

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Cu EM TURFA

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

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

O objetivo do trabalho é estudar a cinética de adsorção do íon Cu^{2+} em solução por uma turfa proveniente do Estado de Santa Catarina. Os estudos foram conduzidos em batelada com a turfa em contato com soluções do metal em diferentes concentrações iniciais em pH 4,5. O estudo do comportamento do metal nas soluções submetidas ao contato com a turfa foi realizado com traçador radioativo de cobre (^{64}Cu , $T_{1/2} = 12,8\text{h}$). Os dados experimentais foram ajustados segundo uma equação cinética de pseudo-segunda ordem. As informações obtidas a partir do modelo cinético são passíveis de serem aplicadas no dimensionamento de um sistema de remoção de cobre de efluentes e águas residuárias.

Keywords: peat, copper, adsorption, kinetics.

I. INTRODUÇÃO

A turfa é um sedimento orgânico, constituído na sua maioria de materiais orgânicos vegetais decompostos (lignina, celulose e substâncias húmicas). Algumas de suas características naturais, como alta polaridade e alta porosidade, fazem da turfa um material com excelentes propriedades para utilização em processos que envolvam adsorção de íons metálicos em solução ou moléculas orgânicas polares [1-5]. Nos últimos vinte e cinco anos, a turfa tem sido estudada como alternativa tecnológica de utilização de um adsorvedor natural, abundante e de baixo custo aplicado ao tratamento de águas e efluentes na remoção de sólidos em suspensão, cor, odor, matéria orgânica, óleos, nutrientes e metais pesados [4].

As formas de utilização da turfa no controle da poluição podem variar desde a utilização de leitos e colunas filtrantes a reatores operando em processos contínuos ou em batelada. Em todos os casos, experimentos cinéticos e termodinâmicos são realizados com a turfa em contato com soluções do adsorbato para determinação de parâmetros utilizados no dimensionamento adequado de sistemas de remoção. Entre os parâmetros cinéticos mais comuns, podem ser destacados as constantes de velocidade e a ordem da reação de adsorção.

A cinética de adsorção de metais pela turfa tem sido amplamente discutida por diversos autores [6-9]. Tradicionalmente, a cinética de adsorção de um líquido em um sólido é representada pela forma derivada da equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren [10]. No entanto, Ho e McKay [11] demonstraram que, para uma grande número de adsorvedores, incluindo a turfa, o processo de adsorção de metais é melhor representado por

um modelo de pseudo-segunda ordem. O objetivo deste trabalho é estudar a cinética de adsorção do cobre em solução por uma turfa nacional, a partir de um modelo cinético de pseudo-segunda ordem desenvolvido e utilizado por vários autores [9, 11].

II. TEORIA

Considerando a adsorção de um soluto em um sólido, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren [9] pode ser representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde q_t é a concentração de soluto em mg por g do adsorvedor no tempo t , k a constante de velocidade e q_e a concentração de soluto no equilíbrio. Analogamente, para o modelo de pseudo-segunda ordem, a equação assume a forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Integrando a Eq. 2 para os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, e rearranjando temos:

$$q_t = \frac{t}{1/h + t/q_e} \quad (3)$$

Onde h representa a velocidade inicial de adsorção e é dado por:

$$h = kq_e^2 \quad (4)$$

Reescrevendo a Eq. 3 na forma linearizada temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

A partir da Eq. 5 as constantes q_e , h e k podem ser calculadas plotando-se t/q_t em função de t [9].

III. EXPERIMENTAL

A turfa utilizada neste trabalho é uma turfa comercialmente disponível no mercado, proveniente de uma turfeira pertencente à empresa FLORESTAL S. A., localizada no município de Balneário Arroio do Silva, ao sul do Estado de Santa Catarina.

Tratamento da Turfa. A turfa foi tratada de acordo com procedimento descrito por Petroni, Pires e Munita [12]. O tratamento consistiu da eliminação de cátions metálicos que pudessem estar adsorvidos à superfície da turfa, por meio de lixiviação com solução de HCl $1,0\text{molL}^{-1}$. A turfa foi armazenada e utilizada seca ao ar na granulometria entre $0,125\text{mm}$ e $2,000\text{mm}$. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

Solução do Traçador Radioativo. Foram preparadas soluções de ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12,8\text{h}$) [13] na concentração $1,0\text{mgmL}^{-1}$, a partir da irradiação do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA) no reator IEA-R1m do IPEN/CNEN-SP a um fluxo de $1 \times 10^{12} \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ por 6 horas. Aliquotas entre $250\mu\text{L}$ e $500\mu\text{L}$ dessas soluções foram utilizadas para a preparação das soluções submetidas ao contato com a turfa. As medidas das atividades das soluções submetidas ao contato com a turfa foram feitas utilizando-se detector de Ge hiperpuro da *Canberra*, com resolução de $1,0\text{keV}$ no pico de 1332keV do ^{60}Co , placa S-100 MCA com 8192 canais e eletrônica associada. Os espectros de raios gama foram obtidos utilizando o programa *Genie 2000 NAA Processing Procedure* desenvolvido pela *Canberra*.

Experimentos de Adsorção. Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada com soluções de cobre em contato com a turfa tratada, sob agitação, em tubos de polietileno com tampa. As soluções sobrenadantes dos tubos foram filtradas em intervalos de tempo estabelecidos e analisadas com relação às suas atividades. Foram utilizados 160mg de turfa em contato com 40mL de solução do metal em pH 4,5. As soluções utilizadas nos ensaios

foram preparadas com o auxílio de soluções concentradas de nitrato de cobre além da solução do traçador radioativo. Os intervalos de tempo de agitação foram estabelecidos em 2,5, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A influência da concentração inicial do metal sobre a cinética de adsorção foi estudada a partir de ensaios realizados nas concentrações iniciais (C_0) de cobre de $7,2\text{mgL}^{-1}$, $13,2\text{mgL}^{-1}$, $36,9\text{mgL}^{-1}$, $62,4\text{mgL}^{-1}$ e $128,0\text{mgL}^{-1}$.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de traçador radioativo auxilia de maneira simples e eficaz na avaliação da adsorção de metais em solução, oferecendo ainda algumas vantagens como alta sensibilidade e rapidez. Neste trabalho o ^{64}Cu foi utilizado como traçador na avaliação do comportamento da adsorção do Cu^{2+} em solução pela turfa. A Fig. 1 apresenta a variação da concentração de cobre na turfa em função do tempo para diferentes concentrações iniciais do metal (C_0). As linhas representam as curvas teóricas obtidas a partir da linearização dos dados mostrada na Fig. 2, de acordo com a Eq. 5. A Tabela 1 apresenta os valores de q_e , h e k calculados a partir da equação cinética de pseudo-segunda ordem linearizada. Os valores de r^2 nesta Tabela representam os coeficientes de correlação obtidos a partir da linearização dos dados experimentais obtidos para cada ensaio.

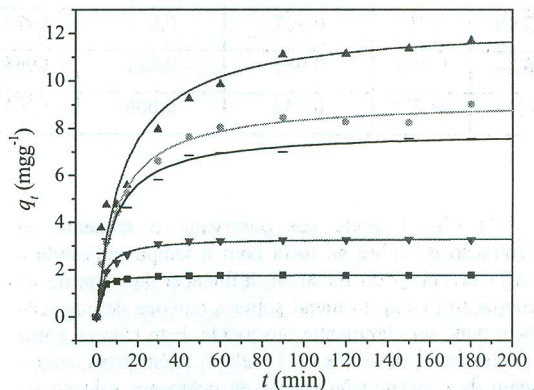


Figura 1. Concentração de cobre na turfa em função do tempo de agitação para diferentes concentrações iniciais

■ $7,2\text{mgL}^{-1}$ ▼ $13,2\text{mgL}^{-1}$ ◆ $36,9\text{mgL}^{-1}$ ● $62,4\text{mgL}^{-1}$ ▲ $128,0\text{mgL}^{-1}$

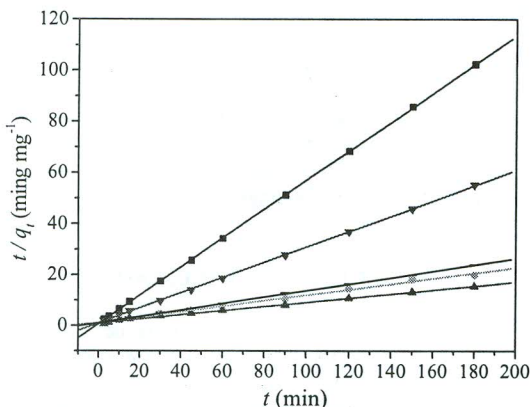


Figura 2. Linearização da cinética de pseudo-segunda ordem para diferentes concentrações iniciais de cobre
 ■ 7,2mgL⁻¹ ▼ 13,2mgL⁻¹ ◆ 36,9mgL⁻¹ ●
 62,4mgL⁻¹ ▲ 128,0mgL⁻¹

TABELA 1. Parâmetros cinéticos calculados a partir da equação linearizada de pseudo-segunda ordem.

C_0 (mgL ⁻¹)	q_e (mgg ⁻¹)	h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	k (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
7,2	1,773	1,372	0,436	0,9999
13,2	3,341	1,001	0,090	0,9998
36,9	7,867	0,967	0,016	0,9989
62,4	9,190	0,915	0,011	0,9968
128,0	12,427	0,934	0,006	0,9961

Na Fig. 1 pode ser observado o aumento da concentração de cobre na turfa com o tempo indicando a adsorção favorável do metal. A influência da variação da concentração inicial do metal sobre a cinética de adsorção também pode ser claramente observada, bem como a partir dos parâmetros calculados na Tabela 1. Além disso, com o aumento da concentração inicial de cobre em solução foi verificado o aumento dos tempos de equilíbrio de adsorção.

A partir das curvas apresentadas na Fig. 2 e dos valores obtidos de r^2 maiores que 0,996 (Tabela 1), podemos concluir que o fenômeno de adsorção de cobre foi bem representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Considerando que o modelo é desenvolvido baseado nas hipóteses formuladas pela equação de Langmuir [14], a boa correlação dos dados experimentais indica que o fenômeno é preferencialmente governado pela adsorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato com formação de monocamada sobre a

superfície da turfa [9]. Os resultados foram ajustados para a equação de pseudo-primeira ordem sem que fosse verificado uma boa correlação dos dados. Além disso, com relação à utilização de equações simples de primeira ou de segunda ordem, é freqüentemente incorreto utilizá-las para superfícies pouco homogêneas, como é o caso da turfa, devido ao fato dos efeitos de fenômeno de transporte e das reações químicas serem experimentalmente inseparáveis [11].

O decréscimo dos valores de r^2 com o aumento de C_0 pode ser observado na Tabela 1. Considerando a heterogeneidade da superfície da turfa, esse fato poderia ser interpretado pela crescente relação de massa de cobre empregada por massa de turfa, ou mais especificamente pela relativa diminuição do número de sítios disponíveis para a adsorção do metal. Comportamento semelhante foi verificado por Ho e McKay [9] na correlação da cinética de adsorção de cobre por turfas Irlandesas, onde para a variação de C_0 de 25mgL⁻¹ a 200mgL⁻¹, foram obtidos valores de r^2 de 1,00 a 0,996.

Com relação aos parâmetros cinéticos calculados na Tabela 1, pode-se observar o aumento da concentração de cobre na turfa (q_e) de 1,773mgg⁻¹ a 12,427mgg⁻¹ com o aumento de C_0 . As porcentagens de adsorção do metal em solução para o intervalo de tempo estudado foram calculadas em 97% para 7,2mgL⁻¹ e 13,2mgL⁻¹, 81% para 36,9mgL⁻¹, 58% para 62,4mgL⁻¹ e 36% para 128mgL⁻¹. É importante ressaltar que estes valores não devem ser utilizados na determinação da capacidade de adsorção da turfa, sendo necessário para isso a construção de isotermas de adsorção a partir de ensaios termodinâmicos.

O decréscimo dos valores das velocidades iniciais de adsorção h , de 1,372mgg⁻¹min⁻¹ a 0,934mgg⁻¹min⁻¹, bem como nas constantes de velocidade k , de 0,436gmg⁻¹min⁻¹ a 0,006gmg⁻¹min⁻¹, foi verificado com o aumento de C_0 de 7,2mgL⁻¹ a 128mgL⁻¹ (Tabela 1). A mesma tendência foi observada no trabalho realizado por Ho e McKay [9], onde foram obtidos, para a faixa de concentração C_0 de 25mgL⁻¹ a 200mgL⁻¹, valores de h entre 3,19mgg⁻¹min⁻¹ e 1,81mgg⁻¹min⁻¹, e de k entre 0,096gmg⁻¹min⁻¹ e 0,008gmg⁻¹min⁻¹.

A correlação entre os parâmetros cinéticos obtidos e as concentrações iniciais C_0 , permite o desenvolvimento de uma equação preditiva para a avaliação da eficiência de remoção do metal com o tempo [9]. Neste trabalho, a relação entre os valores de k e C_0 (Tabela 1), foi determinada pela equação:

$$k = e^{-\frac{a_k + b_k C_0}{C_0}} \quad (6)$$

onde o gráfico de $\ln k \times C_0$ em função de C_0 fornece a relação linear entre estes parâmetros, tendo a_k e b_k como coeficientes de reta. A Fig. 3 apresenta a regressão linear da Eq. 6 a partir dos valores de k extraídos da Tabela 1.

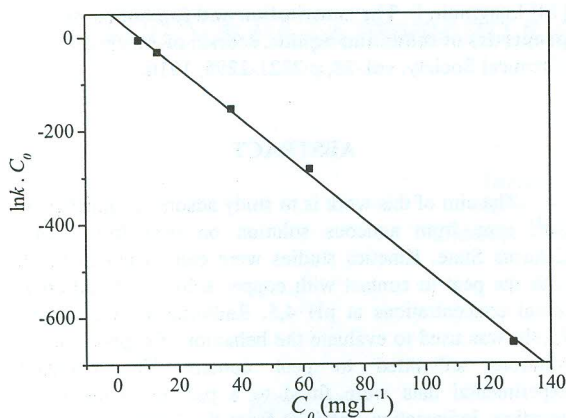


Figura 3. Linearização da equação determinada para a variação de k em função de C_0 .

Analogamente, foram encontradas as equações que relacionam C_0 às constantes q_e e h :

$$q_e = e^{\frac{a_q + b_q C_0}{C_0}} \quad (7)$$

$$h = \frac{C_0}{a_h + b_h C_0} \quad (8)$$

onde a_q , b_q , a_h e b_h , assim como a_k e b_k são parâmetros empíricos calculados a partir da linearização das Eq. 6, 7 e 8. A Tabela 2 apresenta os valores das constantes assim como os coeficientes de correlação calculados para a regressão linear de cada equação.

TABELA 2. Constantes calculadas para as Eq. 6, 7 e 8 e seus respectivos coeficientes de correlação.

a_k	41,428
b_k	-5,384
r^2	0,9988
a_q	-19,581
b_q	2,644
r^2	0,9987
a_h	-1,569
b_h	1,088
r^2	0,9995

Substituindo as Eq. 7 e 8 em 3, temos:

$$q_t = \frac{t}{\frac{-1,569 + 1,089 C_0}{C_0} + t e^{\frac{19,581 - 2,644 C_0}{C_0}}} \quad (9)$$

A partir da Eq. 9, dada a concentração inicial de cobre em solução, é possível determinar a concentração de cobre na turfa em qualquer tempo t . A Fig. 4 ilustra este comportamento para diferentes valores de C_0 . Este tipo de abordagem dada à cinética de adsorção pode auxiliar de maneira relevante no dimensionamento de um sistema de remoção de cobre que utiliza a turfa como adsorvedor, permitindo o cálculo das taxas de remoção do metal neste sistema em qualquer tempo.

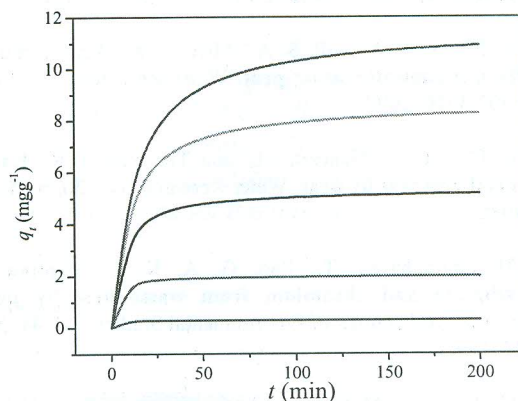


Figura 4. Variação de q_t com tempo para diferentes concentrações iniciais de cobre
 — 5mgL⁻¹ — 10mgL⁻¹ — 20mgL⁻¹
 — 40mgL⁻¹ — 100mgL⁻¹

V. CONCLUSÃO

A cinética de adsorção de cobre pela turfa foi bem representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem com coeficientes de correlação superiores a 0,996. A variação da concentração inicial de cobre em solução influenciou o tempo de equilíbrio de adsorção, bem como os parâmetros cinéticos q_e , h e a constante de velocidade k . O caráter químico do processo de adsorção pode ser caracterizado pela correlação do modelo (baseado na equação de Langmuir).

Os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente são passíveis de serem utilizados na avaliação e no dimensionamento de um sistema de remoção de cobre em batelada à base de turfa.

REFERÊNCIAS

- [1] Coupal, B., Lalancette, J. M., **The treatment of wastewaters with peat moss**, Water Research, vol. 10, p 1071-1076, 1976.
- [2] Viraraghavan, T., Ayyaswami, A., **Use of peat in water pollution control: a review**, Canadian Journal Civil Engineering, vol. 14, p 230-233, 1987.
- [3] Viraraghavan, T., **Use of peat in water pollution control**, International Journal of Environmental Studies, vol. 37, p 163-169, 1991.
- [4] Couillard, D., **Review. The use of peat in wastewater treatment**, Water Research, vol. 28, p 1261-1274, 1994.
- [5] Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, S. J., **Metal removal from wastewater using peat**, Water Research, vol. 34, p 3907-3916, 2000.
- [6] Gosset, T., Trancart, J.L. and Thévenot, D.R., **Batch metal removal by peat**, Water Research, vol. 20, p 21-26, 1986.
- [7] Viraraghavan, T., Rao, G. A. K., **Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by peat**, International Journal of Environmental Studies, vol. 44, p 9-27, 1993.
- [8] Ho, Y. S., McKay, G., **The sorption of lead(II) ions onto peat**, Water Research, vol. 33, p 578-584, 1999.
- [9] Ho, Y. S., McKay, G., **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat**, Water Research, vol. 34, p 735-742, 2000.
- [10] Lagergren, S., **The so-called adsorption of soluble substances**, Kungliga Svenska Vetenskapsakad Handl., vol. 24, p 203-215, 1898, In: Ho, Y. S., McKay, G., **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat**, Water Research, vol. 34, p 735-742, 2000.
- [11] Ho, Y. S., McKay, G., **Pseudo-second order model for sorption process**, Process Biochemistry, vol. 34, p 451-465, 1999.
- [12] Petroni, S. L. G., Pires, M. A. F., Munita, C. S., **Radiotracer technique on adsorption study of zinc and cadmium on peat**, Journal of Trace and Microprobe Techniques, vol. 19, p 429-437, 2000.
- [13] IAEA-TECDOC-564, **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1990.
- [14] Langmuir, I., **The constitution and fundamental properties of solids and liquids**, Journal of American Chemical Society, vol. 38, p 2221-2295, 1916.

ABSTRACT

The aim of this work is to study adsorption kinetics of Cu^{2+} ions from aqueous solution on peat from Santa Catarina State. Kinetics studies were carried out in batch with the peat in contact with copper solutions at different initial concentrations at pH 4,5. Radiotracer ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12,8\text{h}$) was used to evaluate the behavior of copper ions in solutions submitted to peat contact. The obtained experimental data were fitted to a pseudo-second order equation. Information obtained from the kinetic model are possible to be used on the development of a system for the removal of copper from effluents and wastewaters.