

Estudo da remoção de Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolecita: uma abordagem cinética e termodinâmica

Study of Cd^{2+} , Cr^{3+} and Pb^{2+} removal in aqueous solution through the scolecite, a Brazilian natural zeolite: a kinetic and thermodynamic approach

Karla Carolina Saqueto^a, Nemésio Neves Batista Salvador^a, Marcos Valério Battisti^b, Ana Marta Ribeiro Machado^{c*}

Palavras chaves:
escolecita, íons metálicos tóxicos, zeólita.

Keywords:
scolecite, heavy metal, zeolite.

ABSTRACT

Due to its favorable physical properties associated to their high physical and chemical stability under normal conditions, natural materials such as zeolites have generally been applied in wastewater treatment to remove pollutants. Cation exchange capabilities of a Brazilian natural zeolite, identified as scolecite, were evaluated for application in wastewater control. In the present work, the potential of scolecite for heavy metal removal (Cd^{2+} , Cr^{3+} , and Pb^{2+}) was investigated. The effects of pH, temperature and metal concentration in solution during the adsorption process were assessed. Isotherms describing the adsorption mechanism were obtained by means of solutions containing 50 mg.L^{-1} of each metal. It was observed that the retention tendency is $Cr^{3+} = Cd^{2+} > Pb^{2+}$ between 50 and 250 mg.L^{-1} it is $Cr^{3+} = Cd^{2+} > Pb^{2+}$ and 200 mg.L^{-1} and 600 mg.L^{-1} . The tendency is more favored in this order $Cd^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+}$. Above 600 mg.L^{-1} the observed tendency of adsorption is $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$. Adsorption of Cr^{3+} and Cd^{2+} is described better through the Freundlich isotherm while Pb^{2+} is described through Langmuir isotherm. The order of desorption is $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$. The adsorption of the studied metals is first order and temperature increase does not influence on cation adsorption drastically.

RESUMO

Devido às suas propriedades físicas favoráveis, associados à alta estabilidade física e química em condições normais, materiais naturais, como as zeólitas, têm sido amplamente aplicadas no tratamento de águas residuárias para remover poluentes. A capacidade de troca catiônica de uma zeólita natural brasileira, identificada como escolecita, tem sido avaliada para aplicação no controle de águas residuais. No presente trabalho o potencial da escolecita para remoção de metais tóxicos (Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+}) foi investigado. Os efeitos do pH, da temperatura e da concentração de metais em solução durante o processo de adsorção foram avaliados. Isotermas descrevendo o mecanismo de adsorção foram obtidas utilizando-se soluções contendo 50 mg.L^{-1} de cada metal. Foi observada a tendência de retenção de $Cr^{3+} = Cd^{2+} > Pb^{2+}$, entre 50 e 250 mg.L^{-1} e $Cr^{3+} = Cd^{2+} > Pb^{2+}$, e entre 200 mg.L^{-1} e 600 mg.L^{-1} , a tendência é mais favorecida, é $Cd^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+}$. Acima de 600 mg.L^{-1} , a tendência de adsorção observada é $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$. Adsorção de Cr^{3+} e Cd^{2+} é melhor descrita pela isoterma de Freundlich enquanto que para o Pb^{2+} é pela isoterma de Langmuir. A ordem de desorção é $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$. A adsorção dos metais estudados segue a cinética de primeira ordem e não foi observada uma expressiva influência da temperatura na adsorção dos cátions.

Recibido 20 de mayo de 2010; Aceptado 21 de diciembre de 2010

^a Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil. nemesio@ufscar.br

^b Instituto de Química de São Carlos, Universidade da São Paulo, Av. Trab. São-carlense 400, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil. mvbtt@iqsc.usp.br

^c Unidade de Gestão de Resíduos, Coordenadoria Especial para o Meio Ambiente, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

* Autor para correspondência: +55 (16) 33518016. E-mail: ugr@ufscar.br

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e meios aquosos por íons metálicos tóxicos, que vem se ampliando com o desenvolvimento da atividade industrial, tem possibilitado como consequência, o interesse e a necessidade de um amplo universo de estudos científicos com vistas ao seu controle.

Muitas doenças e disfunções fisiológicas são atribuídas a contaminantes que contém íons metálicos tóxicos e que são descartados, sem tratamento adequado, nos rios e nos solos devido às intensas atividades industriais e de pesquisas. Concentrações relativamente baixas de cádmio e chumbo no organismo provocam o mau funcionamento dos rins e do fígado além da anemia, cegueira noturna, constipação (Jiménez *et al.*, 2004). O cromo, dependendo do seu estado de oxidação, pode estar associado a diversas doenças como o câncer. Entretanto, o Cr^{3+} não parece ter implicações tóxicas, mas pode sofrer oxidação dependendo do meio que se encontre (Jordão *et al.*, 1999).

Visando a redução do impacto ambiental causado com o descarte de efluentes contaminados com íons metálicos tóxicos, métodos alternativos, de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos, têm sido investigados já que os processos físico-químicos tradicionais são ineficientes para baixas concentrações de íons metálicos tóxicos além do elevado custo do processo (Panayotova, 2001). Trocadores iônicos naturais estão sendo pesquisados e, dentro desse contexto, as zeólitas apresentam muitas vantagens, além do baixo custo e disponibilidade, como: fácil regeneração, fácil recuperação do íon metálico tóxico, estabilidade térmica, seletividade por tamanho, forma e carga, entre outras características (Jacobs & Förstner, 1999).

A escolecita se caracteriza por ser uma zeólita microporosa, cujas dimensões dos canais são de $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ (Dal Bosco *et al.*, 2004). Apresenta a fórmula química

$\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{1,0}\text{Al}_{2,0}\text{Si}_{3,0}\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composição 5.32% Na_2O , 9.63% CaO , 26.26% Al_2O_3 , 46.42% SiO_2 , 12.37% H_2O) (Dal Bosco *et al.*, 2004), apesar de ser encontrada com a formulação $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bosso & Enzweiler, 2002).

As atividades de ensino, pesquisa e extensão que geram resíduos necessitam estabelecer estratégias para o tratamento, armazenamento e disposição adequados destes. Considerando a grande capacidade de troca iônica das zeólitas naturais inerentes a sua estrutura, realizou-se como objetivo uma investigação criteriosa de aplicação da escolecita no tratamento de resíduos contendo os cátions Cr^{3+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em baixas concentrações, visando estabelecer estratégias de tratamento que auxiliem na gestão de resíduos perigosos da UFSCar. Dentro desse contexto, o trabalho tem como objetivo mostrar a melhor condição de retirada dos íons Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} em diferentes medidas de pH, temperatura e concentração desses íons e, modelar os sistemas estudados através das isotermas de Langmuir e Freundlich.

A escolecita utilizada nesse estudo (Figura 1) foi doada pelo Museu de Geologia do governo do Paraná coletada no município de Morro Reuter, estado do Rio Grande do Sul, Brasil por ser muito abundante naquela região, o que torna essa zeólita um recurso mineral viável (Pergher *et al.*, 2005).

METODOLOGIA

Preparo das amostras e soluções dos cátions estudados e das curvas analíticas

A zeólita foi submetida à moagem (moinho – CT242/Servitec) obtendo-se escolecita com granulometria de 0.100 mm. Os metais utilizados foram todos em forma

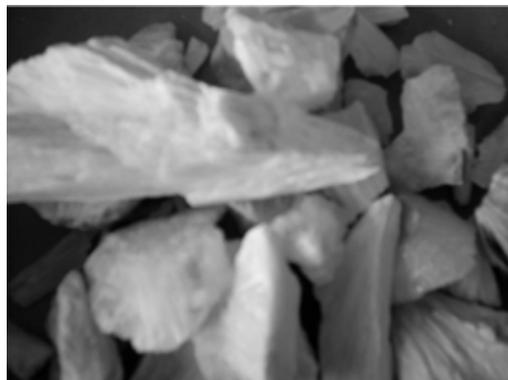


Figura 1. Escolecita utilizada neste trabalho.

Figure 1. Scolecite used in the work.

de seus respectivos nitratos o cromo(III) - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o cádmio(II) - $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e o chumbo(II) - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, a partir das diluições das soluções padrão de 1000 mg.L^{-1} (Titrisol® Merck) para construção das curvas analíticas de cada metal, variando-se de 2.0 mg.L^{-1} a 20.0 mg.L^{-1} . Para a quantificação dos metais foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica Varian modelo Gemini.

Processo de Adsorção

As operações de troca iônica foram conduzidas de forma descontínua, ou seja, neste processo o adsorvente foi agitado constantemente com a solução contendo os íons metálicos tóxicos e, após o processo de troca iônica, a fase líquida foi separada da sólida (zeólita) através do processo de centrifugação. A taxa de retenção dos íons metálicos adsorvidos (%) foi calculada através do decréscimo da concentração dos íons metálicos no meio, de acordo com a equação 1 (Bosso & Enzweiler, 2002; Panayotova, 2001):

$$\text{Taxa de Retenção} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

Os valores C_0 e C referem-se às concentrações (mg.L^{-1}) dos cátions na fase aquosa antes e depois do período de tratamento com a escolecita.

Influência do pH

O efeito do pH na adsorção dos metais foi testado a 298 K ajustando-se o pH para 3, 4 e 5 pela adição de soluções 0.1 mol.L^{-1} de NaOH ou HCl, na solução aquosa (60 mL) contendo o íon metálico (50 mg.L^{-1}), sendo que os íons metálicos foram adsorvidos isoladamente (soluções monoelementares), num período de tempo de 3, 9 e 24 h, em 2.0 g de escolecita.

Influência da concentração

A influência da concentração na adsorção dos metais foi testado nas concentrações 50, 250, 500 e 1000 mg.L^{-1} para os íons Cd^{2+} , Cr^{3+} , e Pb^{2+} . Fixando o tempo de contato em 24 h, a 298 K e pH original das soluções, foi medido, um pH de 5 para as soluções de cádmio e chumbo e um pH 3 para a solução de cromo. Além disso, foram utilizadas três isotermas de adsorção dos metais na zeólita: o de Langmuir, o de Freundlich e a isoterma Dubinin-Raduskevich (D-R).

Para a isoterma de Langmuir a seguinte expressão foi usada,

$$C_e / x/m = 1/bQ_0 + C_e/Q_0 \quad (2)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio do soluto, x é a concentração do soluto adsorvido, m é a massa do adsorvente, b é uma constante de energia de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$) e Q_0 é a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$). Para a isoterma de Freundlich a equação

$$\log(x/m) = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3)$$

foi utilizada, onde K_f e n correspondem, respectivamente, a capacidade de adsorção da zeólita e a intensidade de adsorção.

Para distinguirmos entre um processo de adsorção químico ou físico, utilizamos a equação D-R abaixo

$$\ln C_{ads} = \ln X_M - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

onde C_{ads} é a quantidade de íons metálicos adsorvidos na zeólita ($mg \cdot g^{-1}$), X_M é a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$), β é uma constante que está relacionada com a energia de adsorção ($mol^2 kJ^2$) e ε é o potencial Polanyi.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (5)$$

A constante β está relacionada com a energia de adsorção através de

$$E = 1/(-2\beta)^{1/2} \quad (6)$$

Influência da temperatura

A influência da temperatura na cinética de troca iônica dos metais com a escolécita foram avaliadas em três temperaturas (298 K, 308 K e 323 K), utilizando 60 mL de solução com concentração $50 mg \cdot L^{-1}$ de cada metal em 2.0 g de escolécita, nos intervalos de 0.5, 1, 2 e 3 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios-X da escolécita está ilustrado na Figura 2 e, neste gráfico, a escolécita utilizada no trabalho foi comparada com uma escolécita de ficha 26-1048 contida no software do aparelho

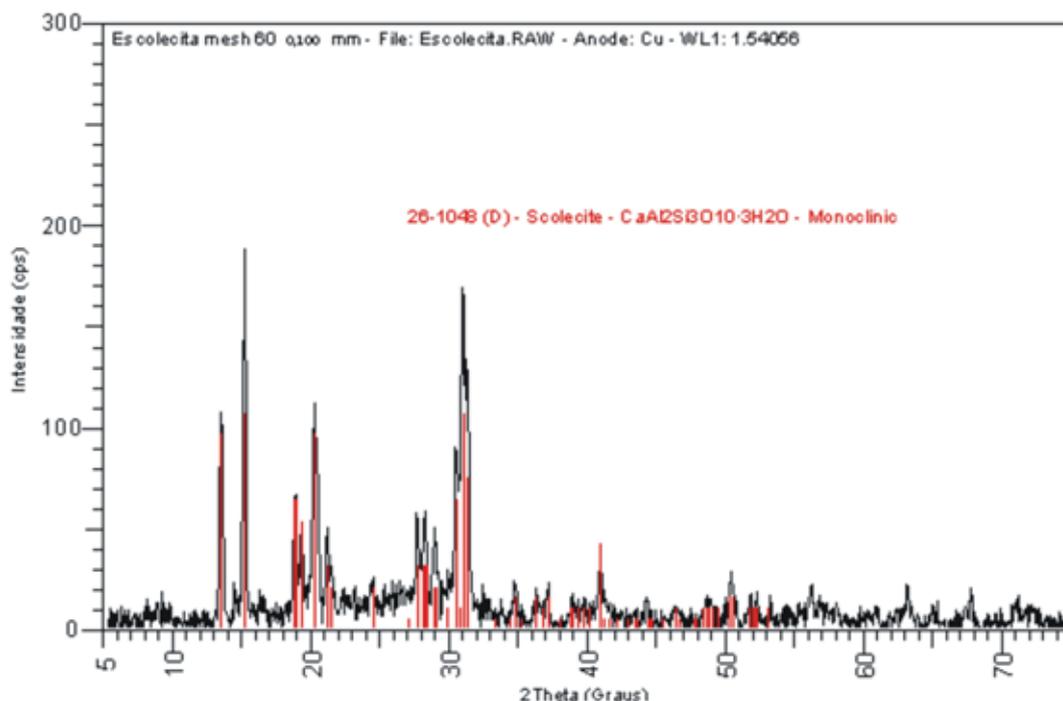


Figura 2. Difratograma de raios-X da escolécita com os picos padrões em vermelho.

Figure 2. Scolecite X-ray diffractogram with standard picks in red.

de difração de raios-X comprovando que o material analisado é de fato escolecita com fórmula química $Ca_{1.0}Al_{2.0}Si_{3.0}O_{10} \cdot 3H_2O$ e com altíssimo grau de pureza.

Influência do pH na adsorção dos íons metálicos tóxicos

Os testes de troca iônica indicaram um elevado poder de adsorção da escolecita. Os íons de cromo e de cádmio foram adsorvidos

totalmente pela zeólita natural escolecita para todos os pontos estudados, isto foi possível devido à alta pureza da zeólita utilizada, ao pequeno diâmetro dos grânulos da escolecita e a agitação intensa que foi submetida ao processo de troca iônica. A influência do pH para os cátions estudados está representada nas Figuras 3, 4 e 5.

Avaliando as curvas de adsorção percebe-se

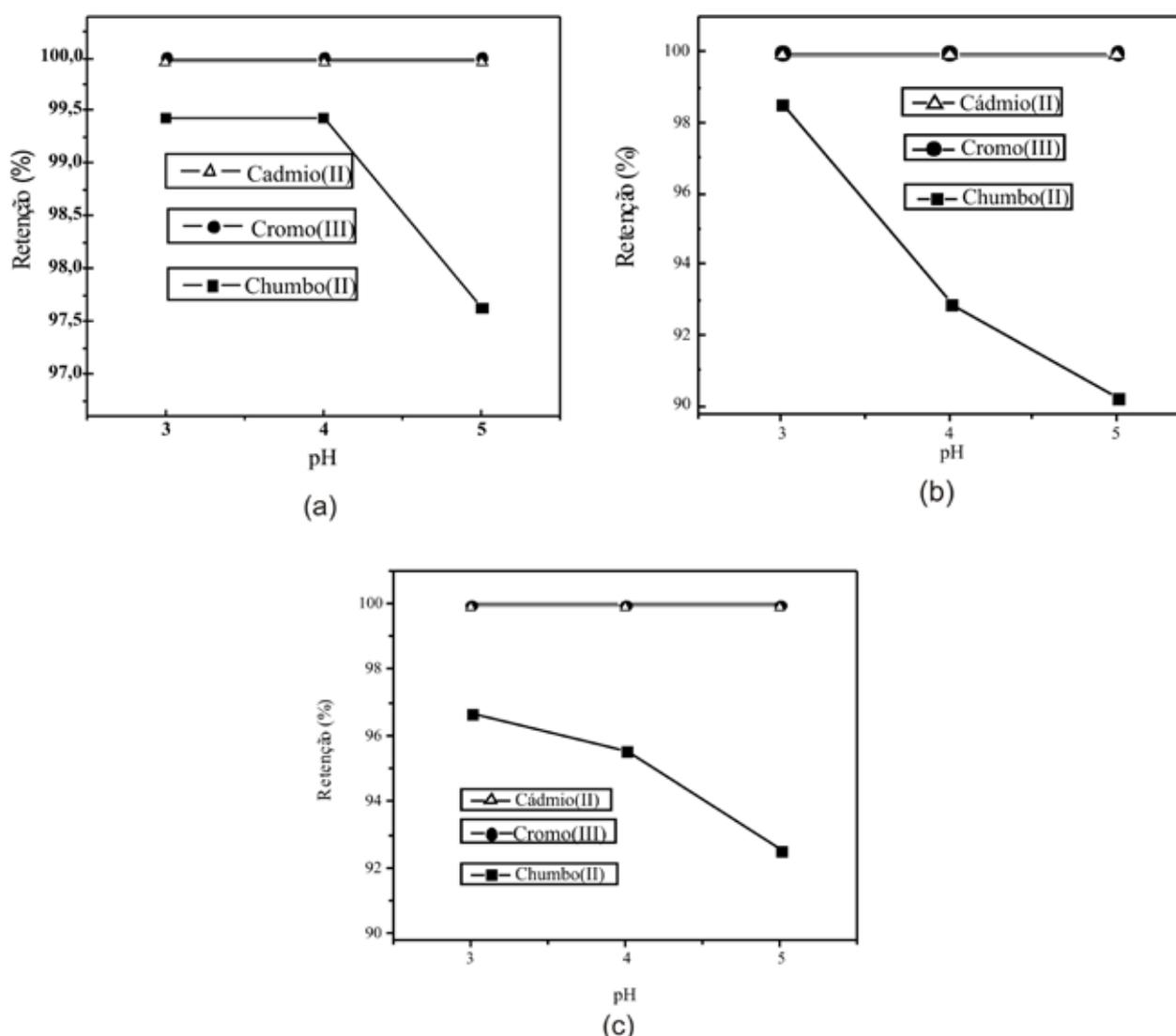


Figura 3. (a) Influência do pH na adsorção dos cátions metálicos com 3 horas de contato, (b) 9 horas de contato e (c) 24 horas de contato.

Figure 3. (a) Influence of pH on metal adsorption with 3-hour contact, (b) 9- hour contact and (c) 24-hour contact.

que, para o íon chumbo(II), há uma crescente retenção conforme ocorre a diminuição de pH. Observa-se que a remoção é favorecida em pH 3.

De fato, o Cd^{+2} e o Cr^{+3} foram totalmente adsorvidos pela escolécita, mas o Pb^{+2} apresentou menor grau de adsorção. Podemos observar através da Figuras 3 que para os três valores de pH a capacidade de troca iônica foi melhor no tempo de 3 h, havendo uma dessorção dos íons de chumbo com o aumento do tempo. Com 9 h de agitação ocorreu alta dessorção do cátion $Pb(II)$ e, em 24 h ocorreu novamente um aumento da retenção. Os dados indicam que o tempo ótimo para adsorção é o de 3 h.

É notório que os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácidos, exceto por períodos de tempo muito

curtos. A protonação da camada octaédrica é seguida pela lenta hidrólise da estrutura de alumínio que acarreta a perda gradual da capacidade de troca catiônica e, em alguns casos, o colapso da estrutura (Dal Bosco et al., 2005). Por esse fator considera-se que o pH ideal para adsorção do cátion $Pb(II)$ seja em torno de 3, não empregando valores mais baixos que este. Para o intervalo de pH estudado não foi observada a precipitação dos metais como hidróxido, indicando que o processo de remoção ocorreu por um mecanismo de troca iônica.

Influência da concentração do Cr^{+3} , Cd^{+2} e Pb^{+2} na adsorção da escolécita

O processo de adsorção dos íons metálicos tóxicos foram realizados no pH das soluções originais dos respectivos nitratos, em soluções contendo de 50 a 1000 $mg.L^{-1}$, conforme a Figura 4.

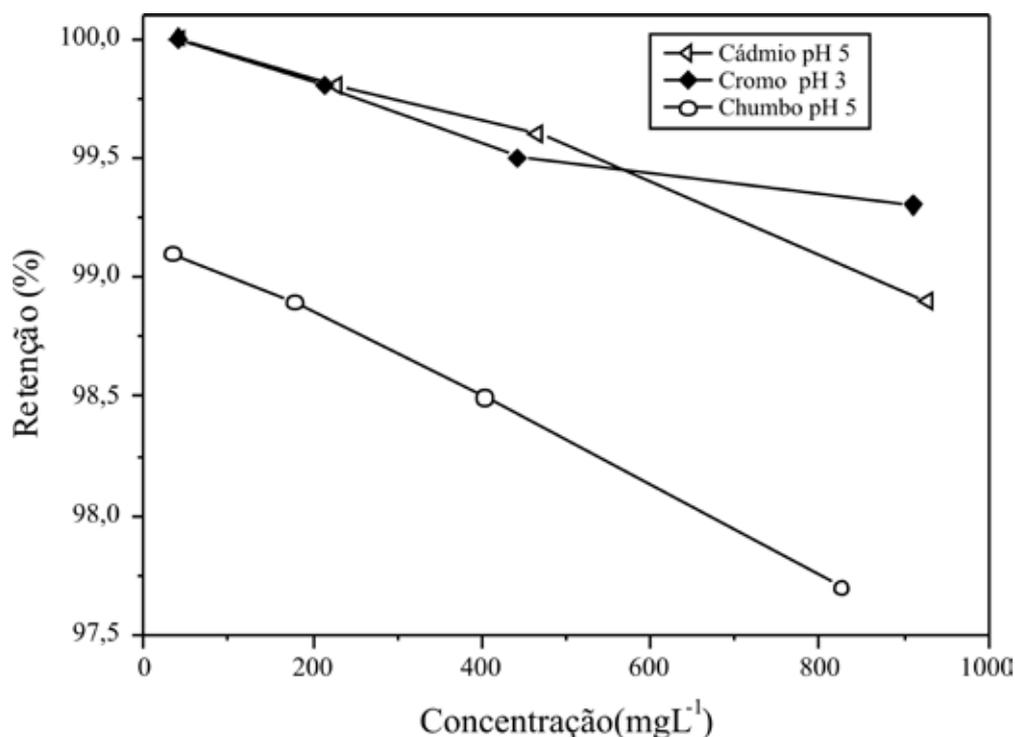


Figura 4. Retenção dos cátions em função da concentração inicial e do pH das soluções originais.

Figure 4. Cation retention in function of the initial concentration and pH of the original solutions.

Em baixas concentrações a escolécita apresenta elevada capacidade de adsorção. No caso do cromo (III), houve remoção total do cátion na concentração de 50 mg.L⁻¹, de 99.8% em 250 mg.L⁻¹ e 99.5% e 99.3% quando o efluente continha 500 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente. A retenção de cádmio (II) foi total na concentração 50 mg.L⁻¹, e nas demais concentrações as retenções se mantiveram na faixa 99.8 – 98.9%. Apesar dos trabalhos de Jiménez *et al.* (2004) e Dal Bosco *et al.* (2005) mostrar

resultados diferentes com a mesma zeólita. A retenção de chumbo (II) também é praticamente total em baixas concentrações e atinge 99.1% com 50 mg.L⁻¹ do metal.

As adsorções dos cátions Cr⁺³ e Cd⁺² obedeceram a isoterma de Freundlich, diferentemente do cátion Pb²⁺ que obedece a isoterma de Langmuir. Na Tabela 1 podemos observar os parâmetros obtidos, de acordo com as isotermas utilizadas.

Cátion	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀ (Mg.mg ⁻¹)	B (L.mg ⁻¹)	r	n	K _f (Mg.g ⁻¹)	r
Cr ³⁺	0.030	0.032	0.9698	0.78	39.40	0.9999
Cd ²⁺	35	0.033	0.9869	1.72	5.90	0.9968
Pb ²⁺	321	0.033	0.9932	14	0.51	0.9407

Tabela 1. Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Table 1. Parameters obtained for Langmuir e Freundlich isotherms.

A constante (K_f) está relacionada a área do sólido. Assim, observamos que o cátion Cr³⁺ é mais adsorvido do que o Cd²⁺ pois apresenta maior K_f. Essa preferência está intrinsecamente relacionada com alguns aspectos como carga do cátion e energia de hidratação (Jiménez *et al.*, 2004; Dal Bosco *et al.*, 2005). No caso do Pb²⁺ podemos observar o elevado valor da constante Q₀ não é suficiente para garantir a maior preferência na adsorção. Provavelmente devido ao maior raio iônico e a maneira que esses cátions estão dispostos na superfície da zeólita. De fato, podemos observar na Figura 5 (pH=5) que à medida que o tempo passa menor a quantidade de chumbo adsorvido pela escolécita e, em 9 h a retenção é mínima. Uma aparente contradição, uma vez que menores concentrações de H⁺ em solução facilitam a adsorção dos íons metálicos tóxicos pela zeólita (Aguiar *et al.*, 2002; Jiménez *et al.*, 2004; Dal Bosco *et al.*, 2005).

Podemos relacionar esse comportamento ao recobrimento da superfície disponível, uma vez que o mecanismo de adsorção para esse cátion obedece à isoterma de Langmuir. Após esse período (9 h), devido à agitação do sistema, novos sítios podem ter sido expostos e a adsorção dos íons Pb²⁺ pode ter sido facilitada.

Os cálculos realizados para a obtenção das energias de adsorção, utilizando a isoterma de Dubinin-Radushkevich, foram feitos conforme descrito em Donat *et al.* (2005). Os valores obtidos, 16.1 kJ/mol para Cr³⁺, 9.6 kJ/mol para Pb²⁺ e 1 kJ/mol para Cd²⁺, indicam claramente que a adsorção é física. Espera-se, portanto que a ordem de dessorção seja Cd²⁺>Pb²⁺>Cr³⁺.

A temperatura e o processo de adsorção
Trabalhos publicados com a escolécita

mostram que a temperatura influencia fortemente a velocidade de adsorção dos metais. Assim em 6 h de reação, o aumento de 298 K para 313 K permite a maior retenção de Cr^{3+} de 43% para 99%, e de 60% a 298 K para 90% a 333 K, segundo os autores (Jiménez et al., 2004; Dal Bosco

et al., 2005).

No presente trabalho, o Cr^{3+} (50 mg.L^{-1}) foi totalmente adsorvido nas três temperaturas estudadas. A adsorção do Cd^{2+} é de 99% a 298 K enquanto que a 323 K atinge 99.7% (Figura 5a).

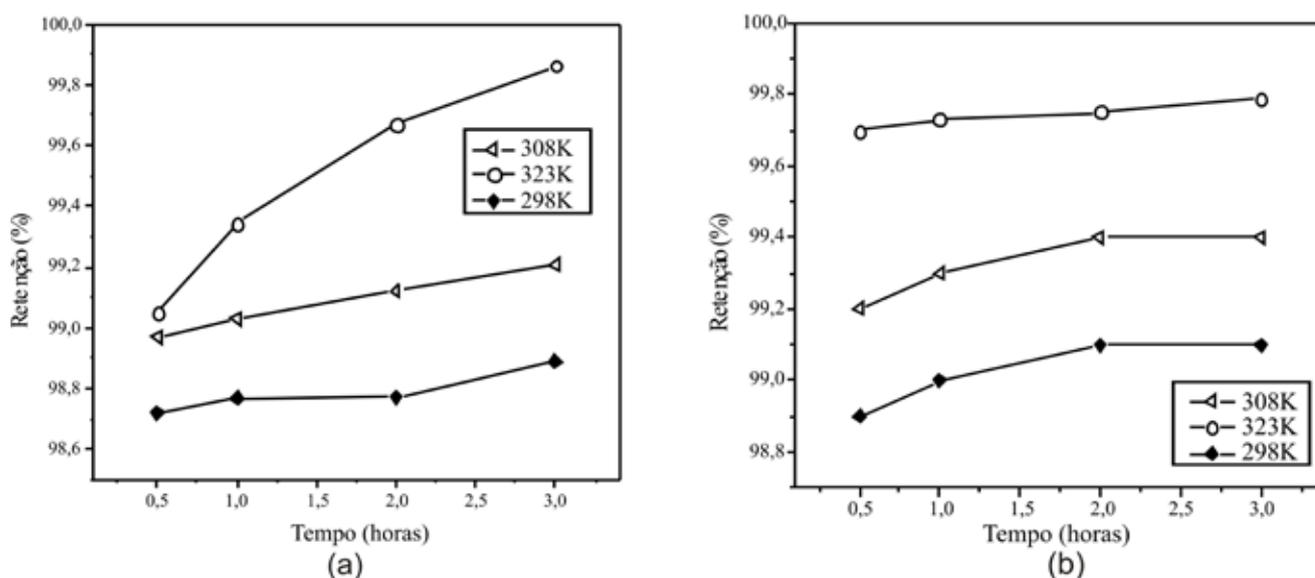


Figura 5. (a) Influência da temperatura na adsorção de Cd^{2+} (b) Pb^{2+} .

Figure 5. (a) Temperature influence on Cd^{2+} adsorption and (b) Pb^{2+} .

A retenção do chumbo (II) mantém-se em valores um pouco inferiores, mas, de modo semelhante ao Cd^{2+} , a velocidade de adsorção aumentou com a temperatura (Figura 5b).

Da mesma maneira que Dal Bosco et al. (2005) a equação cinética que mais se adequou aos dados experimentais foi a de primeira ordem, com os valores de correlação de 0.9988 para o chumbo e de 0.9887 para o cádmio. Os valores das constantes de velocidade (k) em função da temperatura e as respectivas energias de ativação (E_a) estão na Tabela 2.

Cátion	E_a (Kj.mol^{-1})	$k(h-1)$ 298 K	$k(h-1)$ 308 K	$k(h-1)$ 333 K
Cd^{+2}	20.5	0.0602	0.1342	0.1403
Pb^{+2}	73.2	0.0558	0.1038	0.7434

Tabela 2. Os valores da energia de ativação para o Cd^{2+} e Pb^{2+} e suas respectivas taxas de reação nas temperaturas de 298K, 308K e 333K.

Table 2. Values of activation energies for Cd^{2+} and Pb^{2+} and their respective reaction rates under temperatures of 298K, 308K and 333K.

Podemos observar que a temperatura não influencia expressivamente a adsorção de cádmio (Figura 5) porque mesmo com o aumento da temperatura, a constante de velocidade não varia significativamente e, conseqüentemente, a baixa energia de ativação. Diferentemente do chumbo cuja variação de temperatura aumenta

significativamente a constante de velocidade e a respectiva energia de ativação, elevando a adsorção do Pb²⁺.

Os parâmetros termodinâmicos para os cátions Cd²⁺ e Pb²⁺ foram calculados de acordo com Panayotova (2001), e estão presentes na Tabela 3.

Cátion	Temp.(K)	Rend.(%)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ-1.mol ⁻¹)
Cd ²⁺	298	99.10	-11.70	34.34	154.5
	308	99.40	-13.20	56.80	227.3
	323	99.80	-16.65	-----	-----
Pb ²⁺	298	98.89	-11.13	26.00	124.6
	308	99.21	-12.37	97.00	355.1
	323	99.86	-17.70	-----	-----

Tabela 3. Os parâmetros termodinâmicos da adsorção do Cd²⁺ e Pb²⁺ para a escolecita.

Table 3. Thermodynamic parameters for Cd⁺² and Pb⁺²adsorption onto scolecite.

Os valores negativos da energia de Gibbs indicam a espontaneidade do processo de adsorção que diminui com o aumento da temperatura. Os valores positivos das entalpias indicam que o processo de adsorção, dos metais estudados, pela zeólita é endotérmico e, portanto, favorecido com o aumento de temperatura. Na literatura encontra-se uma possível explicação que se deve a solvatação dos íons que, para adsorver na zeólita, deve perder essa "carapaça" de hidratação através do ganho de energia (Dal Bosco *et al.*, 2005; Stadler & Schindler, 1994). O valor positivo da entropia indica a dificuldade do cátion desorver da zeólita como podemos verificar no trabalho de Dal Bosco *et al.* (2005), relacionando o ΔS° do Cr³⁺ com o restante dos metais estudados. Neste trabalho, não foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos para o Cr³⁺ mas para os outros dois cátions podemos verificar o aumento da entropia com o aumento da temperatura, o que está de acordo com dados

encontrados na literatura com zeólitas naturais (Dal Bosco *et al.*, 2005; Stadler & Schindler, 1994).

CONCLUSÃO

Nos pHs originais das soluções, a tendência de adsorção observada entre 50 e 200 mg/L é Cr³⁺=Cd²⁺>Pb²⁺. Entre 200 mg/L e 560 mg/L a tendência é Cd²⁺>Cr³⁺>Pb²⁺ e, acima de 560mg/L a tendência de adsorção é Cr³⁺>Cd²⁺>Pb²⁺. O processo de adsorção do Cr³⁺ e do Cd²⁺ seguem a isoterma de Freundlich com K_f indicando a tendência de adsorção pela zeólita. O Pb²⁺ segue outro modelo de adsorção e, apesar do elevado Q_o, não é adsorvido de forma tão eficaz.

Os resultados indicam também que a adsorção dos cátions Cd^{2+} e Pb^{2+} pela escolécita segue a cinética de primeira ordem e não houve uma forte influência da temperatura, e as respectivas energias de ativação (E_a). Observou-se que o Pb^{2+} apresentou maior tendência à adsorção com o aumento da temperatura e os íons Cr^{3+} foram totalmente adsorvidos em um intervalo de tempo inferior a trinta minutos. Os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° encontrados indicam que apesar da espontaneidade do sistema, a adsorção dos metais estudados pode ser potencializada com o aumento da temperatura. Devemos destacar também a influência da granulometria (0.100 mm) da escolécita que aliada à pureza do material (raios-X) e a vigorosa agitação do meio contribuíram para a alta retenção dos íons em solução. Estudos mais aprofundados, como a redução da quantidade de escolécita no processo de adsorção, estão sendo realizados, a fim de observar melhor os resultados na variação de parâmetros.

A elevada eficiência de remoção dos íons metálicos tóxicos pela escolécita, evidenciada neste trabalho, aliado ao fato da sua abundância e não apresentar impacto ambiental comprova a promissora potencialidade deste material no campo da proteção ambiental, em especial resíduos contendo íons metálicos tóxicos em soluções monoelementares.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro, ao Museu de Geologia do governo do Paraná, Brasil pelo fornecimento da escolécita e ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) pelas análises de raios-X e absorção atômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar MR, Novaes AC & Guarino AW. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25 (6B): 1145-1154
- Bosso ST & Enzweiler J. 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 36 (19): 4795-4800
- Dal Bosco SM, Jiménez RS & Carvalho WA. 2004. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processos de dessorção. *Eclética Química*, 29 (1):47-56
- Dal Bosco SM, Jiménez RS & Carvalho WA. 2005. Removal of toxic metal from waste water by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2):424-431
- Donat R, Akdogan A, Erdem E & Cetisli H. 2005. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (1): 43-52
- Jacobs PH & Förstner U. 1999. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Water Research*, 33 (9): 2083-2087
- Jiménez RS, Dal Bosco SM & Carvalho WA. 2004. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27 (5): 734-738
- Jordão CP, da Silva AC, Pereira JL & Brune W. 1999. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, 22 (1):47-51
- Panayotova MI. 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from waste water by use of zeolite. *Waste Management*, 21 (7): 671-676
- Pergher SBC, Caovilla M & Detoni C. 2005. Remoção de Cu²⁺ de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria, *Química Nova*, 28 (3): 397-401
- Stadler M & Schindler PW. 1994. The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu(II) by Ca-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 148 (42):148-160