

EFEITO DA FRAÇÃO MOLAR NA CINÉTICA DE ADSORÇÃO BICOMPOSTO DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA

A.C. R. do CARMO, E. D. de FREITAS, A. F. de ALMEIDA NETO e M. G. A. VIEIRA

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO – Novos métodos de remoção de metais pesados presentes em efluentes tem sido cada vez mais estudados devido a crescente preocupação com a preservação ambiental. Tendo isto em vista, o presente trabalho estudou o efeito da fração molar na cinética de adsorção dos íons prata e cobre em solução bicomposta, em argila bentonítica Verde-lodo. Os ensaios envolveram cinética em banho finito, especiação metálica e estudo do pH_{ZPC} do adsorvente. Foi observado que um tempo de 400 minutos foi necessário para que se atingisse um equilíbrio, e que o cobre foi adsorvido em maior quantidade que a prata. Também foi observado que no pH trabalhado, o adsorvente está positivamente carregado.

1. INTRODUÇÃO

A poluição aquática é um grande problema, pois altera as características físicas, químicas e biológicas da água, prejudicando sua qualidade e impossibilitando seu uso para consumo humano. Uma das formas de contaminação é a emissão de metais pesados, cujas principais fontes de poluição são provenientes de efluentes industriais, de mineração e das lavouras. O que torna esse tipo de poluição ainda mais preocupante é o chamado efeito de Amplificação Biológica, onde os metais pesados, por serem armazenados nos organismos vivos, se acumulam ao longo da cadeia alimentar. Dessa forma, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os valores máximos permitidos de metais pesados presentes em determinado efluente (Aguiar et al., 2002).

A remoção de metais pesados de efluentes aquáticos envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes, sendo a precipitação química o método mais utilizado. Porém, a utilização de algumas técnicas tradicionais para a descontaminação de grandes volumes de efluentes com baixas concentrações de metais pesados é inadequada. Como alternativa, métodos como a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção em materiais naturais, que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos, têm sido cada vez mais investigadas (Jimenez et al., 2004).

2. MATERIAL E MÉTODOS

A argila Verde-lodo, proveniente da cidade de Boa Vista-PB, fornecida em sua forma bruta pela Dolomil Ltda., foi moída e peneirada, a fim de se obter granulação média de 0,855 mm. O material foi em seguida submetido a um processo de calcinação a 500 °C por 24 horas em um forno mufla. De acordo com Almeida Neto (2011), esta é uma etapa importante, pois garante um aumento na estabilidade mecânica do adsorvente.

O ensaio de cinética foi realizado para três soluções diferentes proporções de frações molares dos íons metálicos, sendo que as concentrações de prata e cobre (em mmol/L) de cada uma foram, respectivamente: 1,0 e 1,0 (Solução 1); 1,5 e 0,5 (Solução 2) e 0,5 e 1,5 (Solução 3). As soluções foram obtidas por meio da pesagem e dissolução em água desionizada de nitrato de prata e de nitrato de cobre tri-hidratado. Para o procedimento, 1 litro de solução foi colocado em um béquer, ficando submetida a agitação constante e, em seguida, 10 gramas de adsorvente foram adicionados. O controle do tempo foi feito utilizando um cronômetro e, em intervalos de tempo previamente determinados, 3,5 mL de amostra foram retirados com o auxílio de uma pipeta automática. Foi tomado o cuidado para que o volume total retirado não ultrapassasse 8% do volume inicial, de forma a não alterar a concentração da solução. A alíquota retirada era então submetida a uma centrifugação, a 4000 rpm durante 10 minutos e a concentração do sobrenadante era determinada através de um espectrofotômetro de absorção atômica.

A concentração do íon metálico (q) em função do tempo (t) pode ser calculada segundo a Equação 1:

$$q(t) = \frac{V}{m}(C_0 - C(t)) \quad (1)$$

sendo V o volume em litros da solução no béquer, m a massa de adsorvente em gramas, C_0 a concentração inicial do íon metálico na solução em mmol/L e $C(t)$ a concentração do íon metálico na solução no instante t , também em mmol/L.

As curvas cinéticas foram tratadas utilizando-se o modelo de pseudoprimeira ordem, modelo de pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Boyd, com os ajustes realizados pelo programa Origin 6.0.

Para a obtenção do valor do pH_{ZPC} do adsorvente, foi realizada uma titulação potenciométrica onde, primeiramente, em 2 amostras de 10g de argila já contaminadas com os metais, foram adicionados 100 mL de solução de Acetato de Amônio (CH_3COONH_4) 0,1 mol/L, o qual atua como eletrólito, e o pH inicial (após o equilíbrio ter sido atingido) foi determinado. Em seguida, titulou-se uma das amostras com solução de ácido acético (CH_3COOH) 0,3 mol/L e a outra com solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,25 mol/L, anotando-se o volume adicionado de titulante correspondente a cada variação no valor do pH.

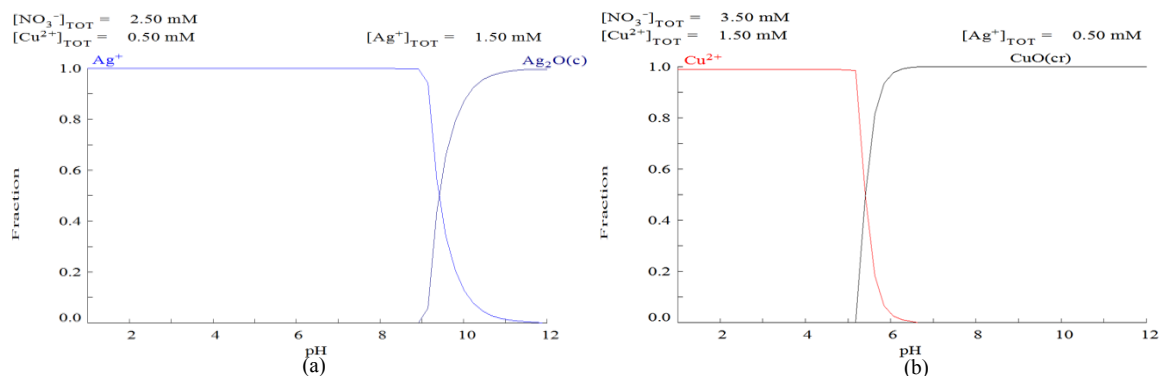
Foi possível determinar a carga superficial do sólido (S) por meio da Equação 2:

$$S = \frac{Ca - Cb + [OH^-] - [H^+]}{Cm} \quad (2)$$

sendo Ca a concentração do ácido corrigida (mol/L), Cb a concentração de base corrigida (mol/L) e Cm a concentração de sólido em suspensão (g/L). Dessa forma, obteve-se um gráfico de densidade de carga em função do pH e encontrou-se o valor do pH_{ZPC} , ponto onde curva cruza o eixo das abscissas e que corresponde a densidade de carga igual a zero. O valor de densidade de carga foi obtido multiplicando o valor de S pela constante de Faraday e dividindo pela área superficial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidos por simulação os diagramas de especiação metálica dos dois metais para as diferentes soluções. Na Figura 1, são apresentados os diagramas da prata para a



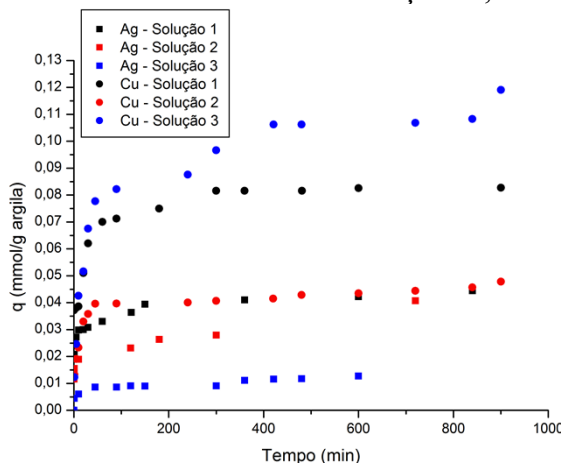
Solução 2 e o do cobre para a Solução 3, visto que estas são as soluções em que cada metal está presente em maior concentração e portanto, apresentaram as maiores restrições.

Figura 1 - Diagrama de especiação metálica da prata (a) e do cobre (b).

É possível observar por meio da Figura 1 que a concentração de íons de prata se manteve constante até um valor de pH próximo a 8,9 e para o cobre este valor foi próximo a 5,2. Desta forma, para que não houvesse formação de precipitados, os experimentos de cinética foram realizados em pH inferior a 5. Contudo, estes resultados obtidos para a especiação estão baseados nas soluções com os íons sem a presença da argila e, portanto, podem diferir da realidade.

A Figura 2 apresenta as curvas cinéticas da prata e do cobre em mistura para todas as soluções.

Figura 2 - Curvas cinéticas das soluções 1,2 e 3



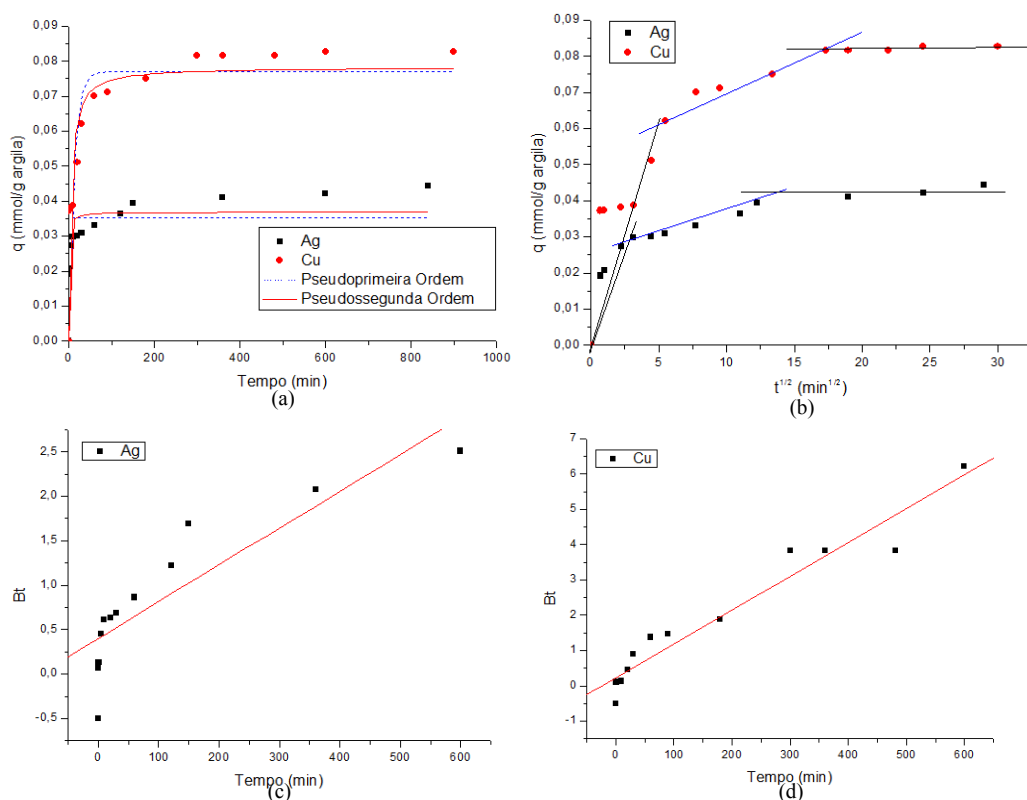
A análise do gráfico da Figura 2 permite observar que um tempo de experimento de 400 minutos foi suficiente para que o equilíbrio fosse atingido. Notou-se também que a adsorção do cobre na argila Verde-lodo é maior que a da prata quando os dois se encontram em solução bicomposta, visto que na solução 1, que apresentava a mesma concentração dos dois metais, o cobre teve uma adsorção muito superior. Isto também pode ser observado comparando-se as soluções 2 e 3, onde a adsorção do cobre na solução 3, que estava em

concentração de 1,5mmol/L foi superior a da prata na solução 2, que também estava na concentração de 1,5 mmol/L.

A comparação dos resultados obtidos neste experimento com os trabalhos de Almeida Neto (2011) e Cantuaria (2014) permite observar que quando estes íons se encontram em solução bicomposta, a adsorção do cobre é favorecida e a da prata prejudicada, quando comparada com a adsorção dos íons em solução isolada. Tal fato pode ser explicado devido à existência de uma competição pelos sítios ativos do adsorvente, quando os dois metais estão em solução. Além disso, pelos resultados observados, pode-se supor a ocorrência de uma inibição da adsorção da prata na presença de cobre.

Após a realização do experimento de cinética, efetuou-se a modelagem matemática dos dados a partir dos ajustes dos modelos cinéticos para as soluções 1, 2 e 3. A Figura 3 apresenta de forma ilustrativa para as demais curvas os ajustes obtidos para a cinética da Solução 1 (concentrações 1,0 e 1,0 mmol/L para Ag e Cu).

Figura 3 - Ajustes das curvas cinéticas da Solução 1 nos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Difusão Intrapartícula; (c) Modelo de Boyd para a Ag; (d) Modelo de Boyd para o Cu.



A Tabela 1 apresenta os valores dos coeficientes de determinação R^2 de cada modelo utilizado, as constantes das taxas de remoção k_i , k_1 e k_2 , a quantidade de íon metálico adsorvido no sólido no equilíbrio q_e para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, os valores experimentais da quantidade de íon metálico adsorvido no equilíbrio q_{exp} , o valor de c do Modelo de Difusão Intrapartícula, que está relacionado à espessura da camada limite, o Desvio Médio Relativo (DMR), que pode ser calculado através

da equação $DMR = (q_e - q_{exp}) / q_e$ e por fim, para o modelo de Boyd é apresentado também o valor da difusividade D_i .

Tabela 1 - Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção da prata e cobre

Modelo	Parâmetro	Solução					
		1		2		3	
		Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
Experimental	q_e (mmol/g)	0,040	0,082	0,045	0,034	0,010	0,110
	q_e (mmol/g)	0,035	0,077	0,038	0,032	0,010	0,099
Pseudoprimeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	1,121	0,081	0,116	0,024	0,109	0,039
	R^2	0,795	0,682	0,754	0,898	0,774	0,954
	DMR (%)	15,60	21,74	21,68	20,84	19,47	15,04
	q_e (mmol/g)	0,037	0,078	0,041	0,034	0,011	0,106
Pseudossegunda ordem	k_2 (g/mmol.min)	34,80	2,549	2,567	1,246	15,95	0,0528
	R^2	0,859	0,769	0,821	0,954	0,834	0,982
	DMR (%)	12,51	17,98	20,41	15,11	16,62	9,45
	q_e (mmol/g)	0,037	0,078	0,041	0,034	0,011	0,106
Difusão Intrapartícula	k_i (mmol/g.min)	0,0011	0,0015	0,0012	0,0014	0,00041	0,0019
	c (mmol/g)	0,026	0,056	0,019	0,011	0,005	0,063
	R^2	0,979	0,968	0,959	0,986	0,937	0,956
	DMR (%)	11,47	21,47	13,12	36,14	11,21	57,48
Modelo de Boyd	D_i (cm ² /min)	3,1E-06	7,1E-06	3,7E-06	1,2E-5	9,1E-08	3,5E-06
	R^2	0,883	0,972	0,967	0,964	0,816	0,954

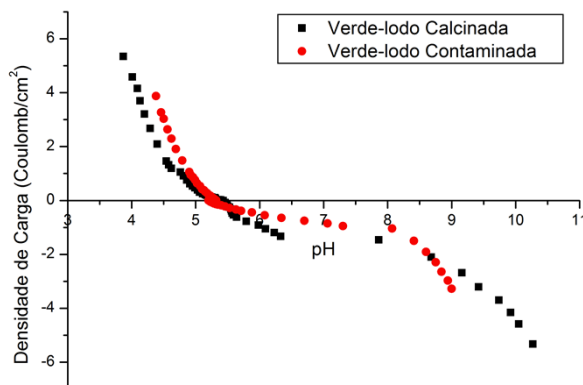
O modelo de pseudoprimeira ordem não descreve adequadamente o número de sítios ativos disponíveis do adsorvente (Cantuaria, 2014), o que explica os baixos valores dos coeficientes de determinação para este modelo em vista do modelo de pseudossegunda ordem, que por este motivo apresentou um melhor ajuste. Os valores de k_1 e k_2 representam a velocidade da reação, tendo uma relação diretamente proporcional com a velocidade de adsorção. Analisando-se o valor de k_1 , não se observa grande influência da concentração inicial da solução. Porém, no caso de k_2 , tal grandeza é diretamente influenciada pela concentração inicial, sendo maior para a maior concentração inicial, ao se considerar a prata; e menor quando a concentração é maior, para o cobre.

O modelo de difusão intrapartícula foi o que melhor ajustou os dados do cobre e da prata, como pode ser observado pelos valores de R^2 . Porém, tais valores de R^2 não podem ser comparados aos demais modelos, uma vez que considera apenas uma faixa de valores de dados experimentais. Nas curvas de q vs. $t^{1/2}$ fornecidas por esse ajuste, observam-se três fases distintas, onde na primeira ocorre a difusão na superfície externa, na segunda há a difusão intrapartícula e na terceira o equilíbrio é atingido. Observa-se também que os valores de K_i são baixos para todas as concentrações.

A titulação potenciométrica permitiu o cálculo da densidade de carga do adsorvente e a construção de um gráfico deste valor em função do pH, que se encontra na Figura 4. A análise desse gráfico permite concluir que o valor do pH_{ZPC} da argila Verde-lodo calcinada, contaminada ou não, é próximo de 5,3, visto que é nesse pH que a argila possui carga

superficial nula. Abaixo desse valor, o sólido será carregado positivamente e acima, negativamente.

Figura 4 - Densidade de Carga da argila Verde-lodo calcinada, contaminada e não contaminada, em função do pH



Como todos os ensaios de cinética foram realizados em pH inferior a 5, onde a argila apresenta carga superficial positiva, a adsorção dos metais pode ter sido desfavorecida, já que estes também são positivamente carregados.

6. CONCLUSÕES

Verificou-se no estudo da cinética em sistema bicomposto que o cobre apresenta maior capacidade adsorptiva, quando em presença da prata, enquanto esta é inibida pela presença do cobre. Dos modelos ajustados, o que melhor descreveu a adsorção do cobre foi o de difusão intrapartícula, enquanto para a prata foi o modelo de pseudossegunda ordem.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Proc. n. 2013/00732-1 e 2013/25212-0) e ao CNPq pelo apoio financeiro.

8. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím. Nova* [online], vol.25, n.6b, pp. 1145-1154, 2002.
- ALMEIDA NETO, A. F., *Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas*. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- CANTUARIA, M. L. *Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica*. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolcita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, 2004.