

USO DE TRAÇADOR RADIOATIVO NO ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Hg EM TURFA

Sérgio L. G. Petroni*, Maria A. F. Pires*, Casimiro S. Munita**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

*Departamento de Engenharia Química e Ambiental

**Supervisão de Radioquímica

Caixa Postal 11049

05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

O presente estudo detalha a adsorção de Hg de soluções aquosas utilizando uma turfa comercialmente disponível no mercado proveniente do Estado de Santa Catarina. A eficiência da adsorção do Hg pela turfa foi estudada em experimentos em coluna utilizando traçador radioativo (^{203}Hg). Foram estudadas as influências do pH e da presença de íons interferentes (Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{3+}) sobre o processo de adsorção. Os resultados demonstraram que as colunas de turfa são capazes de reter mais de 98% do Hg em solução em uma faixa de pH de 4,0 a 9,0. O íon Ca^{2+} apareceu como principal interferente no processo. O uso do traçador radioativo ^{203}Hg auxiliou de maneira rápida e precisa na avaliação da adsorção do Hg pela turfa.

I. INTRODUÇÃO

A turfa é um sedimento orgânico de coloração marrom escura, formado a partir da decomposição parcial da matéria vegetal no solo em um ambiente úmido, ácido e de pouca oxigenação. O elevado poder adsorptivo da turfa para metais pesados deve-se em grande parte às substâncias húmicas, presentes em concentrações elevadas no seu conteúdo orgânico [1]. Essas substâncias são formadas por moléculas orgânicas de alto peso molecular, ricas em grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e alcoólicos [2]. Esses grupos negativamente carregados conferem característica de alta polaridade à turfa, fazendo com que esse material apresente um comportamento semelhante ao de um trocador iônico na adsorção de íons metálicos em solução [3].

Nos Estados Unidos, Canadá e em alguns países da Europa a turfa tem sido estudada como alternativa tecnológica de utilização de um bioadsorvedor natural, abundante e de baixo custo no tratamento de efluentes contaminados não só por metais pesados, mas também por outras substâncias orgânicas (óleos, pesticidas, etc.) [1]. O Brasil possui uma reserva de turfa estimada em 1,6 bilhões de metros cúbicos. O interesse dado à utilização desse material tem sido integralmente voltado à área agrícola, dado seu elevado conteúdo orgânico. Poucos trabalhos são encontrados na literatura referente a utilização da turfa nacional como bioadsorvedor na remoção de poluentes [4].

Este trabalho visa a avaliação preliminar da potencialidade de adsorção de Hg por uma turfa nacional como uma das primeiras etapas no dimensionamento de um

sistema de tratamento físico-químico de efluentes a base de adsorção.

Para isso foram realizados ensaios em colunas de turfa com soluções aquosas de Hg sob condições de pH variando de 1 a 10 e na presença de íons interferentes como Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{3+} . O critério de escolha dos interferentes foi baseado na grande incidência dessas espécies em águas como sais dissolvidos [5].

O Hg foi escolhido considerando a facilidade e disponibilidade de se trabalhar com seu traçador radioativo, além da sua importância toxicológica. Sais mercuriosos como o Hg_2Cl_2 , utilizado na indústria química como catalisador na síntese do formaldeído, participam ativamente no ciclo biogeoquímico do mercúrio através da dissociação lenta em meio aquoso em Hg^{2+} e Hg^0 [6].

II. EXPERIMENTAL

Descrição da Turfa. A turfa utilizada neste trabalho é uma turfa comercialmente disponível no mercado, proveniente de uma turfeira localizada no município de Balneário Arroio do Silva, ao sul do Estado de Santa Catarina. As amostras de turfa foram previamente caracterizadas de acordo com técnicas apropriadas para análise de amostras de solos [7].

Tratamento da Turfa. A turfa foi submetida a um tratamento prévio descrito em Petroni, Pires e Munita [8], de acordo com procedimento sugerido por Gosset, Trancart e Thévenot [9]. O tratamento consistiu da lixiviação das

amostras com solução de $\text{HCl } 1\text{molL}^{-1}$ de forma a eliminar cátions metálicos que pudessem estar previamente adsorvidos à superfície da turfa, bem como de se promover o aumento da capacidade de troca de cátions das amostras. Para a turfa utilizada na forma *in natura*, o mesmo tratamento foi aplicado, com exceção da lixívia ácida. A turfa foi armazenada e utilizada na forma úmida na granulometria entre 0,074 - 1,000 mm a fim de facilitar o empacotamento das colunas, bem como de satisfazer as condições dinâmicas de percolação das soluções. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Solução de Traçador Radioativo. Foi preparada solução de ^{203}Hg ($T_{1/2} = 46,6 \text{ d}$) [10] na concentração $2,5 \text{ mgmL}^{-1}$ em meio nítrico, a partir da irradiação do sal $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (MERCK) no reator IEA-R1m do IPEN/CNEN-SP a um fluxo de $1 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ por 8 horas. Aliquotas entre 25 e 50 μL dessas soluções foram utilizadas para a preparação das soluções percoladas nas colunas. As medidas das atividades das soluções submetidas ao contato com a turfa foram feitas utilizando-se detector monocanal Nuclear Chicago de NaI(Tl) tipo poço de 3,7 x 6,2cm.

Ensaio de Adsorção. Foram utilizados aproximadamente 200 mg de turfa (b.s.) empacotados em colunas de vidro de 5 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno acopladas à reservatórios, por onde foram percoladas as soluções de Hg a uma vazão de 1mLmin^{-1} . As colunas foram previamente lavadas com H_2O deionizada até pH 5,0. A eficiência de retenção do metal nas colunas foi avaliada pelas medidas das atividades das soluções efluentes.

Influência do pH. A influência do pH sobre a adsorção do Hg pela turfa *in natura* foi avaliada pela determinação da porcentagem do metal retido nas colunas em função do pH inicial das soluções percoladas. Para isso foram percolados individualmente 25 mL de soluções contendo traçador em concentrações da ordem de $2,5\text{mgL}^{-1}$ em pH variando de 1,0 a 10,0. O ajuste do pH foi feito com o auxílio de soluções diluídas de ácido nítrico e hidróxido de amônio.

Interferentes. A influência de concentrações variáveis dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{3+} sobre a adsorção foi estudada em pH 5,0 por meio da determinação das porcentagens de Hg retido nas colunas em função da concentração do íon interferente. O procedimento experimental foi semelhante ao adotado nos ensaios de influência do pH. Foram percoladas soluções do metal na presença de íons interferentes em concentrações de até $800\text{mgL}^{-1} \text{Na}^+$, $40\text{mgL}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ e $40\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{3+}$. As soluções dos interferentes foram preparadas a partir de soluções padrão (MERCK) de cloreto de sódio, nitrato de cálcio e nitrato de ferro (III).

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 apresenta o comportamento da retenção do Hg nas colunas de turfa em função do pH. Observa-se que o fenômeno de adsorção do metal é dependente do pH. Em valores de pH abaixo de 4,0 verificou-se que a retenção do metal é fortemente prejudicada atingindo 51% em pH 1,0.

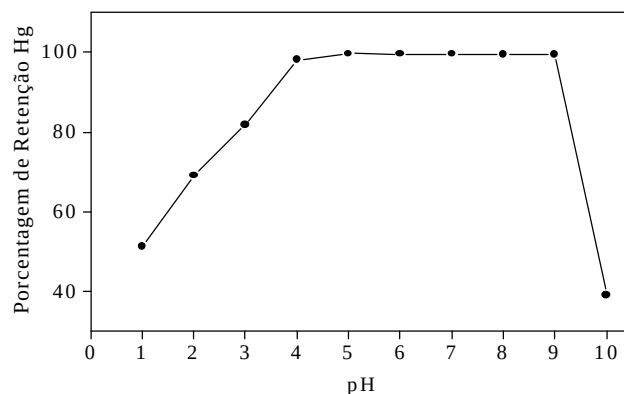


Figura 1. Retenção do Hg nas colunas de turfa *in natura* em função do pH.

Porcentagens de retenção acima de 98% foram observadas em pH entre 4,0 e 9,0, demonstrando a estabilidade da adsorção e a alta eficiência de retenção nesta faixa. Em pH 10,0 foi verificada a solubilização parcial das substâncias húmicas da turfa pela coloração amarelada-escurecida observadas nas soluções efluentes coletadas. Como consequência, verificou-se o baixo valor de porcentagem de retenção (39%) para essa condição de pH. Segundo Valentin [11], não somente as propriedades da turfa são influenciadas pelo pH, como também a sua estrutura. Em pH abaixo de 3,0 a capacidade adsorptiva da turfa é reduzida e em pH acima de 9,0 sua estrutura é degradada. É importante ressaltar que para este estudo foi considerada a retenção do Hg tanto na forma solúvel quanto hidrolisada ($\text{pH} > 6,5$), a fim de caracterizar o fenômeno de adsorção em uma ampla faixa de pH. Além disso, o estudo considera apenas os valores de pH inicial das soluções percoladas pelas colunas com o intuito de se verificar a variação da adsorção do metal em função do pH das soluções afluentes ao processo.

Sabe-se que em pH entre 4,0 e 9,0 a turfa é capaz de adsorver muitos metais de forma bastante eficiente [1]. A turfa *in natura* foi utilizada neste estudo a fim de se investigar a capacidade natural de adsorção do material em função do pH. No entanto, foi verificado em ensaios realizados (dados não publicados) que a eficiência de retenção na faixa de $\text{pH} < 4,0$ pode ser aumentada quando utilizada a turfa tratada. Por esse motivo os ensaios com os íons interferentes foram realizados com a turfa nessa condição.

As Fig. 2 e 3 apresentam a variação das porcentagens de retenção do Hg em pH 5,0 nas colunas de turfa tratada em função da concentração dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{3+} . Para todos os casos foi observada a diminuição da retenção do Hg com o aumento da concentração do elemento interferente. O Ca^{2+} apareceu como principal interferente no processo, seguido do Fe^{3+} e Na^+ , este último em concentrações bem superiores. A retenção quantitativa do metal foi verificada em concentrações de até $15\text{mgL}^{-1} \text{Ca}^{2+}$, $23\text{mgL}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ e $620\text{mgL}^{-1} \text{Na}^+$. Em um estudo semelhante realizado de adsorção de Zn e Cd pela turfa [8],

a mesma ordem de interferência foi verificada para ambos os metais como sendo $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \gg \text{Na}^+$. Ainda nesse estudo, a comparação entre os níveis de concentração de H^+ (obtido através dos experimentos de influência do pH) e dos interferentes, permitiu estabelecer uma ordem de seletividade da turfa pelos elementos estudados como sendo $\text{H}^+ > \text{metais} > \text{interferentes}$. O mesmo comportamento pode ser observado neste trabalho, onde utilizando soluções de Hg em concentrações da ordem de $2,5\text{mgL}^{-1}$, para concentrações de H^+ a partir de $0,1\text{mgL}^{-1}$, a retenção do metal demonstrou ser fortemente prejudicada. Essa mesma ordem de seletividade foi também verificada por vários pesquisadores [12,13], em estudos empíricos realizados com a turfa submetida a tratamentos com soluções ácidas e de cálcio em contato com soluções dos metais Pb, Cu, Zn e Cd.

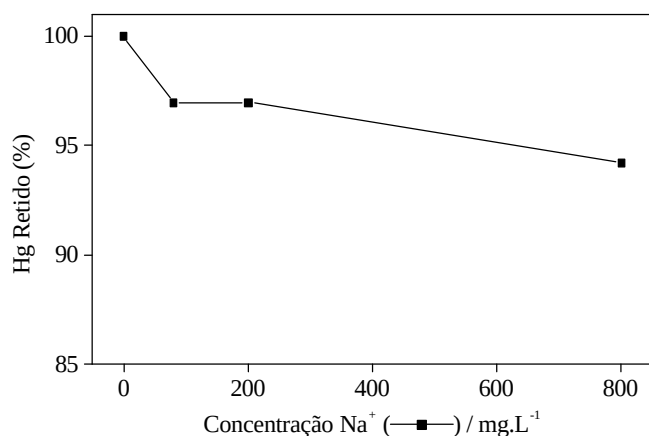


Figura 2. Retenção do Hg na coluna de turfa tratada em função da concentração de Na^+ .

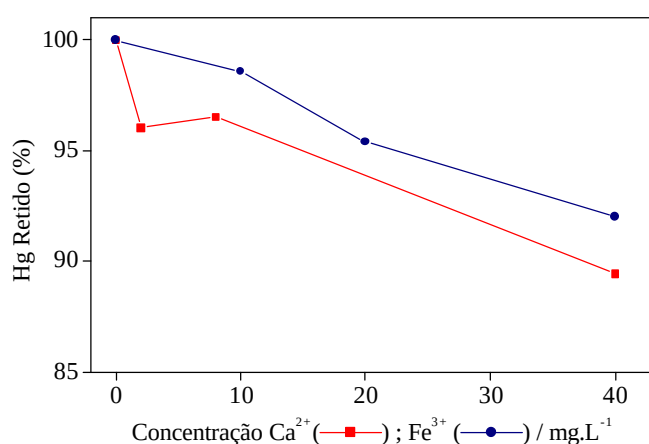


Figura 3. Retenção do Hg na coluna de turfa tratada em função da concentração de Ca^{2+} e Fe^{3+} .

Em termos práticos, a influência exercida pelo Ca^{2+} e Fe^{3+} sobre a adsorção do Hg pode representar uma restrição com relação a aplicação da turfa na remoção de

metais em águas, podendo haver a necessidade de abrandamento prévio do efluente a ser tratado, uma vez que esses íons são comumente encontrados como sais inorgânicos dissolvidos em águas e efluentes. Pires, Dantas e Munita[5] determinaram a concentração média de cálcio em amostras águas tratadas de diferentes localidades da região metropolitana da cidade de São Paulo em $8,3\text{mg.L}^{-1}$. No caso do Na^+ o valor encontrado foi de $2,4\text{mgL}^{-1}$, bem abaixo da faixa de concentração em que este elemento pode agir como interferente no processo.

IV. CONCLUSÕES

O estudo realizado permitiu a avaliação do comportamento da adsorção do Hg pela turfa, como uma etapa preliminar no desenvolvimento de um sistema de remoção em colunas. Os resultados demonstraram que a turfa nacional funciona como um excelente adsorvedor de Hg de soluções aquosas em pH entre 4,0 e 9,0. A presença dos íons Ca^{2+} e Fe^{3+} em concentrações acima de 15mgL^{-1} e 23mgL^{-1} respectivamente, prejudica a retenção quantitativa do Hg.

Em etapas posteriores, a realização de experimentos cinéticos e de equilíbrio complementará o estudo da adsorção do Hg para o dimensionamento do sistema de tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Couillard, D., **Review. The use of peat in wastewater treatment**, Wat. Res., vol. 28, p 1261-1274, 1994.
- [2] Schulten, H. R. and Schnitzer, M., **A state of the art structural concept for humic substances**, Naturwissenschaften, vol. 80, p 29-30, 1993.
- [3] Coupal, B., Lalancette, J. M., **The treatment of wastewaters with peat moss**. Wat. Res., vol. 10, p 1071-1076, 1976.
- [4] D'Avila, J.S., Matos, C.M. and Cavalcanti, M.R., **Heavy metals removal from wastewater by using activated peat**, Wat. Sci. Tech., vol. 26, p 2309-2312, 1992.
- [5] Pires, M. A. F., Dantas, E. S. K. and Munita, C. S., **Determination of chemical species in drinking water by ion chromatography**, Química e Indústria, vol. 1, p 36-39, 1994.
- [6] Azevedo, F. A., **Dinâmica ambiental e riscos do mercúrio**, R. Baiana Tecnol., vol. 1(1), p 34-48, 1993.

- [7] Petroni, S. L. G., **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes.** Dissertação (Mestrado), São Paulo, IPEN/USP, 1999.
- [8] Petroni, S. L. G., Pires, M. A. F. and Munita, C. S., **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa.** Química Nova, vol. 23(4), in press, 2000.
- [9] Gosset, T., Trancart, J.L. and Thévenot, D.R., **Batch metal removal by peat.** Wat. Res., vol. 20, p 21-26, 1986.
- [10] IAEA-TECDOC-564, **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory.** International Atomic Energy Agency, Vienna, 1990.
- [11] Valentin F.H.H., **Peats beds for odour control: recent developments and practical details,** Filtn. Sepn., vol. 23, p 224-226, 1986 In: Couillard, D., **Review. The use of peat in wastewater treatment.** Wat. Res., vol. 28, p 1261-1274, 1994.
- [12] Bunzl, K., Schmidt, W.F. and Sansoni, B., **Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by peat.** J. Soil Sci., vol. 27, p 32-41, 1976.
- [13] Wolf, A., Bunzl, K., Dierl, F., and Schmidt, W.F., **The effect of Ca^{2+} ions on the adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by humic substances.** Chemosphere, vol. 5, p 207-213, 1977.

ABSTRACT

The present study details the adsorption of Hg from aqueous solution using a commercially available peat from Santa Catarina State, Brazil. Adsorption experiments were carried out in columns using radiotracer ^{203}Hg . The pH influence and interference of other ions (Na^+ , Ca^{2+} and Fe^{3+}) were investigated. The results showed that peat columns are able to retain more than 98% of Hg in solution within the range of pH from 4,0 to 9,0. Ca^{2+} was the main interferent in the process. The use of radiotracer ^{203}Hg allowed the efficient evaluation of Hg adsorption by the peat.