

I-035 - INVESTIGAÇÃO DE VERMICULITA EXPANDIDA COMERCIAL COMO ADSORVENTE DE METAIS PESADOS E COMPARAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ - CAP

Rodrigo Braga Moruzzi ⁽¹⁾

Engenheiro Civil (UFSCar), Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento (EESC-USP). Professor Assistente Doutor – II, DEPLAN, IGCE, Rio Claro.

Fabiano Tomazini da Conceição

Geólogo (UNESP), Mestre e Doutor em Geociências (UNESP), Livre-Docente (UNESP) com pós-doutorado em Geociências (The University of Queensland). Professor Adjunto I, DEPLAN, IGCE, Rio Claro.

Raquel Reis Pontes e Silva

Graduanda em Engenharia Ambiental no IGCE da UNESP de Rio Claro.

Endereço⁽¹⁾: Avenida 24 A, 1515 13506-900 Rio Claro – SP. Fone +55 19 3526 9339 e-mail: rmoruzzi@rc.unesp.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de Cd e Zn, em amostras sinteticamente poluídas com metais pesados, por um adsorvente comercial descrito pelo fabricante como sendo vermiculita expandida e por meio de carvão ativado em pó (CAP). Os resultados experimentais foram ajustados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich. A adsorção foi maior para vermiculita expandida, quando comparada ao CAP, com os melhores resultados obtidos para concentrações de até 0,5 mmol.25 mL⁻¹ de Cd e Zn, com 98% de adsorção. O modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais, com valores de máxima capacidade de adsorção de 55 mg.g⁻¹ para o Cd e 58 mg.g⁻¹ para o Zn em 24 horas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Isotermas, Metais, Vermiculita, Carvão Ativado em Pó.

INTRODUÇÃO

O cádmio é um metal tóxico e seus usos industriais são generalizados e crescentes, sendo a indústria de galvanoplastia, tintas, plásticos, de baterias e de operações de fundição as fontes mais importantes deste metal para o meio ambiente. O zinco é usado na indústria, principalmente na galvanização e fabricação de bronze e outras ligas, podendo também ser um aditivo para borrachas e tintas.

A adsorção é amplamente utilizada na indústria da água inclusive na remoção de metais em baixas concentrações, sendo o carvão ativado em pó (CAP) ou granular (CAG) o adsorvente mais comumente empregado. A busca por novos adsorventes pode trazer novas perspectivas ao setor, com aumento da eficiência e diminuição de custos.

O fenômeno é caracterizado pela transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Em termos gerais, as espécies dissolvidas são concentradas na fase sólida por reações químicas ou por fenômenos físicos (CRITTENDEN et al. , 2005). Especificamente, os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. Se a reação for reversível, como acontece com diversos compostos adsorvidos em Carvão Ativado, as moléculas continuam a se acumular na superfície até que se igualem as velocidades de reação nos dois sentidos, o que indicará a existência de equilíbrio, sem remoção adicional. (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Desse modo, o mecanismo de retenção de impurezas, as quais muitas vezes geram sabor e odor na água, contempla uma interação física, não provocando modificações químicas sobre o adsorvato.

A vermiculita é um composto apresenta propriedades promissoras devido às suas possibilidades de troca iônica, semelhantes às zeólitas e algumas argilas. Considera-se sua aplicação na remoção de compostos poluentes orgânicos e inorgânicos, e mesmo atuando como aglutinador de substâncias, possuindo ação auxiliar floculante.

A vermiculita $[(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ é um mineral que apresenta propriedades promissoras como adsorvedor, devido sua capacidade de troca iônica, semelhante às zeólitas e algumas argilas.

Assim, este trabalho teve como objetivo a comparação do potencial adsorvedor para o cádmio e zinco da vermiculita expandida comercial e do carvão ativado em pó, por meio de ensaios de adsorção e da construção das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação de amostras para os testes de adsorção foi realizada de acordo com os procedimentos de Santana et al. (2006). Primeiramente, foram preparadas soluções de oito diferentes concentrações de nitratos de Cd e Zn, variando de 0,5 mmol.25 mL⁻¹ a 4,0 mmol.25 mL⁻¹. A cada uma das soluções foi adicionado 1 g de vermiculita expandida comercial ou carvão ativado em pó. As amostras foram agitadas durante 24 h, a 145 rpm. As fases líquido/sólido foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi retirado e transferido para recipientes, onde se adicionou 0,2 mL de HNO₃ para preservação da amostra. O experimento foi realizado em triplicatas.

As concentrações de Cd e Pb foram quantificadas por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-AES. A quantidade de Cd e Zn na fase adsorvente, q_e (mg.g⁻¹), foi calculada usando balanço de massas apresentada na Equação 1 e a porcentagem de adsorção A (%) foi calculada usando-se a Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{M} \quad (1)$$

$$A(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

q_e = massa de adsorvato por massa de adsorvente (mg.g⁻¹); C_o = concentração inicial do metal (mmol.25 mL⁻¹); C_e = concentração final do metal (mmol.25 mL⁻¹); V = volume da solução de metal (25 mL); M = massa do adsorvente (1 g).

Os modelos de Langmuir e Freundlich são representados pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (3)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Em que:

q_m = quantidade máxima de adsorção do metal (mg.g⁻¹); K_L = constante de equilíbrio de adsorção; K_F e n = constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

RESULTADOS

O percentual de adsorção de Cd e Zn pela vermiculita expandida e pelo carvão ativado em pó (CAP), bem como suas isotermas estão ilustrados nas figuras 1a e 1b, respectivamente. As Equações 5 e 6 explicitam as constantes ajustadas do modelo de Lagmuir.

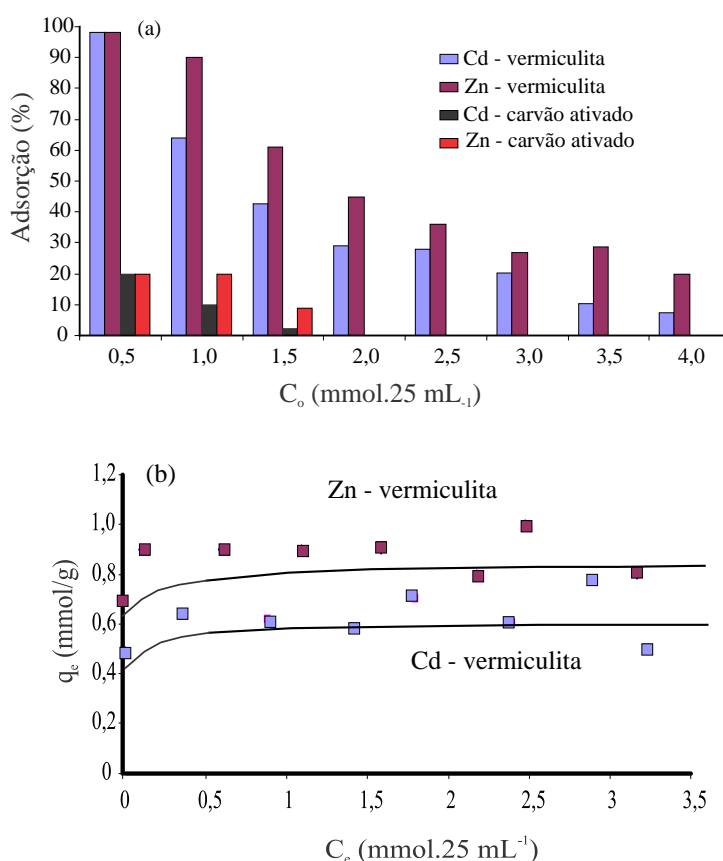


Fig. 1 – Percentual de adsorção vermiculita expandida e CAP para Cd e Zn (a) e isothermas de adsorção de Langmuir para vermiculita expandida para Cd e Zn (b).

$$q_e(Cd) = \left(\frac{0,3172.C_e}{1 + 6,01.C_e} \right) \quad (5)$$

$$q_e(Zn) = \left(\frac{20,0004.C_e}{1 + 23,81.C_e} \right) \quad (6)$$

A porcentagem de adsorção de Cd e Zn pela vermiculita expandida foi de 98, 64, 43, 29, 28, 20, 10 e 8 e 98, 90, 61, 45, 36, 27, 26, 20% para as concentrações iniciais de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 e 4,0 mmol.25 mL⁻¹, respectivamente. A porcentagem de adsorção para o carvão ativado em pó foi no máximo de 20% para Cd e Zn na concentração de 0,5 mmol.25 mL⁻¹, sendo que não houve adsorção para ambos os metais em concentrações maiores que 1,5 mmol.25 mL⁻¹. Infelizmente, as concentrações utilizadas neste trabalho não permitiram a utilização dos modelos propostos para avaliar a adsorção destas concentrações. Haveria duas maneiras de resolver esta questão, sendo a primeira a realização de novos ensaios com concentrações menores que 0,5 mmol.25 mL⁻¹.

Alternativamente, poder-se-ia manter fixas as concentrações de metais e variar a dosagem de CAP. No entanto, os dois adsorventes foram submetidos às mesmas condições, sendo possível comparação de desempenho dentro das faixas de interesse investigadas.

Os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich foram determinados pelos coeficientes dos ajustes na forma linearizada, obtendo-se os seguintes valores para Cd e Zn após os testes de adsorção para vermiculita expandida, respectivamente: K_L = 6,01 e 23,81 (mL.mmol⁻¹); K_F = 0,65 e 0,85 (mmol.g⁻¹).(mL.g⁻¹)^{1/n}; 1/n = 0,05 e 0,08. Os maiores valores de da constante K para o Zn indicam que uma maior capacidade de adsorção quando comparado ao Cd, pois os valores de 1/n são próximos. A capacidade máxima de adsorção (q_m) para as amostras vermiculita expandida foi de 0,52 mmol.g⁻¹ ou 55 mg.g⁻¹ para o Cd e 0,84 mmol.g⁻¹ ou 58 mg.g⁻¹ para o Zn em 24 horas, evidenciando a alta capacidade de adsorção da vermiculita expandida.

Os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se o modelo da isoterma de Langmuir (Figura 1b) para ambos os metais, evidenciados pelos valores do coeficiente de determinação (R²), ou seja, 0,78 (Cd) e 0,98 (Zn), uma vez que os valores obtidos para o modelo de Freundlich foram de 0,38 (Cd) e 0,60 (Zn).

CONCLUSÕES

Este estudo reporta a remoção de Cd e Zn utilizando vermiculita expandida comercial e carvão ativado em pó (CAP). Os resultados demonstraram que a vermiculita expandida possui maior capacidade de adsorção quando comparada ao carvão ativado em pó estudado.

A isoterma de Langmuir é mais apropriada para descrever o fenômeno de remoção destes metais, com valores de máxima capacidade de adsorção relativos à vermiculita expandida comercial de 55 mg.g⁻¹ para o Cd e 58 mg.g⁻¹ para o Zn.

Assim, este estudo indica que a vermiculita expandida tem potencial para a remoção de Cd e Zn e pode ser empregada alternativamente ao CAP, com possibilidade de melhor desempenho. Destaca-se que o emprego das isotermas para estimativa da taxa volumétrica deve ser visto com prudência, uma vez que o tempo de detenção hidráulico nas colunas pode ser inferior ao tempo de equilíbrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAIT, S.; CONCEIÇÃO, F. T.; JESUS, C. P. C.; KIYOHARA, P. C.; FROST, R. Red mud from Brazil thermal behavior and physical proprieties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51:775-779.
2. DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. EESC-USP, Ed. Rima, 2005.
3. SANTONA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 136:324–329.
4. VOLESKY, B. Biosorption of Heavy Metals. CRC press, Florida, 2009. DI BERNARDO, L. Comparação da Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio e com Cloreto Férrico - Estudo de Caso - VI SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 1994. Anais. Florianópolis, 1994.
5. DI BERNARDO, L, Comunicação pessoal sobre Técnicas de Tratabilidade, 1993/1995.