



ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO DOS CORPOS D'ÁGUA POR MEIO DO USO DA ARGILA BENTONITA MODIFICADA COM LANTÂNIO

Lucas Costa De Assis
Maria Eduarda Kanbara Lopes
Marlon de Oliveira Dias
Murilo Felix Marinho
William Guimarães da Fonseca
Alexandre Barros

RESUMO

A água é um recurso indispensável para a vida humana, pois é responsável pelo desenvolvimento de indústrias como a agricultura, pecuária, alimentícia e por promover o ciclo de vida na Terra. Este recurso pode ser afetado de diversas formas, levando à contaminação física, biológica e/ou química, sendo esta última responsável por um dos fenômenos mais comuns quando se trata da contaminação de efluentes: a eutrofização.

Esse processo causa mudanças nos corpos hídricos como a morte de plantas e animais, diminuição da qualidade da água e leva a prejuízos para diversos setores da economia. O excesso de resíduos gerados pelas indústrias e descartado irregularmente, assim como a utilização incorreta de agrotóxicos, são as principais causas que levam a esse fenômeno, prejudicando a economia, o bem-estar da população e a diversidade de fauna e flora do país. As argilas bentoníticas apresentam uma característica em adsorver substâncias químicas; quando em contato com umidade, essa argila tem a capacidade de se expandir significativamente, permitindo assim a troca de cátions originais de sua composição. Diante do exposto, esse trabalho visa desenvolver a aplicação da argila bentonita modificada com lantânio e sua aplicabilidade na adsorção de íons de fosfato a fim de promover o tratamento de efluentes e diminuir os efeitos causados pela eutrofização.

Palavras-chave: Adsorção. Argila. Eutrofização. Fosfato. Lantânio.

ABSTRACT

Water is an indispensable resource for human life, as it is responsible for the development of industries such as agriculture, livestock, food production, and for promoting the life cycle on Earth. This resource can be affected in different ways, leading to physical, biological, and/or chemical contamination, the latter being responsible for one of the most common phenomena when it comes to the contamination of effluents: eutrophication.

This process causes changes in water bodies such as the death of plants and animals, a decrease in water quality, and leads to losses in various sectors of the economy. The excess waste generated by industries and irregularly discarded, as well as the incorrect use of pesticides, are the main causes leading to this phenomenon, harming the economy, the well-being of the population, and the diversity of the Brazil's fauna and flora. Bentonite clays exhibit a characteristic of adsorbing chemical substances; when in contact with moisture, this clay has the capacity to expand significantly, thus allowing the exchange of cations originally present in its composition. Given the above, this work aims to develop the application of bentonite clay modified with lanthanum and its applicability in the adsorption of phosphate ions in order to promote effluent treatment and reduce the effects caused by eutrophication.

Keywords: Adsorption. Clay. Eutrophication. Phosphate. Lanthanum.

Recebido em: XX/XX/XXXX

Apresentado à banca em: XX/XX/XXXX

1. INTRODUÇÃO

Segundo Esteves (1998), Braga (2002) e Reboças (2002), a água é um dos compostos mais abundantes da crosta terrestre e tem uma importância crucial no que tange ao desenvolvimento e manutenção da vida, visto que nenhum processo metabólico ocorre sem a sua ação. Sendo assim, este elemento é essencial para a vida humana, pois visa atender não só as suas necessidades mais básicas, como também contribui para as atividades econômicas do país, desde as atividades agrícolas, industriais, pecuárias, etc.

Embora este componente seja um recurso indispensável para o homem, as suas atividades ocasionam alterações quando se trata de seus usos, sendo responsável pela poluição de rios e do meio aquático, uma vez que os elementos químicos e resíduos são depositados nesses corpos hídricos de forma inadequada. Dessa forma, dentre vários outros fatores, a eutrofização nos rios tem sido um dos principais problemas quando se aborda a poluição dos corpos hídricos.

É notório que o lantânio vem sendo cada vez mais utilizado em diversos âmbitos comerciais e seu uso é muito comum em processos catalíticos, cujo estudo foi desenvolvido desde os anos 90 por Kilbourn (1998).

O lantânio (La) é um elemento químico de número atômico 57, considerado um metal de transição interna da família dos lantanídeos, ou seja, componente das terras raras.

O fósforo e o nitrogênio são elementos de suma importância para o ciclo da vida. No entanto, quando despejados em excesso nos corpos d'água, causam um processo conhecido como eutrofização e trazem mudanças significativas que deterioram a qualidade da água, reduzem o oxigênio naquele meio e posteriormente matam a flora e a fauna (SMITH & SCHINDLER, 2009).

Nesse sentido, faz-se necessário adotar estratégias que visem diminuir ou amenizar o processo de eutrofização. Uma das técnicas que vem ganhando espaço no mundo científico é o uso da argila, devido à sua característica absorvente. Segundo Santos (1992), suas

principais vantagens estão na sua composição e sua estrutura, pois este material, além de atuar como absorvente, tem a capacidade de expandir seu volume quando em contato com a água.

A argila pode ser definida como um material terroso, uma fina granulação que quando em contato com a água apresenta uma alta plasticidade. O termo *argila* se refere a átomos do solo que possuem um diâmetro menor que 2 µm, muitos minerais podem fazer parte, como, silicatos lamelares de magnésio e alumínio (filossilicatos), feldspato, quartzo, carbonatos, óxidos metálicos e matéria orgânica (TEIXEIRA, ALBUQUERQUE, 2009).

A argila bentonita, em sua configuração apresenta cations interlamelares, que em solução aquosa podem ser trocados por cátions orgânicos ou inorgânicos, o que influencia suas propriedades físico-químicas e altera seu espaçamento basal, essa propriedade é conhecida como capacidade troca catiônica (BARUEL, et al, 2017).

De acordo com Baruel, et al 2017, existem dois tipos de argilas bentonitas utilizadas nas indústrias, a que não incha na presença de água, que tem o cálcio como cation interlamelar predominante, e a que incha na presença de água, que possui o sódio como cation interlamelar predominante. A argila bentonita sódica é muito utilizada em aplicações industriais e acadêmicas, isso por que o ion Na de menor valência permite penetração de maior quantidade de água nas lamelas.

Portanto, a finalidade deste trabalho é analisar a capacidade de adsorção de íons de fosfato dos corpos d'água através da argila bentonita modificada com Cloreto de Lantânio.

2. METODOLOGIA

Nesse trabalho a metodologia foi baseada no trabalho de BRITO et al. 2023 com adaptações.

2.1. MATERIAIS

Nos procedimentos realizados, foram utilizados equipamentos de diversos fornecedores e funcionalidades, que estão listados na tabela 1.

Tabela 1: Equipamentos utilizados

Equipamentos	
Agitador Magnético	
Balança Analítica	
Capela de exaustão	
Centrifuga	
Dessecador	
Espectrofotômetro de absorção molecular	
Estufa de secagem	
pHmetro	
Pipeta	automática P1000
Vortex	– Agitador Vortex

(FONTE: Do autor, 2024)

2.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho estão listados na tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados, fórmulas e fornecedores.

Reagentes	Fórmula Química
Acetato de Sódio	$C_2H_3NaO_2$
Ácido acético Glacial	CH_3COOH
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$
Ácido Clorídrico	HCl
Argila	
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$
Cloreto de Lantânio	$LaCl_3 \cdot 7H_2O$
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
Fosfato de Potássio Monobásico	KH_2PO_4
Molibdato de Amônio	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$
Murexida	$C_8H_8N_6O_6$
Preto de Eriocromo T	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$

Tampão
Amoniacoal
pH 10

Tartarato de antimônio e potássio $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2$

(FONTE: Do autor, 2024)

2.2. Diluição do Cloreto de Lantânio

A concentração do cloreto de lantânio era desconhecida, portanto, foi realizada uma diluição de 10%. Para isso em um balão volumétrico de 200ml, foram transferidos 20mL do cloreto de lantânio e foi completado até o menisco com água destilada, após homogeneização, o mesmo foi armazenado para um frasco âmbar para utilização durante as práticas.

2.2.1. Determinação da concentração do Cloreto de Lantânio

A concentração da solução de cloreto de lantânio foi determinada a partir do método de volumetria de complexação, utilizando EDTA previamente preparado e padronizado.

2.2.2. Preparo do Tampão Acetato pH 4,8

Para preparar o tampão Acetato utilizou-se a equação de Handerson Hassel Bach.

$$pH = pK + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

Após determinar a massa e o volume necessários para preparar 250 mL de tampão iniciou-se o procedimento pesando 0,3040 g de Acetato de Sódio e foi dissolvido com água destilada, utilizando a pipeta automática P1000, pipetou-se 1 µl e mais 220 µl de Ácido Acético Glacial, o transferiu para um balão volumétrico de 250 mL e foi completado até o menisco com água destilada, após homogeneizar, realizou-se a aferição do pH com o pHmetro, adicionando porções de Acetato de Sódio, o pH foi ajustado até 4,8.

Como titulante para a realização da volumetria para determinar a concentração do Cloreto de Lantânio, utilizou-se uma solução de EDTA preparada com concentração teórica de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, e então padronizada com $CaCO_3$, em meio tamponado pH 10, utilizando o negro de Eriocromo T como indicador. A padronização foi realizada em triplicata como mostrado na tabela 3.

Após o preparo do tampão e do EDTA, foi possível realizar a volumetria de complexometria em triplicata para determinar a concentração do lantânio presente na solução diluída.

Em um Erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 1000 µl da solução de cloreto de lantânio diluída em 10%, 10 mL de tampão acetato pH 4,8 preparado anteriormente e a ponta da espátula com indicador sólido murexida, utilizando a fita de pH aferiu-se o pH do meio, sendo ele 5 e então foi iniciada a análise.

Os resultados dessa titulação estão apresentados na tabela 4.

2.3. Tratamento da Argila

Pesou-se 20,0345g da argila bentonita bruta e 112,1416g de cloreto de potássio. Preparamos uma solução de Cloreto de potássio saturada em 345 mL de água destilada e adicionamos a argila pesada, deixando num sistema de agitação durante 24 horas para limpeza da mesma.

Após a agitação, a argila foi levada ao processo de filtração a vácuo, lavando a argila com porções de água. Após a argila ser retirada do papel filtro, novamente foi deixada em agitação com 500mL de água destilada, durante um período de ± 19 horas.

Depois dessa lavagem, o volume do sobrenadante foi reduzido e reservado, a argila foi colocada em tubos de ensaio para centrifugação, e o sobrenadante dessa centrifugação foi colocado junto com o sobrenadante reservado previamente, esse sobrenadante foi centrifugado para que não houvesse tanta perda de massa da argila. Água destilada foi adicionada aos tubos de ensaio e foi centrifugado novamente, após isso a argila foi retirada dos tubos com auxílio de uma espátula e um pouco de água destilada, essa argila com água foi levada ao banho maria por cerca de 3 horas para a evaporação do líquido, após esse período a argila foi armazenada na estufa de secagem a 50°C por dois dias e então deixada no dessecador para que não houvesse absorção de umidade.

Com o auxílio de um almofariz e pistilo, foi realizada a trituração da argila, a mesma foi peneirada em uma peneira de numeração 0,250 mm. A argila peneirada foi deixada sob agitação na solução de cloreto de lantânio 0,3 mol.L⁻¹ por 24 horas.

Figura 1: Argila após ser peneirada.



(FONTE: Do autor, 2024).

2.4. Determinação da taxa de adsorção de La na argila

Nessa etapa, novamente foi realizada a volumetria de complexação utilizando o EDTA como agente complexante, porém dessa vez, analisando o sobrenadante para determinar a concentração de La não adsorvido, afim de estabelecer quantitativamente a adsorção dos íons de lantânio na argila, utilizando 1000 µl do sobrenadante, 10 mL de tampão acetato preparado no item 2.2.2. e a ponta da espátula do indicador sólido murexida. Os resultados obtidos estão indicados na tabela 5.

2.5. Preparo da solução de fosfato

Para fazer uma solução de fosfato 40 mg.L⁻¹, primeiramente foi pesado 0,0205 g de fosfato de potássio monobásico, com um pouco de água destilada foi feita a dissolução do sólido e então foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL, foi completado até o menisco com água destilada e depois homogeneizado.

2.5.1. Método de sorção do fosfato

Primeiramente em béqueres de 600 ml, foram adicionados aproximadamente 1 g de argila bentonita dopada com lantânio, e foram adicionados 200 mL da solução de fosfato 40 mg.L⁻¹ preparado anteriormente, e então os sistemas foram mantidos sob agitação magnética, com pipetas Pasteur foram retiradas amostras nos intervalos de 3 – 15 – 30 minutos, após, todas as amostras foram centrifugadas e separadas do sobrenadante.

O mesmo processo foi realizado com a argila bentonita pura, para ser analisada a diferença entre a argila modificada e argila pura.

2.6. Preparo do reagente combinado

Para o preparo, foram utilizados 50 mL de ácido sulfúrico 20%, e pesou-se aproximadamente 0,0101 g de tartarato de antimônio e potássio, 0,6040 g de molibdato de amônio, e 0,5038 g de ácido ascórbico.

Cada massa foi pesada e dissolvida em béqueres diferentes, todas as soluções foram misturadas em um béquer de 100 mL e por fim transferidas para um balão volumétrico de 100 mL que foi completado com água destilada e homogeneizado.

Para calibração do método analítico, foi elaborada uma curva analítica, tendo 5 níveis de concentrações na faixa de 0,2 mg.L⁻¹ a 1 mg.L⁻¹, partindo de uma solução estoque de 10 mg.L⁻¹ de fosfato.

Aos balões com fosfato foram adicionados 4 mL de reagente combinado preparado anteriormente, estes foram deixados em repouso por 10 minutos. Após o repouso, os padrões apresentaram a formação do complexo azul de molibdênio que representa a quantidade de fosfato presente em cada balão.

Para preparar a amostra para ser analisada, utilizando uma pipeta automática, pipetou-se 1 mL da amostra, apenas o sobrenadante do item 2.5.1 e 2 mL do reagente combinado, ambos foram transferidos para um balão volumétrico de 5 mL, e o mesmo foi completado com água destilada e homogeneizado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Quantificação de LaCl₃ em solução

Utilizando a volumetria de complexação foi realizada a padronização do EDTA que em seguida foi utilizado para quantificar o LaCl₃ na solução diluída.

Tabela 3: Padronização de EDTA 0,05 mol.L⁻¹

Massa de CaCO ₃ (g)	Volume de EDTA (L)	Concentração de EDTA (mol.L ⁻¹)
0,0250	0,00475	0,0525
0,0250	0,0044	0,0567
0,0250	0,00495	0,0504
	Média	0,0532
	DP	0,0026

(FONTE: Do autor, 2024)

A concentração do EDTA foi determinada utilizando a equação 1.

$$M_{EDTA} = \frac{m_{CaCO_3}}{MM_{CaCO_3} \times V_{EDTA}} \quad (1)$$

Desse modo foi encontrada uma média de 0,0532 e um DP de ± 0,00262, portanto, um desvio baixo.

Tabela 4: Volumetria para determinação do Cloreto de Lantânio.

Volumetrias	Volume de EDTA (L)	Concentração de LaCl ₃ (mol.L ⁻¹)
1	0,0055	0,25926
2	0,00570	0,3032
3	0,00565	0,3006
	Média	0,2988
	DP	0,00451

(FONTE: Do autor, 2024).

De acordo com os resultados obtidos, a diluição apresenta uma concentração média de 0,2988 e um desvio padrão de 0,004511, portanto um desvio baixo, o que sugere uma boa precisão experimental.

3.2. Taxa de adsorção de La na argila

Novamente a forma de análise foi a volumetria de complexação.

Tabela 5: Determinação da quantificação do cloreto de lantânio.

Volumetrias	Volume de EDTA (L)	Concentração de LaCl ₃ (mol.L ⁻¹)
1	0,00575	0,3039
2	0,0055	0,2926
3	0,00525	0,2793
	Média	0,2919
	DP	0,0100

(FONTE: Do autor, 2024)

Analisando a concentração de LaCl₃ na solução diluída e comparando com a concentração encontrada no sobrenadante da argila, foi possível perceber que a argila adsorveu 0,0069 mol.L⁻¹ de La. Para determinar se essa quantidade é significativa, consideramos a porcentagem de lantânio que foi adsorvida em relação à concentração inicial na solução:

$$0,2988 \text{ mol/L} / 0,0069 \text{ mol/L} \times 100\% \approx 2,31\% \quad (2)$$

Essa porcentagem significa que aproximadamente 2,31% de lantânio foi adsorvido pela argila.

Embora não seja uma quantidade alta, ainda é um indicativo de capacidade de adsorção de lantânio na argila bentonita.

3.3. Determinação da concentração de fosfato

Após a realização dos padrões foi observada a coloração azul, característica do complexo que foi formado entre o fosfato e o molibdato de amônio, como pode ser observado na Figura 2.

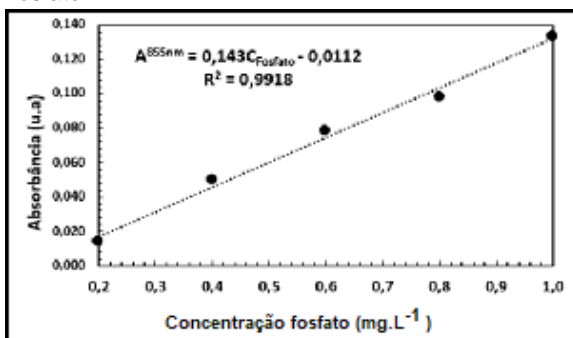
Figura 2: Padrões de fosfato preparados na faixa de concentração de 0,2 a 1 mg.L⁻¹.



(FONTE: Do autor, 2024)

Ao analisarmos os 5 padrões, com as concentrações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mg.L⁻¹ no espectrofotômetro, foi obtido ao valores de absorbância, a partir disso foi possível estabelecer a curva analítica apresentada na Figura 3.

Figura 3: Curva analítica da solução de fosfato.



(FONTE: Do autor, 2024)

Após analisar o gráfico, podemos verificar o valor do coeficiente de determinação da curva de calibração R⁻¹ (0,9918), o valor próximo a 1 indica uma excelente correlação entre as concentrações conhecidas dos padrões e as leituras experimentais correspondentes.

3.4. Ensaio de sorção do fosfato

Utilizando a equação da reta da curva de calibração do fosfato, juntamente com a equação de Lambert-Beer indicada pela equação 3, foi possível calcular a concentração de fosfato presente nas amostras.

$$Abs^{855nm} = 0,143C_{PO_4^{3-}} - 0,0112 \quad (3)$$

Entretanto as amostras foram preparadas sendo diluídas em 2 mL de reagente combinado num balão volumétrico de 5 mL, por esse motivo, foi necessário a utilização da equação 4, para determinar a concentração real de fosfato em mg.L⁻¹.

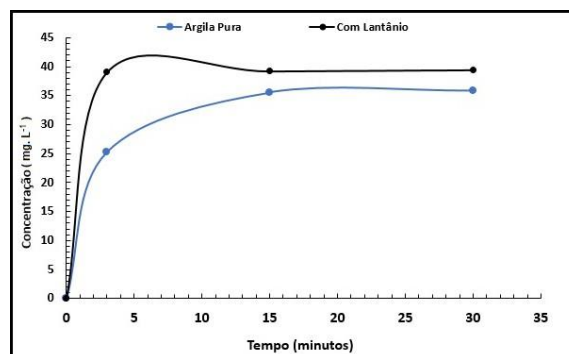
$$M_{iPO_4^{3-}} \times V_i = M_{fPO_4^{3-}} \times V_f \quad (4)$$

Para a adsorção de fosfato na argila modificada e argila pura, foi utilizada a solução de fosfato 40 mg.L⁻¹ previamente preparada.

Tabela 6: Concentração de fosfato adsorvido pela argila pura e pela argila com lantânio.

Tempo (minuto)	Concentração o (mg.L ⁻¹) sem Lantânio	Concentração o (mg.L ⁻¹) com Lantânio
3	25,344	39,072
15	35,554	39,238
30	35,832	39,447

Analisando os dados da tabela 6 e, é possível perceber que em 3 minutos a argila modificada adsorveu uma alta concentração de fosfato em comparação com a argila pura, que adsorveu menos.



(FONTE: Do autor, 2024)

Verificando a concentração obtida no tempo limite proposto na análise (30 minutos), é observável que a argila modificada rapidamente adsorve o fosfato, superando a adsorção da argila não modificada já no tempo de 3 minutos. Além do mais, a concentração adsorvida na argila modificada é próxima nas três variações de tempo (3, 15 e 30 minutos), o que sugere que o Lantânio é muito eficaz e rápido na adsorção de ions fosfato.

Portanto se for necessária a aplicação desse sistema para remoção de fosfato de um corpo d'água contaminado, em poucos minutos já se pode obter resultados satisfatórios em relação a adsorção.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de lantanídeos mostra-se eficaz na adsorção de fósforo nas condições experimentais estudadas. Esse estudo poderá permitir aplicações em sistemas de tratamento de águas eutrofizadas e em tratamento de efluentes diversos que contenham fósforo.

Trabalhos anteriores utilizaram o neodímio e apresentaram uma remoção de 88,25% dos íons de fosfato (BRITO, et al. 2023). Em contrapartida, a dopagem da argila bentonita com a terra rara lantânio, usada neste trabalho, mostrou-se mais vantajosa na remoção desses íons, tendo uma porcentagem de remoção de 98,62% no período de 30 minutos, um aumento de 10,37%.

A argila pura, demonstrou ser um ótimo adsorvente, mesmo sem modificação, apresentou uma remoção de 89,58% de fosfato, apenas 9,12% de diferença da modificada.

Assim, demonstrou-se que a argila bentonita modificada com lantânio é uma alternativa válida para ser aplicada em sistemas de tratamento de água.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus e aos nossos familiares, que nos deram apoio nos momentos de estresse e dificuldade.

Gostaríamos também de expressar a nossa mais profunda gratidão ao Prof. Dr. Alexandre de Jesus Barros, pela sua dedicação ao trabalho e disponibilidade.

Agradecemos igualmente ao Prof. Dr. Fábio Rizzo, professor de DTCC, por ter nos auxiliado em diversos momentos de dificuldade.

REFERÊNCIAS

BARUEL, A. F. et al. **Organofilização e silanização da argila bentonita**. Quim. Nova, Vol. 41, No. 2, 134-139, 2018.

BRITO, Diego dos Santos Gonsalves de et al. **Adsorção de íons fosfato nos corpos d'água por meio do uso de argila bentonítica e modificada com neodímio**. 2023.

ESTEVES, F., and A. M. Amado. **"Fundamentos de Limnologia**. rio de Janeiro: Interciência." (1998): 602.

KILBOURN, B. T. **The role of the lanthanides in applied catalysis**. Journal of the Less-

Common Metals, v. 126, p. 101-106, 1998.

REBOUÇAS, A. da C. **Água doce no mundo e no Brasil**. In REBOUÇAS, A. da C.; BRAGA.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de argilas**, v.2, Edgard Blucher Ltda, 1992.

SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W. **Eutrophication science: where do we go from here?** Trends in Ecology and Evolution 24: 201-207. 2009.

TEIXEIRA-NETO, E. TEIXEIRA-NETO, A, A. **Modificação Química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

