

USO DE MATERIAIS DE BAIXO CUSTO PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Pb^{2+} EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Anne Priscila Oliveira da Silva¹, Elaine da Cunha Silva Paz², Paulo da Silva Paz Neto³
Marcelo Mendes Pedroza⁴

¹ Professora de Química – SEEC/RN. Doutora em Química. Escola Estadual Professora Ana Júlia de Carvalho Mousinho. e-mail: annemariaeq@gmail.com

² Professora de Química – IFTO. Licenciatura Plena em Química. Instituto Federal do Tocantins - TO. Brasil. e-mail: elaine@ifto.edu.br;

³ Professor de Informática – IFTO. Mestre em Gestão da educação. e-mail: paulopaz@ifto.edu.br

⁴ Professor do Curso Controle Ambiental – IFTO. Doutor em Engenharia Química. e-mail: mendes@ifto.edu.br

Resumo

Os metais pesados são usados em muitos processos industriais, tal como, fabricação de utensílios domésticos. Estes são prejudiciais para o meio ambiente e seres vivos. A procura do melhoramento do processo de adsorção com materiais de baixo custo foi o que incentivou o desenvolvimento deste trabalho, realizado com o objetivo de remover Cu^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas. Utilizou-se a quitosana e a vermiculita, o qual estes materiais são comumente utilizados segundo a literatura como materiais adsorventes. Neste trabalho é discutida a modificação da vermiculita expandida com a quitosana, através de um estudo de adsorção de metais em ensaios de colunas. Para caracterização do material obtido foram usadas as seguintes técnicas: Espectroscopia na região do infravermelho (IV) e Análise térmica (TG/DTG). O conjunto de dados obtido mostra que o processo de adsorção com o material modificado é satisfatório para elementos de pequeno tamanho de partícula.

Palavras-chaves: Vermiculita, quitosana, adsorção, metais pesados.

1 Introdução

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química decorrente do lançamento de despejos residenciais e industriais. Os metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não biodegradável (Carvalho et al., 2008). A presença desses íons nos efluentes produzidos por diversos tipos de indústrias, tais como, as de galvanoplastia, tintas e de baterias representam uma forma de contaminação dos recursos hídricos, cuja qualidade das águas torna-se cada vez mais comprometida, podendo esses metais ser disseminados via cadeia alimentar (Dragan et al., 2010; Ngha e Fatinathan, 2008; Mahmoud, 2010). Assim sendo, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados diretamente em rede pública, para tratamento conjunto com efluente doméstico.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos. Técnicas convencionais tais como precipitação por via química, ultrafiltração, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, troca iônica e eletrodialise são utilizados para a remoção destes íons presentes em efluentes industriais (Kumar et al., 2011; Dinu e Dragan, 2008; Kwon et al., 2010). O processo de adsorção com carvão ativado demonstra-se como uma técnica eficiente, no entanto este método acarreta um alto custo, que inviabiliza o tratamento de efluentes gerados pelas indústrias. Por esta razão, atualmente estão sendo desenvolvidos novos materiais, de baixo custo e mais eficazes, para o tratamento destes despejos (Veli e Alyuz, 2007). A vermiculita e a quitosana vem sendo investigados como adsorventes naturais de metais por apresentarem alta capacidade adsortiva e custo baixo.

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado pertencente ao grupo das micas. Possui uma estrutura do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício (SiO_4), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio (Abollino et al., 2007). A substituição de Si^{4+} por Al^{3+} origina uma carga negativa, que pode ser parcialmente compensada por uma camada de cátions trocáveis no espaço interlamelar de sua estrutura (Zhang et al., 2009). A sua utilização como adsorvente tem se destacado devido a sua alta capacidade de troca iônica, tornando-se capaz de imobilizar componentes tóxicos presentes em solução, e por este motivo este argilomineral vem sendo utilizado em tratamentos de efluentes industriais na remoção de metais pesados (Fonseca et al., 2005; Santos e Masini, 2007). O processo de adsorção, nos argilominerais vermiculita e esmectita, pode ocorrer por dois mecanismos distintos: (1) troca iônica nos sítios planares, resultando na interação entre os íons metálicos e as cargas negativas presentes no mineral; (2) através da interação com os grupos Si-O e Al-O na superfície externa desses minerais (Malandrino et al., 2006; Stylianou et al., 2007).

A quitosana é um poliaminossacarídeo constituído por unidades de poli (1→4) 2-amino-2-deoxi-β-D-glucopiranosose (principalmente) e poli (1→4) 2-acetamida-2-deoxi-β-D-glucopiranosose, obtido pelo processo de desacetilação da quitina, oriunda das cascas de caranguejo, camarão e também da parede celular de algas verdes, alguns fungos e leveduras (Janegitz et al., 2007; Baroni et al., 2008). Esta vem sendo utilizada como adsorvente, devido a sua capacidade de complexação de metais, que advêm do grupamento $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$ presentes em sua estrutura (Swayampakula et al., 2009; Paulino et al., 2007; Zhou et al.,

2009). As excelentes características de adsorção de metais pesados pela quitosana podem ser atribuídas a algumas propriedades, tais como, (1) hidrofiliabilidade elevada devido ao grande número de grupos hidroxila das unidades de glicose, (2) a presença de um grande número de grupos funcionais (acetamido, amino primário e/ou grupos hidroxila), (3) alta reatividade química desses grupos e (4) estrutura flexível da cadeia polimérica (Miretzky e Cirelli, 2009).

Os objetivos deste estudo foram preparar e avaliar a funcionalidade do material híbrido, obtido a partir de vermiculita expandida e quitosana, em relação à remoção de íons Pb^{2+} e Cu^{2+} do meio aquoso através de ensaios de adsorção em colunas de leito fixo.

2 Metodologia Experimental

2.1 Materiais adsorventes

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho como foram a vermiculita expandida Plantmax[®] e a quitosana em pó Polymar com grau de desacetilização igual a 90% segundo especificação do fabricante.

2.2 Preparação da amostra de vermiculita expandida

A amostra de vermiculita foi moída em moinho de lâmina e após isso, a mesma foi peneirada com o objetivo de classificar o material em frações de acordo com o tamanho de partículas para ficar um padrão uniforme.

2.3 Preparação do material de vermiculita com quitosana

Foi preparada uma solução de quitosana de 1,5 % (m/v) através de sua dissolução em ácido acético, manteve-se sob agitação por 24 horas. Em seguida, foram adicionados 50 gramas de vermiculita em 250 mL de quitosana sob agitação e aquecimento até total evaporação. Levou-se o material para a estufa em uma temperatura programada de 105 °C, onde permaneceu pelo um período de 72 horas para total perda da umidade apresentada.

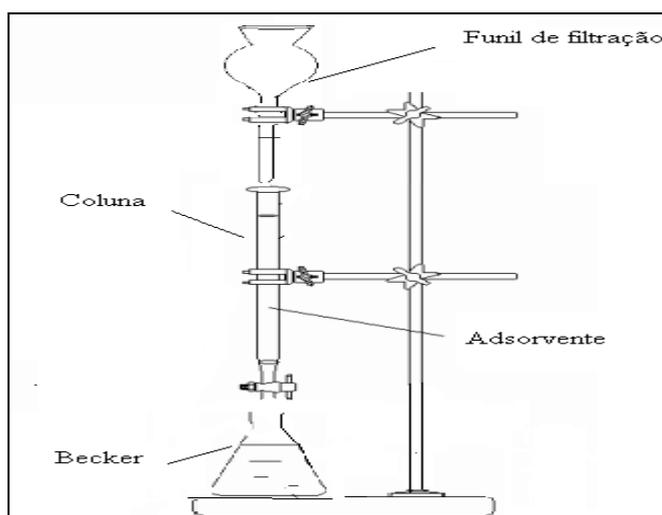
2.4 Análise granulométrica

A análise granulométrica da vermiculita foi realizada através do peneiramento em peneiras Tyler, o qual as amostras utilizadas no ensaios de coluna foram as que passaram por uma peneira de 16 mesh.

3.5 Ensaios de coluna

O material preparado com quitosana adsorvida em vermiculita expandida foi estudado com experimentos de colunas. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente (26°C) em colunas de 4,5 cm de diâmetro e altura total de 74 cm (Figura 1). Para avaliar o desempenho do material, foram utilizadas soluções de Pb^{2+} e Cu^{2+} com concentração de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. Em um experimento típico, foram filtrados 100 mL destas soluções através de colunas contendo 11g de adsorvente. Como controle, soluções idênticas foram utilizadas para avaliar as colunas contendo somente vermiculita como material adsorvente.

Figura 1 - Esquema representativo do sistema.



Fonte: autoria própria.

A classificação das colunas foi realizada da seguinte forma:

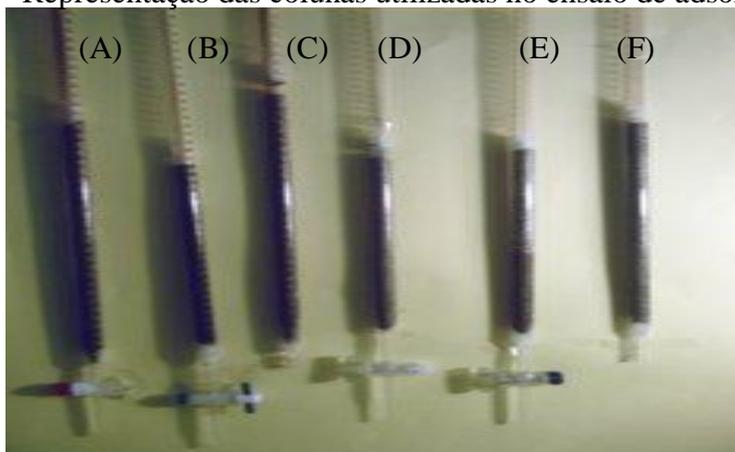
Análise de chumbo (Pb^{2+})

- Coluna A: Vermiculita expandida sem modificação.
- Coluna B: Vermiculita expandida com 1 camada de quitosana.
- Coluna C: Vermiculita expandida com 2 camadas de quitosana.

Análise de cobre (Cu^{2+})

- Coluna D: Vermiculita expandida sem modificação.
- Coluna E: Vermiculita expandida com 1 camada de quitosana.
- Coluna F: Vermiculita expandida com 2 camadas de quitosana.

Figura 2 - Representação das colunas utilizadas no ensaio de adsorção.



Fonte: autoria própria.

2.6 Análise química

Os dados de análises químicas foram obtidos através de um espectrofotômetro de absorção atômica-AAS-50 B Varian, com a finalidade de determinar a concentração do material.

2.7 Análise de infravermelho

A caracterização através da espectroscopia de infravermelho foi realizada no espectrofotômetro FT-IR Thermo Nicolet Neku 470, na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ com o objetivo de observar mudanças espectroscópicas no sólido antes e depois da modificação. O qual estas análises foram efetuadas em pastilhas auto-suportadas diluídas em KBr.

2.8 Análise de solubilidade

A análise de solubilidade foi utilizada para analisar o nível de saturação da coluna, para que, em conjunto das caracterizações poderemos ter uma melhor verificação do estudo, utilizou-se soluções de dicromato de potássio e hidróxido de sódio para a verificação do chumbo e do cobre respectivamente.

3 Resultados e discussão

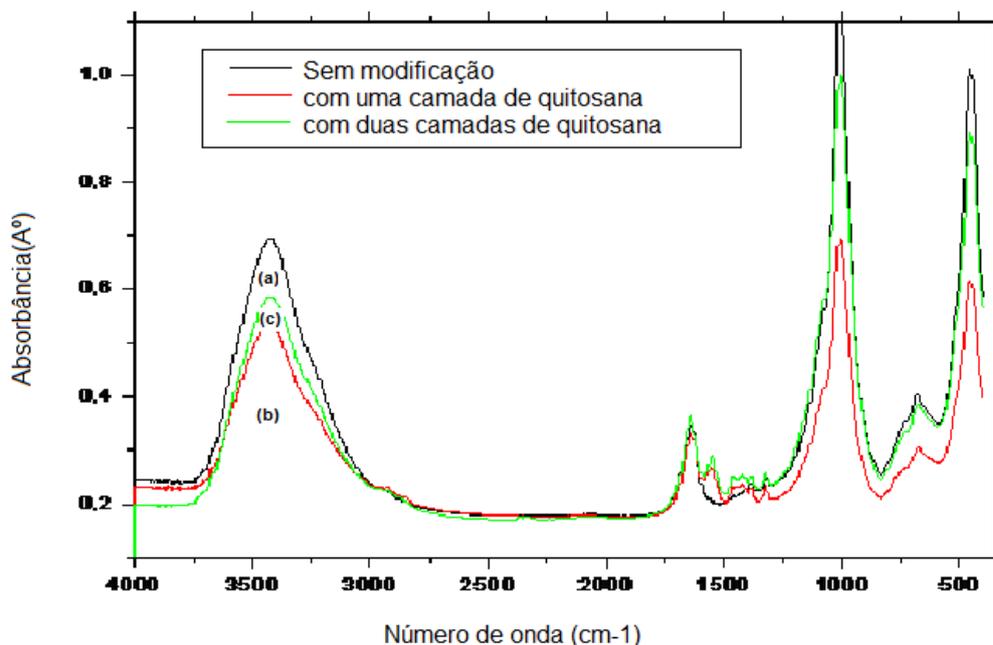
3.1 Análise de infravermelho

As análises por espectroscopia de infravermelho demonstram as mudanças espectroscópicas ocorridas no sólido antes e após os processos de interação. A Figura 3(a)

demonstra a amostra de vermiculita expandida, o qual exibe bandas em 3422 cm^{-1} decorrentes dos estiramentos O-H atribuído a presença de água de hidratação. Apresenta vibrações moleculares simétricas em 1008 cm^{-1} devido as ligações Si-O ,vibrações assimétricas da ligação Si-O na região de 1637 cm^{-1} ,vibrações Al-O-H em 680 cm^{-1} e vibrações Al-O-Si em 455 cm^{-1} .

As Figuras 3 (b) e 3 (c) exibem espectros relativos a compostos orgânicos ,ou seja, o qual ressalta a interação da vermiculita com a quitosana devido a presença de picos com maior intensidade na região em $3000\text{-}3700$ referente ao grupamento O-H e 1640 cm^{-1} ,temos também picos característicos de material orgânico, apresentando estiramentos na região de 1554 cm^{-1} decorrente da deformação angular simétrica ao plano de NH_2 , deformação angular adjacente à carbonila em 1420 cm^{-1} ,deformação axial na região de $1330\text{-}1200$ decorrente da ligação C-O de éter.

Figura 3 – Análise de infravermelho.



Fonte: autoria própria.

3.3 Análise de solubilidade

A análise via precipitação denota o nível de solubilidade do composto, neste trabalho utilizou-se como agentes precipitadores $K_2Cr_4O_7$ e NaOH.

Reações envolvidas:



(Azul) (Incolor) (Precitado marrom)



(Incolor) (Alaranjado) (Precipitado amarelo)

Tabela 1 – teste de solubilidade do chumbo após passagem da coluna.

Extrações	Teste de solubilidade		
	COLUNA A	COLUNA B	COLUNA C
Antes da adição	precipitado	precipitado	precipitado
	amarelo	amarelo	amarelo
1ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
2ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
3ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
4ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
5ª extração	solúvel	solúvel	solúvel

Fonte: autoria própria.

Tabela 2 – Teste de solubilidade do cobre após passagem da coluna

Extrações	Teste de solubilidade		
	COLUNA D	COLUNA E	COLUNA F
Antes da adição	precipitado	precipitado	precipitado
	marrom	marrom	marrom
1ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
2ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
3ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
4ª extração	solúvel	solúvel	solúvel
5ª extração	solúvel	solúvel	solúvel

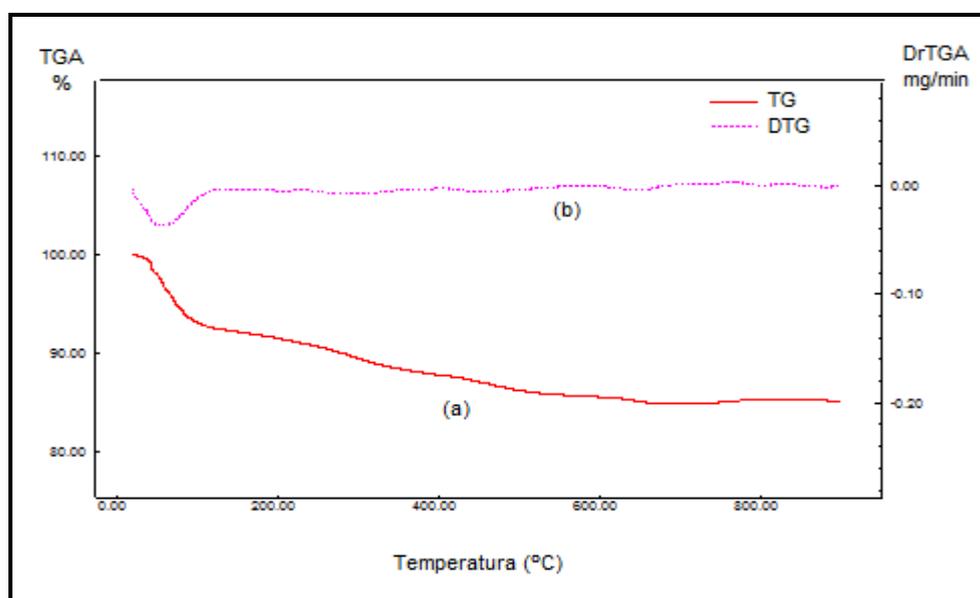
Fonte: autoria própria.

Através desta análise observa-se que as colunas de adsorção não estão saturadas e poderão ser utilizadas como agente adsorvente dos metais estudados no referido trabalho, ou seja, o nível ainda não alcançou o nível de equilíbrio de saturação para posterior substituição ou regeneração do adsorvente.

3.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas para as amostras de vermiculita expandida com quitosana está ilustrada na Figura 4. Na Figura 4.1 são observadas etapas de perda de massa entre as temperaturas de 21 a 159 °C, 200 a 400 °C, 400 a 550 °C e de 550 a 700 °C que corresponde respectivamente à água adsorvida, água de hidratação, desidroxilação e perda do material orgânico decorrente da degradação da estrutura do polissacarídeo. Essa variação corresponde à cerca de 14,63 %. Pode-se observar que ocorreu uma rehidratação do composto, após a interação com a quitosana visto a perda de massa da água de adsorção entre as temperaturas entre 21 a 159 °C.

Figura 4 - TG /DTG da vermiculita modificada com uma camada de quitosana.



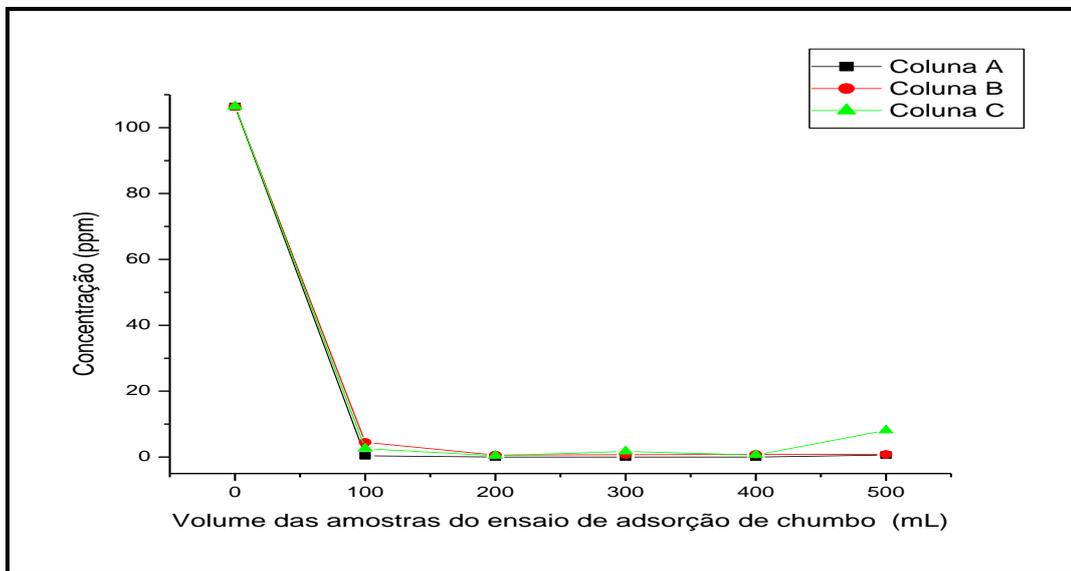
Fonte: autoria própria.

3.5 Análise de absorção atômica

Na análise de absorção atômica, foi observada uma redução dos metais estudados. Nos resultados obtidos durante a análise, tem-se que o ensaio de adsorção em coluna do elemento cobre (Cu^{2+}), demonstrou melhor desempenho, já que, os valores das concentrações denotam maior adsorção no material adsorvente em relação ao elemento chumbo (Pb^{2+}). Pode-se associar este resultado a massa molecular dos mesmos.

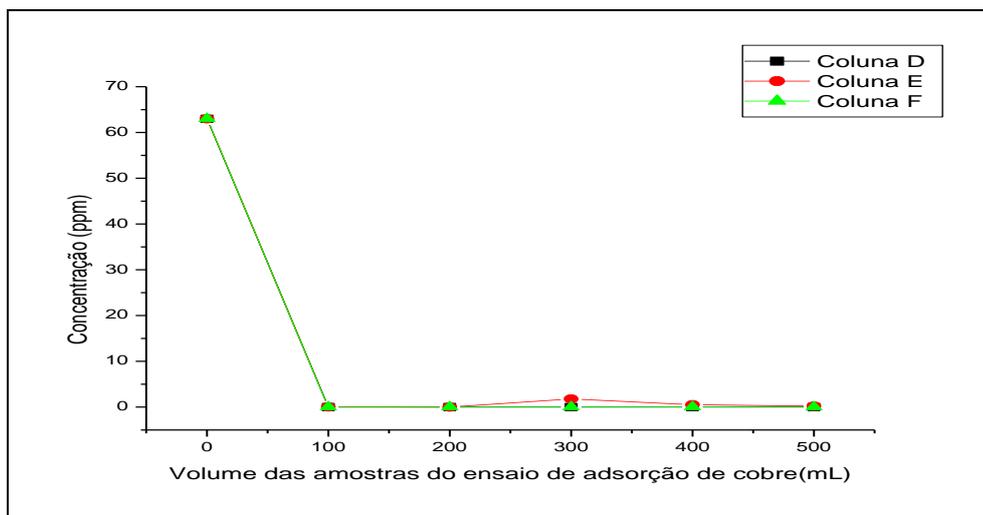
Os resultados da coluna A em relação às colunas B e C é decorrente do efeito do impedimento estérico, devido o elemento chumbo possuir um tamanho de partícula maior que o cobre.

Figura 5 - Representação do ensaio de adsorção de chumbo.



Fonte: autoria própria.

Figura 6 - Representação do ensaio de adsorção de cobre.



Fonte: autoria própria.

4 Conclusão

A partir dos estudos realizados é possível concluir que o método desenvolvido foi satisfatório para a adsorção dos íons metálicos de Cu^{2+} e Pb^{2+} , apresentando melhor resultados para o cobre. As amostras resultantes após o processo de adsorção apresentaram teor bastante reduzido, demonstrando nas colunas A, D, E e F, valores que estão dentro dos padrões exigidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

Referências

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E. . The efficiency of vermiculite as Natural sorbent for heavy metals. Application to contaminated soil. **Water Air Pollut.** v.181, p.149-160, 2007.
- Baroni, P., Vieira, R.S., Meneghetti, E., Silva, M.G.C., Beppu, M.M., 2008. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p.1155–1163, 2008.
- Carvalho, W. A, Vignado, C., Fontana, J. Ni (II) removal from aqueous effluents by silicated clays. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, 1240-1247, 2008.
- Ding, P., Huang, K.-L., Li, G.-Y, Liu, Y.-F., Zeng, W.-W. Kinetics of adsorption of Zn (II) ion on chitosan derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.39, p.222-227, 2006.
- Dinu, M. V, Dragan, E. S. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p.1346–1354, 2008.
- Dragan, E.S, Dinu, M. V, Timpu, D Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu^{2+} . **Bioresource Technology**, v. 101, p.812–817, 2010.
- Fonseca, M. G, Oliveira, M. M., Arakaki L. N. H., Espinola, J.G.P., Airoidi, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 50–55, 2005.
- Janegitz, B. C., Lourenção, B. C., Lupetti, K. O., Fatibello-Filho, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Quimica Nova**, v.30 (4), p.879-884, 2007.
- Kwon, J.-S., Yun, S.-T., Lee, J.-H., Kim, S.-O., Jo, H. Y. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.307–313, 2010.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S. Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.122–131, 2011.

Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite :Influence of Ph and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.299, p.537-546, 2006.

Mahmoud, M. E., Hafez, O. F., Alrefaay, A., Osman, M. M. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. **Desalination**, v.253, p. 9–15, 2010.

Miretzky, P., Cirelli, A. F. Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.10–23, 2009.

Mouzdahir, Y. E., Elmchaori, A., Mahboub,R., Gil, A., Korili, S. A. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technol.* 189, 2-5.

Ngah, W.S.W, Fatinathan, S. Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. **Chemical Engineering Journal**, v.143, p.62–72, 2008.

Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Tambourgi, E. B., Nozaki, J., Muniz, E. C. Capacity of adsorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p.139–147, 2007.

Santos, A.C.V, Masini, J.C. Evaluating the removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from a wastewater sample of coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 37, p.167-174, 2007.

Stylianou, M. A., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., Malamis, S.P., Loizidou, M. D. Removal of Cu (II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. **Desalination**, v.215, p.133–142, 2007.

Swayampakula, K., Boddu, V. M., Nadavala, S. K., Abburi, K. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, 680–689, 2009.

Veli, S., Alyuz, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p.226-233, 2007.

Wan, M.-W., Kan, C.-C., Rogel, B. D., Dalida, M. L. P., 2010. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p.891–899, 2009.

Zhang, K., Xu, J., Wang, K.Y., Cheng, L., Wang, J., Liu, B. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. **Polymer Degradation and Stability** , v. 94, p.2121-2127, 2009.

Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., Huang, Q., 2009. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p.995–1002, 2009.