

# Remoção de íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana

Anne Priscila Oliveira da Silva<sup>1</sup>

Jailson Vieira de Melo<sup>2</sup>

Josette Lourdes de Souza Melo<sup>3</sup>

Marcelo Mendes Pedroza<sup>4</sup>

## Resumo

A vermiculita e a quitosana vêm sendo amplamente estudadas para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados por apresentarem, respectivamente, boa capacidade de troca iônica e complexação de metais. Neste trabalho, estudou-se a remoção de íons de  $Pb^{2+}$ , utilizando-se um material híbrido de vermiculita com quitosana. A análise de BET revelou um aumento da área superficial de 1,8 para 21,6  $m^2/g$  e a análise por MEV mostrou um aumento da porosidade da vermiculita, após a modificação com quitosana. As análises de FTIR do material híbrido mostraram transições características dos dois materiais de partida. A capacidade de remoção dos íons  $Pb^{2+}$  pelo material híbrido foi, em média, de 88,4% para efluentes com concentrações na faixa de 20-200 mg/L e de 64,2% para concentrações em torno de 1000 mg/L. A capacidade de remoção do material híbrido foi superior em até 12,7%, quando comparada aos materiais de partida, em diferentes condições experimentais.

**Palavras-chave:** Vermiculita. Quitosana. Metais pesados.

## Abstract

*Vermiculite and chitosan have been widely studied for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals by presenting, respectively, good ion exchange capacity and metal complexation. In this work, we studied the removal of  $Pb^{2+}$  ions using a hybrid material of vermiculite with chitosan. The BET analysis revealed an increase in surface area from 1,8 to 21,6  $m^2/g$  and SEM analysis indicated an increase in porosity of vermiculite after modification with chitosan. The FTIR analysis of the hybrid material showed characteristic transitions of the two starting materials. The removal capacity of  $Pb^{2+}$  ions by the hybrid material was on average 88,4% for effluent concentrations in the range of 20-200 mg/L and 64,2% for concentrations around 1000 mg/L. The removal capacity of the hybrid material was higher by 12,7%, when compared to the starting materials, in different experimental conditions.*

**Keywords:** Vermiculite. Chitosan. Heavy metals.

1 Pesquisadora da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal, RN, Brasil. E-mail: annemariaeq@gmail.com

2 Professor e Pesquisador da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, Brasil. E-mail: javiebrazil21@gmail.com

3 Professora e Pesquisadora da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal, RN, Brasil. E-mail: Josette@eq.ufrn.com

4 Professor e Pesquisador do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Tocantins, Palmas, TO, Brasil. E-mail: mendes\_palmas@hotmail.com  
Artigo recebido em 22/11/2010 e aceito em 20/04/2011.

## 1 Introdução

O crescimento das atividades industriais tem acarretado sérios problemas ambientais causados tanto pela emissão direta de efluentes no ambiente quanto pela degradação dos produtos lançados sob a forma de resíduos sólidos. Dentre os vários problemas, podemos destacar a poluição química decorrente do lançamento de efluentes industriais com metais pesados. Os metais pesados são substâncias altamente tóxicas, de elevada estabilidade química, bioacumulativas e não biodegradáveis (VOLESKI, 2001).

Indústrias de galvanoplastia, pilhas, baterias, mineração, elétrica e tintas são alguns exemplos daquelas que lançam estes poluentes que podem conter uma considerável quantidade de resíduos tóxicos e poluentes, tais como, íons metálicos (NGAH; HANAFIAH, 2008). Alguns metais pesados são necessários à vida de organismos em determinadas quantidades, no entanto, acima de certas concentrações tornam-se tóxicos ao ser humano. A presença desses íons nos efluentes representa formas de contaminação de recursos hídricos, cuja qualidade das águas torna-se cada vez mais comprometida, uma vez que esses podem ser disseminados via cadeia alimentar (AGUIAR; NOVAES, 2002; VELI; ALYUZ, 2007).

Um dos resíduos de maior preocupação é o gerado pelo manuseio do chumbo, que possui alto grau toxicológico em praticamente todas as suas composições químicas. Os resíduos industriais, contendo chumbo, são classificados, segundo a norma brasileira ABNT NBR 10004:2004, como perigosos. O uso principal do chumbo é na construção de baterias ácidas automotivas e industriais, que consomem em torno de 90% desse metal em todo mundo (KREUSCH, 2005; GUO *et al.*, 2009). O Brasil consumiu, em 2000, 156,4 mil toneladas do chumbo metálico e, em 2008, 182,2 mil toneladas, o que representa um crescimento de 16,51% na demanda de chumbo para o período, a uma taxa média de 1,93% ao ano. No Brasil, o parque produtivo do chumbo secundário, devido à recuperação do metal de sucatas, se concentra em metalúrgicas distribuídas nas três regiões do país. Estas metalúrgicas são ligadas, em geral, às empresas produtoras de baterias e possuem uma capacidade total do refino de 160 mil toneladas por ano (SILVA; TEIXEIRA, 2009).

Diversos métodos de tratamento de efluentes industriais têm sido estudados visando

atender às exigências ambientais já existentes. Dentre os mais comuns estão a precipitação por via química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado. O processo de adsorção com carvão ativado demonstra-se como alternativa eficaz para a redução da disponibilidade dos metais. No entanto, a sua utilização acarreta um alto custo, que inviabiliza o tratamento de efluentes gerados pelas indústrias (DEMIRBAS, 2008; BARKA; ABDENNOURI; MAKHFOUK, 2011). Em razão disso, vem sendo desenvolvidos estudos, envolvendo a busca de novos adsorventes que combinem baixo custo de produção, fácil regeneração e maior seletividade com íons de metais pesados, para gerar alternativas racionais para minimizar os problemas ambientais, devido ao descarte de efluentes no meio ambiente (SANTOS; MASINI, 2007; KWON *et al.*, 2010). A vermiculita e a quitosana vêm sendo investigadas como adsorventes naturais de metais por apresentarem alta capacidade adsorviva.

A vermiculita é um alumino silicato hidratado pertencente ao grupo das micas. Em relação à estrutura cristalina, esse mineral possui uma cela unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas, onde, ocasionalmente, o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005; MOUZDAHIR *et al.*, 2009). A substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  origina uma carga negativa para cada átomo de alumínio que só é parcialmente compensada por uma camada de cátions trocáveis no espaço inter lamelar de sua estrutura (ZHANG *et al.*, 2009). A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente  $(Mg,Ca)_{0,7}(Mg,Fe,Al)_{6,0}[(Al,Si)_{0,8}O_{20}](OH)_4 \cdot 8H_2O$ . O processo de adsorção da vermiculita é decorrente dos íons trocáveis na sua estrutura, tais como, sódio e magnésio que, quando colocado o material em contato com a solução eletrolítica, o cátion presente na vermiculita pode ser removido dos sítios ativos e trocado por outros cátions em solução, tais como, íons de metais pesados (chumbo, cobre, zinco e níquel). Os cátions trocáveis da vermiculita são inofensivos ao meio ambiente, o que torna o material adequado para a remoção de metais pesados presentes nos efluentes industriais.

Estudos recentes comprovam a eficiência no processo de adsorção através da vermiculita. Fonseca *et al.* (2005), em um estudo da adsorção dos íons metálicos de chumbo, níquel, cobre

e cobalto, em vermiculita natural, através de isotermas de troca iônica pelo método em batelada, observaram que este estudo foi dependente do tempo de reação, da concentração do cátion e influência do pH. Os resultados obtidos através do modelo de Langmuir mostraram que para o parâmetro relacionado à constante de equilíbrio foi  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ . Stylianou *et al.* (2007) estudaram a habilidade da zeólita natural (clinoptilota) e da vermiculita para a remoção de íons metálicos de cobre em soluções aquosas através de colunas de leito fixo e reatores em batelada. O efeito da velocidade de agitação (100, 200, 400 rpm), temperatura (25, 45, 60°C) e tamanho de partícula foram estudados. Os autores observaram a eficiência de remoção de cobre em ambos os métodos, e que a vermiculita apresentou uma alta remoção de cobre, onde a ordem de capacidade de remoção foi vermiculita > pó de clinoptilota > clinoptilota 2.2-5.0 mm.

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, como apresentada na figura 1, é obtida pelo processo de desacetilação da quitina, que pode ser encontrado nas cascas de caranguejo e camarão (JANEGITZ *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2005). Sua capacidade adsorviva advém da grande quantidade de grupamentos funcionais amino e hidroxila presentes em sua estrutura, uma vez que os grupos amino servem como sítios de coordenação. No caso dos íons metálicos, o nitrogênio do grupo amino age como doador de elétrons, formando um complexo com íon metálico (BARROS, 2005; SWAYAMPKULA *et al.*, 2009).

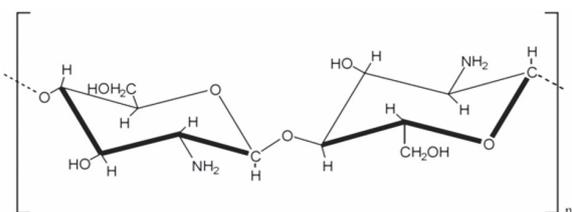


Figura 1- Estrutura da quitosana  
Fonte: Janegitz *et al.*, (2007).

Vários estudos de adsorção de íons metálicos através da quitosana têm sido realizados, tais como, a remoção de cobre (NGAH; FATINATHAN, 2008), níquel e chumbo em soluções aquosas (PAULINO *et al.*, 2007), zinco (DING *et al.*, 2006) e cromo (BARONI *et al.*, 2008). Wan *et al.* (2010) estudaram uma aplicação

de uma imobilização adequada da quitosana em areia com objetivo da busca de materiais de baixo custo para a remoção de metais pesados de águas subterrâneas para fins da aplicação industrial. A capacidade máxima de adsorção foi de 8,18 mg/g e 12,32 mg/g para Cu (II) e Pb (II) em 4 horas de contato, respectivamente.

No presente trabalho, desenvolveu-se um material híbrido a partir da vermiculita revestida com quitosana e estudou-se sua capacidade de remoção de íons chumbo de efluentes sintéticos em diferentes condições.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Preparo do material adsorvente

A amostra de vermiculita foi moída em moinho de lâmina e, em seguida, foi peneirada em peneira com malha de 0,3 mm de abertura (48 mesh). O material usado nesse estudo foi o passante na peneira indicada, portanto constituído de partículas inferiores a 0,3 mm de diâmetro. Uma solução de quitosana 1,5% (m/v) foi preparada dissolvendo-se 15 g do polímero em 1000 mL de ácido acético 0,1 mol/L. A dissolução da quitosana na solução ácida foi realizada num intervalo de 24 horas sob agitação a temperatura ambiente. Logo após, adicionou-se 250 mL da solução de quitosana a 50 gramas de vermiculita. A mistura foi mantida sob aquecimento para evaporação da água. Após essa etapa, o material foi lavado com solução alcalina de hidróxido de amônio 0,1 mol/L para neutralizar o ácido residual e precipitar a quitosana na superfície da argila sucedido de uma nova lavagem com água destilada para remoção do sal formado. Finalmente, o produto final foi filtrado e seco em estufa a 110°C para remoção completa da umidade.

### 2.2 Preparo do efluente sintético

O efluente sintético foi preparado, a partir do  $PbNO_3$  de pureza analítica. Um estudo prévio foi feito em função da capacidade de remoção dos íons chumbo pelo adsorvente, levando-se em consideração a técnica usada na análise do metal. Soluções com concentrações abaixo de 20 ppm, quando passadas pelo adsorvente, o chumbo não era detectado na análise porque a remoção era total. Concentrações em torno de 2000 ppm saturavam completamente o

adsorvente. No sentido de se verificar melhor uma variação na concentração do chumbo, após sua interação com o adsorvente, realizou-se o estudo na faixa de concentração compreendida entre 20 e 1000 ppm. Inicialmente, preparou-se uma solução padrão estoque de  $Pb^{2+}$  com concentração igual a 10000 ppm em água destilada. Em seguida, foram obtidas soluções na faixa de 20 a 1000 ppm, através da diluição da solução estoque, com água destilada, em balões volumétricos de 250 mL. Finalmente, as soluções foram armazenadas em frascos plásticos até sua utilização.

### 2.3 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em reator do tipo batelada com volume de 100 mL, sendo este constituído de dois tubos concêntricos de vidro borossilicato. Para a realização dos ensaios, em modo de duplicata, dois reatores foram montados em série, sobre agitadores magnéticos, e adaptados a um banho termostático, conforme o esquema ilustrado na figura 2.

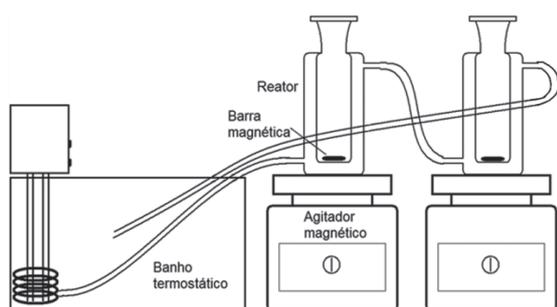


Figura 2 - Sistema usado no estudo de adsorção de íons  $Pb^{2+}$   
Fonte: Silva, (2010).

Os ensaios de remoção foram realizados, adicionando-se 50mL das soluções de  $Pb^{2+}$  ao reator (faixa de concentração entre 20 e 1000 ppm). Em seguida, a temperatura foi acompanhada com um termômetro até atingir o valor programado no banho termostático (30 ou 40°C). Posteriormente, adicionou-se 1,5 g do adsorvente (vermiculita revestida) e manteve-se o sistema sob agitação por uma hora. Após esta etapa, a agitação foi desligada e o sistema mantido em repouso até a decantação do sólido. Finalmente, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 30 mL do líquido sobrenadante do reator para determinação das concentrações do metal em estudo.

2.4 Estudo da capacidade de remoção de íons de chumbo com a vermiculita revestida com quitosana, vermiculita natural e quitosana em pó

Para estudo comparativo com vermiculita revestida com quitosana, foram realizados ensaios com a vermiculita natural e a quitosana em pó para observar a influência da modificação da argila em função do processo de adsorção. Os ensaios com os materiais de partida (vermiculita natural e quitosana) foram realizados adicionando-se 50 mL da solução com concentração em torno de 1000 ppm, nas mesmas condições descritas no item 2.3.

### 2.5 Análises químicas

#### 2.5.1 Análise do material adsorvente

O material adsorvente foi caracterizado através das técnicas de infravermelho (FTIR), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e área superficial específica (BET).

A caracterização, através da espectroscopia de infravermelho, foi realizada no espectrofotômetro FTIR Thermo Nicolet Nexus 470, na região de 4000-400  $cm^{-1}$ , com o objetivo de observar mudanças espectroscópicas no sólido antes e depois da modificação com o uso da quitosana. Essas análises foram realizadas com o material adsorvente, previamente disperso em KBr seco, na proporção de 1%, e, posteriormente, prensado na forma de pastilhas.

O método BET foi realizado através do equipamento BET NOVA, tendo como adsorbato o gás nitrogênio. Esta análise foi utilizada com a finalidade de observar a ocorrência do aumento da área superficial da amostra de vermiculita natural após a interação com a quitosana, devido à área superficial ser um fator importante para análise de adsorção de materiais. Essas análises foram realizadas com material natural e revestido, com massas iguais a 0,455 e 0,464 g respectivamente.

A análise da microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30-SEM. Este método foi utilizado com o objetivo de fornecer informações sobre a morfologia da estrutura da vermiculita antes e após a interação com a quitosana, devido a esta técnica permitir a visualização de imagens com alta ampliação e resolução,

permitindo a observação e registro de imagens tridimensionais das amostras, sendo assim, um recurso especialmente útil na caracterização de amostras orgânicas e inorgânicas.

### 2.5.2 Análise do efluente bruto e tratado

As concentrações de íons  $Pb^{2+}$  dos efluentes sintéticos antes e após os ensaios de adsorção foram determinadas através de um espectrofotômetro de absorção atômica de chama, da marca Varian, modelo AAS-50 B. As soluções mais concentradas necessitaram de diluição em água destilada no sentido de se adequar à faixa linear da curva analítica.

## 3 Resultados e discussões

### 3.1 Análise de infravermelho

As análises de FTIR foram realizadas a fim de caracterizar os principais grupos funcionais do material adsorvente. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400  $cm^{-1}$ . As análises mostram os grupamentos funcionais característicos tanto da argila quanto da quitosana em suas formas naturais e da vermiculita revestida, conforme figuras 3, 4 e 5.

O espectro da vermiculita natural, mostrado na figura 3, exibe bandas de transições vibracionais em 3422,19 e 1637  $cm^{-1}$ . Zhang *et al.* (2009) atribuíram a essas transições como sendo características de vibrações O-H, devido à presença de água de hidratação. É observado vibrações moleculares simétricas em 1008  $cm^{-1}$ , devido aos estiramentos das ligações Si-O, vibrações Al-O em 680  $cm^{-1}$  e, na região de 455  $cm^{-1}$ , observa-se um pico característico da impressão digital da amostra analisada, ou seja, referente à deformação do grupo Si-O. O espectro observado nessa região é, com frequência, complexo, com as bandas se originando de modos de vibração acoplados. Essa parte do espectro é muito importante para a determinação da estrutura do composto, quando examinada com referência a outras regiões (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A análise de infravermelho da quitosana está apresentada na figura 4, onde exibe bandas em 3421  $cm^{-1}$ , decorrentes dos estiramentos O-H, resultante da associação polimérica e também a presença dos grupamentos OH e  $NH_2$ . Na região de 2881  $cm^{-1}$  são observadas vibrações moleculares decorrente da deformação

axial de C-H de alifáticos ( $CH_3$ ,  $CH_2$ ), na região de 1656,60  $cm^{-1}$ , vibrações simétricas no plano de grupamento N-H ( $NH_2$ ), em 1379  $cm^{-1}$  deformação angular de  $CH_3$ ,  $CH_2$ , na região de 1553  $cm^{-1}$ , deformação axial C-O associado aos ésteres saturados presentes na estrutura e uma absorção em 1154,73  $cm^{-1}$  atribuída à deformação de C-O de álcool primário (MA *et al.*, 2009).

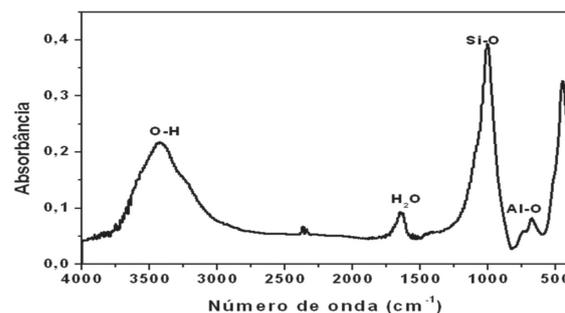


Figura 3 – Espectro da análise de infravermelho da vermiculita natural

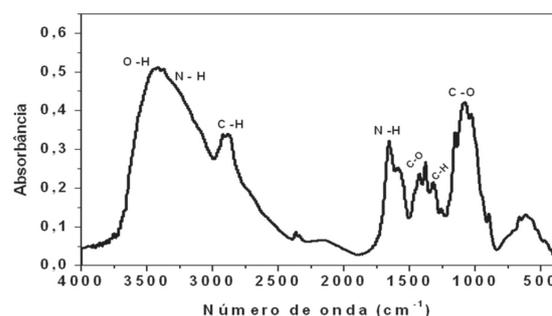


Figura 4 – Espectro da análise de infravermelho da quitosana

Na figura 5, é mostrado o espectro referente à vermiculita revestida, onde se observa uma absorção sob a forma de uma banda larga acima de 3000  $cm^{-1}$  com máximo de absorção em 3423  $cm^{-1}$ . Essa banda foi atribuída aos grupamentos O-H característico da vermiculita e O-H e N-H da quitosana. Um pequeno ombro em torno de 3000  $cm^{-1}$  foi atribuído à presença de grupamentos contendo ligações do tipo C-H da quitosana. Na região entre 1750 e 1250  $cm^{-1}$  são observados quatro picos característicos da presença de diferentes grupos funcionais. O primeiro pico em 1640  $cm^{-1}$  está relacionado à deformação angular da água presente na estrutura da argila. O segundo pico em 1550  $cm^{-1}$  é característico da deformação angular simétrica no plano do grupamento  $NH_2$  do material orgânico.

O terceiro e quarto picos aparecem na região do espectro situada entre 1400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , os quais podem ser atribuídos aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da quitosana. As transições abaixo 1250  $\text{cm}^{-1}$  são todas características da vermiculita.

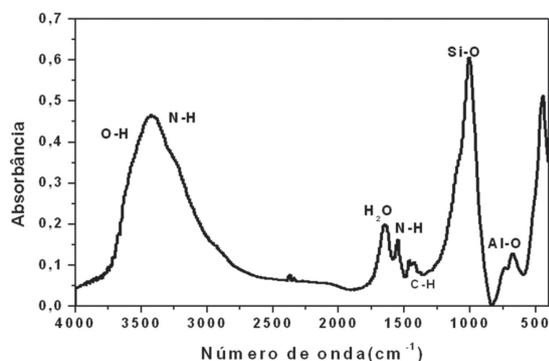


Figura 5 – Espectro da análise de infravermelho da vermiculita revestida com quitosana

### 3.2 Análise da área superficial (BET)

A tabela 1 mostra os resultados da área superficial da vermiculita, antes e após a modificação com a quitosana. É observado um aumento significativo da sua área superficial em relação à vermiculita sem a modificação de 1200%, ou seja, 12 vezes do seu tamanho inicial. Um fato curioso é que era de se esperar que o aumento da área superficial fosse acompanhado por uma diminuição do tamanho das partículas, no entanto, ocorreu o contrário, ou seja, o produto obtido, a partir da modificação da vermiculita com a quitosana, apresentou um aumento no tamanho das partículas em relação à vermiculita sem modificação. Atribuiu-se esse comportamento à formação de um material mais poroso após a modificação. O aumento da porosidade deve favorecer o processo de adsorção, pelo fato de expor um maior número de sítios ativos disponíveis para reagir com os íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Segundo Silveira e Silva (2006), a capacidade máxima de adsorção é proporcional à área superficial dos poros acessíveis ao adsorbato. Os íons de chumbo se incorporam nos espaços inter lamelares da estrutura da vermiculita através do processo de troca iônica ou na estrutura da quitosana por complexação. Oliveira (2008), ao estudar o processo de troca iônica de íons metálicos de chumbo, cobalto, cobre, níquel, cobalto e zinco, associou a alta remoção de chumbo à fixação dos íons na superfície da vermiculita.

Amostra	Diâmetro da partícula (Å)	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Vermiculita sem modificação	12,9	1,8
Vermiculita revestida	37,4	21,6

Tabela 1 – Área superficial da vermiculita, com e sem recobrimento com a quitosana, obtida através da análise BET

### 3.3 Análise por microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As imagens obtidas pelo MEV da vermiculita natural e da vermiculita, após a interação com a quitosana, são apresentadas na figura 6. As micrografias 6 (a) e (c) mostram uma estrutura lamelar, típica do mineral vermiculita (SILVEIRA, 2005). As micrografias, após a modificação com a quitosana, figuras 6 (b) e (d), não apresentaram mudanças significativas na estrutura da vermiculita, porém observa-se o surgimento de poros. O resultado de BET mostra um aumento na área superficial específica, apesar do aumento do tamanho médio das partículas do material, após a modificação. Esse resultado pode ser justificado através do MEV com o aumento da porosidade do material modificado. Segundo Chaves (2009), a quitosana denota um aspecto rugoso em sua estrutura. As micrografias não mostraram separação de fase, após a modificação, provavelmente, devido à distribuição homogênea da quitosana na superfície da vermiculita. Outra observação que deve ser considerada é o fato da quitosana se encontrar no material em uma proporção inferior a 10% em relação à vermiculita. Deste modo, o material modificado apresenta características bem semelhantes à apresentada pela vermiculita pura.

### 3.4 Análise de adsorção

A capacidade de adsorção de chumbo através do material adsorvente foi obtida através da equação 1.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{W} \quad (1)$$

Onde:

$Q_e$  é a quantidade do adsorbato adsorvida por grama do material adsorvente;

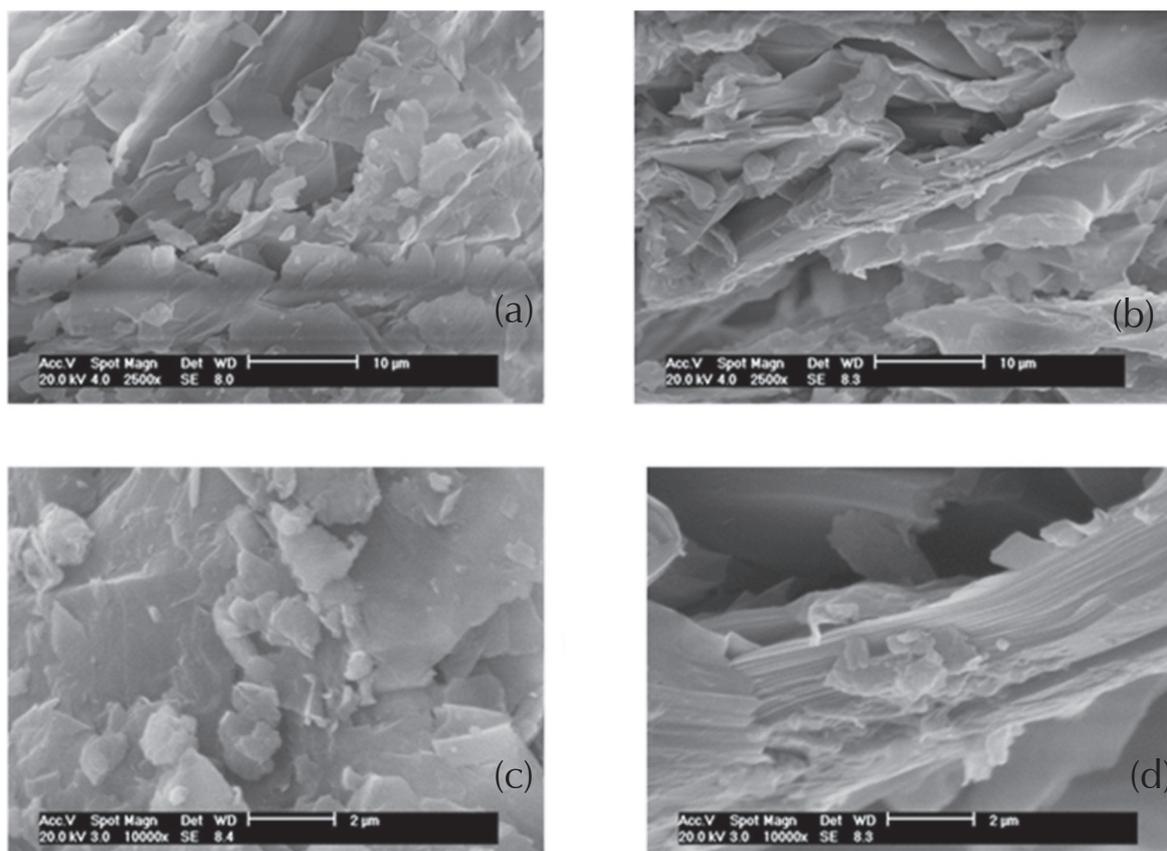


Figura 6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) vermiculita natural 10  $\mu m$ , (b) vermiculita com quitosana 10  $\mu m$ , (c) vermiculita natural 2  $\mu m$  e (d) vermiculita com quitosana 2  $\mu m$

$C_i$  é a concentração inicial do metal em mg/L;  
 $C_e$  é a concentração após o ensaio de adsorção;  
 $V$  é volume, em litros, utilizado nos ensaios;  
 $W$  é a massa utilizada em gramas.

A porcentagem de adsorção do metal estudado foi obtida através da equação 2.

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{(C_i - C_e) * 100}{C_i} \quad (2)$$

A tabela 2 mostra o percentual de íons  $Pb^{2+}$  adsorvido na vermiculita revestida com quitosana, nas temperaturas 30 e 40°C, respectivamente. A concentração do metal foi determinada através do uso da espectrometria de absorção atômica.

Através dos dados apresentados na tabela 2, pode-se observar que o aumento da temperatura do ensaio favorece a remoção dos íons chumbo da solução na maioria dos ensaios. Reações de adsorção, normalmente, são favorecidas pelo abaixamento da temperatura.

Provavelmente, a reação foi favorecida com o aumento da temperatura devido ao aumento dos processos difusionais dos íons em solução para o interior dos poros e espaços inter lamelares da argila ou a superfície da quitosana, facilitando a reação de complexação. A figura 7 mostra, mais claramente, a diferença entre os percentuais de remoção para as diferentes concentrações de efluentes para as duas temperaturas diferentes, com maior capacidade de remoção na temperatura de 40°C. Jimenez; Bosco e Carvalho (2004) observaram um comportamento semelhante através do estudo comparativo com a zeólita natural escolécita entre os cátions de cádmio (II), cromo (III), manganês (II) e níquel (II). Nesse estudo, foi utilizado um tempo de retenção de 6 horas. Para o cádmio (II), a adsorção a 25°C foi de 60%, enquanto que a 60°C atingiu 92%. Com relação ao íon cromo (III), um ligeiro aumento na temperatura, de 25 para 40°C permitiu uma retenção de 99% no mesmo intervalo de tempo.

T (°C)	C <sub>i</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Adsorção %
30°C	21,8	1,58	0,63	92,65
	72,9	9,84	2,10	86,51
	178,3	24,8	5,12	86,07
	983,3	205,8	25,92	79,07
40°C	21,5	1,17	0,68	94,58
	68,5	6,34	2,07	90,72
	192	13,08	6,04	93,18
	1042	206,66	27,85	80,11

Tabela 2 – Ensaio de adsorção de chumbo de efluentes sintéticos às temperaturas de 30 e 40°C

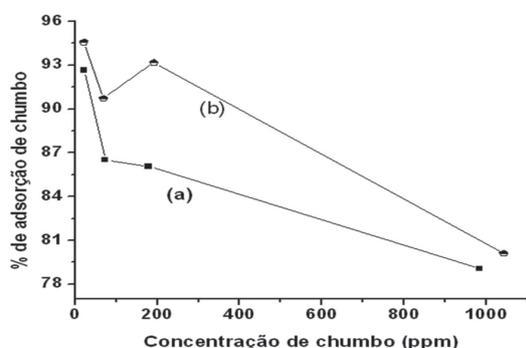


Figura 7- Resultados do percentual de remoção de chumbo (a) os ensaios realizados a 30°C e (b) a 40°C

3.5 Estudo da capacidade de remoção de íons de íons Pb<sup>2+</sup> com a vermiculita revestida com quitosana, vermiculita natural e quitosana em pó

Os resultados dos ensaios da capacidade de remoção de íons Pb<sup>2+</sup> pela vermiculita modificada e seus materiais de partida (vermiculita e quitosana) foram tratados e apresentados na forma de capacidade de remoção (Q), expressos em mg/g e de forma percentual do material adsorvido da solução, onde se observou que o material revestido apresenta uma melhor remoção dos íons Pb<sup>2+</sup> do que a vermiculita natural. A maior capacidade de adsorção do Pb<sup>2+</sup> pelo material híbrido deve-se ao fato de que a quitosana também se apresenta como um bom adsorvente para os íons chumbo presentes em solução, conforme mostrado na tabela 3. Observa-se uma quantidade adsorvida de 80,11% para concentrações de chumbo através da vermiculita revestida com quitosana. Pode-se observar uma diferença de até 12,7% superior na adsorção pelo de íons Pb<sup>2+</sup> pelo material híbrido, quando comparado com o material de partida (quitosana). O crescimento na adsorção pelo material híbrido pode estar associado tanto à presença da quitosana quanto devido ao crescimento na porosidade da vermiculita após sua modificação.

Ensaio	Quitosana		Vermiculita natural		Vermiculita revestida com quitosana	
	Q <sub>1</sub> (mg/g)	Adsorção %	Q <sub>2</sub> (mg/g)	Adsorção %	Q <sub>3</sub> (mg/g)	Adsorção %
30°C	22,13	66,39	24,04	72,12	25,92	79,02
40°C	24,53	73,59	25,8	77,40	27,85	80,11

Tabela 3 – Valores obtidos através dos ensaios com a quitosana, a vermiculita natural e vermiculita revestida com quitosana

#### 4 Conclusões

Após a análise dos dados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões:

Apesar da micrografia não mostrar claramente a presença da quitosana no material híbrido, a espectrofotometria na região do infravermelho mostrou a presença de grupamentos funcionais característicos do polímero. As análises de BET indicaram um aumento da área superficial específica da vermiculita após a modificação.

Essa observação foi reforçada por MEV, onde as micrografias apresentam um aumento na porosidade do material híbrido.

O aumento na área superficial, após a modificação da vermiculita, mostrado pela MEV e BET, proporcionaram um crescimento na capacidade de remoção de íons chumbo do meio aquoso, comparado com resultados obtidos, a partir de ensaios realizados em condições semelhantes, utilizando-se a vermiculita ou a quitosana como adsorventes.

O aumento na temperatura proporcionou um crescimento na capacidade de adsorção dos íons chumbo pelo material híbrido, devido ao aumento da difusão dos íons Pb<sup>2+</sup> para os espaços intersticiais do material adsorvente.

O material obtido apresenta bom potencial para aplicação em tratamento de efluentes industriais, onde o chumbo seja um íon contaminante.

## Referências

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p.1145-1154, 2002.

ABNT-NBR 10004:2004. **Resíduos Sólidos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2004, 71p.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, M. E. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 320–326, 2011.

BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; MENEGETTI, E.; SILVA, M. G. C.; BEPPU, M. M. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1155–1163, 2008.

BARROS, F.C.F. **Adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd (II) e Zn(II) por esferas de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina**. 2005. 87f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre a quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 96f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p. 220–229, 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.

FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLDI, 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.

GUO, S.; LI, W.; ZHANG, L.; PENG, J.; XIA, H.; ZHANG, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto the low cost adsorbent—*Eupatorium adenophorum* spreng. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 343–351, 2009.

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. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879-884, 2007.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, M. S. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolcita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KREUSCH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. 2005. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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.

LEE, M.-Y.; HONG, K.-J.; KAJIUCHI, T.; YANG, J.-W. Synthesis of chitosan-based polymeric surfactants and their adsorption properties for heavy metals and fatty acids. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 36, p. 152-158, 2005.

- MA, G.; YANG, D.; KENNEDY, J. F.; NIE, J. Synthesize and characterization of organic-soluble acetylated chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 390-394, 2009.
- MOUZDAHIR, Y. E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R., GIL, A.; KORILI, S.A. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technology**, v. 189, n.1, p. 2-5, 2009.
- 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.
- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.
- OLIVEIRA, M. M. de. **Obtenção de isothermas de troca iônica de Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em vermiculita e suas caracterizações.** 2008. 92f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- PAULINO, A. T.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; TAMBOURGI, E. B.; NOZAKI, J.; MUNIZ, E. C. Capacity of adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> 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.
- SILVA, B. C. E.; TEIXEIRA, J. A. A. B. **Economia mineral:** Chumbo. 2009. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3981](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3981)>. Acesso em: 15 ago. 2010.
- SILVEIRA, C. C.; SILVA, A. S. da. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: PÁDUA, V. L. (Org.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.** Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 415-465. cap.10.
- SILVEIRA, D. M. da. **Adsorção de um ácido graxo utilizado em flotação por vermiculita hidrofóbica.** 2005. 174f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2005.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 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.
- SWAYAMPKULA, 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, p. 680-689, 2009.
- UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Rochas e minerais industriais:** usos e especificações, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 677-698.
- 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.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.
- WAN, M.-W.; KAN, C.-C.; ROGEL, B. D.; DALIDA, M. L. P. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 891-899, 2010.
- 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.