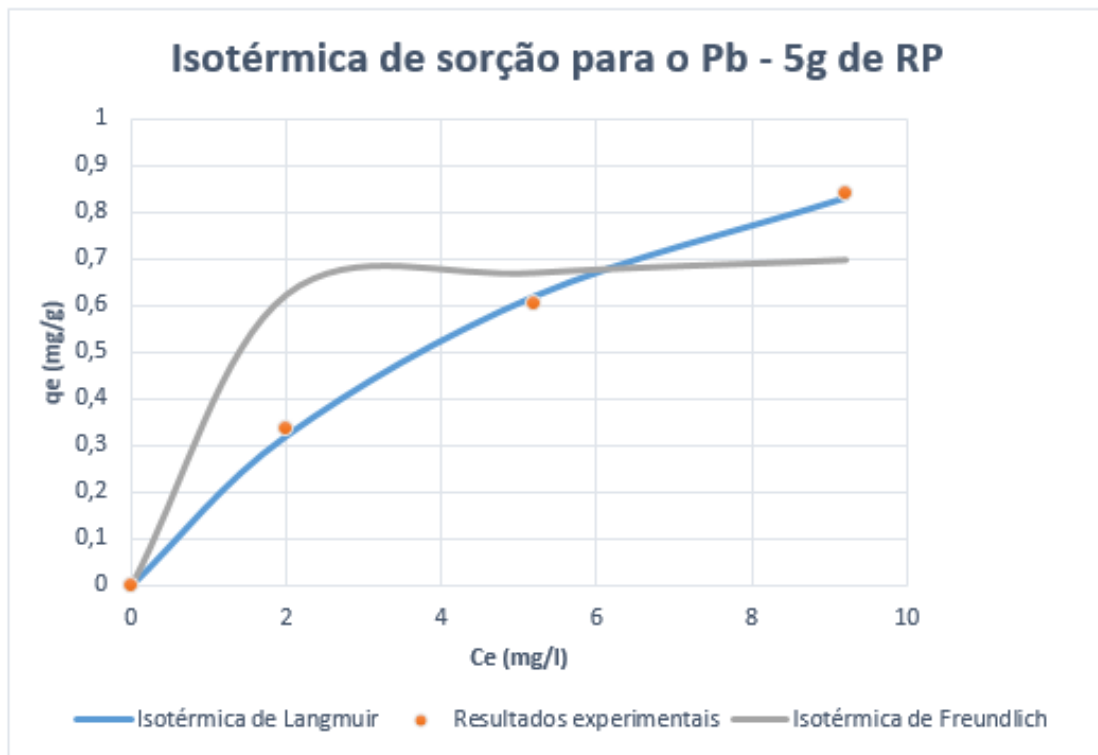


Figura 3. Variação da taxa de sorção com a concentração de metal no equilíbrio e ajustamento dos modelos de Langmuir e Freundlich (RPP = 5g).

Assim, tendo em atenção os resultados observados em ambas as séries de ensaios, é de admitir que a troca catiónica, em simultâneo com a adsorção eletrostática e alguma precipitação na forma de hidróxidos, terão sido os mecanismos responsáveis pela remoção de chumbo.

Em comparação com os resultados obtidos por Ribeiro (2015), que utilizou o mesmo RPP para a remoção de cobre e zinco, as taxas de sorção com o chumbo foram mais elevadas, o que mostra a maior afinidade do resíduo para a remoção deste metal.

Para melhor avaliar a forma com o ião chumbo é removido, será necessário realizar ensaios complementares de sorção, para diferentes temperaturas e pH, bem como ensaios de dessorção do metal.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

4. CONCLUSÕES

Este trabalho pretendeu estudar uma alternativa para valorizar o RPP, através da sua utilização na remoção de chumbo, um metal pesado presente em vários efluentes produzidos por atividades antropogénicas. O RPP removeu satisfatoriamente o metal chumbo, a taxas mais elevadas das observadas noutros estudos com outros metais. A remoção ocorreu por sorção, maioritariamente através de mecanismos de troca catiónica, em simultâneo com a adsorção eletrostática e alguma precipitação na forma de hidróxidos, e nas primeiras cinco horas de contacto. A cinética de remoção seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem e a isotérmica de remoção pode ser explicada pelo modelo de Langmuir.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, A. (2003). Contribuição para o Estudo da Remoção de Residuais de Carbono em Filtros Biológicos de Leito Imerso e Fluxo Descendente. Tese de Doutoramento em Engenharia. Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 469 p.

Costa, (1999). Caracterização e Constituição do Solo. Fundação Calouste Gulbenkian. 4ª edição. Lisboa, Portugal.

Fike (2001). Sorption of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc as Influenced by pH, Ionic Strength and Selected Soil Components. Tese de Doutoramento em Engenharia. Virginia Polytechnic Institute and State University. Virginia, EUA.

ISO 13006 (2012). Defines Terms and Establishes Classifications, Characteristics and Marking Requirements for Ceramic Tiles of the Best Commercial Quality. Norma internacional. International Organization for Standardization. Genebra, Suíça, 52 p.

Martins, M. (2011). Remoção de Zinco em Solução Aquosa por Filtração Reativa: Efeito da Constituição do Meio do Meio Filtrante. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade do Minho. Braga, Portugal.

Ribeiro, S. (2015). Utilização de Resíduo de Polimento de Porcelanato para Remoção de Cobre e Zinco de Escorrências Rodoviárias. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade da Beira Interior. Covilhã, Portugal, 129 p.

Rocha, N. (2016). Análise de Sorção/Dessorção de Cádmio e Chumbo em Solos da Amazônia Legal. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil, 96 p.