

# Influência das Propriedades de Adsorventes Naturais e Modificados na Remoção de Íons $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em Solução

Influence of Properties of Natural and Modified Adsorbents for Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in Solution

---

*Jefferson Coelho Queiroz<sup>1</sup>, Meiry Glauca F. Rodrigues<sup>2</sup>, Sérgio Henrique V. Martins<sup>3</sup>, Lucimar Pacheco G. da Rocha<sup>4</sup>*

## Resumo

As argilas são materiais de ocorrência natural, formadas por pequenos cristais, que entre suas propriedades, destacam-se a adsorção e capacidade de troca catiônica. Em geral, espécies químicas podem interagir com esses sólidos por meio do processo de troca iônica, devido à presença das cargas negativas, sendo esse, um processo reversível. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de retenção de íons metálicos por argilas naturais e modificadas quimicamente, propondo uma alternativa de baixo custo para a remoção de metais pesados. As argilas foram submetidas a tratamentos químicos com o objetivo de aumentar a capacidade de troca catiônica desses materiais. Os adsorventes naturais e modificados foram caracterizados por Difração de Raios

---

<sup>1</sup>Bolsista FACEPE, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, PE.

<sup>2</sup>Engenheira Química, D.Sc. em Catálise, professora e pesquisadora da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, PB.

<sup>3</sup>Químico Industrial, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), Petrolina, PE.

<sup>4</sup>Química Industrial, D.Sc. em Química, professora e pesquisadora da Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf), Juazeiro, BA, lucimar.pacheco@univasf.edu.br.

X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análises Térmicas e Medida da Área Superficial Específica pelo método de BET. A capacidade de troca catiônica foi determinada em destilador de nitrogênio e os adsorventes foram avaliados com relação à capacidade de remoção dos cátions cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), presentes em solução aquosa com diferentes tempos de contato (12 horas e 24 horas). Os difratogramas evidenciam a intensidade mais alta dos picos característicos de argilas do tipo esmectítico e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo. Nas micrografias, observou-se que as partículas lamelares se encontraram empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular e com dimensões variáveis, concordando com o comportamento apresentado para argilas desse grupo. A capacidade de troca de cátions (CTC) obtida para a argila natural foi de aproximadamente 83 meq/100g, indicando uma elevada capacidade para substituição isomórfica. Os testes de troca iônica confirmaram o elevado poder de adsorção dessa argila. Os íons de chumbo e cobre foram adsorvidos com taxa de retenção superior a 90% para a argila na forma amoniacal. Os resultados mostraram que o tempo de troca iônica (12 horas e 24 horas) pouco influenciou o teor de metal removido, exceto para a amostra de argila na forma amoniacal, na remoção de chumbo. A diferença no percentual de remoção entre os metais avaliados pode ser atribuída ao tamanho e à carga desses cátions e à estrutura da argila estudada.

**Palavras-chave:** metais pesados, argilas, troca iônica.

## Introdução

O meio mais comum de contaminação por metais pesados é a descarga de efluentes industriais não devidamente tratados em rios ou lagos, e esse representa um importante problema ambiental com riscos muitas vezes, desconhecidos. Existem vários métodos de tratamento utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação vigente. Entretanto, a recuperação de íons metálicos, utilizando-se processos convencionais, quando não são economicamente viáveis, são ineficientes na separação desses contaminantes. Inúmeros trabalhos vêm demonstrando que

as argilas apresentam, também, grande potencial para a remoção de metais pesados em solução (FOLETTTO et al., 2000).

As argilas possuem propriedades adsorventes por causa da sua área superficial específica e da presença de cargas negativas. A substituição isomórfica de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na camada tetraédrica e/ou de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na camada octaédrica conduz ao aparecimento de carga residual negativa, que é compensada por cátions adsorvidos ou intercalados entre as suas lamelas (GLOTON et al., 1995).

Entre os diferentes tipos de argilas encontradas na natureza, as esmectitas se destacam por causa das propriedades de troca catiônica, intercalação e inchamento que as tornam materiais interessantes para o emprego na remoção de metais pesados. Os cátions hidratados da superfície interlamelar podem ser substituídos por outros de interesse, pelo simples método da troca iônica (ALVES et al., 2007).

Dentro desse contexto, entre os metais classificados como contaminantes em efluentes industriais, os íons selecionados para este estudo foram o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e o chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), em virtude da importância ambiental. A presença desses metais em grandes concentrações pode contaminar solos, águas ou mesmo bioacumular em organismos vivos em decorrência de atividades antropogênicas. Os danos causados por esses metais aos seres humanos vão desde o aumento da pressão arterial até o surgimento de variados tipos de câncer (BIDONE et al., 2001).

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de argilas natural e modificada na remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  presentes em solução, como proposta para uma possível aplicação na redução da concentração desses contaminantes em efluentes industriais.

## Material e Métodos

Os testes para a avaliação da capacidade de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram realizados no Laboratório de Química da Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf), campus Juazeiro, utilizando-se amostras das argilas esmectíticas do tipo Bofe nas formas natural, ácida e amoniacal. Para a ativação ácida, foi utilizada uma solução aquosa 6M de HCl, que foi adicionada sobre a amostra na proporção de 1g de argila para 10 mL de solução ácida. Em seguida, a dispersão foi levada para a estufa à temperatura de 90

$^{\circ}\text{C} \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ , durante 1 hora. O produto obtido foi filtrado e lavado com água destilada. O material obtido foi seco em estufa à temperatura de  $60$   $^{\circ}\text{C} \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ . Para a obtenção da argila na forma amoniacal, foram pesados 5,0 gramas da amostra e transferidos para um erlenmeyer contendo 200 mL de acetato de amônio 3M. A suspensão permaneceu sob agitação por 12 horas e, em seguida, o sólido foi separado por centrifugação e lavado com etanol. O material recolhido foi seco em estufa a  $60$   $^{\circ}\text{C} \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$  por 24 horas.

As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV, TG/DTA, medida da área superficial específica pelo método de BET e da Capacidade de Troca Catiônica (CTC). O perfil de difração foi obtido num difratômetro do modelo XRD-6000, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,548$  Å), utilizando-se as amostras sob a forma de pó, com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $5^{\circ}$  a  $50^{\circ}$ . A análise termogravimétrica dos materiais foi obtida em uma termobalança do modelo TGA/DSC 50, em uma faixa de temperatura de  $25$   $^{\circ}\text{C}$  a  $1000$   $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $20$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de nitrogênio. A análise morfológica dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio do modelo SS-550. A área superficial específica foi medida pelo método de BET por meio da adsorção física do nitrogênio a  $77$  K e as isotermas foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A CTC para a argila natural foi determinada em um destilador de Kjeldahl.

O processo de troca iônica foi conduzido de forma descontínua, utilizando-se 1 g de adsorvente para 50 mL de solução contendo os metais de interesse. A suspensão permaneceu sob agitação, em intervalos de tempo de 12 horas e 24 horas.

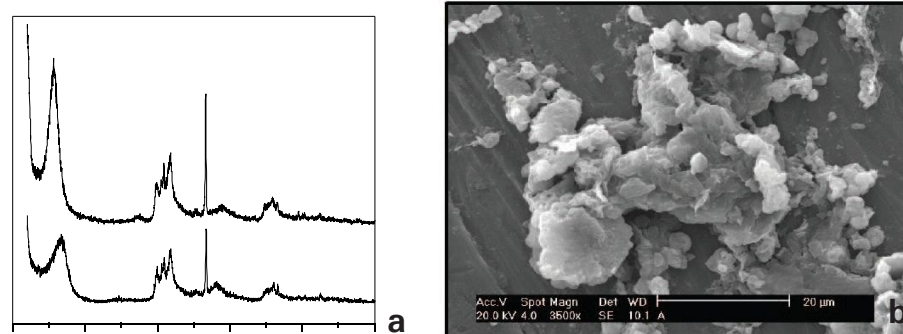
O teor do metal, antes e após a troca iônica, foi analisado por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (modelo ContraAA 700).

## Resultados e Discussão

A Figura 1a mostra a intensidade mais alta para os picos característicos de argilas do tipo esmectítico e que se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo (GOMES, 1988). Observa-se também uma pequena diminuição na intensidade dos picos da amostra ácida, indicando que o tratamento

não provocou danos substanciais nas camadas octaédricas dos argilominerais. Segundo Valenzuela Días (2001), o tratamento ácido pode contribuir para a diminuição dos picos característicos, fato provocado pela alteração da estrutura cristalina e seguido pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas.

Na micrografia (Figura 1b) da amostra de argila esmectítica natural do tipo Bofe, observou-se a presença de partículas lamelares que se encontram empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular, com dimensões variáveis e geralmente maiores que 20 micrômetros, concordando com o comportamento apresentado por Gomes (1988) para argilas desse grupo. Os termogramas obtidos indicaram a presença de picos endotérmicos referentes à perda de umidade e de água interlamelar, que vai da temperatura ambiente a aproximadamente 200 °C. Os picos endotérmicos de desidroxilação aparecem na faixa de 400 °C a 600 °C e os picos endo-exotérmicos, característicos dos argilominerais esmectíticos (destruição do reticulado cristalino e formação de quartzo beta a partir da estrutura amorfa criada anteriormente) na faixa de 800 °C a 900 °C.



**Figura 1.** a) Difractogramas de raios X das amostras de argila esmectítica natural e ativada com ácido, respectivamente e b) micrografia da argila esmectítica do tipo Bofe.

A capacidade de troca de cátions (CTC) obtida para a argila natural foi de 83 meq/100g, indicando elevada capacidade para substituição isomórfica. Esse resultado está coerente conforme a literatura que cita uma CTC na faixa de 80-150 meq/100g para os argilominerais desse grupo (AGUIAR; NOVAES, 2002). A medida da área superficial específica pelo método de BET para as amostras de argila Bofe-natural e a usada nos ensaios para remoção de chumbo e cobre, com 24 horas de contato foram, respectivamente, 223,86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 109,01 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 110,44 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A adsorção dos metais pela argila provocou uma diminuição na área superficial específica, o que pode ser atribuído à obstrução parcial dos poros pelo metal.

Os ensaios para remoção dos metais confirmaram o elevado poder de adsorção da argila estudada neste trabalho. Na Tabela 1, encontram-se apresentados os valores referentes à capacidade de adsorção dos metais pelo material adsorvente ( $Q_e$ ) e a porcentagem de adsorção dos íons Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> na argila natural e quimicamente modificada, com diferentes tempos de contato (12 horas e 24 horas). Os resultados indicaram que o processo de adsorção foi favorável em todas as amostras avaliadas, mas a argila na forma amoniacal é aquela que apresenta a maior taxa de retenção dos cátions Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. Sendo assim, a substituição isomórfica dos cátions da estrutura do argilomineral pelo íon amônio aumenta a capacidade de retenção dos íons Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> em solução. Segundo estudos realizados, foi observada a seguinte sequência de seletividade para os cátions mais facilmente permutáveis: Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > H<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> (SEMMENS; MARTIN, 1988). A facilidade na substituição do íon amônio por outros cátions ocorre, provavelmente, por causa da fraca interação com a estrutura do sólido em função da posição ocupada na rede cristalina, aliada ao raio iônico, que facilita a difusão desse cátion através dos poros da estrutura do argilomineral. Em geral, as amostras obtidas por meio da ativação ácida apresentaram baixa capacidade de retenção dos íons metálicos. Isso pode ser atribuído à alteração na estrutura cristalina do argilomineral durante a ativação ácida, que pode ter provocado uma diminuição dos sítios de adsorção (Figura 1a) ou em razão do íon hidrogênio ser resistente à substituição por outros cátions, quando comparado ao íon amônio.

**Tabela 1.** Dados referentes à capacidade de adsorção dos metais pelo material adsorvente ( $Q_e$ ) e à porcentagem de adsorção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  na argila natural e quimicamente modificada, com diferentes tempos de contato.

Argila	Íon metálico	Tempo (h)	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Adsorção (%)
Bofe-natural	$Cu^{2+}$	12		630,0	12,5	28,4
		24	880,0	640,0	12,0	27,3
	$Pb^{2+}$	12		450,0	18,0	44,4
		24	810,0	430,0	19,0	46,9
H-Bofe	$Cu^{2+}$	12		669,7	9,2	21,6
		24	854,0	784,7	25,4	59,6
	$Pb^{2+}$	12		515,0	12,0	31,8
		24	755,5	560,8	9,7	25,8
NH <sub>4</sub> -Bofe	$Cu^{2+}$	12		22,7	41,6	97,3
		24	854,0	3,6	42,5	99,6
	$Pb^{2+}$	12		214,6	27,0	71,6
		24	755,5	40,8	35,7	94,6

A concentração do metal pesado é outro fator importante no processo de adsorção. A eficiência do processo diminui com o aumento da concentração do íon na solução. Dessa forma, a eficiência na remoção dos metais aqui analisados pode ter sido influenciada pela concentração dos íons presentes na solução utilizada nos ensaios.

Em geral, a maior taxa de retenção é observada em íons com menor raio hidratado. A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for sua valência e menor for a sua hidratação. Entre cátions de mesma valência, como é o caso do  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (SHINZATO, 2007). Os resultados mostraram que o tempo de troca iônica (12 horas e 24 horas) pouco influenciou no teor de metal removido, exceto para a amostra NH<sub>4</sub>-Bofe, na remoção de chumbo.

## Conclusão

A modificação da argila para a forma amoniacal aumentou a capacidade de retenção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  para valores superiores a 90%. Em geral, o tempo de contato não influenciou no teor de metal removido, exceto para a amostra  $\text{NH}_4$ -Bofe, na remoção de chumbo. A diferença no percentual de remoção entre os metais avaliados pode ser atribuída ao tamanho e à carga desses cátions e à estrutura da argila estudada.

## Agradecimentos

À FACEPE, pelo incentivo financeiro, ao SENAI-Petrolina e ao Laboratório de Novos Materiais-UFCG, pela colaboração em algumas análises; à UNIVASF e ao IF Sertão Pernambucano, Campus Petrolina, pelo apoio às atividades de pesquisa.

## Referências

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1.145-1.154, 2002.

ALVES, O. L.; FERREIRA, O. P.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, p. 464-467, 2007.

BIDONE, E. D.; LAYBAUER, L.; CASTILHOS, Z. C.; MADDOCK, J. L. Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 73, n. 2, p. 277-286, 2001.

FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Modificação estrutural de bentonitas e sua utilização como agente descorante. In: COLOQUIO LATINOAMERICANO DE FRACTURA Y FATIGA, 4., 2000, Neuquén. *Jornadas...* Neuquén: Universidade Nacional del Comahue, 2000. p. 1.081-1.086.

GLOTON, M. P.; MAYAFRE, A.; TURMINE, M.; LETELLIER, P.; SUQUET, H. Use of surfactant-specific electrodes in the study of adsorption of cationic amphiphilic ions onto clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 172, n. 1, p. 56-72, jun. 1995.



GOMES, C. F. **Argilas**: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.

SEMMENS, M. J.; MARTIN, W. P. The influence of pretreatment on capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. **Water Research**, Halliowford, v. 22, n. 5, p. 537-542, 1988

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeolitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 27/28, n. 1/2, p. 65-78, 2007.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, Dürnten, v. 189/191, p. 203-207, 2001.