

Retenção de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em alumina¹

Sérgia de Souza Oliveira²,
Cláudio Pereira Jordão³
Walter Brune⁴.

RESUMO A mobilidade dos íons metálicos divalentes Pb, Cd, Co e Zn, no meio ambiente pode ser modificada pela interação com matéria inorgânica particulada, por exemplo, com óxidos de alumínio, ferro e manganês, e com a matéria orgânica. Neste trabalho, a retenção de íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+}) por suspensões de alumina (Al_2O_3) foi avaliada em função do pH. Foi encontrado que valores do pH_{50} de cada metal (valor de pH onde ocorre 50% de adsorção do metal) estão relacionados aos valores do pK_1 (constante da primeira hidrólise do metal). Esta relação define a seqüência de afinidade dos metais pelo óxido, que pode ser descrita como $Pb > Zn > Co > Cd$.

Palavras-chave: metais pesados, adsorção, alumina.

ABSTRACT The mobility of metal ions in the environment may be affected by their interactions with oxides of aluminium. The retention on alumina (Al_2O_3) of divalent metal ions is examined as a function of pH. The pH_{50} (the pH required for 50% retention) is inversely proportional to pK_1 (first hydrolysis constant of metals) and defines the selectivity sequence of the substrate for the divalent cations: $Pb > Zn > Co > Cd$.

Key words: Heavy metals, adsorption, alumina.

O controle da concentração de metais pesados e elementos nutrientes disponíveis em ambientes aquáticos, assim como na solução do solo, é de fundamental importância em estudos ambientais.

Segundo Slavek & Pickering (10), a mobilidade de cátions metálicos, como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , no meio ambiente pode ser modificada pela interação com a matéria inorgânica particulada e com a matéria orgânica. A biodisponibilidade de metais é influenciada na presença de óxidos de alumínio e ferro. A adição destes óxidos a soluções nutritivas de culturas afetam a disponibilidade de zinco (8).



Íons metálicos divalentes são adsorvidos especificamente por muitos constituintes do solo, tais como argilo - minerais, sesquióxidos, carbonatos e matéria orgânica, sendo o processo altamente dependente do pH. Outros fatores que afetam o grau de retenção de íons metálicos incluem a concentração do metal, concentração e natureza dos cátions competidores, afinidade, tipo de substrato e a presença de ligantes (4,5). A avaliação das condições de equilíbrio alcançadas pelos íons metálicos em estudos de adsorção é de particular interesse, quando se considera a mobilidade potencial de um cátion nutriente ou poluente.

A adsorção de íons metálicos pelos óxidos de ferro e manganês tem sido extensivamente estudada mas, relativamente muito pouco é conhecido sobre o comportamento do óxido de alumínio frente aos íons metálicos, devido,

¹ Parte da tese de mestrado em Agroquímica do primeiro autor-Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV)

² Bacharel em Química

³ Professor Adjunto IV — DEQ — UFV

⁴ Doctor rer. nat.

em parte, às múltiplas formas nas quais o substrato pode ser encontrado (10). Neste sentido, este trabalho teve como objetivo investigar a afinidade dos metais chumbo, cádmio, cobalto e zinco pelo óxido de alumínio (alumina) isoladamente, em função do pH.

Materiais e Métodos

Foi preparada suspensão aquosa da alumina contendo 2,0000 g l⁻¹ do sólido, a partir de reagente grau cromatográfico (MERCK), partículas de 0,063 - 0,200mm (230 - 70 mesh). A suspensão foi mantida sob agitação até a retirada das alíquotas para os experimentos.

O procedimento de adsorção de íons metálicos em óxido de alumínio empregado neste trabalho foi adaptado do método descrito por Slavek & Pickering (10). Alíquotas de 10 ml da suspensão de alumina foram transferidas para frascos plásticos de polietileno de 50 ml de capacidade, pré-lavados em seqüência, com ácido nítrico diluído e água deionizada até ausência de acidez. Em seguida, foram adicionados volumes adequados de solução de NaOH, de modo que fossem obtidas, após a adição das soluções ácidas dos metais, soluções na faixa de pH 3 a 12. Então, alíquotas de 10 ml da solução de nitratos de chumbo, cádmio, cobalto ou zinco contendo 0,5mmol l⁻¹ do metal foram adicionadas cada vez às suspensões as quais foram diluídas para 25 ml com água deionizada. Foi medido o pH em medidor de pH TECNOW AB-7 digital, equipado com eletrodo de vidro combinado, e os frascos plásticos foram colocados sob agitação mecânica por uma noite, à temperatura de 25°C, num banho termostático acoplado a agitador mecânico.

Os resíduos obtidos na etapa anterior foram coletados em filtros de membrana de 0,45 µm, por ação de vácuo. Foi medido o pH de cada filtrado (pH de equilíbrio), o volume foi completado para 75 ml com água deionizada e os níveis de chumbo, cádmio, cobalto ou zinco foram determinados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Carl Zeiss JENA, modelo AAS3) por aspiração direta das soluções em chama ar-acetileno. A diferença entre a concentração do metal inicialmente adicionada e a concentração do metal em solução forneceu a quantidade de metal adsorvida por aproximadamente 20 mg de óxido de alumínio.

Para se verificar se o substrato foi parcialmente dissolvido ou dispersado, foram determinados os níveis de alumínio por aspiração direta das soluções em chama óxido nitroso-acetileno.

Para se determinar o pH no qual o metal foi retirado da solução apenas por precipitação na ausência de óxido de alumínio, alíquotas de 10 ml da solução de nitratos de chumbo, cádmio, cobalto ou zinco contendo 0,5 mmol l⁻¹ foram transferidas para frascos plásticos de polietileno de 50 ml de capacidade. Em seguida, foram adicionados volumes adequados de solução de NaOH, de modo que fossem obtidas soluções na faixa de pH de 3 a 12. As soluções foram diluídas para 25 ml com água deionizada e os frascos foram colocados para agitar mecanicamente por uma noite, à temperatura de 25°C. Os resíduos foram coletados em filtros de membrana de 0,45 µm, por ação de vácuo, os filtrados obtidos foram diluídos para 75 ml e os níveis metálicos foram então determinados.

Para se determinar o efeito do pH na dissolução da suspensão de alumina em ausência de íons metálicos, alíquotas de 10 ml da suspensão de alumina foram transferidas para frascos plásticos de polietileno de 50 ml de capacidade. Em seguida, foram adicionados volumes adequados de soluções de HNO₃ ou NaOH, de modo que fossem obtidas soluções na faixa de pH de 3 a 12. Estas soluções foram diluídas para 25 ml com água deionizada, sendo os frascos colocados para agitar mecanicamente por uma noite à temperatura de 25°C. Os resíduos foram coletados em filtros de membrana de 0,45 µm, por ação de vácuo, os filtrados obtidos foram diluídos para 75 ml e os níveis de alumínio foram determinados.

Resultados e discussão

Os resultados do efeito do pH na adsorção de chumbo, cádmio, cobalto e zinco em óxido de alumínio são mostrados na Tabela 1. Os valores de pH de equilíbrio foram medidos, no mínimo, após 14 horas de contato entre NaOH, substrato (Al₂O₃) e o íon metálico. Durante este período o pH do sistema diminuiu alguns décimos, podendo ser esta redução atribuída à interação adsorbato/adsorvente e/ou à hidrólise do metal. Tem sido observado (6) que a adsorção de Cd, Co, Cu, Pb e Zn em goethita é seguida pela liberação de 2 (dois) moles de H⁺ da interface óxido-metal.

Tabela 1. Efeito do pH sobre a concentração do íon metálico em solução em presença de óxido de alumínio (concentração inicial do metal em solução: 5 µ moles 75 ml⁻¹, média de 3 repetições).

Metal	pH de equilíbrio	% de adsorção
Chumbo	3,43	2,1
	3,67	5,7
	3,99	16,9
	4,17	19,4
	4,66	28,0
	5,20	49,1
	6,21	82,2
	7,45	100,0
Cádmio	3,96	11,0
	4,39	23,3
	4,60	23,7
	4,93	24,3
	5,55	25,8
	6,07	32,5
	6,74	36,3
	6,90	72,3
	8,20	93,0
Cobalto	3,50	2,5
	4,10	2,5
	4,68	0,0
	6,03	11,2
	6,86	56,5
	8,21	100,0
Zinco	3,89	20,7
	4,88	19,7
	5,82	19,7
	6,25	74,1
	6,71	98,9
	7,10	99,1

Observa-se na Tabela 1 que ocorre uma brusca variação na percentagem de metal adsorvida em uma faixa relativamente estreita de pH. James & Healy (7) também observaram fato semelhante na adsorção de Co em SiO₂ e postularam que isto se deve à precipitação do íon metálico na interface óxido-metal. A adsorção de Cd, Pb, Co e Zn é favorecida pelo aumento do pH na faixa de 3 a 8. A adsorção de chumbo mostra um gradativo aumento na faixa de pH de 3,5 a 7,5, atingindo 50% de adsorção em pH 5,3. Este último valor foi obtido por interpolação gráfica e é denominado como pH₅₀. A partir do pH 5,3, inicia-se a precipitação do chumbo como hidróxido, a mesma completando-se a pH 8,7 (Tabela 2). Slavek & Pickering (10) citam que a transição de adsorção para "adsorção + precipitação" é, arbitrariamente indicada pelo valor do pH₅₀ (valor onde ocorre 50% de adsorção).

Tabela 2. Efeito do pH sobre a percentagem de precipitação do íon metálico na ausência de óxido de alumínio (concentração inicial do metal em solução: 5 µ moles 75ml⁻¹; média de 3 repetições).

Metal	pH de equilíbrio	% de metal precipitado
Chumbo	5,63	6,8
	5,81	23,8
	6,06	90,6
	8,73	100,0
	9,31	100,0
	11,04	100,0
Cádmio	6,07	0,0
	6,11	0,0
	8,37	61,5
	8,85	71,5
	10,09	94,6
	10,97	97,4
Cobalto	7,00	7,8
	8,01	11,5
	8,34	10,0
	9,13	16,8
	9,69	93,3
	11,11	100,0
	12,29	100,0
Zinco	6,04	0,0
	7,43	60,8
	8,35	72,2
	8,56	88,9
	10,30	100,0
	10,39	99,1
	11,65	80,3

Ocorreu uma variação de cerca de 25% na taxa de adsorção de cádmio, quando o pH variou entre 3,96 e 6,74 (Tabela 1). O pH encontrado para adsorver 50% do cádmio em solução foi 6,8, sendo que 97,4% foi precipitado em pH 10,9 (Tabela 2). A adsorção do cobalto apresenta uma pequena variação da taxa de adsorção na faixa de pH de 3,5 a 4,7, sendo o valor do pH₅₀ = 6,7. A precipitação completa do cobalto ocorreu em torno de pH 11 (Tabelas 1 e 2).

Observa-se que a adsorção de zinco foi constante (em torno de 20%) na faixa de pH de 3,9 a 5,8. Acima deste valor ocorre uma brusca variação da taxa de adsorção (Tabela 1), atingindo o pH₅₀ após 0,3 unidade. Observa-se, ainda, que 60,8% do zinco foi precipitado como hidróxido em pH 7,43, havendo redissolução do precipitado a partir do pH 10,30, com o zinco retornando à solução na forma de zincato (ZnO₂²⁻).

Os valores do pH₅₀ dos metais podem ser relacionados aos valores do pK₁ (1ª constante de hidrólise do metal), admitindo-se que as propriedades hidrolíticas destes metais afetem a adsorção nas superfícies dos óxidos (1). O cátion mais facilmente adsorvido é aquele mais facilmente hidrolisado, com a adsorção ocorrendo via espécies metálicas do tipo MOH+. O cátion com menor valor de pK₁ é mais facilmente hidrolisado, desvelando, portanto, maior afinidade pelo óxido. A Tabela 3 mostra a média de valores de pK₁ encontrados na literatura (6).

Tabela 3. Valores da constante de primeira hidrólise (pK₁) dos metais e pH₅₀.

Metal	pK ₁	pH ₅₀
Pb	7,93	5,3
Zn	9,10	6,1
Co	9,40	6,7
Cd	9,60	6,8

Neste trabalho, com o tempo de reação de 14 horas e temperatura de 25°C, observa-se que entre os metais estudados o Pb possui o menor valor de pK₁ e, correspondentemente, o menor valor de pH₅₀. Isto caracteriza alta afinidade deste elemento pelo óxido de alumínio, em relação ao Zn, Co e Cd. O Cd e o Co possuem os mais altos valores de pH₅₀, indicando baixa afinidade relativa destes metais pela alumina.

Resultados similares são descritos na literatura para goethita, onde, através da relação entre pH₅₀ e pK₁ foi encontrada a seguinte seqüência de afinidade pela superfície da goethita: Zn > Cd = Ni (1). A relação entre pH₅₀ e pK₁ pode acarretar um pequeno erro de interpretação dos resultados, devido às diferenças nos valores de pK₁ citados na literatura (Tabela 4).

Tabela 4. Alguns valores de pK₁, citados na literatura.

Pb	Zn	Co	Cd	Referência
6,18	9,60	9,40	9,83	2
7,93	9,10	9,40	9,60	6
—	8,96	—	10,08	1

A afinidade relativa dos metais pelo óxido de alumínio, neste trabalho, pode ser descrita como: Pb > Zn > Co > Cd. No entanto, variações no tempo de reação e temperatura podem causar alterações significativas na ordem de afinidade (1). Na Tabela 5 são encontrados os resultados do efeito do pH na dissolução da alumina. Observa-se que, em média, apenas 2,82% da alumina foi solubilizada na faixa de pH de 3,93 a 10,15.

Tabela 5. Efeito do pH na dissolução da suspensão de alumina em ausência de íons metálicos (concentração inicial de alumínio: 141 µg ml⁻¹, média de 3 repetições).

pH de equilíbrio	% de alumina solubilizada
3,93	2,02
5,19	1,56
6,52	2,23
6,44	2,46
7,10	2,41
8,58	3,91
9,15	3,78
10,15	4,19

A elucidação dos mecanismos responsáveis pela adsorção é de grande interesse. Os modelos sugeridos, mais comumente aceitos, definem que a adsorção ocorre devido, entre outros, à troca iônica ou hidrólise dos metais. Segundo Raij (9), as cargas negativas dos solos podem ser classificadas em cargas permanentes e cargas dependentes do pH. As cargas permanentes existem nas estruturas dos minerais e, por esta razão, estão sempre operantes. As cargas dependentes do pH existem ou não, em função do pH do meio. Os óxidos hidratados de alumínio e ferro podem desenvolver, em suas superfícies, cargas negativas ou positivas, sendo um trocador catiônico ou aniônico, respectivamente. É difícil precisar, para óxidos de alumínio e ferro, as condições exatas de desenvolvimento de cargas no solo. Raij (9) afirma que até aproximadamente pH 6, estes óxidos apresentam cargas positivas enquanto que Enzweiler & Joekes (3) afirmam que os óxidos de alumínio são positivamente carregados até aproximadamente pH 8,4.

Slavek & Pickering (10) observaram que o cádmio foi o metal que apresentou menor afinidade pelo óxido de alumínio e menor porcentagem de recuperação quando extraído. Isto ocorreu devido ao alto pH no qual o cádmio foi adsorvido, sendo que neste pH já existem cargas negativas superficiais que contribuem para a maior retenção do metal. Segundo os valores de pH_{50} (Tabela 3), a adsorção dos íons metálicos ocorreu na faixa de pH de 5,3 a 6,8. A adsorção deve ocorrer, portanto, via cargas negativas permanentes da estrutura do substrato, pois até aproximadamente pH 6, o óxido de alumínio apresenta cargas superficiais positivas; e via cargas superficiais negativas, quando a acidez do meio favorecer o aparecimento destas. Provavelmente, os metais adsorvidos a valores de pH > 6 (Zn, Co e Cd), apesar de terem menor afinidade, devem ser mais fortemente retidos.

Conclusão

Óxido de alumínio, de solos e sedimentos influenciam na mobilidade de íons metálicos presentes na solução do solo e em águas naturais, através de sua capacidade adsorptiva de cátions, que é altamente dependente da acidez do meio. A adsorção dos cátions divalentes estudados (Pb, Cd, Co e Zn) foi favorecida pelo aumento do pH na faixa de 3 a 8. Nesta faixa, o óxido de alumínio poderia contribuir para a imobilização de íons metálicos de correntes de águas naturais, solos e sedimentos poluídos, juntamente com os óxidos de ferro e manganês.

Referências

- 1 — BRUEMMER, G.W. et alii. Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zinc and Cadmium by Goethite. I. Adsorption and Diffusion of Metals. *J. Soil Sci.*, 39: 37-52. 1988.
- 2 — CLIFFORD, A.F. *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*. 2. ed. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1961. 515p.
- 3 — ENZWEILER, J. & JOEKES, I. Ouro, Metal Inerte? *Química Nova*, 11(2): 317-20. 1988.
- 4 — FARRAH, H. & PICKERING, W.F. The Sorption of Copper Species by Clays. I. Kaolinite. *Aust. J. Chem.*, 29: 1167-76. 1976 a.
- 5 — FARRAH, H. & PICKERING, W.F. The Sorption of Copper Species by Clays. II. Illite and Montmorillonite. *Aust. J. Chem.* 29: 1177-84. 1976 b.
- 6 — FORBES, E.A. et alii. The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. *J. Soil Sci.*, 27: 154-66. 1976.
- 7 — JAMES, R. O & HEALY, T.W. Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. I. Co (II) Adsorption on SiO₂ and TiO₂ as Model Systems. *J. Colloid. and Interface Sci.*, 40(1): 42-52. 1972.
- 8 — KALBASI, M. et alii. Mechanism of Zinc Adsorption by Iron and Aluminium Oxide. *Soil Sci.*, 125: 146-50. 1978.
- 9 — RAIJ, B. V. *Avaliação da Fertilidade do Solo*. 1. ed. Piracicaba, Instituto Internacional da Potassa, 1981. 142 p.
- 10 — SLAVEK, J. & PICKERING, W.F. Metal Ion Interaction with the Hydrous Oxides of Aluminium. *Water, Air and Soil Pollution*, 39: 201-16. 1988.

