

XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

ADSORÇÃO DE ÍONS DE METAIS PESADOS PELO ÓXIDO DE NIÓBIO(V) HIDRATADO

Harumy Sales Noguchi¹; Maria José de Souza Serafim²

Resumo

Os metais pesados são constituintes normais de todos os ecossistemas, no entanto as atividades humanas vêm aumentando a quantidade circulante destes no ambiente. Em virtude disto, novos métodos de remoção estão sendo pesquisados e usados, o pentóxido de nióbio hidratado é um exemplo, pois é um excelente trocador iônico inorgânico e apresenta requisitos de seletividade e estabilidade necessários à troca iônica. Neste trabalho foi utilizado o óxido de nióbio(V) hidratado como adsorvente frente ao ânion cromato (CrO_4^{-2}) aplicando-se um método de planejamento fatorial de experimentos tecnológicos empregado a dois níveis e três variáveis: massa do adsorvente, tempo de agitação e volume da solução contendo os íons. A caracterização do óxido deu-se por análise termogravimétrica (TG e DTG) e espectroscopia no infravermelho (IV). Os resultados encontrados foram satisfatórios, indicando que o óxido pode ser usado com adsorvente desses íons.

Abstract

Heavy metals are normal constituents of all ecosystems, but human activities are increasing the amount of circulating in the environment. Because of this, new methods of removal are being researched and used, the hydrated niobium pentoxide is an example, it is an excellent inorganic ionic exchanger and presents requirements for selectivity and stability required for ion exchange. In this study was used the hydrate niobium(V) oxide as adsorbent against the chromate anion by applying a method of factorial design experiments in technology employed at two levels and three variables: mass of sorbent, shaking time and volume of solution containing the ions. The characterization of oxide was made, through termical decomposition and chemical analysis, infrared spectra. The results were satisfactory, indicating that the oxide adsorbent can be used with these ions.

Palavras chave: Adsorção, metais pesados, poluição ambiental

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os recursos hídricos tem recebido uma grande carga de poluentes, o que tem contribuído para a modificação de suas características. Às diversas atividades antrópicas, principalmente as de caráter industrial, liberam no meio ambiente, substâncias, elementos ou resíduos tóxicos e perigosos que antes não existiam e causam sérios impactos ao equilíbrio natural, especialmente os que contêm metais pesados (Bianchini, *et.al.*, 2007).

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais pesados dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações, pois podem danificar sistemas biológicos (Salgado, 1996).

As conseqüências dos efeitos tóxicos dos metais sempre foram consideradas como eventos de curto prazo, agudos e evidentes, porém atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas. A manifestação dos efeitos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (Bianchini, *et.al.*, 2007).

Na maioria das vezes esses efeitos são difíceis de serem distinguidos, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. Estudos realizados por vários cientistas levam-nos a acreditar que pessoas idosas e as crianças são mais susceptíveis às substâncias tóxicas.

Recentemente, tem sido noticiado na mídia escrita e falada a contaminação de adultos, crianças, lotes e vivendas residenciais, com metais pesados, principalmente por chumbo e mercúrio (Aceituno, 2002). Contudo, a maioria da população não tem informações precisas sobre os riscos e as conseqüências da contaminação por esses metais para a saúde humana.

O cromo é um metal bastante presente nos efluentes industriais, quando estes são despejados nos cursos d'água sem tratamento adequado, contaminam os organismos aquáticos e acumulam-se no fundo dos seus leitos. A exposição dos seres humanos a essas águas e organismos, podem ocasionar várias doenças e sérios problemas fisiológicos, uma vez que este metal é bioacumulativo no corpo humano (Bianchini, *et.al.*, 2007).

Os resíduos contendo cromo possuem alto poder de contaminação e, com facilidade,

atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são fontes de abastecimento de água em muitas cidades. Em virtude destes fatos, novos métodos de remoção estão sendo pesquisados e usados, dentre eles métodos pode-se destacar a adsorção. Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas (Santos, 2003).

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida (x) e a concentração (c) é conhecida como a isoterma de adsorção (Costa, *et. al.*, 2007).

Os óxidos hidratados de metais polivalentes ocupam uma importante posição entre os sorventes inorgânicos. O óxido de nióbio(V) hidratado, além de ser um excelente trocador iônico inorgânico ele apresenta requisitos de seletividade, baixa solubilidade em meio aquoso e estabilidade necessários ao processo, além de menores custos quando comparados às resinas orgânicas (Egorov, 1967).

Neste trabalho foram realizadas várias reações diretamente com óxido de nióbio(V) hidratado com cerca de 20% de água, com os íons de cromo(VI) em soluções aquosas diluídas. A quantificação dos íons adsorvidos foi determinada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica e os resultados obtidos revelaram-se bem satisfatórios.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o estudo da adsorção dos ânions cromato (CrO_4^{-2}) pelo óxido de nióbio(V) hidratado utilizou-se um modelo estatístico de planejamento de pesquisa e análise de resultados. Deste modo obteve-se não só grande economia de custo a ele associada, mas principalmente a certeza sobre os resultados e sobre a escolha de teorias que, de outra forma, igualmente explicariam o fenômeno investigado (Cerrini, 1992). O método de planejamento fatorial de experimentos tecnológicos empregado a dois níveis e 3 variáveis apresenta 8 experimentos, onde o nível inferior foi representado por (-) e o nível superior por (+). Foram analisados os seguintes parâmetros: massa do

trocador, tempo de agitação e volume da solução contendo os íons, conforme apresenta a tabela 1.

Amostras padrão de cromato de potássio foram preparadas, a curva de calibração construída utilizando-se o comprimento de onda de máxima absorção. As soluções foram mantidas em agitação constante em uma mesa agitadora pelo tempo pré-determinado, seguida da leitura das absorbâncias no espectrofotômetro. Pela variação da concentração de cromato determinou-se a concentração deste no equilíbrio.

Tabela 1. Variáveis e seus níveis estatísticos para o emprego no planejamento fatorial de experimentos tecnológicos (Serafim, 1994)

Variáveis	Código	Nível inferior (-)	Nível superior (+)
Massa do trocador (mg)	A	200	1000
Tempo de agitação (min.)	B	20	40
Volume da solução de cromato (mL)	C	2	18

Tabela 2. Matriz de Bloco para oito experimentos

Experimentos	Variável – A	Variável – B	Variável – C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	+	+	-
4	+	+	+
5	-	+	+
6	-	-	+
7	-	+	-
8	+	-	+

3. MATERIAIS

3.1 – ÓXIDO DE NIÓBIO(V) HIDRATADO – $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Pentóxido de nióbio(V) hidratado (nióbia HY – 340), produto estável, insolúvel em água que apresenta as seguintes características.

Amostra	Área total de poros (m^2/g)	Porosidade (%)	Área superficial BET (m^2/g)	Composição aproximada
AD/2112	58,10	49,3	164	Nb_2O_5 --- 80% H_2O --- 20%

A composição permitiu calcular a fórmula aproximada do produto como: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$

3.2 – REAGENTES E SOLVENTES

O reagente utilizado de grau P. A. (cromato de potássio) adquirido da Merck, foi utilizado sem purificação.

As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização do pó, o óxido de nióbio(V) hidratado deu-se por análises termogravimétricas utilizando-se uma termobalança Shimadzu Thermogravimetric Analyser modelo TGA – 50, com razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinho de platina, ao ar que oferece oxigênio suficiente para a combustão completa do ligante orgânico e formação de Nb_2O_5 como resíduo. A figura 1 apresenta as curvas termogravimétricas (TG e DTA) do óxido de nióbio(V) hidratado. A curva TG mostra a perda de massa ocorrendo em uma só etapa, sendo devido à eliminação de moléculas de água na superfície do sólido, onde houve perda de 17,59% da amostra de origem do óxido.

O espectro no infravermelho (IV) foi obtido no espectrofotômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100, na região entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, com pastilhas de KBr na proporção 2/200 mg. A figura 2 mostra o espectro no IV do óxido de nióbio(V) hidratado. As absorções apresentadas no espectro em $619,633\text{ cm}^{-1}$ corresponde à ligação Nb-O, em $1622,65\text{ cm}^{-1}$ à ligação Nb=O e em $3418,33\text{ cm}^{-1}$ à presença de grupo OH (H_2O).

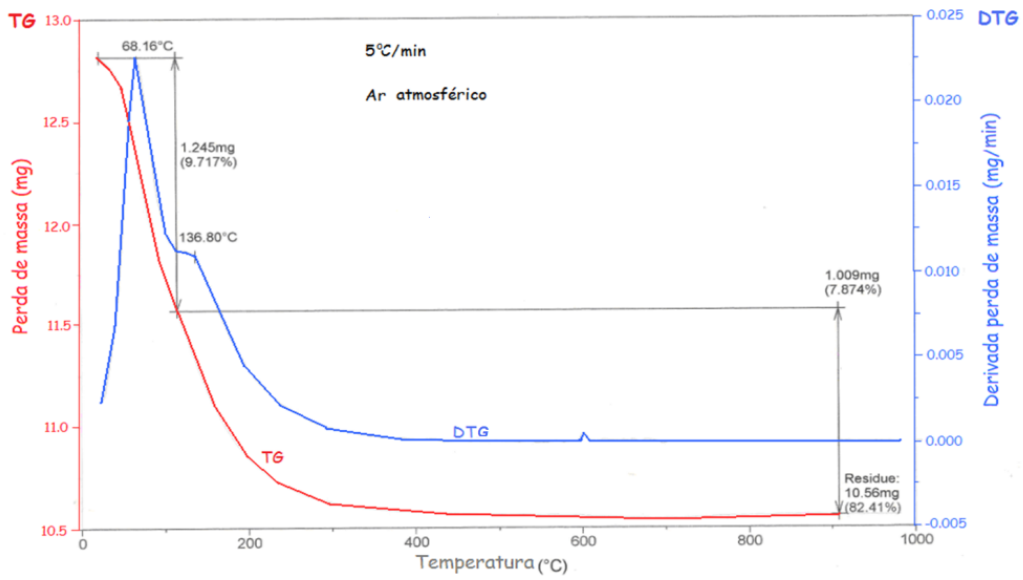


Figura 1. Curvas de TG e DTG do óxido de nióbio(V) hidratado

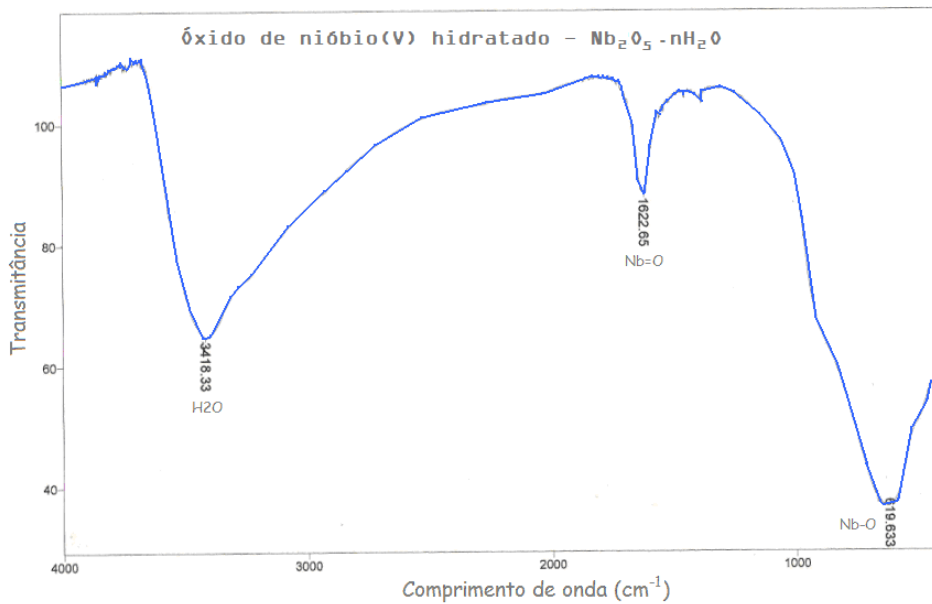


Figura 1. Espectro no IV do óxido de nióbio(V) hidratado

A tabela 3 mostra os resultados do planejamento fatorial proposto no estudo da adsorção dos ânions cromato pelo óxido de nióbio(V) hidratado.

Experimentos	Conc. inicial solução cromato (10⁻⁵) (mol.L⁻¹)	Conc. Final solução cromato (10⁻⁵) (mol.L⁻¹)	Íons adsorvidos (%)	Nº mols de íons cromato adsorvidos (10⁻⁵)
1	8,0000	1,1875	85,1556	2,2708
2	8,0000	1,1949	85,0638	2,2684
3	8,0000	0,9413	88,2338	2,3529
4	72,0000	5,8719	9,1844	2,2042
5	72,0000	8,1918	8,8626	2,1270
6	72,0000	9,2287	8,7182	2,0924
7	8,0000	1,5604	80,4950	2,1465
8	72,0000	7,2668	8,9072	2,1377

Com os resultados apresentados na tabela 3 observa-se que o melhor resultado foi obtido no experimento número 3 do planejamento fatorial, com adsorção de 88,2338% dos íons. Nos experimentos 4, 5, 6 e 8 obteve-se resultados próximos, entretanto, a concentração inicial de cromato nesses é nove vezes maior que no experimento 3. Desta forma, as condições que a adsorção de íons cromato pelo óxido de nióbio(V) ocorreu mais satisfatoriamente com maior massa do trocador, maior tempo de agitação e com mais baixa concentração do sal.

5. CONCLUSÕES

O material adsorveu íons cromato, provavelmente, devido a um alto valor de área superficial, alta porosidade e pela irregularidade na estrutura interna, uma vez que o óxido hidratado é amorfo. Logo, a não cristalinidade, ou seja, a desordem microestrutural do composto facilitou a difusão dos íons cromato, efetivando a adsorção.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ACEITUNO, J. (2002). *Ministério inspeciona atendimento aos contaminados por chumbo*. O ESTADO DE SÃO PAULO, 2002.

BIANCHINI, L.; BARENHO, P.; GARCIA, T. (2007). *Contaminação ambiental por metais pesados*. São Paulo: Colégio Marista São Francisco, 16 p.

COSTA, S.; ZOCHE, J.J.Ç.; SOUZA, P.Z. (2007). *Absorção de Metais Pesados (Zn e Pb) por Axonopus obtusifolius (Raddi) em Áreas Degradadas pela Mineração de Carvão, SC, Brasil*. Porto Alegre: Revista Brasileira de Biociências, v. 5, supl. 1, pp. 795-797

EGOROV, Y. V.; SUKHAREV, Y. I.; LYUBIMOV, E. I.; KRYLOV, E. I. (1967). *Hidrated niobium pentoxide as an ion exchanging amphotite*. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., v. 7, p. 15

CERRINI, R.; BOAS, V. (1992). *La importância del metodo en la investigacion tecnologica*, CETEM/CNPq

SALGADO, P.E.T. (1996). *Toxicologia dos metais*. In: OGA, S. *Fundamentos de toxicologia*. São Paulo, cap. 3.2, pp. 154-172

SANTOS, M.A.S. (2003). *Isoterma de Adsorção*. Santa Maria: Departamento de Física. Universidade Federal de Santa Maria

SERAFIM, M.J.S. (1994). *Obtenção e caracterização do hidróxido de nióbio(V) como trocador iônico*. São Paulo: FAENQUIL, p 1-6 e 28