



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ESTUDO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO BINÁRIA DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA

E. D. FREITAS¹, A. C. R. CARMO¹, A. F. ALMEIDA NETO¹ e M. G. A. VIEIRA¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos
E-mail para contato: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO – *O constante desenvolvimento tecnológico e industrial tem trazido consigo a geração cada vez mais elevada de efluentes, os quais podem conter, dentre outros, os metais tóxicos. O processo de adsorção tem se mostrado eficiente para remoção desses compostos, possibilitando atingir os níveis cada vez mais restritos impostos pela legislação. No presente estudo foi avaliada como adsorvente alternativo a argila bentonítica Verde-lodo para remoção de íons de prata e cobre de solução binária, uma vez que esse material já se mostrou eficiente na remoção desses metais em solução monocomposta. Para avaliar a remoção, estudos de equilíbrio foram realizados em shaker sob agitação constante, às temperaturas de 10, 20, 40 e 60 °C e em diferentes condições de concentrações iniciais dos metais. Observou-se a maior capacidade de adsorção do cobre em relação à prata, quando ambos estão na mesma solução, sendo que o cobre aumentou sua adsorção com o aumento da temperatura e a prata reduziu sua adsorção com a maior temperatura. As máximas capacidades de remoção obtidas experimentalmente foram de 0,110 mmol/g para o cobre a 60 °C e de 0,090 mmol/g para a prata a 20 °C. Os modelos de equilíbrio binário de Langmuir competitivo, Langmuir competitivo modificado, Langmuir não-competitivo e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos dados das isotermas binárias obtidas, sendo esse último o que apresentou o melhor ajuste.*

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial das últimas décadas tem trazido consigo uma grave problemática relacionada ao despejo de efluentes. Muitas indústrias acabam retirando água limpa do meio ambiente e, após o uso no processo, despejam seus efluentes de forma inadequada. A baixa eficiência no tratamento desses resíduos ou até mesmo a falta dessa etapa no processo envolvem as principais causas para que isso ocorra (Förstner e Wittman, 1983).

A contaminação de meios aquáticos, especialmente por metais tóxicos, tem chamado a atenção dos órgãos reguladores. Isso porque esses compostos, diferente dos contaminantes orgânicos, não são biodegradáveis e ainda se acumulam ao longo da cadeia alimentar. Tais características, associadas a

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

sua toxicidade e potencial carcinogênico, elevam a preocupação acerca desses contaminantes (Fu e Wang, 2011). A prata e o cobre são dois metais que podem ser encontrados em conjunto em efluentes de indústrias que contenham processos de galvanoplastia, por exemplo. Nesse caso, apesar do cobre ser um metal essencial ao organismo humano, trata-se de um elemento extremamente tóxico a peixes e seres invertebrados (Homem, 2011) e a prata, além de sua elevada toxicidade, apresenta interesse comercial em sua recuperação, por seu alto valor agregado (Alloway, 2010).

Processos convencionais têm sido empregados no intuito de remover esses íons metálicos de efluentes, o que abrange a precipitação química, troca iônica e eletrodiálise, por exemplo. Suas desvantagens, como baixa eficiência de remoção, elevado requerimento energético e/ou produção de resíduo sólido tóxico, torna atrativa a busca por processos alternativos (Barakat, 2011). O processo de adsorção tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos nesse sentido, envolvendo também o estudo de adsorventes alternativos para reduzir os custos desse processo. Matouq *et al.* (2015) avaliaram a adsorção de cobre, níquel, cromo e zinco sobre vagem de moringa; Sulaymon *et al.* (2013) estudaram a adsorção competitiva dos íons de chumbo, cádmio, cobre e arsênio sobre algas verdes e azuis e Ghorbel-Abid e Trabelsi-Ayadi (2015) avaliaram a adsorção competitiva de cromo e cádmio sobre argila local.

Diante disso tudo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a adsorção de prata e cobre em solução binária sobre argila bentonítica Verde-lodo, por meio de ensaios de equilíbrio para obtenção de isothermas, e posterior ajuste de modelos de equilíbrio binários propostos na literatura aos dados experimentais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Sólido adsorvente

Como sólido adsorvente, foi empregada argila bentonítica Verde-lodo fornecida pela Dolomil Ltda em sua forma bruta, proveniente da cidade de Boa Vista – PB. Para ser empregada como adsorvente, a argila foi moída e peneirada para obtenção de diâmetro médio de 0,855 mm e posteriormente foi calcinada a 500 °C durante 24 h, a fim de aumentar sua estabilidade (Almeida Neto, 2011).

2.2. Soluções metálicas

Para preparar as soluções metálicas, sais de nitrato de prata (AgNO_3) e nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram diluídos em água deionizada, em diferentes concentrações e proporções molares, na faixa de 0,05 a 12,00 mmol/L de concentração inicial total.

2.3. Procedimento Experimental

Para obtenção das isothermas de equilíbrio, 50 mL de cada solução foi colocada em contato com 0,5 g de argila Verde-lodo, sob agitação constante em *shaker* da Jeio Tech (Coreia do Sul) a 200 rpm, durante 6 h. As temperaturas avaliadas foram de 10, 20, 40 e 60 °C. Ao final do período de 6 h, as

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



fases sólida e líquida foram separadas a 4000 rpm durante 10 min em centrífuga da Centurion Scientific (Reino Unido) e o sobrenadante teve sua concentração determinada por espectrofotometria de absorção atômica, em equipamento AA-7000 da Shimadzu (Japão), assim como a solução inicial.

2.4. Modelos de equilíbrio binários

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio foram ajustados por modelos binários propostos na literatura.

Modelos binários de Langmuir: O modelo mais simples proposto na literatura é o de Langmuir para sistemas gasosos monocomponentes. Esse modelo assume adsorção em um número fixo de sítios ativos, sendo que cada um deles abriga somente uma molécula de adsorbato. Além disso, todos os sítios são energeticamente equivalentes e os adsorbatos ocupando sítios vizinhos não interagem entre si (Ruthven, 1984).

O primeiro modelo binário é a isoterma de Langmuir competitivo, que assume as mesmas hipóteses acima e pode ser bem representado pela Equação 1 (Apiratikul e Pavasant, 2006).

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} \cdot K_{L,i} \cdot C_{e,i}}{1 + K_{L,i} \cdot C_{e,i} + K_{L,j} \cdot C_{e,j}} \quad (1)$$

Na qual os índices i e j correspondem a cada um dos metais em solução, q_e é a concentração de adsorbato na fase sólida, no equilíbrio (mmol/g), q_{\max} é a quantidade máxima de adsorbato, removida pelo adsorbente (mmol/g), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada fisicamente à afinidade do soluto pelo sólido (L/mmol) e C_e é a concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio (mmol/L).

Outro modelo derivado do modelo de Langmuir monocomposto assume que a grandeza q_{\max} é diferente para cada metal, uma vez que assumir esse valor igual para ambos apresenta uma inconsistência termodinâmica. É de se esperar que cada íon, com tamanhos diferentes, apresente diferentes quantidades adsorvidas na saturação (Ruthven, 1984). Sendo assim, o modelo de Langmuir competitivo modificado pode ser bem representado pela Equação 2.

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} \cdot K_{L,i} \cdot C_{e,i}}{1 + K_{L,i} \cdot C_{e,i} + K_{L,j} \cdot C_{e,j}} \quad (2)$$

O último modelo derivado daquele proposto por Langmuir é o modelo de Langmuir não competitivo, ou seja, se assume a possibilidade de que dois cátions ocupem um mesmo sítio ativo simultaneamente. O modelo é bem representado pela Equação 3.

$$q_{e,i} = q_{\max} \left(\frac{K_{L,i} \cdot C_{e,i} + K_{L,jj} \cdot C_{e,i} \cdot C_{e,j}}{1 + K_{L,i} \cdot C_{e,i} + K_{L,j} \cdot C_{e,j} + K_{L,jj} \cdot C_{e,i} \cdot C_{e,j}} \right) \quad (3)$$

Modelo de Langmuir-Freundlich: O modelo de Freundlich assume a adsorção sobre superfícies heterogêneas e se baseia em uma equação empírica (Akar *et al.*, 2009). Matematicamente, esse modelo admite infinitos sítios ativos, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente. Para eliminar as limitações dos modelos de Langmuir e de Freundlich, foi proposta a junção dos dois, resultando na Equação 4, para sistemas binários.

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} \cdot K_{L-F,i} \cdot C_{e,i}^{1/n_i}}{1 + K_{L-F,i} \cdot C_{e,i}^{1/n_i} + K_{L-F,j} \cdot C_{e,j}^{1/n_j}} \quad (4)$$

Sendo K_{L-F} a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir-Freundlich (L/mmol) e n parâmetro derivado do modelo de Freundlich.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas de isotermas obtidas para cada temperatura estudada.

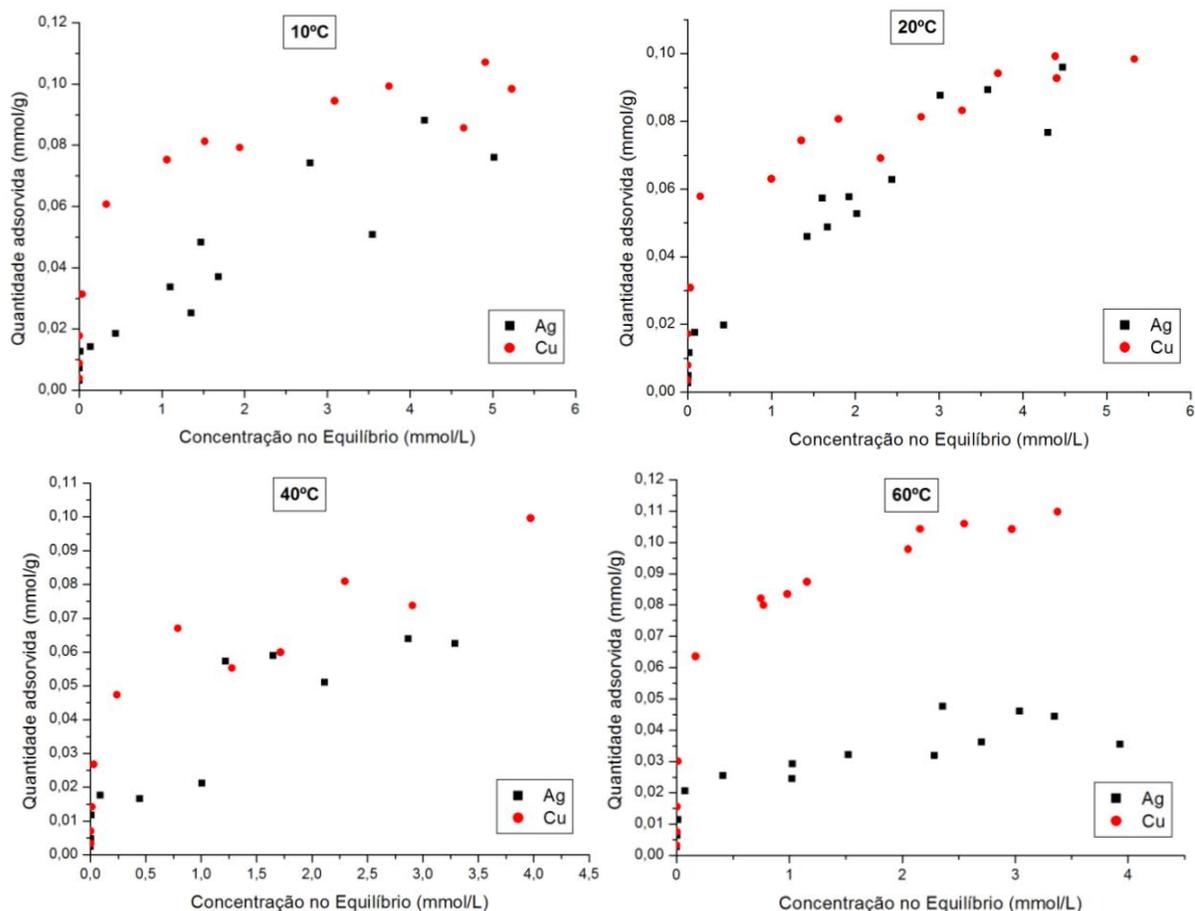


Figura 1 – Isotermas de adsorção nas temperaturas de 10, 20, 40 e 60 °C.

É possível observar da Figura 1 as maiores quantidades adsorvidas do cobre em relação à prata quando ambos estão na mesma solução, independente da temperatura estudada. Isso indica que a argila Verde-lodo apresenta maior seletividade pelo cobre. Além disso, todas as isotermas apresentam comportamentos semelhantes, com indicação de equilíbrio favorável e, a 60 °C, há uma tendência a um equilíbrio extremamente favorável, de acordo com a classificação proposta por McCabe *et al.* (2000). Isso significa que, mesmo a baixas concentrações, a quantidade adsorvida é elevada, sendo que essa característica se acentua para os íons de cobre.

Para melhor visualização dos efeitos causados pela temperatura sobre a adsorção de cada metal separadamente, na Figura 2 são apresentados os perfis da prata e do cobre, em função da temperatura.

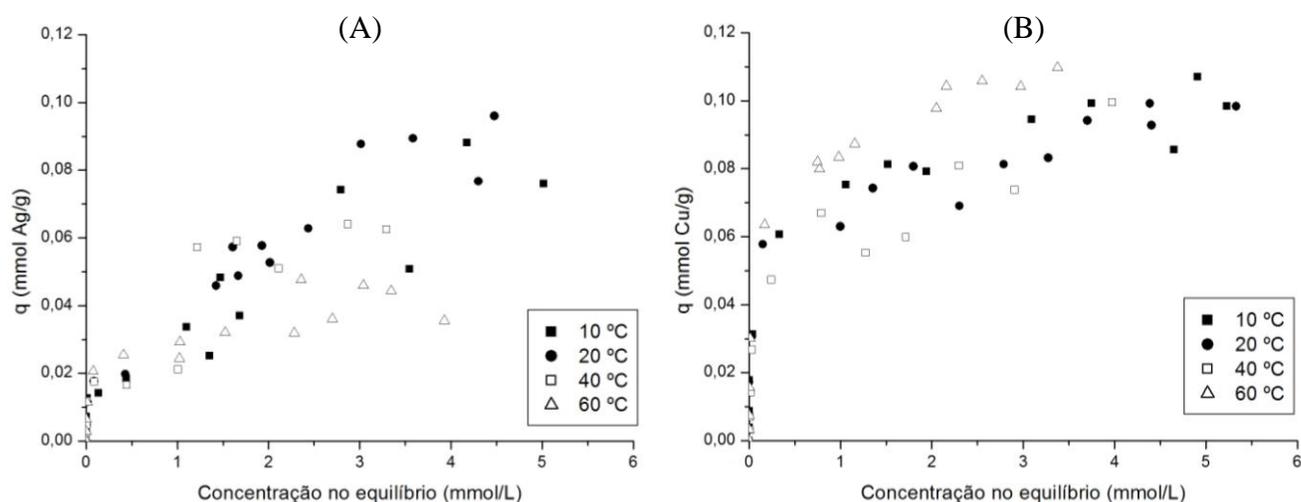


Figura 2 - Isotermas de adsorção para (A) prata e (B) cobre em função da temperatura.

Da Figura 2 (A) nota-se que a variação de temperatura de 10 °C para 20 °C não alterou a quantidade adsorvida de prata. No entanto, o aumento subsequente de temperatura causou uma redução nessa adsorção, com as menores quantidades obtidas a 60 °C. Cantuaria (2014) avaliou a adsorção de prata monocomposta sobre argila Verde-lodo e obteve comportamento semelhante sobre a influência da temperatura, o que indica que a composição binária não alterou as características da adsorção da prata. Já da Figura 2 (B) observa-se pouca alteração da quantidade adsorvida de cobre, em função da temperatura, apresentando um pequeno incremento na temperatura máxima, de 60 °C. Almeida Neto (2011), avaliando a adsorção de cobre monocomposto sobre argila Verde-lodo, obteve aumento da adsorção com o aumento da temperatura, confirmando que o máximo adsorvido ocorre com a máxima temperatura.

Experimentalmente, a máxima capacidade de adsorção obtida foi de 0,110 mmol/g de cobre a 60 °C, e de 0,090 mmol/g de prata a 20 °C. Isso pode ser comparado ao resultado obtido pelos dois autores supracitados. Almeida Neto (2011) obteve máxima remoção de 0,060 mmol/g de cobre e Cantuaria (2014) alcançou remoção máxima de 0,515 mmol/g de prata. Esse resultado indica que na solução binária o cobre é favorecido em detrimento da prata, que acaba atuando como indutora da adsorção de cobre, reduzindo sua quantidade adsorvida.

Os modelos binários propostos nas Equações 1, 2 e 3 foram ajustados aos dados experimentais e na Tabela 1 são apresentados os parâmetros obtidos, bem como os valores do coeficiente de determinação (R^2) e Desvio Médio Relativo (DMR).

Tabela 1 – Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos binários, sendo 1 – prata, 2 – cobre

Modelo	Parâmetro	Temperatura			
		10 °C	20 °C	40 °C	60 °C
Langmuir Competitivo	q_{\max}	0,172	0,163	0,173	0,125
	$K_{L,1}$	0,849	1,054	0,739	4,165
	$K_{L,2}$	1,213	1,312	1,068	21,02
	R_1^2	0,760	0,819	0,697	0,502
	R_2^2	0,921	0,833	0,878	0,965
	DMR ₁ (%)	41,84	40,66	56,97	43,28
	DMR ₂ (%)	36,34	41,91	40,18	16,46
Langmuir Competitivo Modificado	$q_{\max,1}$	0,160	0,197	0,095	-
	$q_{\max,2}$	1,460	0,147	0,243	-
	$K_{L,1}$	0,782	0,792	1,629	-
	$K_{L,2}$	0,124	1,397	0,857	-
	R_1^2	0,783	0,793	0,744	-
	R_2^2	0,932	0,859	0,857	-
	DMR ₁ (%)	42,35	42,68	52,15	-
DMR ₂ (%)	32,09	37,03	41,38	-	
Langmuir Não Competitivo	q_{\max}	0,105	0,108	0,088	0,097
	$K_{L,1}$	1,919	1,667	2,291	2,107
	$K_{L,2}$	9,050	6,290	19,22	50,67
	$K_{L,11}$	1,453	-0,680	-2,952	2,180
	$K_{L,22}$	3,597	6,290	13,72	16,13
	R_1^2	0,857	0,931	0,873	0,835
	R_2^2	0,962	0,965	0,897	0,956
	DMR ₁ (%)	37,82	28,27	41,63	35,51
DMR ₂ (%)	25,30	24,91	20,00	8,76	
Langmuir-Freundlich	q_{\max}	0,318	0,319	0,521	0,192
	$K_{LF,1}$	0,155	0,214	0,093	0,421
	$K_{LF,2}$	0,362	0,377	0,146	1,258
	n_1	1,257	1,497	1,961	2,588
	n_2	2,883	3,720	2,914	2,348
	R_1^2	0,891	0,956	0,867	0,839
	R_2^2	0,981	0,972	0,948	0,991
	DMR ₁ (%)	35,65	23,50	31,73	13,08
DMR ₂ (%)	21,73	23,30	30,45	24,10	



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Observa-se da Tabela 1 que o modelo de Langmuir competitivo modificado não se ajustou aos dados experimentais obtidos em 60 °C. Em geral, baseando-se nos valores de R^2 e DMR, o melhor ajuste foi obtido para o modelo de Langmuir-Freundlich. Isso pode ser explicado pelo fato de que esse modelo foi proposto com o intuito de eliminar as limitações de cada modelo separadamente, gerando assim o melhor resultado.

Comparando-se os modelos binários de Langmuir, observa-se que o de Langmuir competitivo, o qual apresenta as mesmas considerações e limitações do modelo de Langmuir monocomposto, e ainda a inconsistência termodinâmica da grandeza q_{max} , apresenta os ajustes menos satisfatórios. No modelo de Langmuir competitivo modificado, que buscou eliminar a inconsistência, há uma melhora nos ajustes. Por fim, o modelo de Langmuir não competitivo que considera a possibilidade de dois íons ocupando o mesmo sítio, foi o que apresentou o melhor ajuste, dentre os três avaliados.

A constante $K_{L,i}$ representa a afinidade entre o adsorbato e o sólido adsorvente. Pode-se observar que os melhores valores de $K_{L,i}$ são obtidos para o cobre, o que corrobora com a maior afinidade da argila Verde-lodo por esse metal. Estudos cinéticos empregando o mesmo sistema foram realizados por Freitas *et al.* (2015) e confirmam essa maior afinidade pelo cobre.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi avaliada a adsorção binária de prata e cobre sobre argila Verde-lodo através das isotermas de equilíbrio. Os resultados indicaram um equilíbrio favorável para ambos os metais, sendo que a prata foi adsorvida em menor quantidade com o aumento da temperatura. A máxima quantidade adsorvida de prata foi de 0,090 mmol/g a 20 °C, enquanto para o cobre foi de 0,110 mmol/g a 60 °C, apesar da argila apresentar pouco efeito da temperatura em sua capacidade adsorvente de cobre. O modelo binário de Langmuir-Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio binário.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem à FAPESP (Processos nº 2013/00732-1 e 2013/25212-0) pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

6. REFERÊNCIAS

AKAR, S. T., AKAR, T., KAYNAK, Z., ANILAN, B., CABUK, A., TABAK, Ö., DEMIR, T. A., GEDIKBAY, T. Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. *Hydrometallurgy*, n. 97, p. 98 – 104, 2009.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soil. United Kingdom: Springer, 2010.

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.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

- APIRATIKUL, R., PAVASANT, P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical Engineering Journal*, v. 119, p. 135 – 145, 2006.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 361-377, 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.
- FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2^a ed., Berlin:Springer-Verlag, 1983.
- FREITAS, E. D., CARMO, A. C. R., ALMEIDA NETO, A. F., VIEIRA, M. G. A. Efeito da concentração molar total na cinética de adsorção bicomposto de íons prata e cobre em argila bentonítica. In: *Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP 2015*. São Paulo: Blucher, 2015.
- FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, n. 92, p. 407 – 418, 2011.
- GHORBEL-ABID, I.; TRABELSI-AYADI, M. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, p. 25 – 31, 2015.
- HOMEM, E. M. *Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado*. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metal removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 775 – 784, 2015.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6^a edicao. USA: Mc Graw Hill, 2000.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SULAYMON, A. H.; MOHAMMED, A. A.; AL-MUSAWI, T. J. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper and arsenic ions using algae. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, p. 3011 – 3023, 2013.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

