



## ADSORÇÃO DE MN(II) E CD(II) POR ARGILAS *IN NATURA* E MODIFICADAS COM PIRROLIDINADITIOCARBAMATO DE AMÔNIO

S. M. Dal Bosco<sup>1</sup>, C. Vignado, W. A. Carvalho<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Química; Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias;  
Pontifícia Universidade Católica de Campinas.

Rod. D. Pedro I, km 136, Parque das Universidades, Campinas – SP, Brasil. CEP 13086-900.

e-mail: \*wagneracr@puc-campinas.edu.br

Recebido para publicação em janeiro de 2006, aprovado para publicação em setembro de 2006

### ABSTRACT

The adsorption capacities of commercial and Brazilian natural clays were evaluated to application in wastewater control. The capacities of retention of Cd(II) and Mn(II) by two clays, K10 montmorillonite (commercial product Fluka) and NT25 Brazilian bentonite, was compared. Modified clays with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) were evaluated. Sorption results demonstrated that NT25 retains an amount of metals higher than the commercial product and that modified clays have sorption capacities higher than natural clays. Both Cd(II) and Mn(II) were totally retained from a 50 mg L<sup>-1</sup> solution when K10 grafted with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate was used as adsorbent.

### RESUMO

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados de efluentes aquosos vem sendo bastante estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. As capacidades de retenção de Cd(II) e Mn(II) por duas argilas, a montmorilonita K10 (produto comercial Fluka) e a bentonita brasileira NT25, foram comparadas. As argilas modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC) foram avaliadas. Os resultados dos testes de adsorção demonstraram que a argila nacional retém uma quantidade de metais superior ao produto comercial e que as argilas modificadas apresentam capacidade de adsorção muito superior às das argilas *in natura*, sendo que houve retenção total em sistemas com concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>.

### INTRODUÇÃO

Além do enriquecimento natural de metais pesados em águas subterrâneas devido a processos biogeoquímicos (Nriagu & Nieboer, 1988), a atividade industrial constitui a principal fonte antropogênica de contaminação por metais pesados, pois geram grandes volumes de efluentes líquidos contendo metais em concentrações acima das permitidas pela legislação ambiental vigente (CONAMA N° 20/86).

A presença de metais pesados em águas tem sido motivo de crescente preocupação e objeto de estudos diversos (Colella, 1996; Dyer & Zubair, 1998; Aguiar *et al*, 2002), uma vez que os íons destes metais possuem elevado potencial tóxico e são disseminados *via* cadeia alimentar, atingindo maior concentração no último elemento da cadeia, o homem (Sene & Moreira, 1998).

O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos

físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (Davis & Cornwell, 1991). O método mais utilizado atualmente é a precipitação química que pode ser feita, por exemplo, por meio da adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subseqüentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para o tratamento de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (Nerbitt & Davis, 1994).

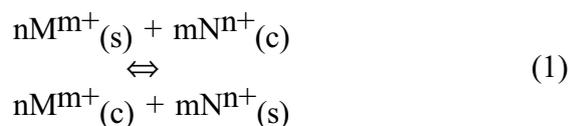
Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes a serem descartados, muitas indústrias têm sido levadas a modificar os processos existentes através da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de espécies tóxicas dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando métodos clássicos é ineficiente, e levando em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados, como por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção em materiais naturais que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos, visando assim a melhoria da qualidade ambiental e a recuperação de alguns compostos que possuam algum valor econômico. A troca iônica tem sido empregada como um importante processo de remoção de metais em efluentes de indústrias químicas, eletrônicas, metalúrgicas e outras nas quais o descarte de metais potencialmente tóxicos pode ultrapassar os limites legais (Bailey *et al.*, 1999). Com este intuito, o uso de materiais naturais, como quitosana, apatitas, argilas e zeólitas, vem merecendo atenção crescente, devido ao seu

reduzido custo e simplicidade do processo (Colella 1996; Dyer & Zubair, 1998).

Os argilominerais fazem parte da grande família dos filossilicatos e estão entre os minerais mais abundantes da superfície da Terra, sendo geralmente encontrados na forma de depósitos mineralogicamente puros. Sua morfologia bidimensional e com clivagem paralela aos planos basais resulta das ligações fortes entre os íons que compõem as lâminas, e das ligações entre si (Aguiar *et al.*, 2002). As principais aplicações desses materiais são como constituintes de cerâmicas, adsorventes industriais, trocadores de íons e catalisadores (Reichle, 1986). Devido ao pequeno tamanho de suas partículas (< 2 mm) e ao poder de intercalação, alguns argilominerais apresentam uma elevada área superficial, útil em processos de adsorção e catálise. Por meio da intercalação, pode-se obter uma nova classe de materiais, na qual há uma distribuição homogênea de sítios de adsorção, além da maior facilidade de acesso, uma vez que a distância interlamelar pode variar de 4 a 18 Å, permitindo a adsorção de moléculas de diversos tamanhos (Aguiar *et al.*, 2002). Dentre os filossilicatos, as esmectitas são de especial interesse, pois possuem estruturas lamelares nas quais as camadas constituídas de oxianions são separadas por camadas de cátions hidratados. Esses cátions compensam as cargas elétricas da estrutura, e podem ser facilmente trocados, o que confere às esmectitas um elevado poder de troca catiônica. A montmorilonita é um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas, que possui arranjo de camada 2:1, ou seja, suas lâminas são formadas por aluminossilicatos arranjados em duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica.

A propriedade de troca iônica é intrínseca de minerais como argilas, feldspatóides e zeólitas, pois resulta da substituição isomórfica dos átomos de silício de sua estrutura cristalina por outros átomos (alumínio trivalente no caso das argilas). Esta substituição isomórfica provoca um desequilíbrio de cargas elétricas na estrutura da argila, que é compensado por cátions situados no seu espaço interlamelar.

A reação de troca catiônica pode ser descrita pela Eq. 1:



onde  $m$  e  $n$  são as valências dos cátions trocados  $M$  e  $N$  e os subscritos  $s$  e  $c$  representam a fase solúvel e a fase cristalina, respectivamente.

A capacidade de troca catiônica (CEC) representa a quantidade de cátions que um argilomineral pode adsorver e trocar por outros cátions. Esta propriedade resulta do desequilíbrio de cargas elétricas provocado pelas substituições isomórficas, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas que são terminadas por grupos OH, e da interação dos íons  $H^+$  com as cargas das ligações químicas quebradas. Dessa forma, a contribuição dos sítios das arestas das partículas para a CEC depende do tamanho do cristal, do tipo de cátions trocáveis e do pH, e pode chegar a 10% do total da CEC (para partículas de 100 nm, por exemplo). A CEC está relacionada com a natureza e a localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, estes sítios localizam-se tanto no espaço interlamelar, quanto na sua superfície externa (Vaccari, 1998).

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento de argilas modificadas como trocadores iônicos na remoção de Mn(II) e Cd(II) de efluentes. Os testes foram realizados com a argila comercial Fluka K10, que é uma montmorilonita tratada em meio ácido, industrialmente utilizada como catalisador no craqueamento de hidrocarbonetos e, por ser um material bem definido e caracterizado, pode ser utilizado como material de referência (Vaccari, 1998), e com a bentonita NT25, uma montmorilonita proveniente de uma lavra na localidade do "Bravo", em Campina Grande, PB, e fornecida pela Bentonit União Nordeste S. A. Ambos os materiais foram, posteriormente, intercalados com pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC, Aldrich) e também testados.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, no Brasil, as reservas (medida + indicada) de bentonita totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 74% são relativas às reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, São Paulo, Paraíba e Rio de Janeiro. A Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor, com nove empresas de mineração atuando, concentradas no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A., tendo produzido 88,8% da produção nacional de bentonita beneficiada no ano de 2004. No decorrer daquele ano, as empresas nacionais comercializaram no mercado doméstico, aproximadamente, 218 mil toneladas de bentonita bruta gerando um volume negociado de R\$ 2,1 milhões. A produção mundial preliminar de bentonita no exercício de 2004 foi de aproximadamente 10,5 milhões de toneladas, sendo que o Brasil figura entre os dez principais produtores (Nery, 2005).

## EXPERIMENTAL

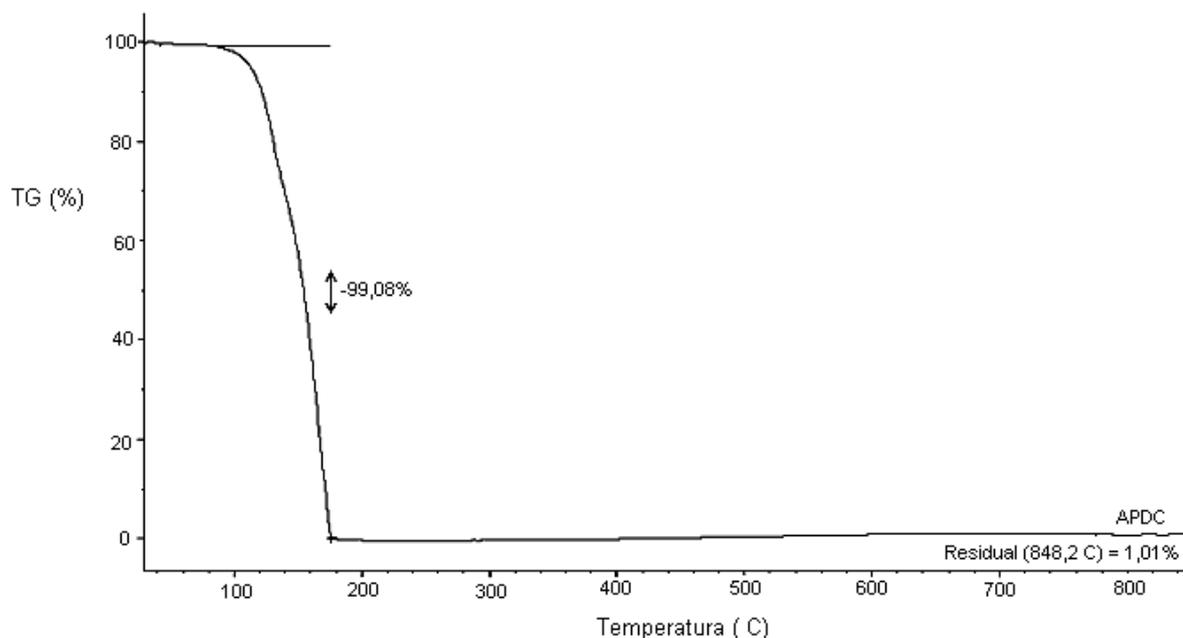
### *Materiais*

As amostras de argila utilizadas foram a montmorilonita comercial K10, fornecida pela Fluka, e a bentonita NT25, fornecida pela Bentonit União Nordeste S. A. O quelante utilizado foi o sal pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC), fórmula  $C_5H_{12}N_2S_2$  (CAS 5108-96-3, Aldrich), cuja estrutura é apresentada na Figura 1.

### *Impregnação do agente quelante nas argilas*

Para impregnação do agente quelante nas argilas, foram adicionados 50 g da argila a ser modificada em 2 litros de água:etanol 1:1 (v/v). A esta suspensão foi adicionado 0,1 mol do agente quelante. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 hora. O material sólido foi separado por centrifugação, seco a 50°C por 24 h, peneirado (< 200 mesh) e estocado em dessecador.

A quantidade de agente quelante incorporado na argila foi determinada por análise



**Figura 1:** Estrutura do quelante pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC).

termogravimétrica, realizada em um analisador térmico Netzsch TG 209. A velocidade de aquecimento foi de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , na faixa de  $32^{\circ}\text{C}$  a  $850^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de nitrogênio.

#### *Construção das curvas analíticas*

Foram obtidas soluções de Mn(II) com diferentes concentrações, a partir de uma solução padrão de  $1000\text{ mg L}^{-1}$  do metal (Titrisol®, Merck). As amostras foram utilizadas para a construção da curva analítica do manganês. As concentrações das amostras variaram de  $0,5\text{ mg L}^{-1}$  a  $5,0\text{ mg L}^{-1}$ . O mesmo procedimento foi adotado para o Cd(II). A quantificação dos metais em solução aquosa foi feita por Espectrofotometria de Absorção Atômica, em um Espectrofotômetro Perkin Elmer Analyst 300.

#### *Testes de capacidade de troca catiônica*

Para a determinação da capacidade de troca catiônica (CEC), foi utilizado o método desenvolvido por Bergaya & Vayer (1997):  $2,5\text{ mL}$  de bis-etilenodiaminacobre(II),  $\text{Cu(en)}_2$ , foram diluídos a  $25\text{ mL}$  e adicionados a  $0,3\text{ g}$  da argila a ser testada. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi filtrada e o Cu(II) foi quantificado na fase líquida por espectrofotometria de absorção atômica. O teor de umidade da amostra de argila utilizada no teste

foi determinado por análise termogravimétrica, conforme anteriormente descrito.

#### *Isotermas de adsorção*

Para os testes de adsorção,  $12\text{ mL}$  de solução de cada metal testado foram colocados em contato com  $0,2\text{ g}$  de argila, sob agitação magnética constante pelo período de 1 hora. As concentrações iniciais das soluções variaram de  $10$  a  $1000\text{ mg L}^{-1}$ . A fase líquida foi separada por filtração, com o auxílio de um filtro RC 15 ( $0,2\text{ mm}$ ) acoplado a uma seringa de vidro. As quantificações foram realizadas mediante análise por AAS.

#### *Influência do pH*

Os testes de pH foram feitos utilizando-se um volume de  $6\text{ mL}$  da solução contendo  $50\text{ mg L}^{-1}$  do cátion, com o pH ajustado em  $1,0$ ,  $2,0$ ,  $3,0$ ,  $4,0$ ,  $5,0$  e  $6,0$ , pela adição de solução  $0,1\text{ M}$  de HCl ou NaOH. As soluções foram, então, postas em contato com  $0,1\text{ g}$  da argila, em agitação magnética, por 1 hora. A separação das fases líquida e sólida e a quantificação dos metais foram realizadas como descrito anteriormente.

#### *Avaliação da capacidade de dessorção das argilas*

Amostras de  $2,5\text{ g}$  da argila a ser avaliada, previamente submetida à troca iônica com  $50$

mg L<sup>-1</sup> de cada metal testado, foram colocadas em contato com 75,0 mL de NaCl 2,0 M, e o sistema foi mantido sob agitação constante durante 6 horas. Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas do sistema entre 1 a 5 h, e imediatamente filtradas com o auxílio de uma seringa de vidro acoplada a um suporte para filtração Swinnex Millipore, em polipropileno, dotado de membrana em éster de celulose. As alíquotas foram posteriormente quantificadas por espectrofotometria de absorção atômica.

## RESULTADOS

### Curvas analíticas

Na construção das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos metais foi possível observar que o comportamento é linear na faixa de concentração que vai até 5,0 mg L<sup>-1</sup>. Os coeficientes de correlação são: 0,9999 para o cátion Mn(II) e 0,9998 para o cátion Cd(II).

**Tabela 1:** Capacidade de troca catiônica em mg de Cu(II) por g de argila.

Material	CEC (mg Cu g <sup>-1</sup> argila)
K10	14,351
K10/APDC	12,637
NT25	23,686
NT25/APDC	23,178

Portanto, esta faixa de concentração foi utilizada no procedimento de quantificação das amostras.

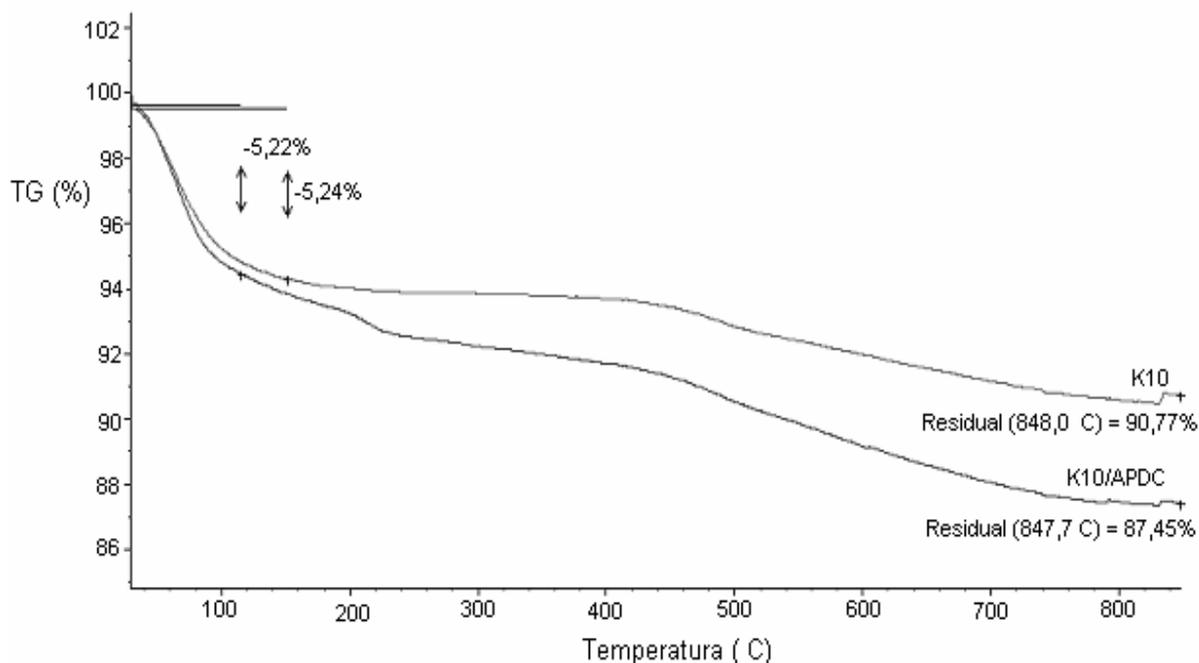
### Caracterização dos materiais

Os resultados dos testes de capacidade de troca catiônica são apresentados na Tabela 1.

A capacidade de troca catiônica da argila NT25 é consideravelmente superior à da K10, o que está relacionado à menor relação Si/Al da argila natural. A incorporação do agente quelante não altera significativamente a capacidade de troca catiônica das argilas. Isto demonstra que os sítios de troca na superfície do sólido não foram bloqueados, ao contrário do que ocorreu em argilas nas quais houve incorporação de EDTA (Dal Bosco *et al.*, 2005). Por outro lado, a seletividade destes sítios para a adsorção de Mn(II) e Cd(II) é bastante modificada, conforme pode ser observado a seguir.

A Figura 2 mostra a perda de massa do APDC em função da temperatura. Na Figura 3 temos o comportamento da K10 e da argila modificada K10/APDC na mesma faixa de temperatura.

Podemos observar que o agente quelante sofre decomposição total em temperatura inferior a 200°C, com uma massa residual



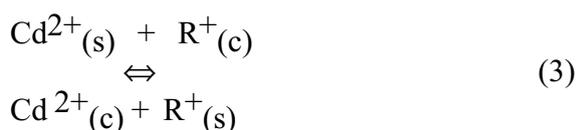
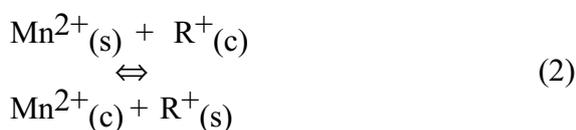
**Figura 2:** Perda de massa de APDC em função da temperatura.

correspondente a 1,01%. A análise térmica da argila K10 mostra a remoção de água de hidratação em temperaturas até pouco superiores a 120°C. Uma perda gradual de massa ainda é observada em temperaturas mais elevadas, em função da gradual desidroxilação das camadas do material (Han *et al.*, 1997). Esta perda de massa corresponde a 3,99%, já desconsiderada a perda de massa relativa a água. Comportamento semelhante é observado na argila modificada com APDC, sendo que a remoção do agente quelante ocorre acima de 200°C e, portanto, cerca de 40°C acima do observado na Figura 2. Esta alteração é um indicativo da forte interação que ocorre entre a estrutura da argila e as moléculas do quelante.

Os resultados indicam que a quantidade de agente quelante impregnado em ambas as argilas é semelhante: 3,37% na K10 e 2,97% na NT25 (este último resultado não apresentado na Figura 3).

#### Isotermas de adsorção

As reações de troca catiônica para Mn(II) e Cd(II) podem ser descritas pelas equações 2 e 3, respectivamente:



onde R<sup>+</sup> indica o cátion presente originalmente na argila, e os subscritos s e c indicam, respectivamente, o íon em solução e adsorvido na argila.

Testes cinéticos preliminares utilizando K10 *in natura* indicaram que a reação de troca iônica é extremamente rápida, conforme observado na Figura 4.

Os resultados indicaram que cerca de 95% da retenção ocorre nos primeiros cinco minutos de contato, o que demonstra a facilidade de acesso aos sítios de troca na estrutura bidimensional da argila. Esta elevada velocidade

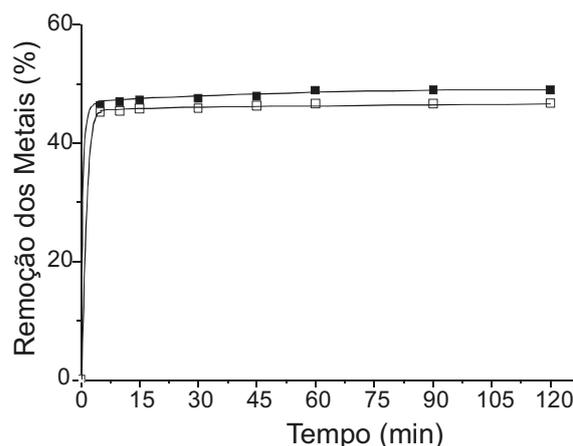


Figura 3: Perda de massa de K10 e K10 impregnada com APDC em função da temperatura.

não é habitualmente encontrada em outros materiais adsorventes com estrutura tridimensional, como as zeólitas (Carvalho *et al.*, 2005). A partir desta constatação, os testes de adsorção foram realizados com tempo de contato total de 60 min.

Na Figura 5 são apresentadas as isotermas de adsorção para o Mn(II) e o Cd(II) nas argilas K10 *in natura* e modificada com APDC.

Verificamos que a retenção dos cátions Mn(II) e Cd(II) pela K10 é elevada em baixas concentrações. Ainda em concentrações elevadas, valores expressivos de retenção se mantêm. No caso do Mn(II), 75,2% e 44,3% do metal foram retidos quando a concentração inicial era de 9,2 e 49,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o Cd(II), a retenção foi de 98,3% e 50,5% quando a concentração inicial era de 8,9 e 50,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para ambos os metais, a quantidade retida aumenta com o aumento da concentração inicial dos metais em solução, tanto para a argila *in natura* quanto para a argila modificada com APDC, porém a argila modificada apresentou uma capacidade de adsorção muito superior à da argila *in natura*. Para o Mn(II), 99,4 % e 92,1% do metal foram retidos quando a concentração inicial era de 9,2 e 49,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A retenção do Cd(II) manteve-se acima de 99% para concentrações iniciais de

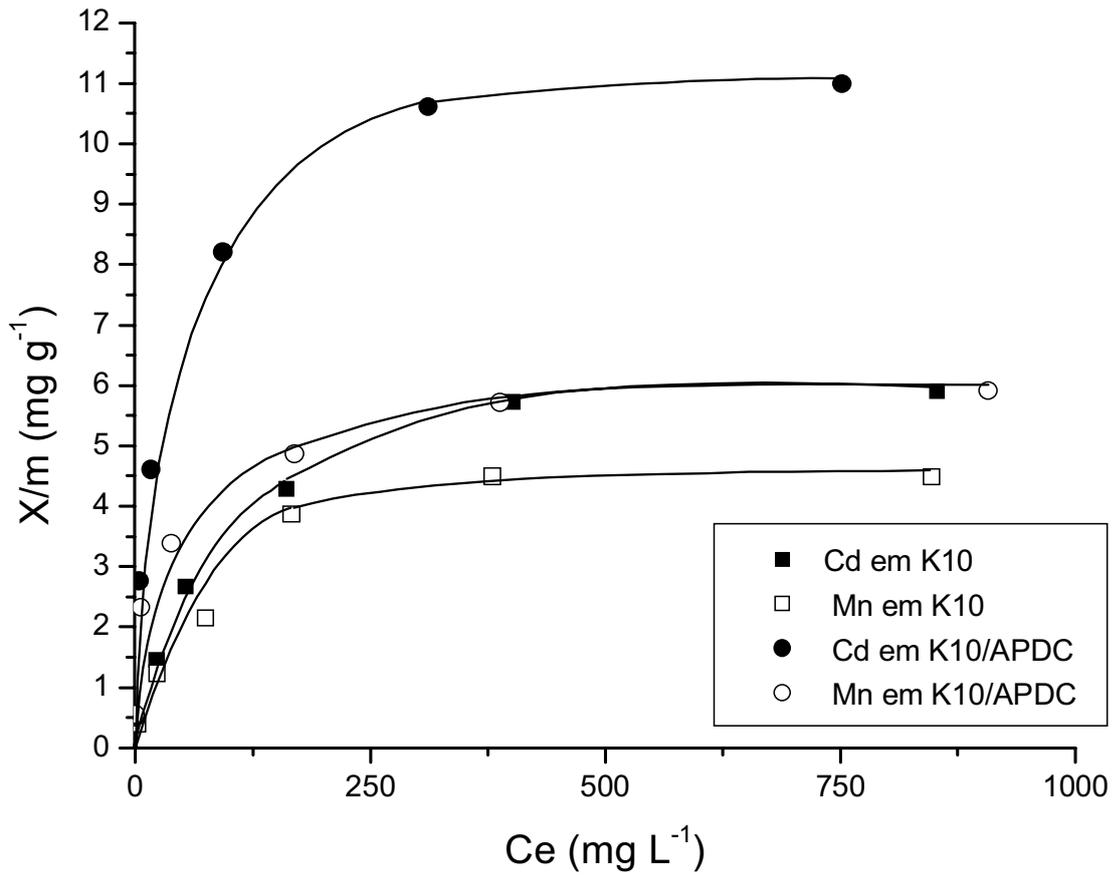


Figura 4: Cinéticas de retenção dos metais cádmio e manganês pela argila K10 in natura.

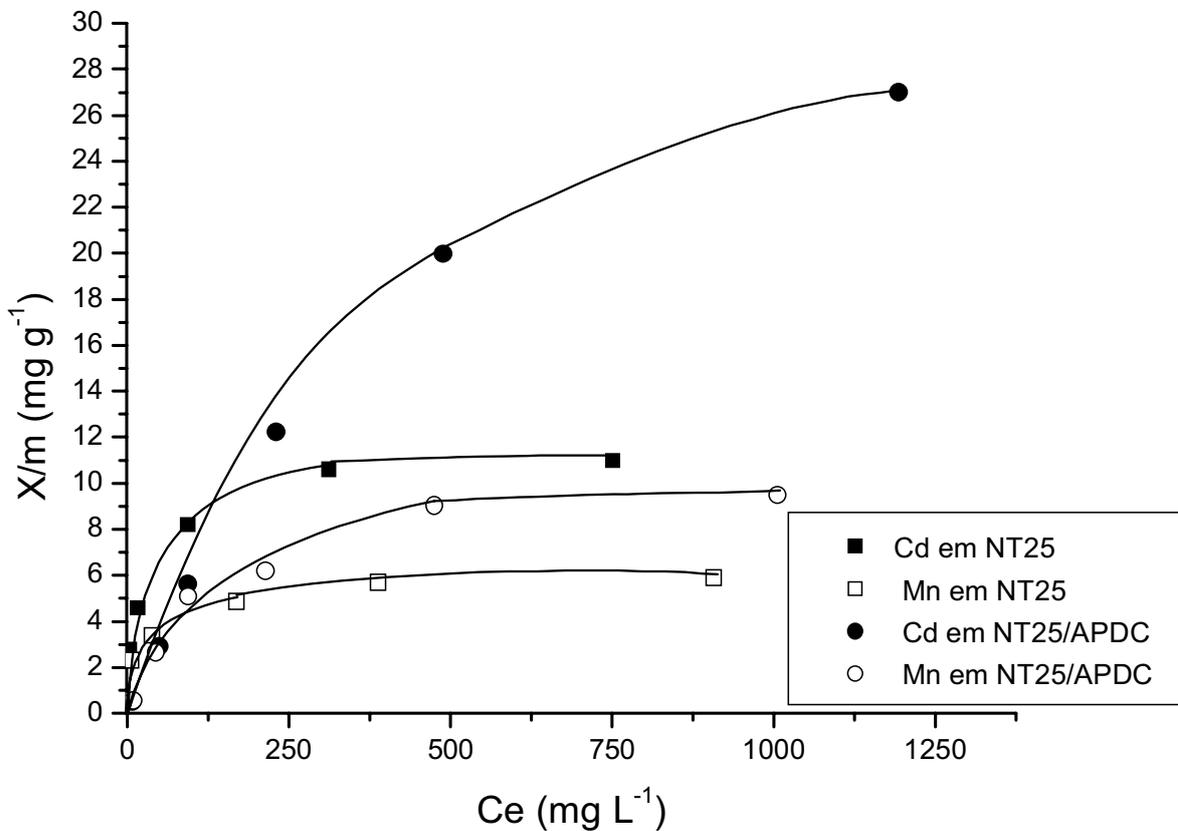


Figura 5: Isotermas de adsorção de cádmio e manganês em K10 in natura e modificada com APDC. X/m e Ce representam o metal presente na argila e a concentração da solução em equilíbrio, respectivamente.

até 100 mg L<sup>-1</sup>. Na concentração de aproximadamente 1000 mg L<sup>-1</sup>, a argila modificada apresentou uma capacidade de adsorção de Mn(II) cerca de 4 vezes superior à argila *in natura*, e de Cd(II), cerca de 5,4 vezes superior à argila *in natura*, o que demonstra a elevada afinidade dos cátions metálicos pelo agente quelante presente no material sólido.

Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção para o Mn(II) e o Cd(II) nas argilas NT25 *in natura* e modificada com APDC.

De acordo com a Figura 6, é possível observar uma semelhança de comportamento entre a K10 e a NT25 para ambos os cátions, ou seja, ambas as argilas apresentaram uma melhora na capacidade de retenção, tanto para o Mn(II) quanto para o Cd(II), quando impregnadas com APDC, tendo a NT25 apresentado melhores resultados em relação à K10 para ambos os cátions. Além disso, a

retenção de Cd(II) foi superior à retenção de Mn(II) em todos os testes realizados.

A diferença de retenção entre cátions pelo mecanismo de troca iônica tem sido explicada pela relação carga / raio hidratado do cátion. O cátion que possui a maior relação tem maior afinidade pelos sítios aniônicos presentes na estrutura da argila. Os dados da relação são apresentados na Tabela 2:

Podemos observar que a diferença entre as relações carga/raio dos dois cátions é muito pequena, sendo difícil demonstrar por que a retenção do Cd(II) foi tão superior a do Mn(II) para ambas as argilas. Portanto, outro fator deve ser considerado. A elevada quantidade de Cd(II) retido nas argilas modificadas pode ser avaliado pelo princípio ácido-base de Pearson (Puls & Bohn, 1988). Por este princípio, espécies de caráter semelhante (*soft/hard* - moles ou duras) tendem a formar interações mais fortes. Assim, a interação entre a base mole APDC (o sítio

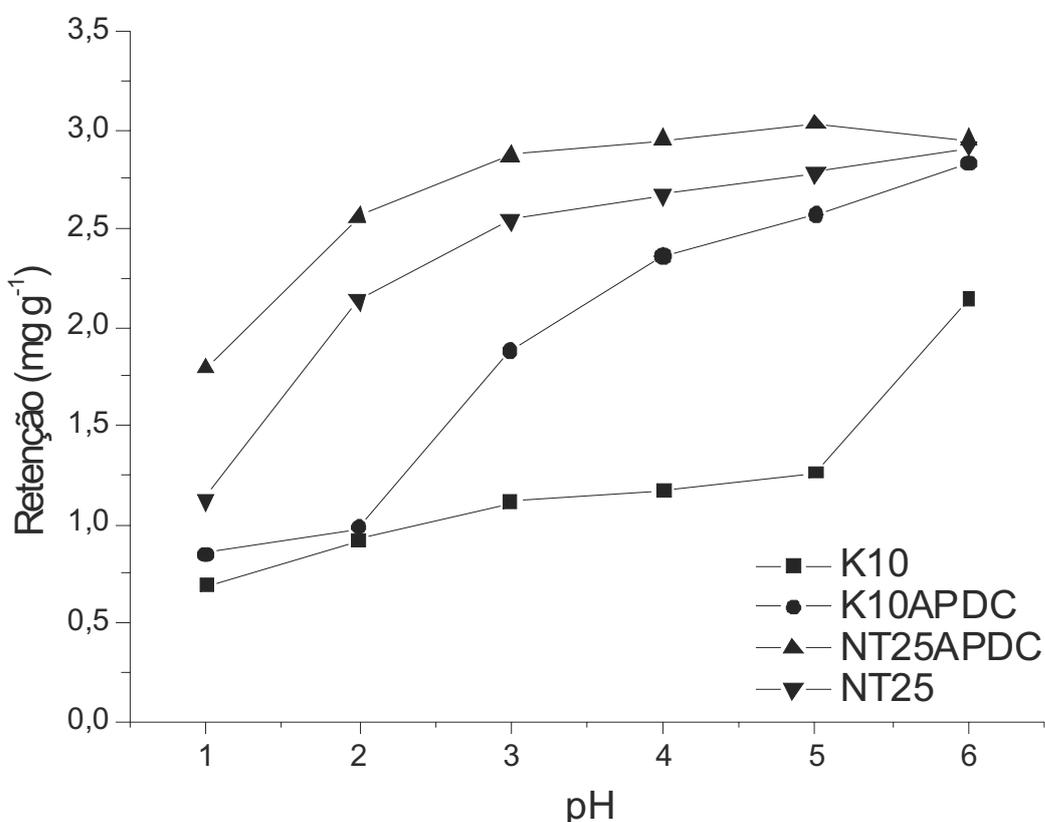


Figura 6: Isotermas de adsorção de cádmio e manganês em NT25 *in natura* e modificada com APDC

**Tabela 2:** Dados de carga e raio hidratado dos cátions (Nightingale, 1959; Wulfsberg, 1987).

AMOSTRA	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} \pm \text{erro}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} \pm \text{erro} (2\sigma)$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
	(ppm)				
RR-30 (SC)	39.4	217	$0.526 \pm 0.0098$	$0.718020 \pm 0.000080$	0.705546
RR-10B (SPP)	29.7	259.8	$0.331 \pm 0.0049$	$0.713570 \pm 0.000080$	0.705723

básico é um átomo de enxofre) é mais efetiva com o ácido mole Cd(II), enquanto que com o ácido duro Mn(II) a interação tende a ser mais fraca. Nos dois casos, a interação do quelante seria mais estável do que com os cátions interlamelares originalmente presentes na estrutura das argilas.

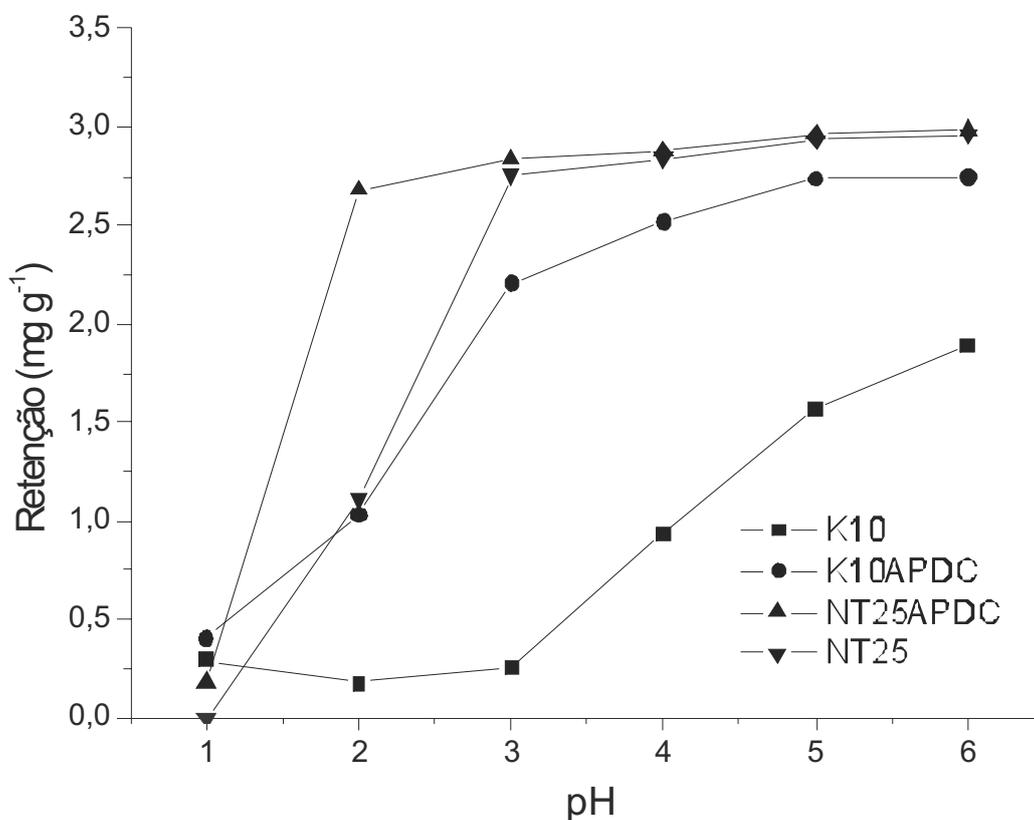
A adsorção dos cátions metálicos pelos materiais adsorventes pode ocorrer através do processo de formação de complexos entre o agente quelante e os metais. Este mecanismo pode ser evidenciado pelo aumento na retenção dos cátions metálicos, observada nos materiais modificados com APDC, apesar da capacidade de troca catiônica das argilas não ter sido pronunciadamente alterada nos materiais contendo APDC (Tabela 1). Por outro lado, os

sítios responsáveis pela adsorção não estão exclusivamente relacionados à molécula orgânica. Muitos dos sítios de troca originais do argilomineral não são ocupados pelo agente quelante e contribuem para a promoção da troca iônica.

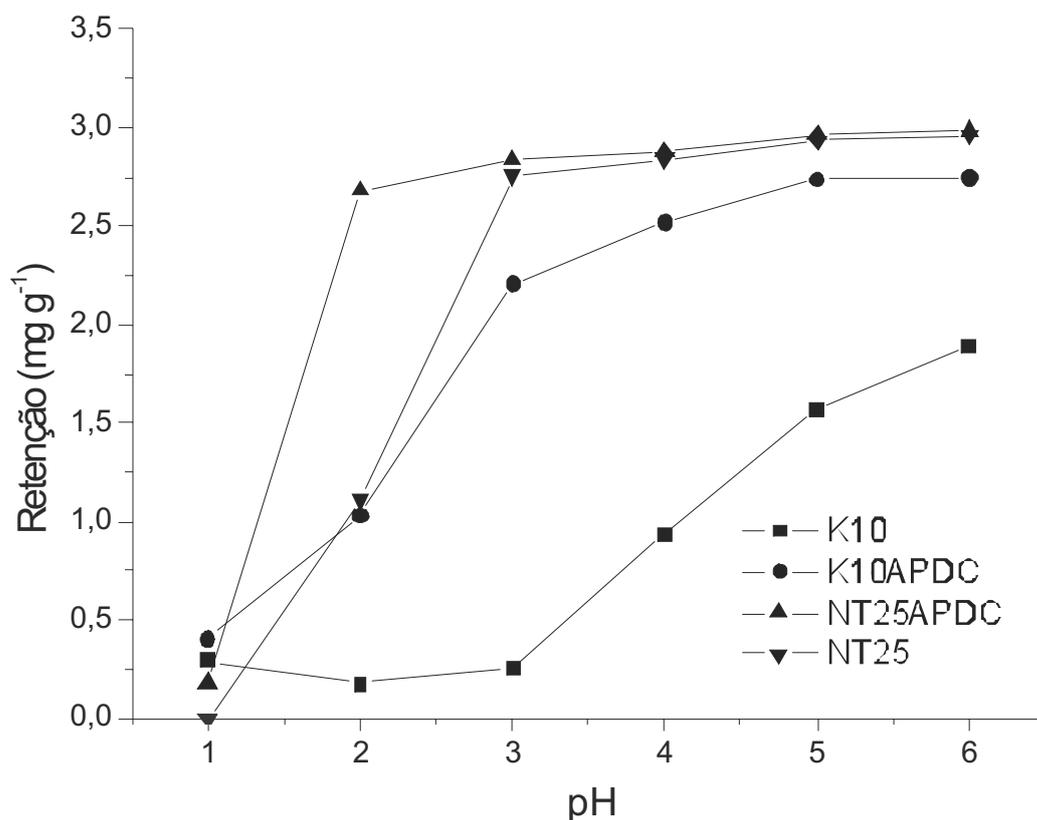
#### *Influência do pH*

Os resultados dos testes de influência do pH na retenção de Mn(II) e Cd(II) são apresentados nas Figuras 7 e 8.

O comportamento de ambos os cátions foi semelhante para todos os materiais testados. No caso do Mn(II), temos os melhores resultados com as argilas modificadas, sendo que a NT25/APDC atinge retenção superior a 95% a partir de pH 3. O mesmo resultado só é obtido



**Figura 7:** Influência do pH na adsorção de Mn(II) em K10 in natura, K10 modificada com APDC, NT25 in natura e NT25 modificada com APDC.



**Figura 8:** Influência do pH na adsorção de Cd (II) em K10 in natura, K10 modificada com APDC, NT25 in natura e NT25 modificada com APDC.

com a K10/APDC em pH 6. Para o Cd(II) também se observam os melhores resultados com NT25/APDC, sendo que para a NT25, tanto a argila *in natura* quanto a modificada apresentam elevada retenção em valores de pH maiores, mas a NT25/APDC mantém a retenção elevada em pH ainda menores.

A capacidade de troca iônica das argilas é fortemente influenciada pelos valores de pH da solução, pois estes determinam a especiação dos metais a serem adsorvidos. Com o aumento do pH, temos uma maior concentração de complexos nos quais moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos, como OH<sup>-</sup>. Estas estruturas, por serem maiores ou menos solúveis, dificultam o processo de troca iônica (Ouki & Kavannah, 1999). Entretanto, este não deve ser o principal fator envolvido, pois a concentração de tais complexos é desprezível (Stumm & Morgan, 1996) e, além disso, não há formação de compostos insolúveis na faixa de pH na qual foram realizados os testes,

como mostram as Figuras 9 e 10 (Puigdomenech, 2004).

A alteração predominante está relacionada com a concentração de íons H<sup>+</sup> em solução. Em valores reduzidos de pH, temos elevadas concentrações de H<sup>+</sup>, o que aumenta a competição pelos sítios de troca na argila e dificulta a retenção dos cátions metálicos. Porém, como o aumento do pH se caracteriza pela diminuição na concentração de íons H<sup>+</sup> na solução, diminuindo, dessa forma, a competição destes com os cátions do metal, o processo é otimizado em valores de pH para os quais ocorre menor protonação dos sítios de troca da argila.

De modo semelhante, nas argilas modificadas com APDC temos a formação de complexos com os cátions metálicos. No entanto, em valores de pH extremamente baixos, onde a concentração de íons H<sup>+</sup> é elevada, temos a possibilidade de protonação do quelante dificultando a formação dos complexos

$[Mn^{2+}]_{TOT} = 0.91 \text{ mM}$

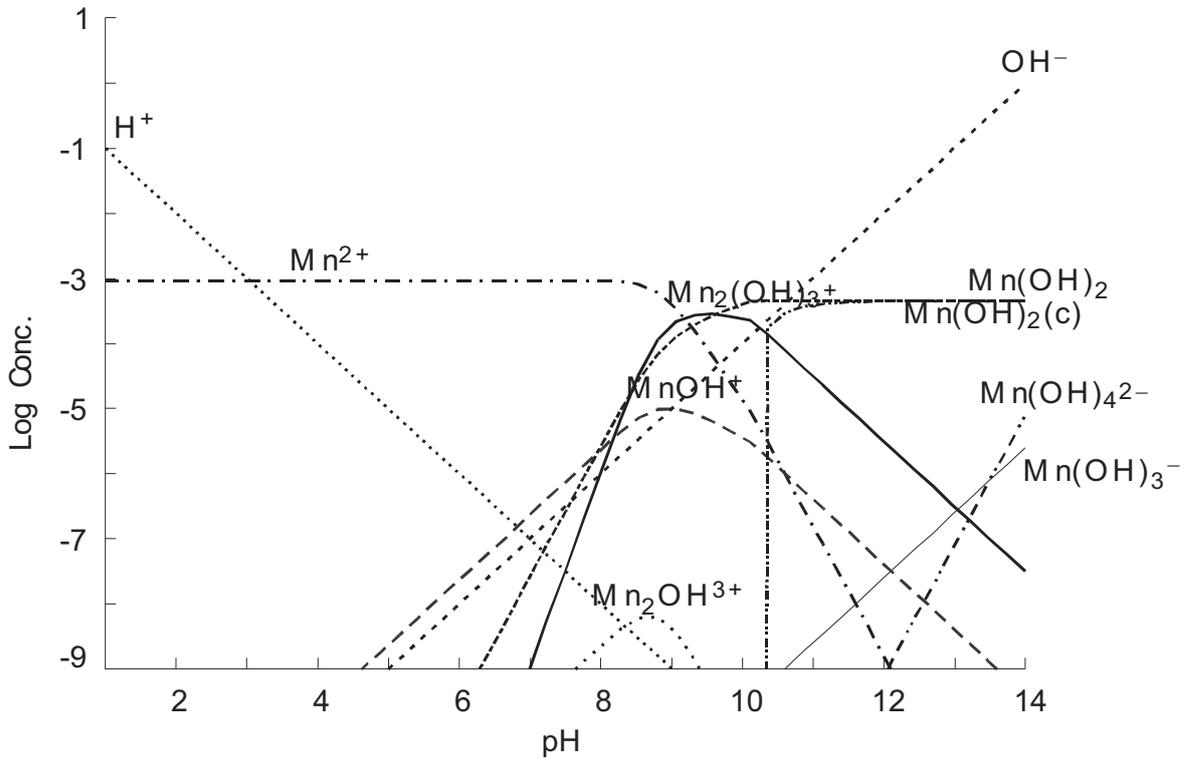


Figura 9: Especificação do Mn(II) em soluções aquosas contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

$[Cd^{2+}]_{TOT} = 0.44 \text{ mM}$

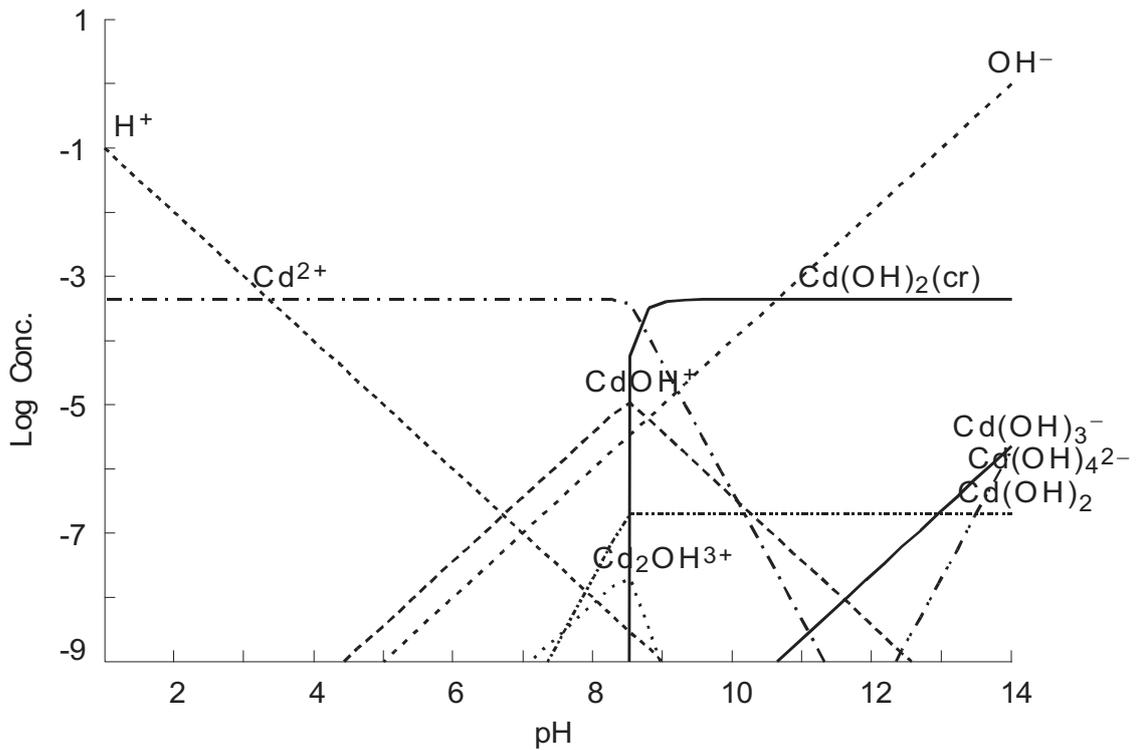


Figura 10: Especificação do Cd(II) em soluções aquosas contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

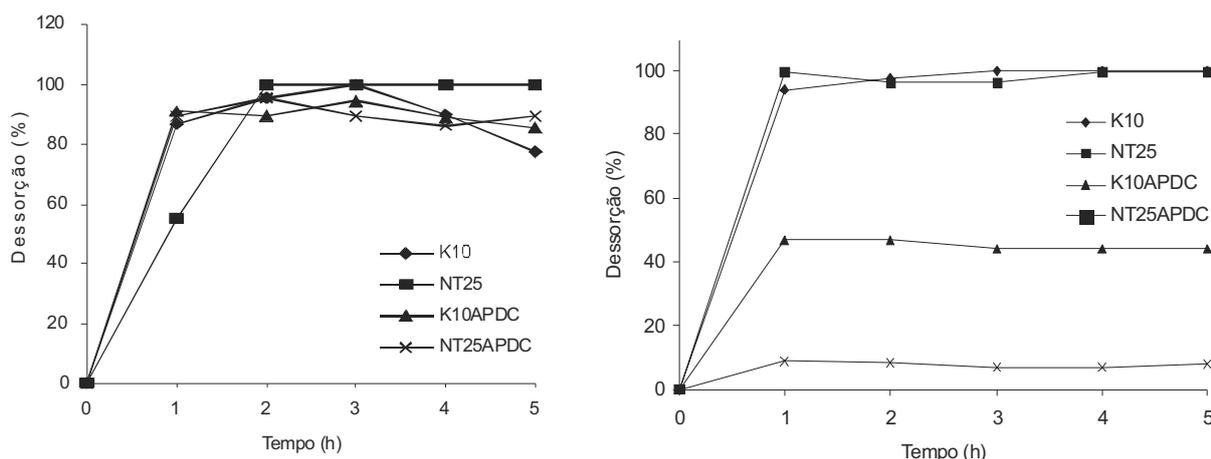


Figura 11: Dados de desorção de Mn(II) (a) e Cd(II) (b) nos materiais avaliados.

metálicos, além da competição pelos sítios ativos da argila para troca iônica. Em ambas as situações, reduz-se a retenção do cátion metálico, por isso a baixa retenção apresentada em valores de pH inferiores a 2.

#### Dessorção

Os resultados de desorção são apresentados nas Figuras 11 a e b. O Mn(II) apresentou elevada desorção nos quatro materiais testados. O tempo de equilíbrio é relativamente baixo, cerca de 2 horas, sendo que nos materiais *in natura* foi possível recuperar 100% do cátion retido. Nos materiais modificados temos valores de desorção um pouco inferiores, demonstrando a elevada força de interação dos metais com os sítios de adsorção.

Para o Cd(II), o tempo de equilíbrio foi de 1 hora para os quatro materiais testados, porém a NT25 impregnada com APDC apresentou valores de desorção muito baixos, cerca de apenas 9%, enquanto a K10/APDC desorveu cerca de 40%. De maneira semelhante ao Mn(II), a desorção foi total nos materiais *in natura*.

### CONCLUSÃO

As argilas apresentaram elevada velocidade de troca, com o equilíbrio sendo atingido em poucos minutos. A retenção dos metais é bastante significativa, principalmente

quando a concentração inicial das soluções é inferior a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  no caso da K10 e  $250 \text{ mg L}^{-1}$  no caso da K10 modificada com APDC.

Embora tenha sido detectada pelas análises termogravimétricas um baixo teor de APDC nas argilas modificadas, em torno de 3% (m/m), os resultados dos testes de adsorção demonstraram que as argilas modificadas apresentam capacidade de adsorção muito superior às das argilas *in natura*, indicando a contribuição do mecanismo de complexação na retenção dos metais.

Os testes de pH demonstraram que a retenção dos metais aumenta com o aumento do pH, uma vez que nestas condições tanto os sítios de troca quanto as moléculas do agente quelante estão menos protonados e, portanto, mais disponíveis para interagir com os cátions dos metais presentes em solução.

Os testes de desorção indicaram a possibilidade de recuperação dos cátions metálicos, uma vez que os valores de desorção apresentados são de aproximadamente 100% para os quatro materiais testados, no caso do Mn(II), e para a K10 *in natura* e K10 impregnada com APDC, no caso do Cd(II).

Embora a incorporação de APDC cause um aumento na retenção de metais, o processo de desorção fica prejudicado (principalmente no caso do Cd), o que dificulta a regeneração

do adsorvente e a recuperação do metal adsorvido. Portanto, temos indicativos de que a aplicação e reciclagem dos materiais modificados com APDC pode ser feita apenas para espécies que, a exemplo do Mn(II), sejam pouco polarizáveis (ácidos duros).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (processo 470458/2004-6) e as bolsas concedidas pela FAPESP (04/00209-8), pela FAPIC/PUC-Campinas e pelo programa PIBIC/CNPq.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. (2002) Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. *Quim. Nova*, 25:1145-1154.
- BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKER, R.M.; ADRIAN, D.D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.*, 33:2469-2479.
- BERGAYA, F. & VAYER, M. (1997) CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Sci.* 12: 275-280.
- CARVALHO, W.A.; DAL BOSCO, S.M.; JIMENEZ, R.S. (2005) Removal of Toxic Metals from Wastewater by Brazilian Natural Sclerite. *J. Coll. Interface Sci.*, 281:424-431.
- COLELLA, C. (1996) Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineral. Deposita*, 31: 554-562.
- DAL BOSCO, S.M.; JIMENEZ, R.S.; VIGNADO, C.; FIGUEIREDO, F.C.A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W.A. (2006) Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by Natural and Modified Clays. *Adsorption*, no prelo.
- DAVIS, M.L. & CORNWELL, D.A. (1991) *Introduction to Environmental Engineering*, McGraw Hill, New York.
- DYER, A. & ZUBAIR, M. (1998) Ion-exchange in chabazite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22:135-150.
- HAN, Y-S.; MATSUMOTO, H.; YAMANAKA, S. (1997) Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability. *Chem. Mater.*, 9: 2013-2018.
- NERBITT, C.C. & DAVIS, T.E. (1994) Removal of heavy metals from metallurgical effluents by the simultaneous precipitation and flotation of metal sulfides using column cells. *In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Waste*, The Mineral, Metals and Materials Society, Pennsylvania, p.331-342.
- NERY, M. A. C. (2005) Sumário Mineral Brasileiro do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, <http://www.dnpm.gov.br>, acessado em 13/07/2006.
- NIGHTINGALE, E. R. (1959). Phenomenological Theory of Ion Solvation – Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Chem.*, 63:1381-1387.
- NRIAGU J.O. & NIEBOER, E. (1988) *Chromium in the Natural and Human Environments*. John Wiley & Sons, New York. 571p.
- OUKI, S.K. & KAVANNAGH, M. (1999), Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat. Sci. Tech.*, 39:115-122.
- PUIGDOMENECH, I. (2004) *Chemical Equilibrium Diagrams*, Chemical Equilibrium Software, Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden.

- PULS, R. W. & BOHN, H. L. (1988) Sorption of Cadmium, Nickel and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions. *Am. J. Soil Sci. Soc.*, 52:1289-1292.
- REICHLE, W. T. (1986) Anionic Clay Minerals. *Chemtech*, 16: 58-63.
- SENE, E. & MOREIRA, J. C. (1998) Espaço geográfico e globalização. Scipione, São Paulo. 560p.
- STUMM, W. & MORGAN, J. (1996) *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3 ed. Wiley Interscience.
- VACCARI, A. (1998) Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. *Catal. Today*, 41: 53-71.
- WULFSBERG, G. (1987) *Principles of Descriptive Chemistry*. Brooks/Cole Pub.: Monterey CA, p. 23.

(Footnotes)

To whom the correspondence should be sent: [wagneracr@puc-campinas.edu.br](mailto:wagneracr@puc-campinas.edu.br)