

USO DA ARGILA CAULINITA NATURAL COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE Pb(II), Cd(II) E Cu(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA

D. A. Martins¹, C. M.O. Prado², M. L. P. M. Arguelho¹, J. P. H. Alves^{1,2}

¹Departamento da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE.

²Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, Aracaju-SE, Brasil

Cidade Universitária Prof. José Aloísio Campos, 49100- 000 São Cristóvão – Sergipe. E-mail: *debinha_ma@hotmail.com*

RESUMO

Nesse estudo foi avaliada a possibilidade de utilização da argila caulinita natural, disponível no estado de Sergipe, como um adsorvente de baixo custo, para remoção do Pb(II), Cu(II) e Cd(II), em solução aquosa. Foram investigadas as condições de adsorção incluindo, tempo de contato, pH, isotermas de adsorção e cinética. No estudo do tempo de contato, mantendo as soluções em pH natural, obteve-se uma remoção máxima de 86,0 %, 43,2 % e 34,3 % para o Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺ respectivamente, sendo otimizado o tempo de contato de 60 min. A avaliação do efeito do pH sobre a adsorção mostrou em pH 7,0 uma remoção máxima para o Pb²⁺ (99,9 %), Cd²⁺ (82,9 %) e Cu²⁺ (97,9 %). A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou ao processo de adsorção para os três metais e a adsorção ocorreu através de um modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: Adsorção, argila caulinita, metais.

INTRODUÇÃO

O progresso industrial global trouxe consigo a introdução no meio ambiente de poluentes de diversas naturezas, dentre eles um aumento gradual do nível de metais traços. As atividades de mineração, refino, produção têxteis, tintas, corantes, fertilizantes, curtumes, papel e pesticidas, são algumas das matrizes industriais que disponibilizam ao ambiente grande quantidade de metais. A presença de metais em concentrações elevadas na água e efluentes industriais, se constitui num sério problema ambiental, devido à sua absorção e a possível acumulação nos seres vivos⁽¹⁻³⁾.

Entre os metais de relevante preocupação ambiental no tratamento de efluentes estão o chumbo, o cádmio e o cobre⁽²⁾. O cobre é um elemento essencial ao metabolismo humano, mas a excessiva ingestão de cobre pode vir a causar graves efeitos tóxicos, tais como vômitos, convulsões ou até mesmo a morte⁽⁴⁾. O cádmio foi classificado pela Agência de Proteção Ambiental Americana como um provável agente carcinogênico a seres humanos, ao que sabe, não apresenta uma função bioquímica definida, podendo ser bioacumulado ao longo da cadeia trófica, potencializando seus efeitos deletérios a saúde humana⁽²⁾. Por sua vez, o acúmulo de chumbo no organismo humano tem sua toxicidade relacionada a danos ao sistema nervoso central, ao rim, fígado e às funções cerebrais. Os principais sintomas tóxicos são anemia, insônia, tontura, irritabilidade, fraqueza dos músculos, alucinação e danos renais⁽⁵⁾.

Dentre os processos físico-químicos usados para remoção de metais, a adsorção tem se destacado pela elevada eficiência, baixo custo, facilidade de operação e aplicabilidade em concentrações muito baixa⁽⁶⁻⁸⁾.

As argilas de origem natural tem se mostrado excelentes materiais adsorventes, esta capacidade tem sido atribuída a sua elevada área superficial, grande capacidade de troca e estabilidade química e mecânica.

As argilas são definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que quando umedecidos com água, apresentam plasticidade⁽¹⁰⁾ e desempenham um papel importante no ambiente, atuando como um removedor natural de poluentes, fixando cátions e ânions por troca iônica e/ou adsorção⁽¹¹⁾. Vários tipos de argilas mostraram-se promissoras para uso na remoção de metais⁽¹²⁻¹³⁾.

O argilomineral caulinita é o mais frequentemente encontrado na natureza e ainda é considerado um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos. Ele é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros, contendo SiO_4 como átomo central e uma folha de octaedros constituída principalmente por $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada de folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada,

através do oxigênio comum, fornecendo a este material uma estrutura fortemente polar⁽¹¹⁻¹³⁾.

Nesse estudo foi avaliada a possibilidade de utilização da argila caulinita, disponível no estado de Sergipe, como um adsorvente natural e de baixo custo, para remoção do Pb(II), Cu(II) e Cd(II), em solução aquosa. Foram investigadas as condições de adsorção incluindo tempo de contato, pH, cinética e isotermas de adsorção.

MATERIAIS E METÓDOS

Material Adsorvente

Foi utilizada uma argila constituída pelos argilominerais caulinita, halloysita e quartzo, com a seguinte composição química: 74,3% SiO₂, 19,7% Al₂O₃, 1,02% Fe₂O₃, 0,96% TiO₂; 0,07% P₂O₅, 0,05% CaO; 0,59 % MgO, 0,18 % Na₂O, 2,01% K₂O e 1,09% PF⁽¹⁴⁾. Para realização dos estudos de adsorção, a argila foi seca à 80°C por 3 h, pulverizada, peneirada a 75 µm e armazenada, antes de ser utilizada como adsorvente.

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: Cd(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HNO₃ (0,1 mol L⁻¹). As soluções estoques (200 mg L⁻¹) foram preparadas dissolvendo a quantidade estequiométrica do nitrato em água deionizada (sistema Milipore Mili-Q). As demais soluções foram preparadas pela diluição da solução estoque.

Efeito do tempo de contato

No estudo do tempo de contato foi tomada uma massa de 0,5 g da argila e 20 mL da solução dos metais (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺) numa concentração de 20 mg L⁻¹. O sistema foi mantido à temperatura ambiente (25 ±1°C), entre os tempos de contato de 20 a 240 minutos

Efeito do pH

Os experimentos do efeito do pH foram feitos usando 20 mL da solução dos íons metálicos e 1,0 g do adsorvente, por um período de 60 minutos. O pH

das soluções foram ajustados entre 2 e 8, com soluções de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando necessário.

Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em recipientes contendo 1,0 g da argila e 20 mL da solução dos íons metálicos dos metais nas seguintes concentrações 20 a 140 mg L^{-1} por 60 min.

Em todos os experimentos a velocidade de agitação foi de 150 rpm e após a agitação as soluções foram filtradas e as concentrações dos metais determinadas por espectrometria de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do tempo de contato

A Figura 1 mostra a influência do tempo de agitação no processo de adsorção. A capacidade de adsorção da argila variou com o tipo de metal e o equilíbrio de adsorção foi estabelecido rapidamente, em torno de 30 min, no entanto, foi escolhido um tempo de contato de 60 min a ser usados nos estudos posteriores.

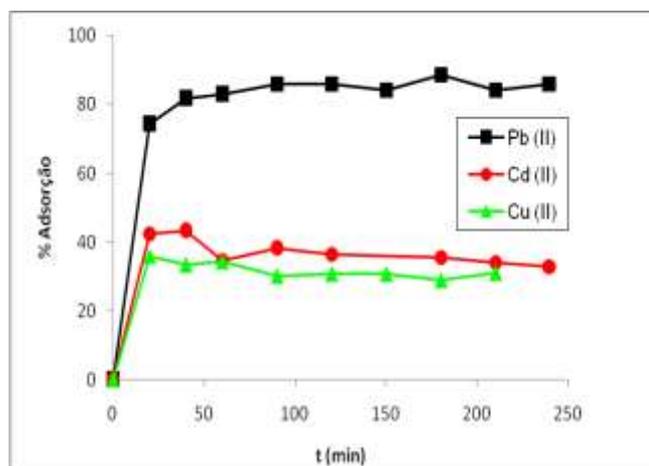


Figura 1. Influência do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em argila Caulinita. Concentração inicial: 20 mg L^{-1} ; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; velocidade de adsorção: 150 rpm e temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

A interação dos metais com o adsorvente resultou em uma capacidade máxima adsorvida de 86,0%, 43,2% e 34,3% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} respectivamente, indicando uma preferência na adsorção de $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$.

Efeito do pH

A remoção de íons metálicos em soluções aquosas por adsorção depende do pH da solução, pois este afeta tanto o grau de ionização das espécies, quanto às características da superfície do adsorvente⁽¹⁵⁾. As percentagens de adsorção aumentaram com pH, ocorrendo uma adsorção máxima de 99,9%, 82,9% e 97,9%, respectivamente para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , em pH 7,0.

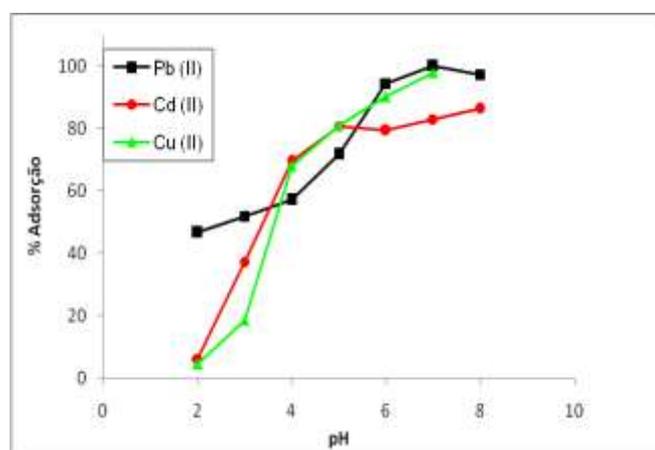


Figura 2. Efeito do pH sobre a adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em argila Caulinita. Concentração inicial: 20 mg L^{-1} ; velocidade de adsorção: 150 rpm.

Isotermas de adsorção

Foram empregados nesse estudo os modelos de Langmuir e de Freundlich, que são os mais frequentemente usados na literatura para descrever o equilíbrio de adsorção⁽¹⁶⁻¹⁷⁻¹⁸⁾.

O modelo de isoterma de Langmuir admite que no adsorvente existe um número definido de sítios ativos idênticos, onde cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade

de material adsorvido e ainda que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada⁽¹⁹⁻²⁰⁾.

A equação de Langmuir pode ser escrita como⁽²¹⁾:

$$Q_e = Q_0 b C_e / (1 + b C_e) \text{ (forma não linear) (A)}$$

$$C_e / Q_e = 1 / (Q_0 b) + C_e / Q_0 \text{ (forma linear) (B)}$$

onde, Q_e é a quantidade do metal adsorvida por unidade de peso de adsorvente (mg g^{-1}), C_e a concentração do metal em equilíbrio na solução (mg L^{-1}), Q_0 , constante de capacidade de adsorção máxima em monocamada (mg g^{-1}) e b é a constante relacionada à energia de adsorção.

O modelo da isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e por esta razão, assume uma capacidade de adsorção em multicamadas⁽²²⁾. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato, o que difere da equação de Langmuir⁽²³⁾.

As isotermas nesse modelo são descritas pelas equações⁽²⁴⁾:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \text{ (forma não linear) (C)}$$

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{log } C_e \text{ (forma linear) (D)}$$

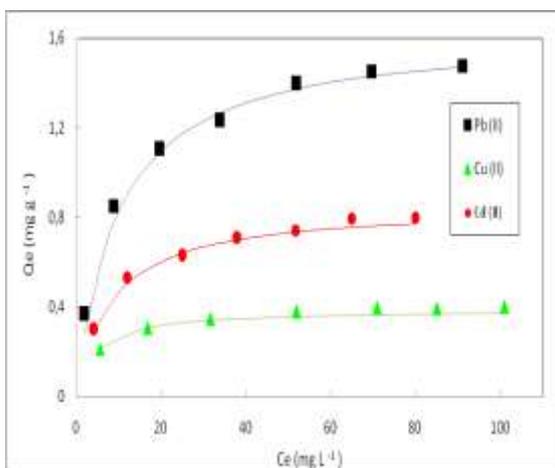
Onde Q_e e C_e apresentam o mesmo significado das equações (A) e (B), K_f é a constante relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}) e n é a constante relacionada com a intensidade de adsorção.

As isotermas de Langmuir e Freundlich em suas formas linear e não linear, estão apresentados nas Figuras 3 e 4. Os dados obtidos se ajustam bem aos dois modelos, indicando que os sítios de adsorção foram não uniforme e não específicos, o modelo de monocamada de Langmuir mostrou uma maior conformidade com a capacidade da caulinita de adsorver os íons metálicos. A Tabela 1 mostra os parâmetros de adsorção obtidos, empregando a equação linear para o modelo de Langmuir e para o modelo de Freundlich.

Tabela 1. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich obtidos a partir da adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em amostra de argila caulinita natural.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2
Pb^{2+}	1,511	0,157	0,998	0,332	2,782	0,924
Cd^{2+}	0,853	0,138	0,998	0,218	1,778	0,951
Cu^{2+}	0,417	0,184	0,995	0,157	4,662	0,949

a)



b)

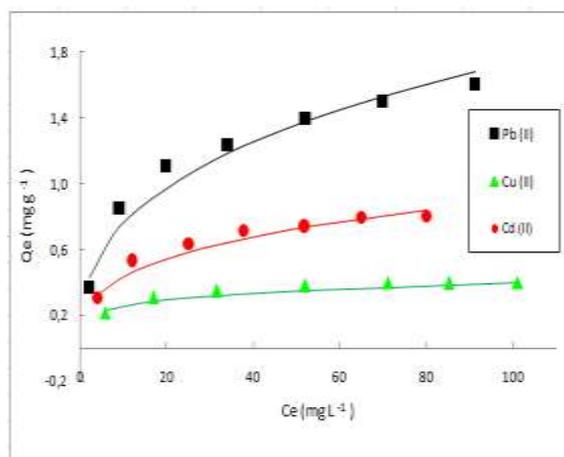
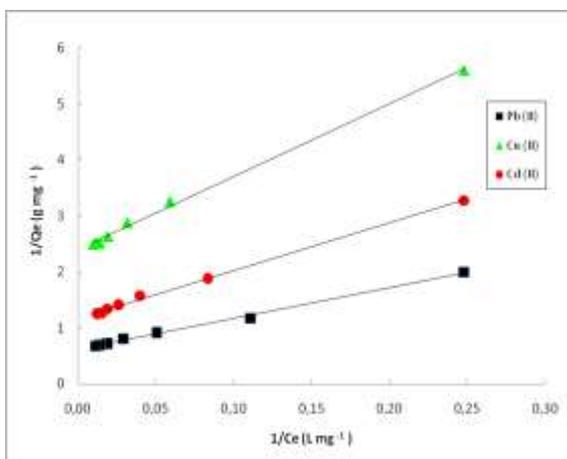


Figura 3. Isothermas não-lineares de adsorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em argila Caulinita. a) Isothermas de Langmuir e b) Isothermas de Freundlich. Concentração inicial de 20-140 $mg L^{-1}$; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 60 min e temp. ambiente ($25 \pm 1^\circ C$).

a)



b)

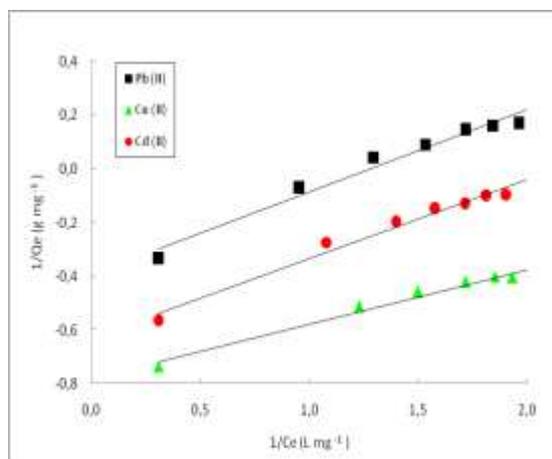


Figura 4. Isotermas lineares de adsorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em argila Caulinita. a) Isotermas de Langmuir e b) Isotermas de Freundlich. Concentração inicial de 20-140 $mg L^{-1}$; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 60 min e temp. ambiente ($25 \pm 1^{\circ}C$).

Cinética de adsorção

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, foram adotados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem de Lagergren, a cinética de pseudo-segunda ordem foi a mais apropriada para descrever a adsorção dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} na argila caulinita natural aqui utilizada (Figura 4).

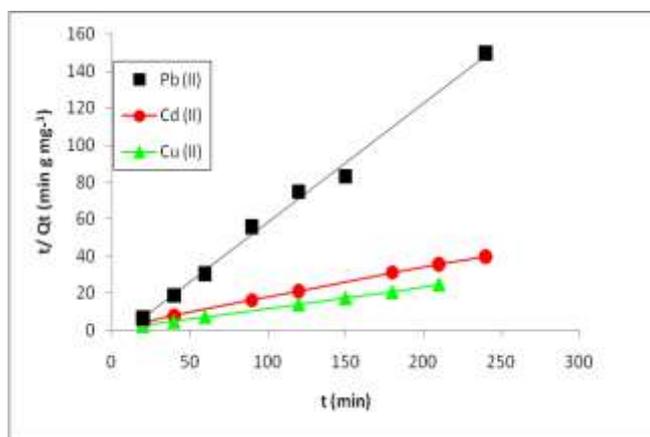


Figura 4. Cinética de pseudo-segunda ordem para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em argila Caulinita. Concentração inicial: 20 $mg L^{-1}$; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; velocidade de agitação: 150 rpm e temp. ambiente ($25 \pm 1^{\circ}C$).

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a argila caulinita encontrada na região de Sergipe, cuja composição mineralógica corresponde a 74,3% SiO_2 , 19,7% Al_2O_3 , 1,02% Fe_2O_3 , 0,96% TiO_2 ; 0,07% P_2O_5 , 0,05% CaO ; 0,59 % MgO , 0,18 % Na_2O , 2,01% K_2O e 1,09% PF pode ser satisfatoriamente empregada na remoção de $Pb(II)$, $Cd(II)$ e $Cu(II)$ de soluções aquosas em pHs $5,2 \pm 0,2$. A seletividade de adsorção dos metais segue a seguinte ordem: $Pb(II) > Cd(II) > Cu(II)$. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou ao processo de adsorção, estando de acordo com resultados de

trabalhos descritos na literatura. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção obtidos para os três metais analisados.

REFERÊNCIAS

- [1] UNUABONAHA, E. I.; OLU-OWOLABIB, B. I.; FASUYI, E. I.; ADEBOWALE, K. O. Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer–clay composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p.415–423, 2010.
- [2] FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v.92, p.407-418, 2011.
- [3] AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous sílica. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p.213–221, 2009.
- [4] PAULINO, A.T.; MINASSE, F. A. S.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; MUNIZ, E. C.; NOZAKI, J. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *Journal of Colloid Interface Science*, v.301, p.479-487, 2006.
- [5] NASEEM, R.; TAHIR, S.S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. *Water Research*, v.35, p.3982-3986, 2001.
- [6] TITO, G. A.; CHAVES L. H. G. Adsorção de Cromo (III) em Bentonita Natural. *Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia*, v.6, p.291-305, 2009.
- [7] BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.140, p.114-131, 2008.
- [8] RAFATULLAH, M.; SULAIMAN O.; HASHIM R.; AHMAD A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.70–80, 2010.

- [9] TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v.32, n.3, p.809-817, 2009.
- [10] BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science*, v.41, p.1-9, 2008.
- [11] POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANI, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA L. C. A. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. *Química Nova*, v.32, n.1, p.99-105, 2009.
- [12] JIANG, J-Q.; ZENG Z. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. *Chemosphere*, v.53, p.53-62, 2003.
- [13] SANTOS, P.S. Tecnologia das argilas. Edgard Blucher, São Paulo, p. 58, 1975.
- [14] PRADO, C. M. O. Caracterização Química e Mineralógica das Argilas Utilizadas na Produção de Cerâmica Vermelha no Estado de Sergipe. 2011, 62p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Sergipe,UFS/SE, São Cristóvão.
- [15] TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; NETO, J. O. M. Adsorção de Arsênio(V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita - óxido de ferro. *Química Nova*, v.34, n.4, p.561-567, 2011.
- [16] SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE S. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. *Química Nova*, v.32, n.8, p.1989-1994, 2009.
- [17] PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. *Química Nova*, v.32, n.1, p.7-11, 2009.

[18] TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de Chumbo, Cádmio e Prata em Óxido de Nióbio (V) Hidratado Preparado pelo Método da Precipitação em Solução Homogênea. *Química Nova*, v.34, n.1, p.101-105, 2011.

[19] CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. *Química Nova*, v.33, p.358-363, 2010.

[20] RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de Íons Fosfato em Óxido de Nióbio Hidratado. *Química Nova*, v.32, n.5, p.1206-1211, 2009.

[21] UNUABONAH, E. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O.; OFOMAJA, A.E.. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, v.292, p.202-211, 2007.

[22] GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; Rejeito de Mineração de Carvão como Adsorvente para Remoção da Acidez, Fe (III), Al (III) E Mn (II) em Drenagem Ácida. *Quim. No Química Nova*, v.33, n.8, p.1677-1681, 2010.

[23] SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004, 69p. Tese (Doutorado em Agronomia). Escola Superior da Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

[24] ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite Clay. *Journal of Hazardous Materials* v.134, p.130–139, 2006.

USE OF THE NATURAL CLAY KAOLINITE AS ADSORBENT FOR REMOVAL OF Pb(II), Cd(II) E Cu(II) IN AQUEOUS SOLUTION.

ABSTRACT

In this work study, was evaluated the possibility of the use natural kaolinite clay available in the state of Sergipe, as adsorbent low-cost for removal of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) in aqueous solution. Was investigated the adsorption conditions including contact time, pH, adsorption isotherms and kinetics. The

study of contact time maintaining the solutions at natural pH obtained a maximum removal of 86.0%, 43.2% and 34.3% to Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} respectively being optimized contact time of 60min. The evaluation of the effect of the pH on the adsorption showed at pH 7.0 a maximum removal to Pb^{2+} (99.9 %), Cd^{2+} (82.9 %) e Cu^{2+} (97.9 %). The Langmuir isotherm was the best fit to the adsorption process for the three metals and that the adsorption occurs through the pseudo-second order model kinetic.

Keywords: Adsorption, kaolinite clay, metals.