

UTILIZAÇÃO DE MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO Ni, Mn e Cr EM ARGILA ESMECTÍTICA DO ACRE

¹T. L. SILVA; ²V. P. LEMOS
Universidade Federal do Pará

¹Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA, *Campus* Universitário de Marabá.
Folha 17, Quadra 04, Lote especial, Nova Marabá, 68505-080, Marabá - Pará.

²Centro de Geociências, CPGG, UFPA, Belém – Pará.

E-mail: tls1981@hotmail.com

RESUMO

Os metais pesados são os mais tóxicos poluentes inorgânicos que ocorrem nos solos. Alguns deles são tóxicos até mesmo em concentrações muito baixas e sua toxicidade cresce com a acumulação em água e no solo. A utilização de argilas do grupo das esmectitas na remoção de poluentes vem sendo bastante estudada pois o método é simples, de baixo custo, de fácil obtenção além da possibilidade da reutilização destes materiais. Este estudo teve como objetivo a utilização da cobertura argilosa observada em vários locais do município de Rio Branco – Acre na sorção dos metais pesados Cr, Ni e Mn. Após caracterização foram realizados os testes de adsorção com os metais. Os três metais foram eficazmente adsorvidos pela amostra. Sendo que o Mn foi o metal que melhor interagiu com a superfície da argila, de acordo com os valores de Q (mg/g), e o Cr apresentou a menor interação com a argila.

Palavras-chave: *Adsorção, Metais Pesados, Argila*

INTRODUÇÃO

A questão ambiental vem cada vez mais se tornando destaque nos diversos meios de comunicação e com isso mais projetos de pesquisas vem sendo desenvolvidos a fim de buscar soluções para combater a poluição causada pelos diversos meios principalmente nas grandes cidades.

Os metais pesados são os mais tóxicos poluentes inorgânicos que ocorrem nos solos e podem ser de origem natural e antropogênica. Alguns deles são tóxicos até mesmo em concentrações muito baixas e sua toxicidade cresce com a acumulação em água e no solo⁽¹⁾.

O mais importante processo químico a influenciar o comportamento e a biodisponibilidade de metais em solos está associado à adsorção de metais da fase líquida na fase sólida. Esses processos controlam a concentração de íons metálicos e seus complexos na solução do solo e exercem grande influência no seu acúmulo em plantas⁽¹⁾.

A adsorção é o processo mais responsável pela acumulação de metais pesados, sendo de valiosa importância para o entendimento de como os metais pesados são transferidos ao solo⁽²⁾.

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio.

Freundlich estudando o fenômeno da adsorção quantitativamente propôs uma das primeiras equações para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução.

A equação de Langmuir baseia-se na suposição de que a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície e que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto. A adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente⁽³⁾.

O processo de adsorção é uma ferramenta muito importante para a engenharia ambiental e possui várias aplicações^{(3),(4),(5),(6),(7),(8),(9),(10),(11),(12),(13)}.

Este estudo teve como objetivo a utilização da cobertura argilosa observada em vários locais do município de Rio Branco – Acre na sorção dos metais pesados Cr, Ni e Mn.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de argila contendo esmectita utilizada neste estudo foi coletada em Agosto de 2006 à margem esquerda do Rio Acre abaixo da 3ª ponte, na cidade de Rio Branco no Estado do Acre sendo cedida pelo profº. Dr. Marcondes Lima da Costa do Instituto de Geociências da UFPA.

A argila seca em estufa a 110°C por 24 h foi moída em moinho de bolas. Uma peneira de 230 mesh (0,062 mm) de abertura foi utilizada para a separação da fração areia. A fração silte + argila foi diluída com água destilada e colocada em ultrassom para que houvesse a dispersão de suas partículas e sua homogeneização, depois foram separadas por centrifugação, onde a velocidade e o tempo de separação da fração silte são, respectivamente, 1000 rpm e 2 min. A fração silte foi precipitada e o líquido sobrenadante contendo a fração argilomineral foi transferido para outro tubo de ensaio onde a fração argilomineral foi concentrada a uma velocidade de 2500 rpm durante 10 min. As frações areia e silte foram descartadas. A argila separada foi colocada em estufa a 50°C e logo após pulverizada em gral de ágata.

Teste de adsorção

Para cada análise utilizou-se o seguinte procedimento: dez porções pesando cerca de 50 mg de amostra foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de água deionizada sendo agitados durante 1 h em agitador horizontal.

Após agitação, foram adicionados nos erlenmeyers contendo as suspensões aquosas de 0,5 a 5,0 mL de solução padrão. A medida da absorbância das amostras foi lida por espectrofotometria de absorção atômica (Beckman modelo DU-6).

Adsorção de Níquel: Utilizou-se solução padrão de níquel a 100 ppm e as amostras foram lidas no comprimento de onda 232 nm.

Adsorção de Manganês: Utilizou-se solução padrão de manganês a 100 ppm e as amostras foram lidas em $\lambda = 525$ nm.

Adsorção de Cromo: Utilizou-se solução padrão de cromo a 100 ppm e as amostras foram lidas em $\lambda = 370$ nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra de argila e a fração argilomineral já foram caracterizadas em trabalho anterior⁽¹⁵⁾. A análise mineralógica revelou que a amostra é constituída por quartzo, esmectita, caulinita e ilita.

Na figura 1 estão ilustradas as três isotermas de adsorção dos metais Cr, Mn e Ni. Para se obter resultados coerentes com as condições originais da amostra, não se realizou ajustes no pH das soluções. De acordo com os dados de Q (mg/g) obtidos experimentalmente, o Mn é o metal que melhor interage com a superfície da argila, seguido do Ni e Cr.

Com base nos coeficientes de correlação obtidos a partir das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich é possível indicar que os dois modelos de adsorção são capazes de descrever a adsorção dos três metais na fração argilomineral estudada (Tabela 1).

A isoterma de adsorção de Langmuir é bastante utilizada para estimar a capacidade de adsorção de solos para vários elementos e espécies químicas. Sua principal vantagem sobre outros modelos é que permite quantificar a capacidade de adsorção de espécies químicas no solo e avaliar a constante relacionada à energia de ligação.

As constantes b de Langmuir e Freundlich estão relacionadas com a capacidade de adsorção máxima. Os resultados obtidos para Cr, Mn e Ni mostram que o Mn apresenta a maior capacidade de adsorção máxima, seguido de Ni e o Cr foi o que menos interagiu com a superfície da argila.

O parâmetro k de Langmuir está relacionado com a energia de ligação. Comparando-se os valores obtidos para o parâmetro k dos três metais, Tabela 1, observa-se que o Mn apresentou valor bem maior em comparação ao Cr e Ni. Isso pode indicar que o Mn foi mais fortemente retido, através de ligações de caráter covalente na estrutura cristalina da argila, sugerindo que o mecanismo de adsorção pode ser caracterizado por reações de troca catiônica.

Os parâmetros K e b de Freundlich não demonstram nenhum significado físico e a isoterma formada por este modelo teórico descreve bem a adsorção dentro de certos limites. Segundo Sposito 1980, existe uma relação qualitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides do solo. Quando $n=1$, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem

ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Porém, quando $n \neq 1$, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção, isto foi verificado a partir de seus experimentos em íons trocáveis em solos onde o mesmo estudou as derivações da equação de Freundlich.

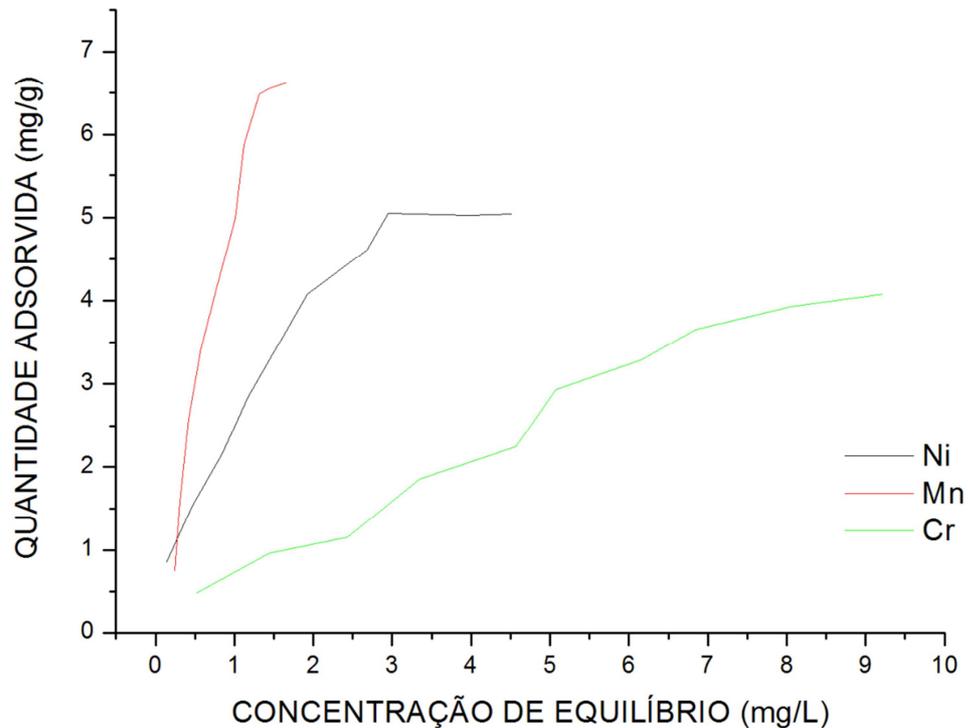


Figura 1: Isotermas de adsorção de Mn, Cr e Ni.

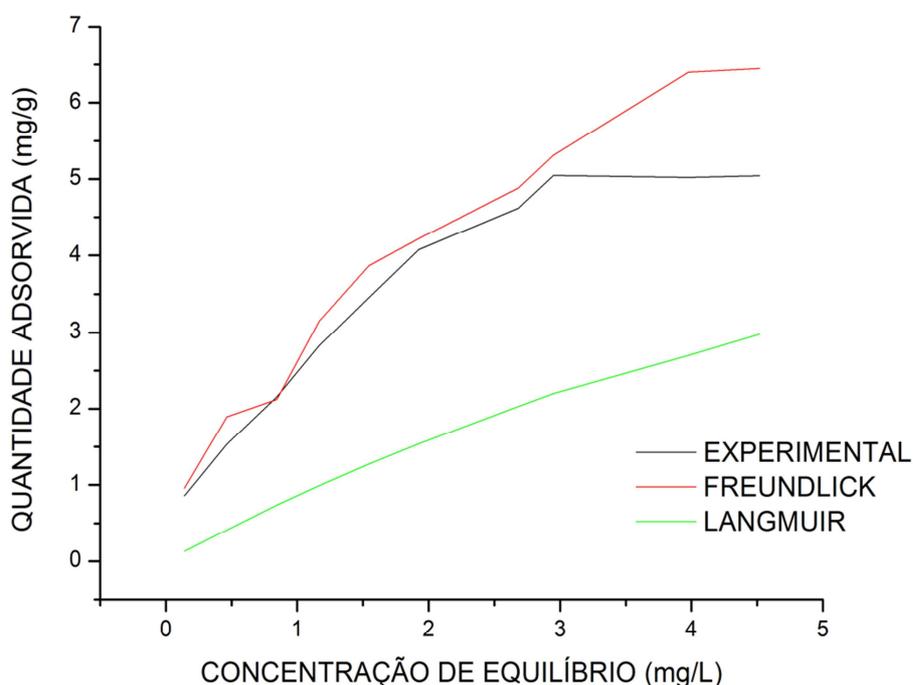
Adsorção de Ni

A figura2 ilustra as isotermas de adsorção da amostra.

A isoterma de Freundlich é a que mais se aproxima da isoterma experimental para a adsorção de Ni pela amostra.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos obtidos das isotermas teóricas.

	Langmuir			Freundlich		
	K	b	R ²	K	b	R ²
Cr	0,32	0,15	0,95	0,47	0,18	0,96
Ni	0,65	0,19	0,99	1,25	1,40	0,95
Mn	2,38	0,75	0,92	2,09	0,02	0,99

**Figura 2:** Isotermas de adsorção de Ni.

Adsorção de Mn

A isoterma de Langmuir é a que mais se aproxima da isoterma experimental de adsorção de Mn (figura 3).

No trabalho desenvolvido por Bradl (2004) foi verificado que houve melhor adsorção de Mn em solos no horizonte AO próximo a superfície, que foi explicado pelo fato de neste horizonte a concentração de matéria orgânica e óxido de ferro

serem mais acentuados. Também neste estudo, a variação de pH foi um fator relevante, pois com elevação do pH ocorreu aumento na adsorção de Mn devido as reações de hidrólise do Mn^{2+} .

A adsorção de Mn em solos pode ser facilitada por vários mecanismos tais como: a oxidação do manganês a óxidos de alta valência e a precipitação de compostos insolúveis.

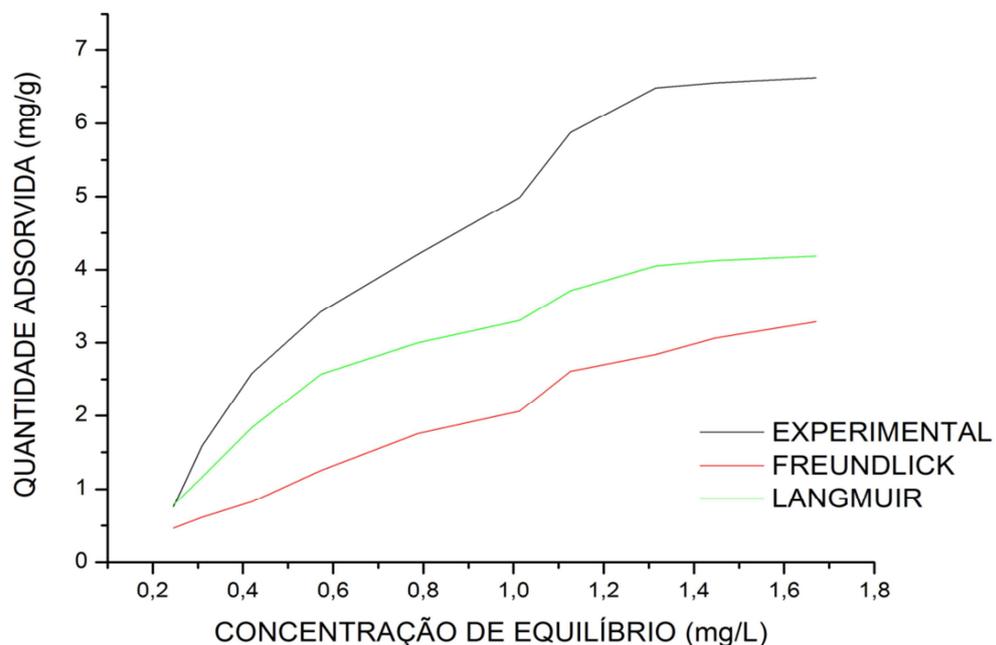


Figura 3: Isotermas de adsorção de Mn.

Adsorção de Cr

A figura 4 mostra as isotermas experimental e teórica de Cr.

Alguns fatores podem controlar o comportamento da adsorção de Cr nos solos, como: potencial redox, estado de oxidação, minerais do solo, competição entre os íons, agentes complexantes, pH e outros⁽¹⁾.

Segundo Bradlet *al* (2004) a adsorção do Cr^{3+} por óxidos de Fe, Mn e argilominerais ocorre rápida e especificamente, sendo que a adsorção cresce com o aumento do pH e na presença de matéria orgânica e a adsorção decresce na presença de cátions competidores ou ligantes orgânicos presentes em solução. Ambas isotermas de Langmuir e Freundlich podem ser usadas para descrever o comportamento do Cr^{3+} em fase sólida.

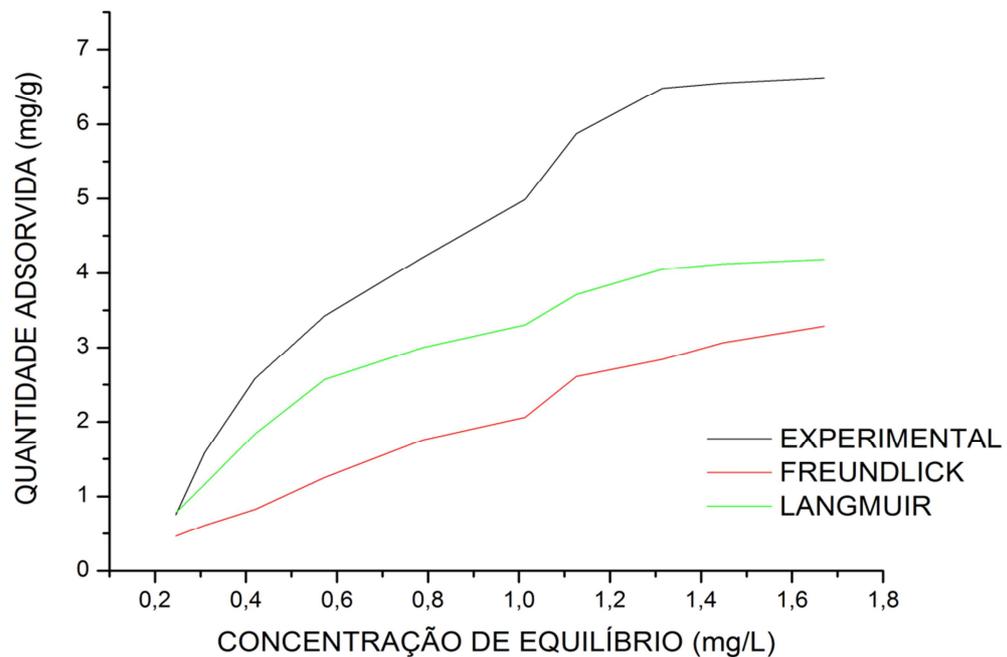


Figura 4: Isotermas de adsorção de Cr.

CONCLUSÕES

A amostra natural de Rio Branco – Acre passou pelo processo de separação granulométrica e esta fração, foi submetida à caracterização química e mineralógica para se determinar os seus constituintes.

A fração é constituída por esmectitas, contendo ainda quartzo, caulinita e illita.

Os três metais Cr, Mn e Ni foram eficazmente adsorvidos pela amostra. Sendo que o Mn foi o metal que melhor interagiu com a superfície da argila, de acordo com os valores de Q (mg/g), e o Cr apresentou a menor interação com a argila.

No caso do Ni e Cr, a isoterma de Freundlich é a que mais se aproxima das isotermas experimentais. Para o Mn, a isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados experimentais.

Com base nos resultados de b e K de Langmuir, o Mn foi o que apresentou maior capacidade de adsorção máxima e o mais fortemente retido através de ligações de caráter covalente na estrutura cristalina da argila em estudo.

Os valores dos coeficientes de correlação para os três metais mostraram que a adsorção foi um processo favorável na faixa de concentração estudada.

REFERÊNCIAS

- (1) Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman. 2004.
- (2) Dube, A.; Zbytniewski, R.; Kowalkowski, T.; Cukrowska, E.; Buszewski, B.; **Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil**. Polish Journal of Environmental Studies. Vol.10, nº 1, p. 1-10, 2001.
- (3) Dias, N. M. P.; Alleoni, L. R. F. Casagrande, J. C.; **Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental, Campina Grande, vol. 5, Nº2. 2001.
- (4) Arruda, T. L. **Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. 2005.
- (5) Bussetti, S. G. de; Ferreira, E. A.; and Helmy, A. K. **Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clays and oxides**. Clay and Clays Minerals, vol. 28, Nº 2, pp. 149-154. 1980.
- (6) Margulies, L.; Rozen, H.; Cohen, E. **Photostabilization of a nitromethyleneheterocycle insecticide on the surface of montmorillonite**. Clays Clay Miner, vol. 36, Nº 2, 159-164. 1988. (a)
- (7) Zielke, R. C.; and Pinnavaia, T. J. **Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites**. Clays and Clay Minerals, vol. 36. No. 5, 403-408. 1988.
- (8) Michot, L. J.; and Pinnavaia, T. J. **Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays**. Clays and Clay Minerals, vol. 39. No. 6, 634-641. 1991.
- (9) Rytwo, G.; Serban, C.; Nir, S.; Margulies, L.; **Use of methylene blue and crystal Violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite**. Clays Clay Miner, vol. 39, No 5, 551-555. 1991.
- (10) Margulies, L.; Rozen, H.; Nir, S. **Model for competitive adsorption of organic cations on clays**. Clays Clay Miner, vol. 36, Nº 3, 270-276. 1988. (b)
- (11) Polubesova, T.; Rytwo, G.; Nir, S.; Serban, C.; Margulies, L. **Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: experimental studies and model calculations**. Clays Clay Miner, vol. 45, Nº 6, 834-841. 1997.
- (12) Boyd, S. A.; Shaobai, S.; LEE, J.; Mortland, M. M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 2, p. 125-130. 1988.

(13) Gerstl, Z.; and Mingelgrin, U. **A note on the adsorption of organic molecules on clays.** Clays and Clay Minerals, vol. 27. No. 4, pp. 285-290. 1979.

(14) Bradl (2004), H. B.; **Adsorption of heavy metal ions on soil and soils constituents.** Journal of Colloids and Interface Science. 2004.

(15) Silva, T. da Luz; **Sorção de Ni e Azul de metileno por argila esmectítica, coletada no Acre, tratada com cátion orgânico.** Dissertação de Mestrado. UFPA. 2008.

(16) Sposito, G.; **Myths and Science of Soil of the Tropics.** Soil Sci. Soc. Am. J. 1980, 44, 652.

USE OF MODELS OF ADSORPTION IN the STUDY OF THE BEHAVIOR OF THE Ni, Mn and Cr IN CLAY ESMECTITE OF THE ACRE

ABSTRACT

The metals heavy are the most toxic inorganic pollutants that occur in ground. Some of them are toxic even though in very low concentrations and its toxicity grows with the accumulation in water and the ground. The use of clays of the group of the esmectites in the removal of pollutants comes sufficiently being studied therefore the method is simple, of low cost, easy attainment beyond the possibility of the reuses of these materials. This study it had as objective the use of the observed argillaceous covering in some places of the city of Rio Branco - Acre in the adsorption of the metals heavy Cr, Ni and Mn. After characterization had been carried through the tests of adsorption with metals. The three metals efficiently had been adsorbed by the sample. Being that the Mn was the metal that better interacted with the surface of the clay, in accordance with the values of Q (mg/g), and the Cr presented the lesser interaction with the clay.

Key-words: Adsorption, Metals Heavy, Clay