

# ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ARGILA E BIOMASSA PARA ÁGUA DE REÚSO

*Antônio Márcio Silva Gomes, Giovanni Del Sordo Filho,  
Juliana de Almeida Silva Oliveira, Eliel da Silva Souza,  
Paulo Sergio Cardoso da Silva*

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo – SP  
antonio.marcio@ipen.br  
amgomes@usp.br

## RESUMO

A demanda crescente por água tem feito de seu reuso planejado um tema atual e de grande importância. A reutilização de água pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não. Íons metálicos podem ser removidos de soluções aquosas por processos como filtração, flotação, membranas de troca iônica, extração com solventes, eletrodeposição, coagulação e adsorção. Essa última pode ser considerada um método efetivo e barato quando comparado aos demais. Nos últimos anos, a utilização de materiais alternativos de alta capacidade de adsorção, como argila e biomassa, tem sido estudada para esta finalidade. Uma forma de determinar a eficiência de um material como adsorvente é por meio de isotermas de adsorção que indicam a quantidade máxima de material que pode

ser adsorvido por grama de adsorvente. A Análise por Ativação Neutrônica é um método analítico com grande potencial para determinação da concentração dos elementos tanto no adsorvente quanto no adsorvato. O uso de um fluxo de nêutrons proveniente de um reator nuclear de pesquisa, tal qual o IEA-R1, é capaz de determinar com alta precisão e exatidão a concentração de um dado elemento em uma amostra de forma quase que independente da sua forma física ou química, sendo, portanto, muito útil em estudos de adsorção.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda dos recursos hídricos em suas diversas aplicações tem feito com que sejam desenvolvidas alternativas para o reuso da água. Esta reutilização pode ocorrer de maneira direta ou indireta a depender do fim a que se propõe. Entre os principais métodos de remoção de elementos, principalmente íons metálicos, de soluções aquosas estão a filtração, flotação, membranas de troca iônica, extração com solventes, eletrodeposição, coagulação e adsorção. O descarte de efluentes em corpos hídricos é regulamentado pelas Resoluções Conama 537/2005 e 430/2011[1] que definem os valores de concentração máxima permitidos. Desta forma, os efluentes devem receber tratamento antes de serem lançados no meio ambiente de modo a atender a legislação vigente.

A utilização de materiais adsorventes para remoção de íons metálicos em tratamento de efluentes tem se mostrado uma alternativa simples e de baixo custo. A capacidade de adsorção de um determinado material varia com condições como pH, tempo de contato e concentração dos íons metálicos em solução [2]. Esses devem ser avaliados a fim de maximizar a eficiência do processo.

O uso das argilas e de biomassa, para adsorção de elementos químicos potencialmente tóxicos, como alternativa para tratamento de água para reuso, tem sido largamente empregado em testes para remoção destes elementos em concentrações variadas.

A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é uma técnica altamente sensível para determinação e identificação de elementos químicos em diferentes matrizes, não depende da forma química dos elementos a serem determinados, não há necessidade de digestão das amostras, dispensa a necessidade de um branco na maioria dos casos, pode ser usada para amostras biológicas, geológicas e ligas metálicas, além de ser uma técnica multielementar, de alta sensibilidade e com capacidade de identificar concentrações em níveis de até  $\mu\text{g kg}^{-1}$  [3,4,5].

A técnica, porém, necessita de um reator nuclear de pesquisa, como o IEA-R1, que opera no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

O princípio da INAA é baseado na interação de um núcleo alvo com nêutrons, para induzi-lo a produzir uma reação nuclear, cujo produto emite radiação gama característica para cada radioisótopo formado, o que permite a identificação e a quantificação do elemento químico em estudo. A radiação gama [2] emitida é medida com o auxílio de um detector gama constituído de um cristal de germânio hiperpuro, com capacidade para discriminar as energias emitidas por cada radioisótopo e identificá-los. Muitas podem ser as fontes de nêutrons, contudo, para a INAA o mais recomendável é um reator nuclear de pesquisa. A interação que ocorre no núcleo do reator pode se dar com nêutrons térmicos ou epitérmicos, com produção de reações do tipo  $(n, \gamma)$ , nas quais o núcleo alvo recebe um nêutron e emite radiação gama. Esta reação é a mais utilizada devido a sua maior probabilidade de ocorrência, não somente com nêutrons térmicos, como também os epitérmicos.

Para a realização de uma análise pela técnica de INAA, uma amostra e um padrão ou material de referência certificado (MRC), com concentração conhecida, são irradiados conjuntamente, sob o mesmo fluxo de nêutrons. A irradiação para determinação das concentrações de radionuclídeos de meia-vida curta pode ser realizada em períodos de tempo variando de 5 a 60 segundos. Para os radionuclídeos de meia-vida média e longa, as amostras podem ser irradiadas por até 8 horas. Em ambos os casos é necessário aguardar um período de decaimento para então realizar a medida das radiações gama emitidas pelo material irradiado. Após a medida da radiação gama, a determinação da concentração na amostra é feita pela comparação da área do pico do elemento que se quer quantificar na amostra, com a área do pico desse mesmo elemento presente no padrão. A identificação das energias dos picos de radiação gama nas amostras e nos padrões é feita utilizando-se um software específico e os cálculos podem ser feitos utilizando-se uma planilha do tipo Microsoft Excel® [6].

A INAA tem sido empregada para estudos de adsorção de íons metálicos em argilas e em biomassa, para tratamento de efluentes, no Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e o objetivo deste trabalho é apresentar as pesquisas realizadas nesta área.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Argilas

Nos estudos realizados para o uso de argila como adsorvente, foi empregado o argilomineral caulinita, por ser um dos mais abundantes encontrados no Brasil. As amostras foram secas e moídas com almofariz e pistilo e passadas em peneira de 75  $\mu\text{m}$  (200 ABNT). Foram testadas as capacidades de adsorção de caulinita pura [7,8], caulinita misturada com bentonita e caulinita e misturada com carvão ativado [8].

Para determinação da composição elementar dos elementos traço presentes nas amostras de argilas estudadas, por INAA, aproximadamente 100 mg de amostra e dos materiais de referência STM-2, proveniente do United State Geological Survey, e HISS-1, proveniente do National Research Council, Canadá, foram precisamente pesados, selados em sacos de polietileno já descontaminados e encaminhados para irradiação por tempo de 8 horas sob fluxo de nêutrons de  $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  no reator IEA-R1 do IPEN/SP.

### 2.2. Biomassas

Nos estudos realizados para uso de biomassa como adsorvente, foram empregadas as macrófitas (plantas aquáticas) *Eichhornia crassipes* (raiz) [9], *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata* (planta toda) [2]. Após a coleta, as amostras de macrófitas foram secas em estufa ventilada, a temperatura entre 50°C e 60°C, moídas e passadas em peneiras de 150  $\mu\text{m}$ , armazenadas em sacos de polietileno devidamente esterilizados para posterior uso. A composição química das amostras de biomassa foi determinada por INAA por irradiação por tempo de oito horas, sob fluxo de nêutrons de  $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  no reator IEA-R1 do IPEN/SP. Como padrões, foram utilizadas soluções certificadas SPEX CERTIPREP.

### 2.3. Modificação Química do Adsorvente

A capacidade de adsorção de um material pode ser aumentada pelo tratamento químico da amostra com variados reagentes de forma a aumentar sua área superficial. Assim, as amostras de argila foram ativadas (tratadas quimicamente) com soluções ácidas diluídas [7,8,9] ou com solução alcalina diluída [2].

## 2.4. Otimização dos Parâmetros de Adsorção

Para determinar as melhores condições de adsorção, foram testadas as influências da variação do pH da solução contendo o adsorvato [2,7,8,9], efeito da proporção adsorvente/adsorvato [7], efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato [2,7,8,9], efeito da concentração inicial do adsorvato [2,7,8,9], efeito da competição iônica [7] e o efeito da força iônica [7]. Os resultados obtidos no estudo dos parâmetros de adsorção foram empregados para determinação das isotermas de adsorção de Langmuir [2,7,8,9], Freundlich [2,7,8,9] e Durbinin-Radushkevich (D-R) [7,10], que são apresentadas na sequência.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Durbinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção dos íons de Cd (cádmio), Pb (chumbo), Cu (cobre), Zn (zinco), Ni (níquel) e Cr (cromo) em caulinita pura [7].

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que o modelo D-R descreve o processo de adsorção como um efeito de preenchimento dos poros, relacionados à energia livre de adsorção, mostrando que as interações resultantes foram interações físicas, devido aos valores apresentados serem inferiores a 8 kJ.mol<sup>-1</sup>. Os resultados apontam que os melhores ajustes ocorrem para os íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, segundo o modelo de Langmuir. Para o modelo de Freundlich os melhores ajustes ocorreram para os íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> [7].

**Tabela 1** – Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Durbinin-Radushkevich (D-R) obtidas com os dados experimentais para os modelos de adsorção [7]

Íon	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich			Isoterma D-R			
	Q <sub>0</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L·mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>máx</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	β (mol <sup>2</sup> ·kJ <sup>2</sup> )	β (kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cd	96,15	3,586	0,8167	1,25	130	0,961	4,177	-0,0006	5,00	0,9249
Pb	192,3	0,945	0,8476	0,88	143	0,956	5,111	-0,0023	2,67	0,9471
Cu	344,82	0,805	0,537	1,45	1,55	0,888	5,199	-0,0023	2,67	0,8639
Zn	667	5,00	0,8433	7,18	701	0,199	6,784	-0,001	4,08	0,3846
Ni	166,66	6,667	0,4713	1,82	218	0,258	5,268	0,0002	2,88	0,2281
Cr	56,49	9,834	0,5632	2,92	65,14	0,265	3,884	-0,0003	7,07	0,2544

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos no estudo da adsorção de Co (cobalto) em caulinita misturada com 10% de carvão ativado. Os resultados apontam que o modelo que melhor explica o processo é o de Langmuir, todavia, ambos os modelos foram satisfatórios,

indicando que o processo de adsorção pode ocorrer tanto em modelo de monocamada quanto em modelo de múltiplas camadas [8].

**Tabela 2** – Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons cobalto [8]

Langmuir				Freundlich			
$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	1/n	$R^2$
0,0105	32,2	0,093 – 0,440	0,9 0,6	30,2	1,81	0,55 31	0,598

Na Tabela 3 são apresentados os valores para as isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd (cádmio), Co (cobalto) e Zn (zinco) em biomassa de raiz de *Eichhornia crassipes*. Neste caso, o modelo de Langmuir não apresentou valores significativos para adsorção dos íons de Cd e Co [11]. Resultados mais favoráveis para o Co foram obtidos pelo modelo de Freundlich, sendo a capacidade de adsorção da ordem de 80% [9]. Para os íons de cádmio, a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhores resultados de acordo com este estudo, indicando reação espontânea e com alta energia de ligação. Os íons de zinco não demonstraram afinidade com a biomassa estudada.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos realizados com as biomassas secas das macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata* para adsorção dos íons Cu (cobre), Mn (manganês) e V (vanádio) em soluções aquosas. Os parâmetros determinados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, indicam que a biomassa que apresenta as melhores condições para adsorção foi a obtida a partir das amostras de *S. auriculata* para Mn e V. As biomassas de *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa* e *Pistia stratiotes* mostraram-se adequadas apenas para a adsorção de V.

**Tabela 3** – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os testes de adsorção em biomassa de *Eichhornia crassipes* dos íons cádmio, cobalto e zinco [9]

Isoterma de Langmuir					
	$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	significância
Co	-0,0310	-6,605	-0,18 a -77,25	0,24	T > t
Cd	0,26	21,83	0,007 a 0,031	0,879	T > t
Isoterma de Freundlich					
	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	$R^2$	significância	
Co	1,096	0,72	0,79	T > t	
Zn	0,025	-0,521	0,23	T > t	
Cd	0,08	-2,47	0,345	T > t	

**Tabela 4** – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para as biomassas de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* [2]

Langmuir					Freundlich		
	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>	R	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	n	R
<b>Isoterma de adsorção para Mn</b>							
<i>S. auriculata</i>	0,0021	20,64	0,14	0,83	2663	0,81	0,86
<b>Isoterma de adsorção para V</b>							
<i>E. Crassipes</i>	0,015	30,81	0,09	0,86	47,89	3,17	0,82
<i>E. densa</i>	0,043	0,85	0,73	0,43	42,54	1,21	0,91
<i>P. stratiotes</i>	0,084	0,44	0,83	0,20	37,63	1,23	0,84
<i>S. auriculata</i>	0,075	2,14	0,53	0,51	13,15	1,31	0,93

## 4. CONCLUSÕES

De acordo com os estudos realizados pode-se concluir que a caulinita pura pode ser aplicada a remoção dos íons Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>. Para os testes realizados com caulinita ativada quimicamente e em mistura com carvão ativado, os resultados para adsorção dos íons cobalto em solução aquosa foram satisfatórios, mesmo na presença de íons interferentes. O uso da biomassa obtida a partir da raiz da macrófita *E. crassipes* tratada com ácido clorídrico diluído se apresentou como alternativa de baixo custo, rápida e eficiente para remoção de íons Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> de soluções aquosas. Os resultados obtidos a partir dos testes realizados com as biomassas secas de macrófitas de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* para adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup> não foram favoráveis em nenhum dos testes realizados com ativação química alcalina, os testes realizados com as mesmas biomassas para os íons de manganês e vanádio se mostraram favoráveis, indicando a possibilidade de uso destes recursos para tratamento de efluentes com estes elementos para águas de reúso.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CRPq/IPEN/CNEN.

## REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como

estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

2. GOMES, A. M. S. *Determinação da capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa seca de macrófitas*. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-27122019-132214/pt-br.php>. Acesso em: 21 jan. 2020.

3. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Use of research reactors for neutron activation analysis*. IAEA – TECDOC 1215, 2001.

4. SILVA, P. S. C. *Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos*. 2004. 282 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.

5. MOREIRA, H. S.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A. Análise por ativação com nêutrons de fitoterápicos obtidos de plantas medicinais. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; 8<sup>th</sup> MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS/15<sup>th</sup> MEETING ON REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS, 30 set.-5 out. 2007, Santos–SP. *Proceedings* [...]. São Paulo: ABEN, 2007. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/18402>.

6. ZAHN, G. S.; JUNQUEIRA, L. S.; GENEZINI, F. A. CAX and Xsel: a software bundle to aid in automating NAA spectrum analysis. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, n. 2A, p. 1-7, 2019.

7. SORDO FILHO, G. *Estudo da adsorção de íons metálicos em caulinita para água de reúso*. 2015. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2015. DOI: 10.11606/D.85.2016.tde-25042016-102831. Acesso em: 21 jan. 2020.

8. SOUZA, E. S. *Adsorção de cobalto em caulinita*. 2017. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/D.85.2018.tde-23022018-093900. Acesso em: 21 jan. 2020.

9. OLIVEIRA, J. A. S. *Uso de macrófitas para remoção de metais em efluentes líquidos*. 2018. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São

Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/D.85.2018.tde-22102018-113828. Acesso em: 21 jan. 2020.

10. DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E.D.; RADUSHKEVICH, L.V. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. *Zh. Fiz. Khim*, v. 21, p. 1351-1362, 1947.

11. SPOSITO, G. Derivation of the freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Science Society America Journal*, v. 44, n. 3,p. 652-654, 1980.

12. MARTINS, E. C. *Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila do horizonte Bi de cambissolo da região de Irati, Paraná, pelo método de Rietveld*. 2010. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, 2010. Disponível em: <http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2081>.

13. SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª ed. São Paulo: Blucher, 1975. v. 1, p. 242-250.

