

CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL HÍBRIDO, À BASE DE VERMICULITA E QUITOSANA, PARA REMOÇÃO DE ÍONS CHUMBO (PB⁺²) DE EFLUENTES AQUOSOS

Characterization and use of a hybrid material, based on vermiculite and chitosan, for lead ions removal (PB⁺²) from aqueous effluents

Anne Priscila Oliveira da Silva¹; Jailson Vieira de Melo²; Sibebe Berenice Castellã Pergher³.

¹Doutora em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Peneiras Moleculares. Nome para citação: SILVA, A. P. O.

² Professora adjunta do Instituto de Química, Pró-Reitora Adjunta de Pesquisa, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares. Nome para citação: PERGHER, S. B. C.

³ Professor adjunto do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Química Analítica. Nome para citação: MELO, J. V.

Data do recebimento: 16/04/2017 - Data do aceite: 30/06/2017

RESUMO: A vermiculita e a quitosana, ambos de origem natural, vêm sendo estudadas como materiais capazes de remover metais pesados de efluentes aquosos por apresentarem propriedades interessantes como troca iônica e complexação de metais, respectivamente. Neste trabalho, preparou-se um material híbrido em que partículas de vermiculita foram revestidas com a quitosana com a finalidade de aplicação para remoção de íons Pb⁺² de efluentes aquosos. O material híbrido e os materiais de partida foram caracterizados utilizando-se várias técnicas como espectroscopia na região do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e determinação da área específica pelo método BET. Os resultados confirmaram a formação do material híbrido, através das bandas características de cada material no IR, pela diminuição da área específica da vermiculita após interação com a quitosana, pela uniformidade da morfologia pela MEV (não apresentou fases segregadas) e pela perda de massa (TG), comprovando a incorporação da quitosana na vermiculita. A melhor interpretação para os dados de equilíbrio foi determinada pela isoterma de Freundlich. O estudo cinético de adsorção mostrou que o modelo de pseudo segunda ordem descreve

melhor o processo de adsorção, sendo encontrado $K_2 = 0,024 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $Q_{\text{máx}} = 25,75 \text{ mg g}^{-1}$.

Palavras-chave: Vermiculita. Quitosana. Metais pesados. Adsorção e material híbrido.

ABSTRACT: Vermiculite and chitosan, both of natural origin, have been studied as materials capable of removing heavy metals from aqueous effluents because they have interesting properties such as ion exchange and metal complexation, respectively. In this work, a hybrid material was prepared in which vermiculite particles were coated with the chitosan with the purpose of application for the removal of Pb^{+2} ions from aqueous effluents. The hybrid material and the starting materials were characterized by using various techniques such as Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and determination of the specific area by the BET method. The results confirmed the formation of the hybrid material, through the bands characteristic of each material in the IR, by the reduction of the specific area of the vermiculite after interaction with the chitosan, by the uniformity of the morphology by SEM (no segregated phases) and by mass loss (TG) proving the incorporation of chitosan into vermiculite. The best interpretation for the equilibrium data was determined by the Freundlich isotherm. The kinetic adsorption study showed that the pseudo second order model describes the adsorption process better, with $K_2 = 0.024 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $Q_{\text{max}} = 25.75 \text{ mg g}^{-1}$.

Keywords: Vermiculite. Chitosan. Heavy metals. Adsorption and hybrid material.

Introdução

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química decorrente do lançamento de despejos residenciais e industriais. Os metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não biodegradável. (CARVALHO et al., 2008). A presença desses íons nos efluentes produzidos por diversos tipos de indústrias, tais como, as de galvanoplastia, tintas e de baterias representam uma forma de contaminação dos recursos hídricos, cuja qualidade das águas torna-se cada vez mais

comprometida, podendo esses metais ser disseminados via cadeia alimentar. (DRAGAN et al., 2010; NGAH; FATINATHAN, 2008; MAHMOULD, 2010). Assim sendo, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados diretamente em rede pública, para tratamento conjunto com efluente doméstico.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos. Técnicas convencionais tais como precipitação por via química, ultra-filtração, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, troca iônica e

eletrodialise são utilizados para a remoção destes íons presentes em efluentes industriais. (KUMAR et al., 2011; DINU; DRAGAN, 2008; KWON et al., 2010). O processo de adsorção com carvão ativado demonstra-se como uma técnica eficiente, no entanto este método possui o custo de gerar o carvão ativado que, muitas vezes, gera resíduos (águas ácidas) que podem contaminar o meio ambiente. Por esta razão, atualmente estão sendo desenvolvidos novos materiais, de baixo custo e mais eficazes, para o tratamento destes despejos. (VELI; ALYUZ, 2007). A vermiculita e a quitosana vem sendo investigados como adsorventes naturais de metais por apresentarem alta capacidade adsorviva e custo baixo.

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado pertencente ao grupo das micas. Possui uma estrutura do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício (SiO₄), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio. (ABOLLINO et al., 2007). A substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ origina uma carga negativa, que pode ser parcialmente compensada por uma camada de cátions trocáveis no espaço interlamelar de sua estrutura. (ZHANG et al., 2009). A sua utilização como adsorvente tem se destacado devido a sua alta capacidade de troca iônica, tornando-se capaz de imobilizar componentes tóxicos presentes em solução e, por este motivo, este argilomineral vem sendo utilizado em tratamentos de efluentes industriais na remoção de metais pesados. (FONSECA et al., 2005; MASINI; SANTOS, 2007). O processo de adsorção, nos argilominerais vermiculita e esmectita, pode ocorrer por dois mecanismos distintos: (1) troca iônica nos sítios planares, resultando na interação entre os íons metálicos e as cargas negativas presentes no mineral; (2) através da interação com os grupos Si-O e

Al-O na superfície externa desses minerais (MALANDRINO et al., 2006; STYLIANOU et al., 2007).

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, obtido pelo processo de desacetilação da quitina, oriunda das cascas de caranguejo, camarão e também da parede celular de algas verdes, alguns fungos e leveduras. (JANEGITZ et al., 2007; BARONI et al., 2008). Esta vem sendo utilizada como adsorvente, devido a sua capacidade de complexação de metais, que advêm do grupamento -NH₂ e -OH presentes em sua estrutura. (SWAYAMPAKULA et al., 2009; PAULINO et al., 2007; ZHOU et al., 2009). As excelentes características de adsorção de metais pesados pela quitosana podem ser atribuídas a algumas propriedades, tais como, (1) hidrofiliçidade elevada devido ao grande número de grupos hidroxila das unidades de glicose, (2) a presença de um grande número de grupos funcionais (acetamido, amino primário e/ou grupos hidroxila), (3) alta reatividade química desses grupos e (4) estrutura flexível da cadeia polimérica. (MIRETZKY; CIRELLI, 2009).

Os objetivos deste estudo foram preparar e avaliar a funcionalidade do material híbrido, obtido a partir de vermiculita expandida e quitosana, em relação à remoção de íons Pb²⁺ do meio aquoso, através de ensaios de adsorção, bem como avaliar os parâmetros associados à cinética de adsorção, utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Material e Métodos

Preparação do Material Híbrido

A vermiculita expandida foi adquirida da Eucatex Agro e a quitosana com grau de

desacetilação igual a 86,5%, obtido da indústria Polymar Ltda (Brasil). A amostra de vermiculita foi moída em moinho de lâmina e em seguida foi peneirada em peneira com malha de 0,300 mm de abertura (48 mesh). 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⁻¹ durante 24 horas sob agitação a temperatura ambiente. Uma alíquota de 250 mL da solução obtida foi adicionada a 50 g de vermiculita. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento para evaporação da água. Após essa etapa, o material foi lavado com solução alcalina de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ 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. O produto final foi filtrado e seco em estufa a 110 °C para remoção completa da umidade.

Preparo do Efluente Sintético

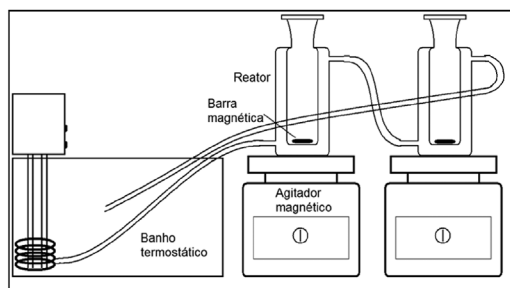
O efluente sintético foi preparado a partir do PbNO₃ de pureza analítica, empregando-se concentrações de Pb²⁺ na faixa de 20 a 1000 mgL⁻¹.

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 1.

Os ensaios para remoção de Pb²⁺ foram realizados adicionando-se 50 mL das soluções (efluentes sintéticos com faixa de concentração entre 20 e 1000 mg L⁻¹) ao reator. Em seguida, a temperatura foi acom-

Figura 1 - Sistema usado no estudo de adsorção de íons Pb²⁺.



panhada 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, que foi avaliada num espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 50EAA.

Os ensaios de cinética foram realizados da mesma forma, empregando uma solução de Pb²⁺ 1000 mg L⁻¹ e acompanhou-se o tempo de adsorção em intervalos entre 1 e 90 minutos.

Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são expressões matemáticas utilizadas para análise da relação da capacidade de adsorção e a concentração do adsorbato na solução. (FEBRIANTO et al., 2009). Essas isotermas são desenvolvidas a partir de mecanismos propostos de adsorção e dentre estes modelos, os mais conhecidos são os modelos de Langmuir e de Freundlich. (DEMIRBAS, 2008; WAN et al., 2010). Neste trabalho se avaliou as duas isotermas no sentido de encontrar qual delas descreve melhor os resultados experimentais. A Equação geral que representa a isoterma

de Langm

$$Q = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação (3)} \quad (3)$$

Onde: Q representa a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); Q_m é capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração no equilíbrio (mg/L); K_L e b constantes de equilíbrio (L/mg).

A expressão matemática da isoterma de Freundlich que denota a capacidade de adsorção Q é dada pela Equação (4):

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Na forma linearizada, a Equação (4) torna-se a Equação (5):

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (5)$$

Onde K_F e n constantes de equilíbrio de Freundlich; C_e é concentração no equilíbrio (mg/L).

Os valores de $1/n$ e K_F estão relacionados com a capacidade do adsorvente em reter o soluto. O coeficiente $\ln K_F$ pode ser entendido como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida no material. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorviva, maior será o K_F . (FUNGARO; SILVA, 2002).

Caracterização do Material

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Thermo Nicolet Nexus 470, na região de 4000-400 cm⁻¹. Essas análises foram realizadas com o material adsorvente, previamente disperso em KBr seco, na proporção de 1 % e posteriormente prensado na forma de pastilhas. Os espectros

foram obtidos em 30 repetições.

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em uma termobalança Shimadzu, modelo 51H com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera de ar, vazão de gás 50 mL min⁻¹ e faixa de temperatura entre 30 e 700 °C.

As análises de área específica foram realizadas pelo método BET, utilizando-se o equipamento BET NOVA, tendo como adsorbato o gás nitrogênio. Essas análises foram realizadas com a argila em suas formas natural e revestida, com massas iguais a 0,455 e 0,464 g, respectivamente.

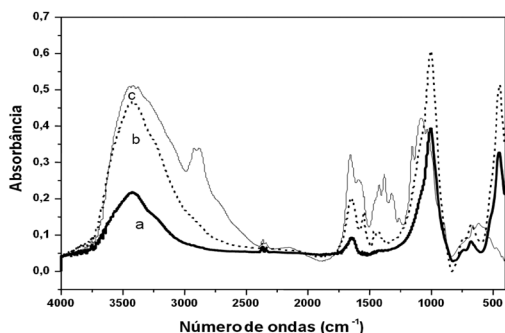
Resultados e Discussão

Caracterização do Material

Os espectros na região do Infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e mostram grupamentos funcionais característicos tanto da argila quanto da quitosana em suas formas naturais ou na forma de material híbrido, conforme Figura 2(a) - (c). O espectro da vermiculita natural, Figura 2(a), 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 a presença de água de hidratação. Também são observadas vibrações características de estiramentos simétricos em 1008 e 680 cm⁻¹ das ligações Si-O e Al-O, respectivamente. Em 455 cm⁻¹ observa-se uma transição típica de argilas, 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.

Na Figura 2 (b) é mostrado o espectro referente à vermiculita revestida, onde se observa uma absorção sob a forma de uma banda larga e intensa acima de 3000 cm⁻¹

Figura 2 - Espectro de infravermelho (a) vermiculita, (b) vermiculita/quitosana e (c) quitosana.

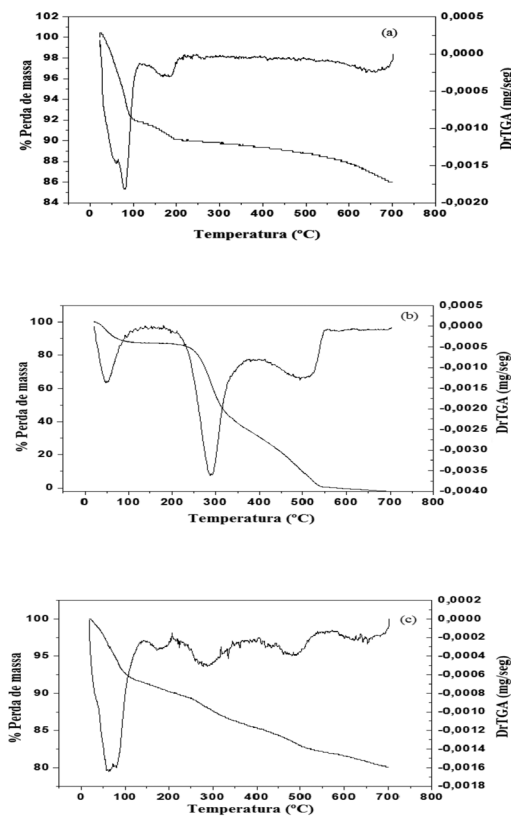


com máximo de absorção em 3423 cm^{-1} . Essa banda foi atribuída aos grupamentos O-H característicos da vermiculita e O-H e N-H da quitosana. Um pequeno ombro em torno de 3.000 cm^{-1} foi atribuído à presença de grupamentos contendo ligações do tipo C-H da quitosana. Na região entre 1750 e 1250 cm^{-1} são observados quatro picos característicos da presença de diferentes grupos funcionais. O primeiro pico em 1640 cm^{-1} está relacionado à deformação angular de moléculas de água presentes na estrutura da argila. O segundo pico, em 1550 cm^{-1} , é característico da deformação angular simétrica no plano de grupamentos NH_2 presentes na estrutura do material orgânico. O terceiro e quarto picos aparecem na região do espectro situada entre 1400 e 1500 cm^{-1} , os quais podem ser atribuídos aos grupos CH_2 e CH_3 da quitosana. As transições observadas em números de onda baixo de 1250 cm^{-1} são todas características, basicamente, da vermiculita, pois, além da baixa intensidade das transições da quitosana nesta região, o percentual desse polímero na composição do material híbrido é pequeno. O espectro da quitosana, apresentado na Figura 2 (c), exhibe bandas em 3421 cm^{-1} decorrentes dos estiramentos O-H 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). Em $1656,6\text{ cm}^{-1}$ aparece uma transição característica do

estiramento simétrico no plano de grupamentos 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 associada aos ésteres saturados presentes na estrutura da quitosana e uma absorção em $1154,7\text{ cm}^{-1}$ atribuída à deformação de C-O de álcool primário. (MA et al., 2009).

A Figura 3 (a) - (c) mostra as curvas termogravimétricas da vermiculita natural, vermiculita/quitosana e da quitosana, respectivamente.

Figura 3 - Curvas termogravimétricas (a) vermiculita natural, (b) quitosana e (c) vermiculita/quitosana.



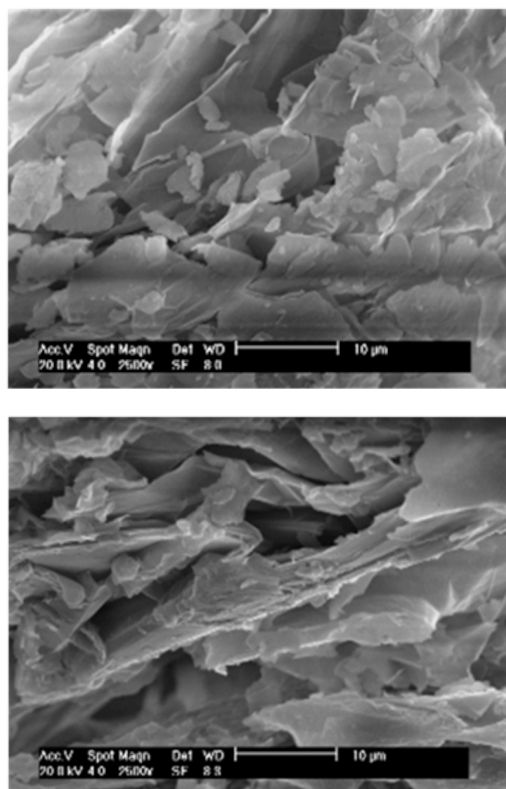
Para vermiculita natural, pode-se observar três eventos de perda de massa. O primeiro de $8,1\%$ é observado no intervalo de $32-109\text{ }^\circ\text{C}$, que é devido à evaporação da água de adsorção. O segundo de $1,8\%$ ocorre no

intervalo de 119-204 °C, que está associado ao desprendimento das moléculas de água do espaço interlamelar da estrutura. O terceiro de 0,5% ocorreu em 600-700 °C, devido à perda do grupo hidroxila da estrutura. (MOUZDAHIR et al., 2009). Pode-se observar no final da análise uma perda total da massa de 10,4 %. A Figura 3(b) mostra a curva termogravimétrica da quitosana, onde se observa três eventos de perda de massa. O primeiro, entre 51 e 100 °C (11,95%), foi atribuído à perda de água de adsorção. É importante ressaltar que essa perda de água pode ocorrer em temperaturas inferiores a 100 °C devido o fluxo do gás de arraste. A segunda etapa de perda de massa ocorre em 289 °C (49,03 %) e a terceira em torno de 490 °C (31,9 %), ambas correspondem à decomposição de matéria orgânica. A partir da temperatura de 500 °C foi observada a degradação total da amostra, indicando a ausência de cátions inorgânicos no material analisado. (MA et al., 2009). Na figura 3(c) são observados cinco eventos de perda de massa. O primeiro e o segundo eventos estão relacionados à perda de água de adsorção e de coordenação presentes no espaço interlamelar da estrutura. O terceiro e o quarto eventos, com perdas de massa de 4,07 e 3,03%, respectivamente, ocorrem no intervalo de temperatura entre 250 e 500 °C e estão relacionados à degradação do material orgânico. O quinto evento situa-se no intervalo de 608 a 699 °C, onde se observa uma perda de massa de 1,21%, um valor maior do que o apresentado pela vermiculita natural durante o ensaio termogravimétrico. Este resultado pode estar associado a resíduo orgânico da estrutura. Na Figura 3c, pode-se observar uma variação total da massa de 17,8 % demonstrando uma diferença de perda de massa de 7,4% em relação à vermiculita natural. Esses resultados, juntamente com os obtidos pela técnica de infravermelho, confirmam que a quitosana foi incorporada à superfície da argila.

As análises texturais apresentaram uma diminuição da área específica após a incorporação da quitosana de 9,41 a 3,69 m²/g.

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Imagem da superfície (a) da vermiculita e (b) do material híbrido vermiculita/quitosana.

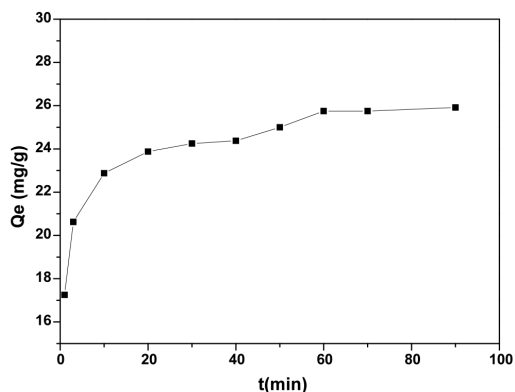


A imagem apresentada na Figura 4(a) mostra a superfície da vermiculita natural, onde pode ser verificada uma estrutura composta de lamelas maiores recoberta de partículas menores. Após o recobrimento da argila com a vermiculita, o material híbrido obtido apresenta-se sob a forma de agregados maiores sem a presença das partículas lamelares na superfície, Figura 4 (b). Essa alteração na superfície reforça o resultado da análise de BET que apontou a diminuição da área específica.

Estudos Cinéticos

A Figura 5 apresenta os resultados da quantidade adsorvida de Pb^{2+} em função do tempo, onde podemos observar uma tendência ao equilíbrio em torno de 20 minutos com uma capacidade adsorção de aproximadamente 25 mg de Pb^{2+} /g de adsorvente. Porém, o equilíbrio do adsorbato entre a solução e o adsorvente é atingido em cerca de 60 minutos com capacidade máxima de adsorção, Q_e , de 25,75 mg/g.

Figura 5 - Quantidade de Pb^{2+} adsorvida pelo material híbrido em função do tempo.



As Figuras 6 (a) e (b) foram obtidas a partir da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados da Figura 5. O modelo de Lagergren para cinética de pseudo primeira-ordem é representado pela Equação 1.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

Os dados obtidos foram lançados em um gráfico de $\ln(Q_e - Q_t)$ em função de t , onde Q_t é o valor de Q_e no tempo t e k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}).

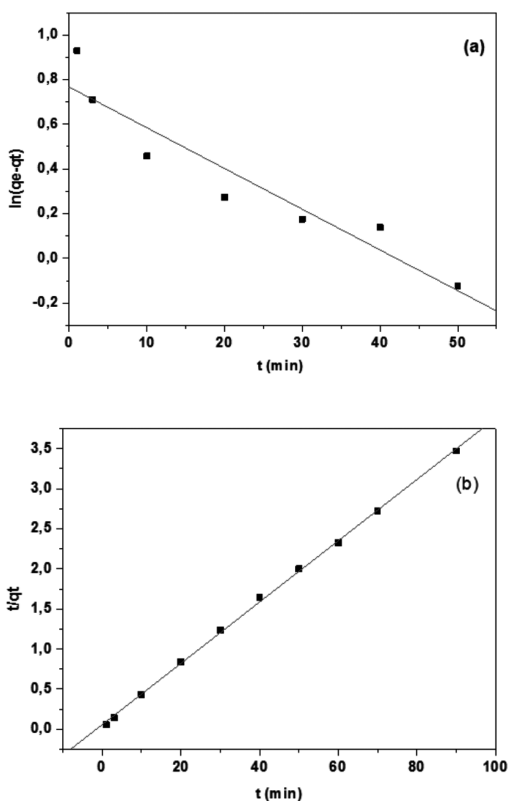
Posteriormente, tratou-se os dados por um modelo cinético de pseudo segunda-ordem utilizando-se a Equação 2:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A Figura 6 (b) representa o gráfico obtido a partir da Equação 2, traçando-se $1/Q_t$ em função de t . O coeficiente angular da reta é $1/Q_e$ e o coeficiente angular igual a $1/(k_2 Q_e^2)$.

Figura 6 - Modelos cinéticos para os ensaios com o material híbrido. (a) pseudo - primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.



Os valores do coeficiente de correlação (R^2) e dos parâmetros cinéticos extraídos a partir dos dois modelos estão apresentados na Tabela 2.

Os valores de R^2 sugerem que ambos os modelos descrevem a cinética da adsorção

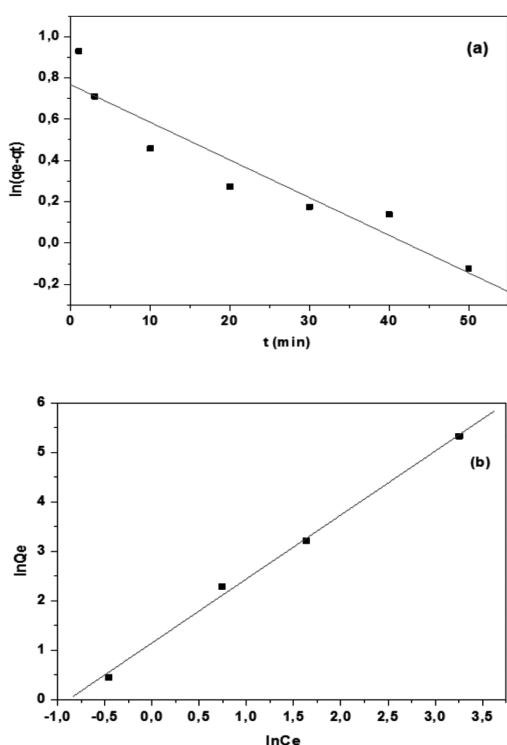
Tabela 1 - Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos modelos pseudo-primeira e segunda ordem.

Modelo cinético	Coefficiente de correlação (R ²)	Qe (mg/g)	Constante cinética (K)
Pseudo-primeira ordem	0,949	5,841	0,041
Pseudo- segunda ordem	0,999	26,310	0,024

Tabela 2 - Parâmetros das constantes de Langmuir e Freundlich

Langmuir	Freundlich
R ² =0,912	R ² =0,999
K _L = 47,61	K _F = 3,19
Qm= 177,44	n= 0,774

Figura 7 - Forma linear da isoterma (a) de Langmuir e (b) de Freundlich.



em estudo, porém o de pseudo-segunda ordem descreve melhor. Segundo (Ding et al., 2006), o mecanismo principal que controla a cinética pseudo-segunda ordem é a reação química. Em relação ao material de estudo pode-se considerar a possibilidade de dois tipos de interação com os íons Pb²⁺, uma fraca, a troca iônica vinculada à argila e uma forte, a complexação com os grupos funcionais do polímero. Como o modelo

pseudo-segunda ordem adaptou-se melhor aos resultados, com um valor de R² igual a 0,999, é um indicativo de que o mecanismo de interação predominante seria a complexação entre os íons metálicos e grupos funcionais da quitosana.

As curvas apresentadas na figura 7(a) e (b) foram obtidas a partir das formas linearizadas das isotermas de Langmuir e Freundlich.

O comportamento linear da curva 7(b), bem como seu valor de R², 0,999, apresentado na Tabela 2, indicam que os dados experimentais se adequam melhor ao modelo de Freundlich.

Em geral, nos sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas. Em estudo de adsorção de íons metálicos em amostras de solo, (SPOSITO, 1989) descreve que o valor de n está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos no material adsorvente. (LINHARES et al., 2008). Também observam que a isoterma de Freundlich descreve o comportamento cinético da adsorção de Pb²⁺ em amostras de solo e interpretaram como sendo devido à presença de sítios ativos com diferentes forças de interação. O material híbrido, utilizado neste estudo, apresenta características semelhantes, uma vez que é constituído de sítios de interação forte, presentes no polímero, e de interação fraca presentes na argila.

Conclusões

Após a análise dos resultados, concluiu-se que o método de preparação do material híbrido é eficiente, produzindo um material com propriedades adsorptivas. As análises por FTIR e térmicas mostram que o material híbrido contém características dos materiais de partida (vermiculita e quitosana). Os parâmetros cinéticos mostram uma cinética do

tipo pseudo-segunda ordem, indicando que o processo de remoção dos íons Pb^{2+} ocorre através de reações químicas. A adsorção segue o modelo de Freundlich, indicando que o processo ocorre em diferentes estágios em função das forças de interação entre os íons Pb^{2+} e o sítio adsorvente. Os resultados da capacidade de adsorção apresentaram que o material híbrido atinge uma capacidade máxima de adsorção de 25,75 mg/g.

AGRADECIMENTOS

Ao PRH-PB-222 pela ajuda financeira para desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M. MENTASTI, E. The efficiency of vermiculite as Natural sorbent for heavy metals. Application to contaminated soil. **Water Air Pollut**, v.181, p.149-160, 2007.
- BARONI, P., VIEIRA, R.S., MENEGHETTI, 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.
- CARVALHO, W. A, VIGNADO, C., FONTANA, J. Ni (II) removal from aqueous effluents by silicated clays. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, 1240-1247, 2008.
- Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. J. **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.
- DINU, M. V, DRAGAN, E. S. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p.1346–1354, 2008.
- DRAGAN, E.S, DINU, M. V, TIMPU, D. Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu^{2+} . **Bioresource Technology**, v. 101, p.812–817, 2010.

- FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y.-H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009
- 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.
- 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.
- 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.
- LINHARES, L. A., EGREJA FILHO, F. B., RENATO IANHEZ, R. E DOS SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.
- MALANDRINO, M., ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., ACETO, M., MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite :Influence of Ph and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.299, p.537-546, 2006.
- 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.
- MIRETZKY, P., CIRELLI, A. F. Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.10–23, 2009.
- MAHMOUD, M. E., HAFEZ, O. F., ALREFAAY, A., Osman, M. M. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. **Desalination**, v.253, p. 9–15, 2010.
- MOUZDAHIR, Y. E., ELMCHAORI, A., MAHBOUB, R., GIL, A., KORILI, S. A. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technol.** n.189, p.2-5, 2009.
- 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.
- 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.
- PAULINO, A. T., GUILHERME, M. R., REIS, A. V., TAMBOURGI, E. B., NOZAKI, J., MUNIZ, E. C. Capacity of adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ 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.
- SILVERSTEIN, R.M, WEBSTER, F.X, KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. sétima ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989, 234p.
- 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.

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.

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.

ZHOU, L.; WANG, Y.; LIU, Z.; HUANG, Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p.995–1002, 2009.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S. D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.122–131, 2011.