



## Materiais da indústria cerâmica como adsorventes de chumbo<sup>(1)</sup>.

Enio Tarso de Souza Costa<sup>(2)</sup>; Patricia Cristina Ribeiro<sup>(3)</sup>; Patrick Vieira Silva<sup>(3)</sup>; Geila Santos Carvalho<sup>(4)</sup>; Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da FAPEMIG, CAPES, CNPq e com apoio do ICIAG-UFU, da PROPP-UFU e do DCS-UFLA;

<sup>(2)</sup> Professor no Instituto de Ciências Agrárias; Universidade Federal de Uberlândia; Monte Carmelo, MG; [eniotarso@iciag.ufu.br](mailto:eniotarso@iciag.ufu.br); <sup>(3)</sup> Estudante de Agronomia; Campus Monte Carmelo; Universidade Federal de Uberlândia;

<sup>(4)</sup> Técnica no Departamento de Ciência do Solo; Universidade Federal de Lavras; <sup>(5)</sup> Professor no Departamento de Ciência do Solo; Universidade Federal de Lavras.

**RESUMO:** O chumbo (Pb) é um elemento-traço tóxico para plantas e animais, acumulando-se no organismo e podendo causar sérios riscos à saúde humana. Desta forma, é de fundamental importância a seleção de materiais eficientes para removê-lo de corpos d'água. Objetivou-se, com esse trabalho, avaliar o potencial de materiais da indústria cerâmica como adsorventes de Pb. Os materiais avaliados foram a matéria-prima usada na fabricação de telhas (MP), um subproduto da indústria cerâmica (SIC) e um Latossolo Vermelho oxidado (LV). Para promover a adsorção, adicionaram-se, em 0,300 g do material, 20 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol L<sup>-1</sup>. Em seguida, o pH foi ajustado para 5,75 e a solução permaneceu em reação durante 72 horas, alternando-se 12 de agitação e 12 de repouso. Posteriormente, foram adicionados 10 mL da solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$  nas concentrações de 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 e 0,75 mmol L<sup>-1</sup>. Após o tempo de reação de 72 horas, realizaram-se as etapas de centrifugação, coleta do sobrenadante e quantificação por espectrometria de absorção atômica, para determinação da quantidade adsorvida. Ao remanescente da adsorção, foram adicionados 30 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol L<sup>-1</sup> para promover a dessorção, seguindo os mesmos processos adotados anteriormente na adsorção. O modelo de Freundlich foi adequado para a descrição do comportamento sortivo de Pb. O adsorvente que mais reteve o Pb foi o LV, seguido da MP e do SIC e a menor porcentagem dessorvida foi do SIC e do LV, seguido da MP.

**Termos de indexação:** sorção, dessorção, elemento-traço.

### INTRODUÇÃO

O chumbo (Pb) é encontrado naturalmente em baixas quantidades no ambiente, porém algumas atividades antropogênicas têm contribuído para o seu acúmulo na natureza (Kabata-Pendias, 2011). A partir de determinadas concentrações no solo (valor de investigação para área agrícola: 180 mg kg<sup>-1</sup>) e

na água (valor de investigação: 10 µg L<sup>-1</sup>), esse elemento pode causar sérios riscos à saúde humana e comprometer a funcionalidade dos ecossistemas (COPAM & CERH, 2010). São conhecidas várias doenças causadas pelo acúmulo de Pb no organismo humano, dentre elas: danos no sistema nervoso, menor quociente de inteligência e deficiência cognitiva, problemas gastrintestinais, prejuízos endócrinos, danos ao sistema renal, hipertensão, danos ao sistema reprodutivo, entre outras (Moreira & Moreira, 2004).

Devido à elevada toxicidade desse elemento, conforme relatado em humanos, é constante a busca por amenizantes capazes de reduzir os efeitos maléficos de Pb no solo e removê-lo de soluções contaminadas. Uma das formas de remoção ou redução da toxidez de Pb ocorre por meio de reações de sorção, nas quais podem estar envolvidos vários processos como: precipitação, adsorção, complexação e polimerização (Barrow, 1989; Sparks, 1995). Todas essas reações envolvidas no processo de sorção influenciam na dinâmica do elemento e no seu comportamento na interface adsorvente/solução.

Para explicar o comportamento sortivo de Pb em adsorventes são usadas as equações de sorção que descrevem as relações entre a concentração de equilíbrio da adsorção com sua respectiva quantidade adsorvida. Um dos modelos mais usados é o de Freundlich, representado pela equação 1 (Tan, 2011; Sparks, 1995):

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

em que,  $q$  corresponde à concentração do adsorbato sorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol kg<sup>-1</sup>) e  $C_e$ , à concentração de equilíbrio da adsorção (mmol L<sup>-1</sup>). O  $K_F$  é uma constante considerada como um coeficiente de distribuição e  $n$  é um fator de correção (adimensional). O  $K_F$  descreve a partição do soluto entre a fase líquida e sólida e fornece uma medida da taxa da quantidade de material que está adsorvido pela quantidade que está na solução.



Uma das formas de obtenção dos parâmetros de Freundlich é realizada por meio da obtenção da equação linear gerada a partir do logaritmo de  $q$  em função do logaritmo de  $C_e$  (Equação 2):

$$\log q = \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e + \log K_F \quad (2)$$

em que  $1/n$  representa a inclinação da reta e  $\log K_F$  representa o intercepto com eixo  $y$  (Tan, 2011; Sparks, 1995).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de materiais da indústria cerâmica como adsorventes de Pb.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os adsorventes avaliados foram a matéria-prima usada na fabricação de telhas e tijolos (MP), um subproduto da indústria cerâmica (SIC) e um Latossolo Vermelho oxidado (LV). Esses materiais foram coletados e as amostras foram maceradas em almofariz, secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm de diâmetro para caracterização química (Embrapa, 1997) e para os ensaios de adsorção e dessorção de Pb (Costa et al., 2012). A caracterização química envolveu a determinação da matéria orgânica do solo (MOS - oxidação por  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,67 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$ ); de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e fósforo (P) total por meio do ataque sulfúrico (Embrapa, 1997); e do ponto de efeito salino nulo (PESN) com base em Raij (1973) e Zelazny et al. (1996) (Tabela 1).

**Tabela 1** – Atributos químicos dos adsorventes

Atributos		MP <sup>1/1</sup>	SIC <sup>1/1</sup>	LV <sup>1/1</sup>
PESN <sup>2/2</sup>	---	3,5	4,4	4,2
MOS <sup>3/3</sup>	dag $\text{kg}^{-1}$	0,65	--	2,80
$\text{SiO}_2$ <sup>4/4</sup>	g $\text{kg}^{-1}$	254,4	132,2	153,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>4/4</sup>	g $\text{kg}^{-1}$	131,6	102,5	262,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>4/4</sup>	g $\text{kg}^{-1}$	76,4	70,3	237,0
$\text{TiO}_2$ <sup>4/4</sup>	g $\text{kg}^{-1}$	12,8	11,5	20,2
$\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>4/4</sup>	g $\text{kg}^{-1}$	1,2	0,8	1,4

<sup>1/1</sup> Adsorventes: MP - matéria-prima da indústria cerâmica, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho; <sup>2/2</sup> PESN - ponto de efeito salino nulo; <sup>3/3</sup> MOS - matéria orgânica do solo determinada por oxidação utilizando o  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,67 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$ ; <sup>4/4</sup> Silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e fósforo (P) total, extraídos pelo ataque sulfúrico e expressos na forma de óxidos.

Para proceder com o experimento de adsorção foram obtidas, previamente, as curvas de ajuste de pH, para a determinação das quantidades de ácido ou base necessárias para equilíbrio do valor de pH

a 5,75. Nesta etapa, foi pesado 0,3 g de material e foram adicionados 20 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Posteriormente, foram acrescentadas as soluções de  $\text{HNO}_3$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  e solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nas quantidades de 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL. Para equilíbrio da reação, aguardou-se um período de 72 horas, durante o qual se alternaram 12 horas de agitação com 12 horas de repouso e, em seguida, procedeu-se a leitura do pH e a determinação das equações de regressão.

Para promover a adsorção, utilizou-se 0,3 g de adsorvente, sobre o qual foram adicionados 20 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, o pH foi ajustado para 5,75, acrescentando as quantidades pré-determinadas de ácido ou base e aguardado o período de 72 horas para estabilização, conforme descrito. Após equilíbrio do pH, foram adicionados 10 mL da solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$  para obter as seguintes concentrações de Pb: 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 e 0,75 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Aguardou-se mais um período de 72 horas, adotando o mesmo procedimento já descrito.

Terminado o tempo de reação, as amostras foram centrifugadas e coletou-se o sobrenadante para quantificação de Pb por espectrofotometria de absorção atômica, com atomizador do tipo chama e forno de grafite para determinação da quantidade adsorvida. A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre a quantidade do elemento adicionada e aquela remanescente na solução de equilíbrio. O modelo de Freundlich foi avaliado quanto a sua adequação para descrição do comportamento sortivo de Pb nos diferentes adsorventes.

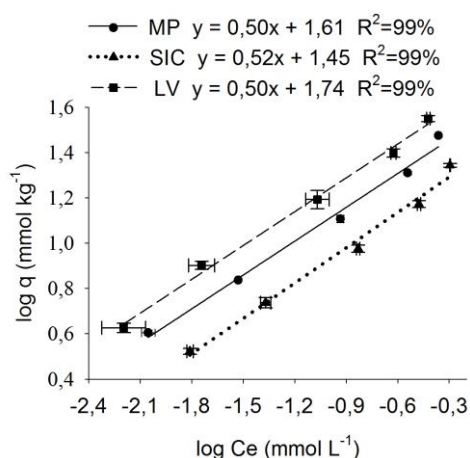
Para proceder com a dessorção, foram adicionados 30 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  sobre o adsorvente e ao remanescente da solução de equilíbrio da adsorção. Na sequência, seguiram-se os mesmos procedimentos adotados na adsorção: tempo, agitação, centrifugação e quantificação de Pb. As quantidades dessorvidas foram calculadas descontando-se a concentração presente na solução remanescente da adsorção e a porcentagem dessorvida obtida pela divisão da quantidade dessorvida pela quantidade adsorvida. Os resultados foram ajustados às equações de regressão com base no coeficiente de determinação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da adsorção de Pb na MP, no SIC e no LV foram adequadamente descritos pelo modelo de Freundlich, com coeficientes de determinação iguais a 99% para todos os



adsorventes (Figura 1). À medida em que se aumentaram as concentrações de equilíbrio em função da adição de maiores quantidades de adsorbato, houve um incremento na quantidade adsorvida de Pb. O aumento da concentração de adsorbato em solução favorece a adsorção por meio da diversificação das espécies de Pb em solução devido à formação de diferentes pares iônicos. Adicionalmente, tem-se a ação de forças eletroquímicas, contribuindo para um maior acúmulo dessas espécies nas superfícies adsorventes (Costa et al., 2012).



**Figura 1** - Equação linearizada de Freundlich na matéria-prima usada na fabricação de telhas (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV), obtida por meio da função logarítmica da quantidade adsorvida de Pb ( $q$ ,  $\text{mmol kg}^{-1}$ ) versus a função logarítmica da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ,  $\text{mmol L}^{-1}$ ). Quantidade inicial na solução de adsorção de  $0 - 0,75 \text{ mmol L}^{-1}$  de Pb equivalente a  $0 - 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Considerando a forma padrão  $y = ax + b$  como equivalente à forma linearizada, tem-se  $y = \log q$ ,  $a = 1/n$ ,  $x = \log C_e$  e  $b = \log k_F$ .

O material que mais adsorveu Pb foi o LV, seguido da MP e do SIC. A maior capacidade de adsorção do LV e da MP está relacionada ao menor valor de PESN, ao maior teor de matéria orgânica e às diferenças na mineralogia observadas pelas diferentes concentrações  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extraídas pelo ataque sulfúrico (Tabela 1). Os adsorventes apresentam caráter anfótero podendo manifestar cargas positivas ou negativas em função da variação do pH do meio. Quando o valor de pH do meio se encontra acima do PESN dos adsorventes tem-se a geração de cargas negativas, dependentes de pH, na superfície das micelas minerais e orgânicas, o que contribui para maior atração e retenção de espécies catiônicas (Sparks, 1995).

O predomínio de cargas negativas pode contribuir para aumentar a adsorção de Pb, embora a atração eletrostática não seja o principal

mecanismo responsável pela retenção desse metal catiônico. Pierangeli et al. (2001) comprovaram por meio da variação da força iônica da solução de equilíbrio, que o Pb é adsorvido predominantemente por adsorção específica ou por complexo de esfera interna, não fazendo parte do complexo de troca da grande maioria dos Latossolos avaliados no trabalho.

Soma-se à maior densidade de cargas negativas dos adsorventes LV e MP, a contribuição da própria matéria orgânica como matriz adsorvente. Esse componente da matriz sólida, além de apresentar elevada densidade de cargas negativas, possui grande área superficial específica contribuindo, de forma expressiva, para a adsorção de espécies catiônicas de Pb. Esse efeito também foi comprovado na adsorção de Pb em Latossolos brasileiros (Pierangeli et al., 2007). Em Latossolos com textura semelhante e com mineralogia contrastante avaliados por esses autores, a matéria orgânica e, conseqüentemente, a maior capacidade de troca de cátions contribuíram para maior adsorção de Pb. Esses mesmos autores evidenciaram maior relevância dos atributos químicos na adsorção de Pb comparados aos atributos mineralógicos.

Considerando a equação linearizada de Freundlich, foram calculados os seus parâmetros de sorção (Tabela 2). O valor de capacidade de adsorção de Pb, representado por  $k_F$ , foi maior no LV, seguido da MP e do SIC. Para a constante de Freundlich ( $n$ ), a ordem crescente foi a seguinte  $\text{SIC} < \text{MP} = \text{LV}$ .

**Tabela 2** - Parâmetros da equação de sorção de Freundlich, obtidos por meio da equação linearizada, calculada pelo resultado de adsorção de Pb nos adsorventes

Adsorventes <sup>1/</sup>	Parâmetros de Freundlich <sup>2/</sup>	
	$K_F$ $\text{mmol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$	$n$
MP	40,4	2,0
SIC	28,0	1,9
LV	54,5	2,0

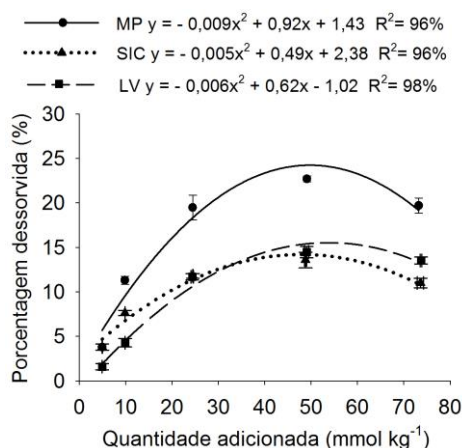
<sup>1/</sup> Adsorventes: MP - matéria-prima da indústria cerâmica, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho; <sup>2/</sup>  $k_F$  - parâmetro de Freundlich,  $n$  - constante de Freundlich; Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ] para a adsorção de Pb.

Com relação à dessorção de Pb, as regressões que descrevem esse comportamento foram quadráticas para os três adsorventes: LV, MP e SIC (Figura 2). Quando se aumenta a quantidade adicionada, tem-se um incremento da quantidade dessorvida. Isso ocorre devido à maior saturação



dos sítios de adsorção, favorecendo o retorno do Pb para a solução.

O material que menos dessorveu Pb foi o SIC, seguido do LV e da MP. Essa menor capacidade dessorviva do SIC está relacionada à menor quantidade adsorvida e ao efeito do tratamento térmico pelo qual o subproduto foi submetido. Constata-se que o tratamento térmico é responsável pela eliminação da matéria orgânica e pelas transformações mineralógicas conferindo maior estabilidade das frações minerais. Essa se constitui a razão de uma menor capacidade sortiva, mas pode ser a provável causa da maior estabilidade das espécies adsorvidas no SIC, impedindo seu retorno para a solução.



**Figura 2** – Porcentagem dessorvida de Pb (%) pelas quantidades crescentes do elemento adicionadas ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) na matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV).

## CONCLUSÕES

O modelo de Freundlich descreveu adequadamente o comportamento sortivo de Pb na MP, no SIC e no LV.

As quantidades adsorvidas de Pb no SIC foram menores que no LV e na MP e as porcentagens dessorvidas foram menores no SIC e no LV.

## AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG (Processo CAG-APQ-01882-12), CAPES e CNPq pelo financiamento do projeto e pelo apoio do ICIAG-UFU, da PROPP-UFU e do DCS-UFLA.

## REFERÊNCIAS

BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils. *Australian Journal of Soil Research*, Victoria, 27:475-492, 1989.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM e CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS – CERH. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acesso em: 14 abril de 2015.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G. & CURI, N. Mono- and Multielement Sorption of Trace Metals on Oxidic Industrial By-products. *Water, Air and Soil Pollution*, 223:1661-1670, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo (CNPq), 1997. 212p.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4th ed. Boca Raton: CRC, 2011. 505 p.

MOREIRA, F. R. & MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Publica*, 15:119-129, 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; LIMA, J. M.; MARQUES, J. J. G. S. M. & FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31:1077-1084, 2001.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVERIA, L. R.; CURI, N. & SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31:819-826, 2007.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*, 32:337-347, 1973.

SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

TAN, K. H. *Principles of soil chemistry*. 4. ed. Georgia, USA: University of Georgia, 2011. 362 p.

ZELAZNY, L. W.; LIMING, H. & VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D. L. (Ed.). *Methods of soil analysis: part 3: chemical methods*. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p. 1231-1253.

