

ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA REMOÇÃO DE ÍONS DE Cu^{++}

A. P.O. da Silva¹; J.V. de Melo¹; F. G. Penha²; S. B. C. Pergher¹

1 Instituto de Química– Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
Avenida Senador Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova – CEP: 59078-970, Natal - RN-Brasil
Telefone: (084) 3215-3825 – Email: annemariaeq@gmail.com

2- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Campus Pau dos Ferros.
BR 405, KM 154- Chico Cajá, CEP: 59900-000, Pau dos Ferros – RN - Brasil
Telefone: (084) 4005-4109.

RESUMO: Este trabalho trata do estudo comparativo da capacidade de adsorção de íons de metais pesados de Cu (II) com os adsorventes naturais, vermiculita, bentonita e quitosana. Após 12 horas de contato nos ensaios de adsorção, foi observado uma redução do metal estudado de 42,17, 67,70 e 98,36 % de material adsorvido na bentonita natural, vermiculita e quitosana, respectivamente. O estudo cinético mostrou que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve melhor o processo de adsorção. Pode-se concluir que a quitosana possui uma maior estabilidade no processo de adsorção do que os demais adsorventes estudados.

PALAVRAS-CHAVE: cobre; vermiculita; bentonita; quitosana.

ABSTRACT: This paper deals with the comparative study of the adsorption capacity of heavy metal ions of Cu (II) with natural adsorbents, vermiculite, bentonite and chitosan. After 12 hours of contact for adsorption, was observed a reduction of the metal studied 42.17, 67.70 and 98.36% of adsorbed material in natural bentonite, vermiculite and chitosan, respectively, The kinetic study showed that the model of pseudo-second-order best describes the adsorption process. It can be concluded that the chitosan has a higher stability in the adsorption process than other adsorbents studied.

KEYWORDS copper; vermiculite; bentonite; chitosan.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, principalmente nos países mais desenvolvidos, o crescimento da produção industrial vem provocando sérios problemas no meio ambiente, devido a geração de diversos resíduos, sejam estes líquidos, sólidos ou gasosos.

Dentre os contaminantes, encontram-se os metais pesados, que podem ser encontrados em efluentes de indústrias de tintas, de baterias, têxteis, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor.

Diversos métodos de tratamento de efluentes industriais têm sido estudados visando atender às exigências ambientais já existentes, no que se refere a essas substâncias (Baroni et al., 2008; Gupta et al., 2012).

Dentre os métodos, o processo de adsorção com carvão ativado demonstra-se uma alternativa eficaz para a redução da disponibilidade dos metais. No entanto, há uma necessidade de se estudar a aplicabilidade de outros materiais no sentido de encontrar tecnologias mais eficientes e de menor custo (Dinu e Dragan, 2010; Wan et al., 2010).



A vermiculita e a bentonita pertencem ao grupo de argilominerais, possuem estrutura lamelar, tendo estrutura em camadas 2:1, possuem alta capacidade de troca iônica e alta área específica (Santos, 1989; Dalida et al., 2011).

A vermiculita é um aluminossilicato básico hidratado de magnésio e ferro, Possui um espaçamento entre as camadas estruturais sucessivas que pode variar entre 10 e 15 Å (Pollack, 2012). A alta capacidade de troca iônica compreende uma faixa de 100 - 200 meq/100 g de argila e a facilidade de formar complexos com substâncias orgânicas (Santos, 1989; Malandrino et al., 2006).

A bentonita é um tipo de argila constituída principalmente por um silicato hidratado de alumínio, pertencente ao grupo das esmectitas dioctraédrica. Consiste principalmente de montmorilonita (cerca de 60 %) e traços de outros minerais, tais como quartzo e feldspato. Possui um espaçamento entre as camadas estruturais que pode variar de 10 a 17,5 Å, uma característica importante de bentonita é sua grande capacidade de adsorção catiônica que pode chegar a 200 meq/100g de argila (Santos, 1989).

A quitosana é polímero natural obtido pelo processo de desacetilação da quitina, oriunda das cascas de caranguejo, camarão, escorpiões, aranhas e na parede celular de algas verdes, alguns fungos e leveduras (Janegitz et al., 2007; Chen et al., 2008; Dragan et al., 2010).

Sua capacidade adsortiva advém da grande quantidade de grupamentos funcionais amino e hidroxila presente em sua estrutura, no qual o nitrogênio do grupo amino age como doador de elétrons, para formação de complexo com os íons metálicos (Dalida et al., 2011).

O presente trabalho teve como objetivo um estudo comparativo da capacidade adsortiva de materiais naturais; as argilas vermiculita e bentonita, bem como a quitosana, um polímero derivado da quitina; com o intuito da remoção de íons de cobre através de ensaios de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Matéria – Prima

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho foram a vermiculita expandida Eucatex Agro, bentonita sódica Vulgel e a quitosana em pó Polymar com grau de desacetilação igual a 86,5%.

2.2 - Preparação Do Efluente Sintético

O efluente sintético foi preparado a partir do CuSO_4 anidro de pureza analítica Vetec. Foram obtidas soluções com concentração de 100 mg.L^{-1} .

2.3 - Estudo Comparativo Dos Materiais Naturais Em Função Do Tempo

Os ensaios de adsorção foram realizados em função do tempo de contato da solução de íons Cu (II), denominada de efluente sintético, com cada material adsorvente. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente variando o tempo de contato entre 5 minutos e 24 horas. A massa de cada material adsorvente foi igual a 0,1 g, a qual foi adicionada a 50 mL de uma solução 100 mg/L do adsorbato. Em seguida o sistema foi mantido sob agitação durante o tempo estabelecido pelo ensaio em curso. Passado o tempo de agitação, alíquotas de 30 mL do líquido sobrenadante foram retiradas e analisadas em um espectrômetro de absorção Varian, modelo 50 E AA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra que os três materiais removem os íons Cu (II) dos efluentes sintéticos, sendo a quitosana o adsorvente mais eficiente, seguido pela vermiculita e bentonita, respectivamente. A quitosana apresentou uma remoção quase total dos íons Cu (II) da solução em cerca de 04 horas, porém, sua eficiência em 25 minutos já superava a remoção total do segundo melhor adsorvente, a vermiculita com 67,7 %.

Nos ensaios de bentonita, observa-se que a interação do adsorvente-adsorbato ocorre de forma instantânea ocorrendo o equilíbrio após 1 hora de contato, com um total de remoção de 42,2%. Passado este período de tempo, observa-se que existe uma tendência ao processo de dessorção.

A diferença entre a capacidade de adsorção das duas argilas pode se dá pelo fato da vermiculita se encontrar na forma expandida, portanto com maior porosidade e,

consequentemente, maior área superficial e mais sítios ativos disponíveis. Ao contrário do que se observa para a bentonita, o tempo de equilíbrio para a vermiculita é maior, provavelmente, devido à dificuldade dos íons acessarem os sítios ativos localizados no interior dos poros. A bentonita, por não ser porosa, a adsorção ocorre na superfície dos grãos. Isso justifica tanto a menor capacidade adsorviva quanto a instantaneidade de sua saturação.

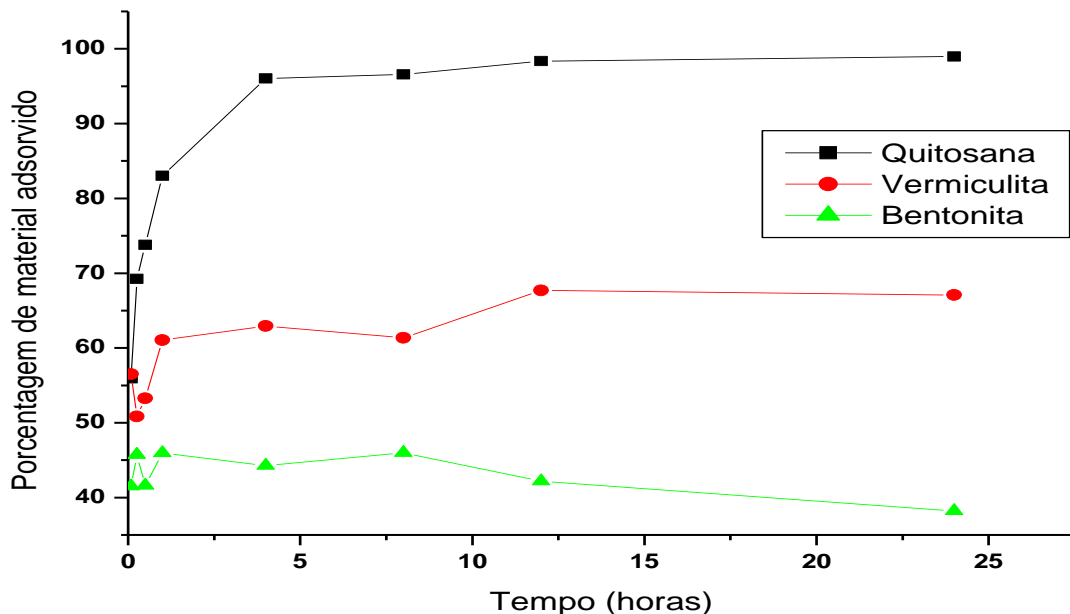


Figura 1. Estudo cinético dos materiais naturais.

3.1-Modelos Cinéticos

Para realizar a análise dos dados experimentais em função dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem de Lagergren e pelo modelo de pseudo segunda-ordem na forma linear foi necessário a obtenção dos parâmetros cinéticos $\ln(q_e - q_t)$ e t/q_t , conforme demonstrado na Tabela 1.

Inicialmente tratou-se os dados obtidos nos ensaios de adsorção mostrados na Tabela 1 utilizando-se o modelo de Lagergren para cinética de pseudo primeira-ordem, através da Equação 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 .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade do metal adsorvido no equilíbrio (mg/g), q_t é o valor de q_e no tempo t .

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 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Através dos resultados obtidos mostrados na Tabela 2, pode-se observar que o gráfico de t/q_t em função de t apresentou um comportamento linear, demonstrando que o modelo cinético de

pseudo segunda-ordem representa bem os dados experimentais obtidos, conforme mostrado Figura 2.

Tabela 1. Valores da quantidade de material adsorvido, q_e (mg/g), em função do tempo de íons Cu^{++} .

<i>Tempo (horas)</i>	<i>Bentonita</i>	<i>Vermiculita</i>	<i>Qitosana</i>
0,08	18,70	25,45	25,20
0,25	20,60	22,90	31,20
0,50	18,75	24,00	33,25
1	20,70	27,50	37,40
4	19,95	28,35	43,26
8	20,05	26,75	42,11
12	19,00	30,50	44,31
24	16,65	29,25	43,14

Tabela 2. Dados experimentais dos parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo - primeira ordem e pseudo- segundo - ordem dos materiais naturais de adsorção de íons Cu^{++} .

Tempo (horas)	Bentonita		Vermiculita		Qitosana	
	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t
0,08	0,693	0,004	1,619	0,003	2,894	0,003
0,25	-2,302	0,012	2,028	0,011	2,490	0,008
0,5	0,668	0,027	1,872	0,021	2,303	0,015
1	-33,271	0,048	1,099	0,036	1,768	0,027
4	-0,288	0,200	0,765	0,141	-32,578	0,092
8	-0,431	0,399	1,322	0,299	0,140	0,190
12	0,531	0,631	-33,271	0,393	-	0,271
24	1,399	1,441	0,223	0,820	-2,163	0,556

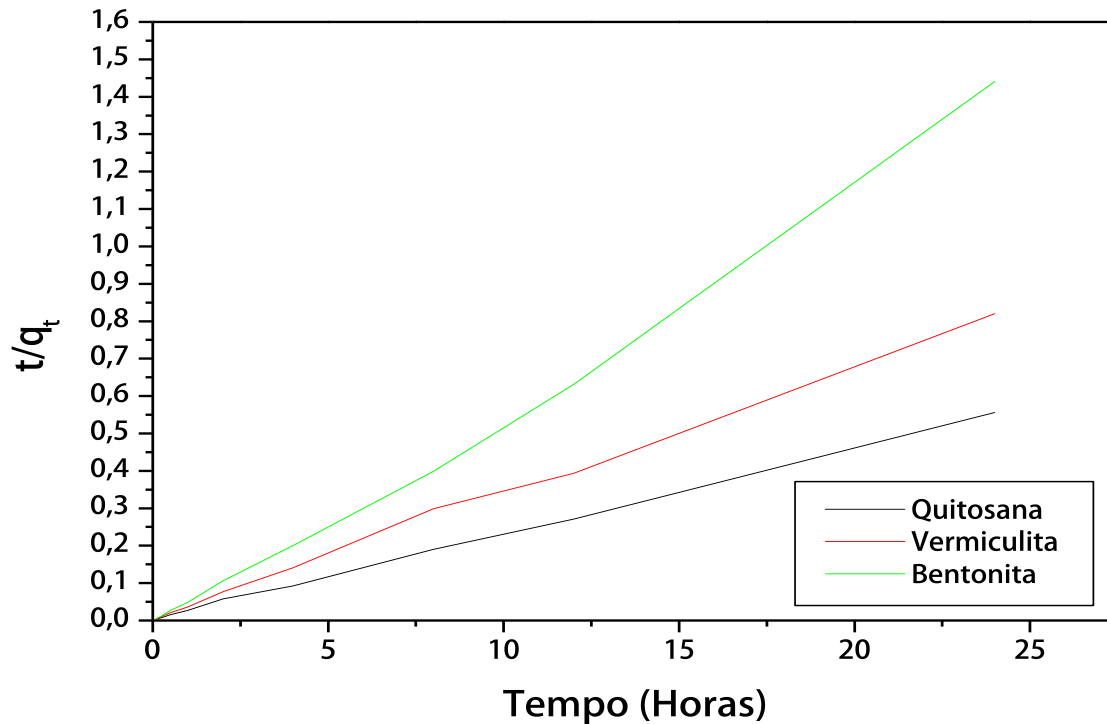


Figura 2. Dados experimentais dos parâmetros cinéticos para o modelo pseudo- segunda ordem.

4. CONCLUSÃO

Através dos resultados a partir dos ensaios de adsorção, pode-se concluir que os três materiais usados apresentam eficiência na remoção de Cu (II) nos efluentes sintéticos, sendo a quitosana o material mais eficiente e a bentonita o menos eficiente.

Os estudos cinéticos dos íons de cobre (II) dos materiais estudados seguem a cinética de pseudo segunda – ordem.

Em relação ao estudo comparativo proposto, pode-se observar que dentre os materiais estudados, a quitosana demonstrou um melhor desempenho, isto pode está relacionado a sua capacidade complexante de íons metálicos.

No entanto, todos materiais estudados apresentam-se como bons adsorventes de íons de cobre como alternativa para remoção de contaminantes do meio ambiente.

5. REFERÊNCIAS

- BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; MENEGHETTI, E.; DA SILVA, M.G.C.; BEPPU, M.M. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. **J. Hazard. Mater.**, v. 152, p. 1155–1163, 2008.
- CHEN, A.-H.; LIU, S.-C.; CHEN, C.-Y. CHEN, C.-Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin **J. Hazard. Mater.**, v.154, p.184–191, 2008.
- DALIDA, M. L. P.; MARIANO, A. F. V.; FUTALAN, C. M.; KAN, C.-C.; TSAI, W.-C.; WAN, M.-W. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. **Desalination**, v.275, p.154-159, 2011.
- DINU, M. V.; DRAGAN, E. S. Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from

aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. **Chem. Eng. J.** v. 160, p.157–163, 2010.

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+} . **Bioresour. Technol.**, v.101, p. 812–817, 2010.

FONSECA, M. G. da ; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L.N. H.; ESPINOLA, C. A. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci.**, v.285, p.50–55, 2005.

GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K. ; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. **J. Taiwan Inst. Chem. E.** v. 43, p.125–131, 2012.

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. **Quím. Nova**, v.30, n.4, p.879-884, 2007.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. **J. Colloid Interface Sci.** , v. 299 , p.537–546, 2006.

POLLACK, D. **Sumário mineral. Vermiculita.** 2012. Disponível em: < https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7414>. Acessado no dia 29/07/2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1989.

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. **Carbohydr. Polym.**, v.80, p. 891–899, 2010.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Recursos Humanos – Petrobras – Química do Petróleo – PRH-PB 222 pelo auxílio financeiro.