

REMOÇÃO DE COBRE IÔNICO DE EFLUENTES UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE

Palavras-Chave: adsorção, cobre iônico, carvão ativado, banho finito, leito fixo.

Autores(as):

DIEGO TEIXEIRA RIBEIRO, FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO (orientador), FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é definida como um processo de revestimento de metais por outros de maior nobreza, modificando algumas das propriedades de um objeto, como a cor e o brilho, para fins estéticos. As peças passam por diversas transformações que envolvem banhos em diferentes soluções até o estágio final, no qual há o recobrimento por uma fina camada do metal desejado, o que as caracteriza como folheadas. Durante a produção, no processo de lavagem dos produtos, as indústrias do ramo utilizam água, que acaba ficando contaminada com resíduos tóxicos, como alguns metais e restos de materiais orgânicos em decomposição. Estes efluentes, quando não tratados adequadamente e descartados nos corpos hídricos, contaminam tanto a fauna quanto a flora dos ecossistemas, podendo até passar a contaminação aos seres humanos, especialmente quando se considera que os metais tóxicos ali presentes são bioacumulados, isto é, os seres vivos não conseguem eliminá-los de seus organismos, prejudicando-os até o final de suas vidas, e sua concentração aumenta com a subida na cadeia alimentar (ALMEIDA NETO et al., 2012).

O método de tratamento convencional de águas contaminadas com metais pesados é a precipitação deles a partir da alteração do pH do meio, que gera um hidróxido metálico insolúvel. Entretanto, além da baixa seletividade relativa, esse processo gera uma grande quantidade de lama residual que deve ser despejada em aterro especial, mudando a fase do poluente a ser tratado, de líquida, para sólida (MARTÍN-LARA et al., 2014; BENVENUTI et al., 2015). A adsorção surge como uma promissora alternativa para o tratamento dessa água residual.

Este projeto teve como objetivo avaliar a remoção de íons Cu^{2+} de água de lavagem da galvanoplastia em carvão ativado, simulada a partir de solução de CuSO_4 . O estudo envolve análise de ensaios de adsorção, cinéticos e de equilíbrio, do cobre iônico, efetuados a partir de planejamento experimental em sistema de banho finito, com carvão ativado em pó, e de leito fixo poroso, utilizando carvão ativado granulado. Este resumo apresenta os resultados obtidos no período de realização do trabalho, a partir dos ensaios de adsorção monocomponente feitos nesses sistemas, a 25°C.

MATERIAL E MÉTODOS

BANHO FINITO: Para o sistema de banho finito, o adsorvente utilizado foi o carvão ativado em pó da marca Synth. Após realização de ensaios preliminares, definiu-se a quantidade de carvão adicionado à solução, de modo a obter todas as partículas em suspensão. Em cada ensaio cinético de adsorção, utilizou-se 500 mL de solução contendo Cu^{2+} em determinada concentração, que variava de acordo com o ensaio realizado, colocados em um béquer de 1 L. A solução era colocada sob agitação constante de 350 rpm em um agitador magnético e mantida a 25°C. Em seguida, 10 g de carvão ativado em pó foi adicionado ao sistema. Retirou-se alíquotas de 2,5 mL da solução utilizando uma seringa em intervalos de tempo predeterminados, transferidas para uma cubeta com uma gota (0,05 mL) de EDTA 0,2 mol/L, utilizando um microfiltro acoplado à seringa, para separar o carvão da fase líquida. A concentração de íons de cobre foi determinada utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis a partir da absorção da radiação pelo complexo colorido de cobre-EDTA formado. Obteve-se, assim, um gráfico da concentração de cobre em solução, em ppm, em função do tempo de experimento, dado em minutos.

LEITO FIXO: Em cada ensaio cinético em sistema de leito fixo, uma bomba peristáltica, com vazão de operação variável, transporta a solução de íons cobre, com uma determinada concentração, através de uma coluna preenchida (diâmetro de 1,4 cm, altura de 12 cm) com carvão ativado granulado, cujos grânulos possuem entre 1 e 2 mm, em fluxo ascendente. O sistema era mantido em temperatura ambiente, a 25°C. Após passar pelo carvão, a solução é coletada em um béquer, e alíquotas de 2,5 mL são retiradas em intervalos de tempo predeterminados, em cubetas com uma gota (0,05 mL) de EDTA 0,2 mol/L, para determinação de concentração utilizando o espectrofotômetro UV-Vis. O experimento se encerra quando a concentração da alíquota coletada ultrapassa 90% da concentração da solução inicial, indicando a exaustão/saturação da coluna. A partir dos dados coletados, é possível obter um gráfico da concentração de cobre em função do tempo de experimento.



Figura 1. Montagem experimental dos ensaios cinéticos em coluna

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2, observa-se as curvas cinéticas de adsorção em banho obtidas experimentalmente utilizando soluções de CuSO_4 e cerca de 10 g de carvão ativado em pó. Nessas curvas, tem-se uma diminuição da concentração de cobre em solução com o decorrer do experimento, muito abrupta nos primeiros minutos, indicando uma rápida adsorção inicial, cuja velocidade diminui posteriormente. É visível, também, algumas oscilações que representam momentos de dessorção do cobre antes de se estabelecer o equilíbrio, em que a concentração de cobre na fase líquida se mantém constante. Fez-se um ajuste destes dados a modelos matemáticos que tentam se adequar à realidade dos experimentos. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich foram analisados

sob essa ótica. A equação que melhor representou os dados experimentais, com R^2 acima de 0,98 em todas as curvas, foi o modelo de pseudo-segunda ordem ($q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$), sendo que q_t é a capacidade de adsorção do carvão ativado em determinado instante de tempo, calculado a partir da concentração de cobre obtida experimentalmente, q_e e k_2 são constantes do modelo e t é o tempo de experimento (AGBOVI & WILSON, 2021; DEBNATH & DAS, 2015).

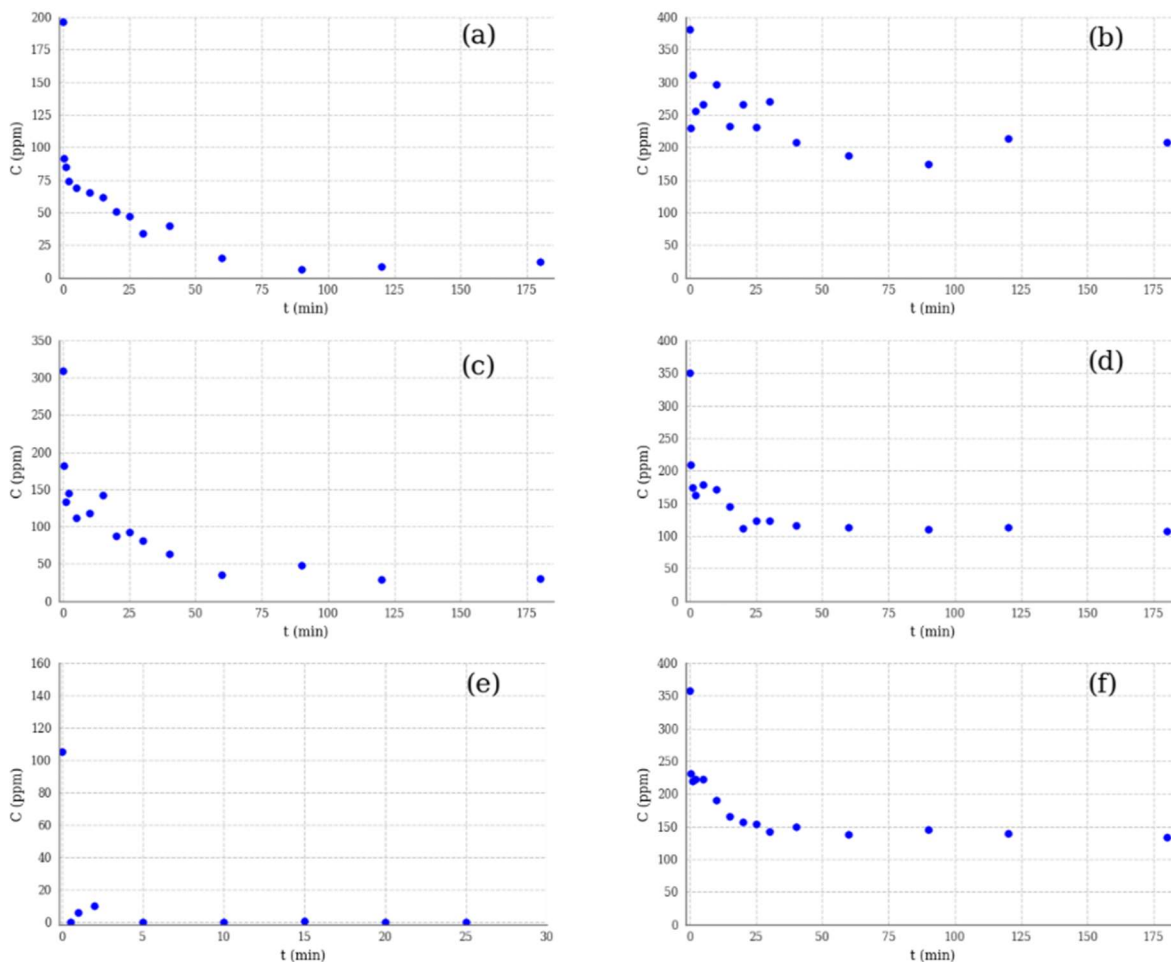


Figura 2. Cinéticas de adsorção de íons de cobre com concentrações iniciais de: (a) 196,33 ppm; (b) 381,50 ppm; (c) 308,74 ppm; (d) 350,26 ppm; (e) 105,14 ppm e (f) 358,06 ppm.

Com as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e na fase sólida, foi possível confeccionar a isoterma presente na Figura 3. Foi realizada uma tentativa de ajuste aos dados experimentais a partir dos modelos de Langmuir e de Freundlich, na qual a isoterma de Langmuir obteve um desempenho

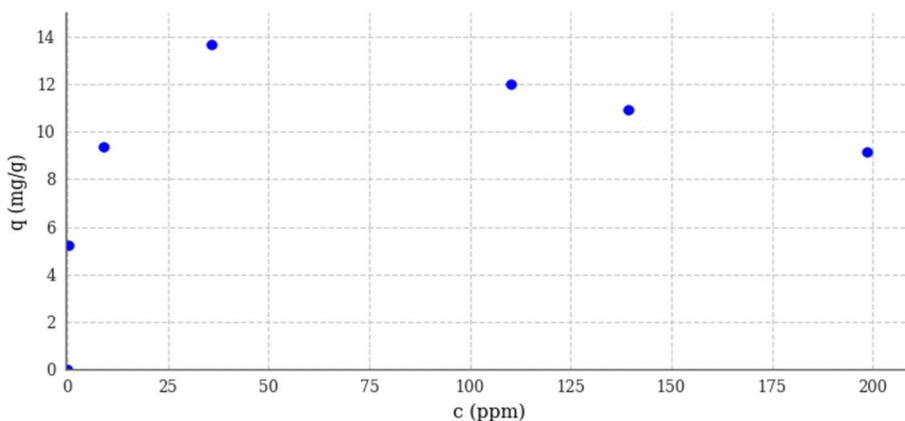


Figura 3. Isotherma de adsorção de Cu^{2+} usando carvão ativado em pó como adsorvente, a 25°C.

melhor, com coeficiente de determinação de 0,9777. O valor de uma das constantes encontradas nesse ajuste indica que a capacidade adsorptiva do carvão ativado utilizado para o cobre nas condições dos ensaios é de 9,60 mg/g (LI e BAI, 2005).

Já na Figura 4 observa-se as curvas cinéticas de adsorção do cobre iônico em carvão ativado granulado, no sistema de leito fixo, alterando a concentração inicial de solução e a vazão de alimentação da coluna. A Tabela 1 identifica os ensaios e já dispõe as quantidades de cobre adsorvidas até os pontos de ruptura (q_u) e de saturação (q), bem como o comprimento da zona de transferência de massa (ZTM) em cada ensaio, calculados a partir dos dados coletados. Em todos os casos, a concentração de cobre das amostras coletadas no início do experimento é bem próxima de zero e posteriormente aumenta com o decorrer do tempo.

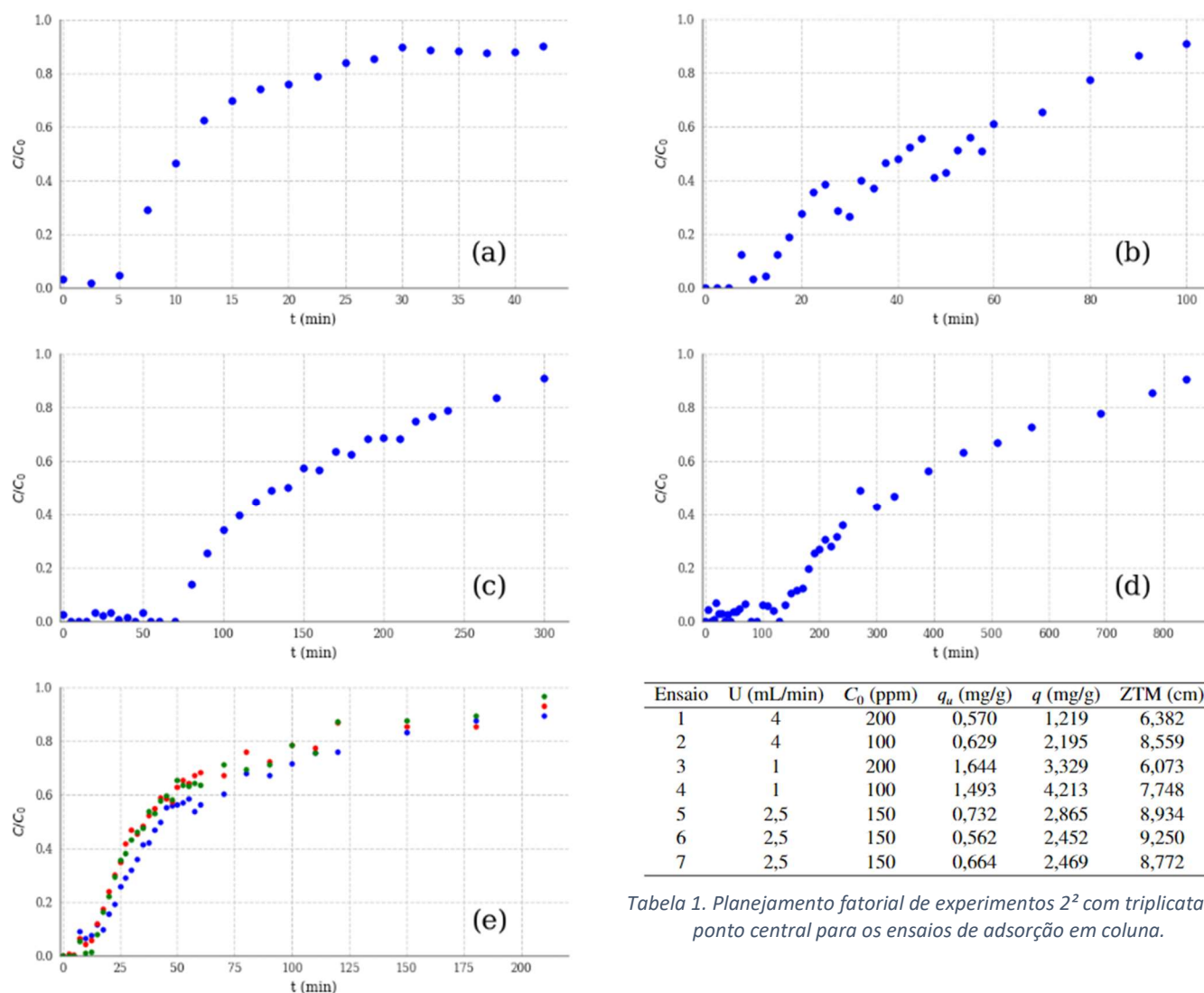


Figura 4. Cinéticas de adsorção em leito segundo planejamento fatorial de experimentos: (a) Ensaio 1; (b) Ensaio 2; (c) Ensaio 3; (d) Ensaio 4; (e) Ensaio 5 (azul), 6 (vermelho) e 7 (verde).

Percebe-se, a partir dos resultados da Tabela 1, que a diminuição da vazão de solução que passa pela coluna de carvão ativado gerou um aumento da quantidade total de cobre adsorvido na superfície do carvão ativado e que o tempo para saturação da coluna também aumenta. Além disso, quando se

aumenta a concentração inicial de cobre, a quantidade dele que consegue ser adsorvida pelo carvão diminui. Realizou-se o teste de análise de variância (ANOVA) para as variáveis dependentes q e ZTM, cujo resultado encontrado foi de que a quantidade de cobre adsorvida pelo carvão em leito varia linearmente com a concentração inicial de solução e com a vazão, enquanto esses fatores não exercem influência relevante na ZTM. A Figura 5 mostra o gráfico de superfície obtido a partir da ANOVA, feito no software *Statística*, com $R^2=0,9726$.

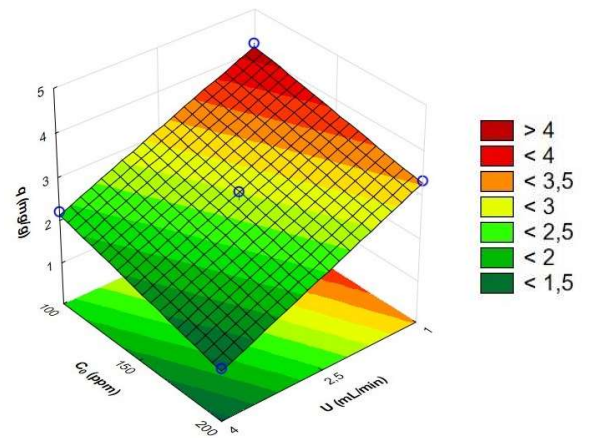


Figura 5. Gráfico de superfície a partir da ANOVA.

CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados, foi possível identificar a adsorção de cobre em carvão ativado como uma alternativa interessante para sua remoção em ambiente de laboratório, sem a precipitação de hidróxidos insolúveis. Encontrou-se que esse processo em batelada segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e que a isoterma encontrada a partir dos dados de equilíbrio segue o modelo de Langmuir, indicando uma capacidade adsorptiva de 9,60 mg/g. Para a adsorção em coluna, encontrou-se que a quantidade de cobre que pode ser retirada da solução diminui com o aumento da concentração inicial da solução e com o aumento da vazão. Não foram feitos ensaios de dessorção do cobre da superfície do carvão ou de sua reutilização para um novo ciclo de adsorção, necessários para o estudo da viabilidade econômica dos processos em escala industrial para o tratamento de efluentes.

BIBLIOGRAFIA

- AGBOVI, H. K.; WILSON, L. D. 1 - Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. Em: KALIA, S. (Ed.). **Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 1–51.
- ALMEIDA NETO, A. F. de, VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C. da. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. **Materials Research**, v.15, n.1, p.114 - 124, 2012.
- BENVENUTI, T. et al. Toxicity effects of nickel electroplating effluents treated by photoelectrooxidation in the industries of the Sinos River Basin. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, p. 17–24, maio 2015.
- DEBNATH, S.; DAS, R. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. **Ceramics International**, v. 49, n. 10, p. 16199–16215, 15 maio 2023.
- LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 3, p. 237–247, 1 abr. 2005.
- MARTÍN-LARA, M. A. et al. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 120–129, 15 out. 2014.