



II-310 - TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM CHUMBO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora Adjunta do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1991).

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor Adjunto do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1992).

Allani Christine Monteiro Alves

Engenheira Química, Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento pela Universidade Federal de Alagoas (2007), aluna de doutorado do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

Lívia Kátia dos Santos Lima

Engenheira Química pela Universidade Federal de Alagoas, aluna de mestrado em Engenharia Química na Universidade de Campinas - UNICAMP.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Professor Vital Barbosa, Nº 657, Apartamento 902, Ponta Verde, Maceió - AL, CEP.: 57.035-400. Fone: +55 (82) 3214 1607 - Fax: +55 (82) 3214 1625 - E-mail: swn@ctec.ufal.br

RESUMO

A indústria, embora promova o desenvolvimento econômico e social de um país, traz consigo problemas relacionados à geração de efluentes e conseqüentemente a poluição ambiental. Dentre os tipos de poluição ambiental, a causada por metais pesados tem despertado bastante interesse em muitos pesquisadores, por serem em geral bioacumulativos, persistentes no meio ambiente e extremamente tóxicos. Este tipo de poluente pode causar danos muitas vezes irreversíveis à saúde humana e ao meio ambiente em geral. Assim, é importante que se desenvolvam estudos de técnicas de tratamento destes poluentes, visando obter alternativas que permitam uma maior redução e controle da concentração destes poluentes nos efluentes gerados por diversos processos industriais. Neste contexto, este trabalho avaliou o uso da técnica de adsorção no tratamento de efluentes líquidos contaminados por metais pesados, em especial o chumbo, buscando identificar parâmetros que influenciam a eficiência do sistema de tratamento. Foram avaliadas as condições operacionais do processo como concentração do metal no efluente e seu pH na capacidade de remoção do chumbo. Para alcançar estes objetivos, foram realizados ensaios de adsorção para construção das curvas cinética e isotermas de adsorção e, a partir destas foi avaliado o desempenho do tratamento. A capacidade de adsorção do chumbo pelo carvão ativado não foi afetada de forma significativa quando o pH da solução variou de 4 para 6. Resultado diferente foi encontrado para a influência da concentração inicial do chumbo no efluente. O aumento da concentração inicial favorece de forma significativa o aumento da capacidade de adsorção, quando a concentração inicial variou de 10 para 35 mg/L, sendo os valores obtidos de 0,50 mg/g para 1,80 mg/g, respectivamente. Quanto ao estudo cinético, os resultados obedecem uma cinética de pseudo-segunda ordem, caracterizando as interações químicas como o mecanismo que controla o processo de adsorção. O estudo de equilíbrio mostrou que o modelo de Langmuir apresentou uma melhor adequação aos dados experimentais. Esses dados também indicam que a eficiência de remoção está relacionada à massa de adsorvente usado, e que possivelmente existe uma massa ideal de adsorvente para cada sistema de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: Metal pesado, adsorção, carvão ativado, chumbo, tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

A indústria, embora ajude a promover o desenvolvimento econômico e social de um país, traz inevitavelmente consigo os infortúnios da poluição ambiental. Dentre os diversos tipos de poluição ambiental, aquela causada pelos metais pesados vem despertando bastante interesse em muitos pesquisadores por serem esses em geral, bioacumulativos e persistentes no meio ambiente, além de extremamente tóxicos. Esse tipo de poluente pode causar danos muitas vezes irreversíveis à saúde humana. Dentro desse contexto, é importante que se



desenvolvam técnicas de tratamento desses poluentes, visando obter alternativas que permitam uma maior redução e controle da concentração desses nos efluentes gerados por diversos processos industriais.

Dentre as diversas técnicas existentes para o tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados, a adsorção tem se apresentado como uma opção importante para este fim. A adsorção se caracteriza pela retenção do poluente na superfície de um sólido, através de forças físicas e/ou químicas. Esse tipo de técnica tem se destacado por ter alta eficiência de retenção do poluente mesmo em situações onde o poluente apresenta-se em baixas concentrações.

Na adsorção a escolha do adsorvente é um dos pontos mais importantes, pois a afinidade poluente-adsorvente influencia no desempenho do tratamento. Existem vários tipos de adsorventes, naturais ou sintéticos, sendo o mais comum o carvão ativado. O carvão ativado tem sido usado em diversas configurações do processo de adsorção, apresentando sempre bom desempenho na sua aplicação para tratamento de efluentes. O carvão ativado se caracteriza por apresentar uma alta área superficial específica, com valores variando entre 400 e 1500 m²/g para carvões comerciais.

O projeto de um sistema de tratamento de efluentes por adsorção, além de destacar a escolha do adsorvente, precisa desenvolver estudos cinéticos e de equilíbrio para que se possam ter as informações seguras do desempenho do sistema em questão.

O estudo da cinética de adsorção descreve o mecanismo com que o soluto é adsorvido em um adsorvente, envolvendo nesta descrição aspectos relacionados à interação soluto-adsorvente, tempo de adsorção, resistência à adsorção na interface líquido-sólido, aspectos estes relacionados à transferência de massa [1-3]. O conhecimento da cinética em um processo de adsorção é importante, pois serve de base para se determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção [1]. Assim, para se avaliar os mecanismos que controlam o processo de adsorção vários modelos podem ser usados tais como o de primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem [1-3].

O modelo de primeira ordem é representado pela Equação 1 [1]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (1)$$

na qual q_1 é a quantidade de chumbo adsorvida no equilíbrio (mg/g) no modelo de primeira ordem, k_1 é a constante de equilíbrio de primeira ordem (L/min), q_t é a quantidade de chumbo adsorvida em função do tempo (mg/g) e t é o tempo de adsorção.

A Equação 1 é integrada usando como condição de contorno t variando de 0 a t e q_t variando de 0 a q_1 . A equação resultado da integração na sua forma linearizada é:

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é dado por [1]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

na qual q_2 é a quantidade de chumbo adsorvida no equilíbrio (mg/g) no modelo de segunda ordem, k_2 é a constante de equilíbrio de segunda ordem (g/mg min), q_t é a quantidade de chumbo adsorvida em função do tempo (mg/g) e t é o tempo de adsorção.

Integrando a Equação 3 com as mesmas condições de contorno usadas no modelo de primeira ordem, tem-se:



$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (4)$$

cujas linearizações resultam em:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (5)$$

Além do conhecimento da cinética de adsorção que tem importância destacada no projeto de sistemas de adsorção, outro ponto importante para o desenvolvimento de sistemas de adsorção é o conhecimento das relações de equilíbrio do sistema soluto/adsorvente, conhecidas como isotermas de adsorção. Estas relações de equilíbrio indicam a capacidade máxima que um determinado adsorvente consegue adsorver de um soluto, em uma dada temperatura. O conhecimento destas relações de equilíbrio é comumente usado como a base para o projeto de sistemas de adsorção. As isotermas de adsorção são determinadas experimentalmente, e podem ser representadas por diversos modelos, sendo os mais usados os de Langmuir e Freundlich [4], representados pelas Equações 6 e 7, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

nas quais q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L), q_0 é a concentração do adsorvato no adsorvente para uma cobertura total dos sítios disponíveis, b é o coeficiente de adsorção de Langmuir, k_f é a constante de Freundlich e n é o expoente da isoterma de Freundlich.

As formas linearizadas das Equações 6 e 7 são, respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

Dentro desse contexto, esse trabalho se propõe a investigar o uso da técnica de adsorção no tratamento de um efluente líquido contaminado por chumbo, buscando identificar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, além da eficiência do processo, variando-se o pH e a concentração inicial do chumbo no efluente.

MATERIAIS E MÉTODOS

ADSORVENTE

O adsorvente usado foi carvão ativado comercial, fornecido pela Bahiacarbon, localizada em Valença - BA. O carvão foi caracterizado através de classificação granulométrica (peneiramento), determinação do pH e área superficial específica (BET). O resultado da caracterização foram: área superficial específica de 600 m²/g, diâmetro médio da partícula de 1,2 mm, pH do carvão de 7,6.

EFLUENTE LÍQUIDO CONTENDO O CHUMBO

O efluente usado neste estudo foi produzido no próprio laboratório, através da dissolução do nitrato de chumbo II [Pb(NO₃)₂.3H₂O] em água destilada, em diversas concentrações.



DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CHUMBO

A determinação da concentração do chumbo foi feita de espectrofotometria de absorção atômica, usando um equipamento modelo CG AA 7000 BC.

ENSAIOS CINÉTICOS

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada, colocando-se uma dada massa de carvão (4 g) em contato com um volume fixo de efluente (200 mL), com concentração de chumbo variando entre 10 e 35 mg/L. A influência do pH sobre a cinética do processo também foi avaliada, variando-se o pH inicial do efluente entre 4 e 6. Esses ensaios foram realizados em duplicata, cuja metodologia constava em colocar as amostras em recipientes fechados e mantidos sob agitação por um período de 24 h, durante o qual as amostras eram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para determinação da concentração do chumbo nas mesmas. A temperatura de todos esses ensaios era de aproximadamente 25 °C.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados para construção das isotermas de adsorção foram obtidos de ensaios em batelada e em duplicata. Nesses ensaios, uma massa variável de carvão ativado (1, 2, 3, 4 e 5 g) foi colocada em contato com um volume fixo de efluente (200 mL), cuja concentração de chumbo era 25 mg/L, e pH=4 e pH=6, para todas as massas de carvão. O recipiente com a mistura foi mantido em agitação, por meio de uma mesa agitadora, por um período de 24 horas, tempo suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio. Após este período, a solução foi filtrada para determinação da concentração do chumbo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As influências do pH e da concentração inicial do chumbo no efluente foram avaliadas através dos resultados dos ensaios cinéticos e das isotermas de adsorção. A Figura 1 apresenta as curvas dos ensaios cinéticos. Observa-se destas curvas que a influência do pH na faixa estudada na capacidade de adsorção, para uma mesma concentração inicial, não foi significativa. Estes resultados indicam uma concordância com resultados encontrados na literatura, como os apresentados em [6-8] que mostram que a adsorção de metais pesados por carvão ativado tem uma maior eficiência entre valores de pH=4 e pH=6. Os autores comentam ainda que em pH acima de 6,3 os íons de Pb^{++} se hidrolisam e precipitam, formando complexos com o OH^- . A formação deste complexo provoca a separação do chumbo do efluente por complexação, concorrendo desta forma com a adsorção. Este comportamento também foi observado em alguns testes realizados, porém como o objetivo era estudar a adsorção, soluções com pH acima de 6,3 não foram avaliadas. Da mesma forma, os autores também comentam que em efluentes de chumbo com pH muito ácido, com valores abaixo de 4, os íons de chumbo ficam muito instáveis e esse comportamento dificulta o processo de adsorção, baixando assim a eficiência de remoção do mesmo. Testes realizados com pH abaixo de quatro também apresentaram este tipo de comportamento e, portanto, valores de pH abaixo de 4 foram descartados desse estudo. A influência do pH está relacionada ao fato de que mudanças no pH interferem na interação com os grupos químicos presentes na superfície do carvão ativado.

A concentração inicial, diferente do pH, teve uma significativa influência na capacidade de adsorção para os valores estudados. Observa-se na Figura 1 que, independente do pH, o aumento da concentração inicial leva a um significativo aumento da capacidade de adsorção do chumbo presente no efluente. Este comportamento já era esperado, pois o aumento da concentração na solução inicial favorece a transferência de massa, beneficiando a adsorção e aumentando a eficiência de remoção do chumbo.

As curvas dos ensaios cinéticos foram avaliadas através dos modelos de cinética de primeira ordem e cinética de pseudo-segunda ordem. A Figura 2 e a Tabela 1 apresentam os resultados desta avaliação para o pH=4. Observa-se nesta figura e tabela que, dos dois modelos testados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados experimentais. Esse resultado obtido é compatível com resultados encontrados na literatura, como os apresentados em [1-3]. Vale observar que apesar de o coeficiente de correlação apresentado na Tabela 1 para o modelo de primeira ordem apresentar um valor alto, a curva do modelo não se adequou de forma significativa aos dados experimentais da cinética de adsorção. Este comportamento é similar ao encontrado por outros autores [9]. Resultados semelhantes foram obtidos para os ensaios com pH=6.

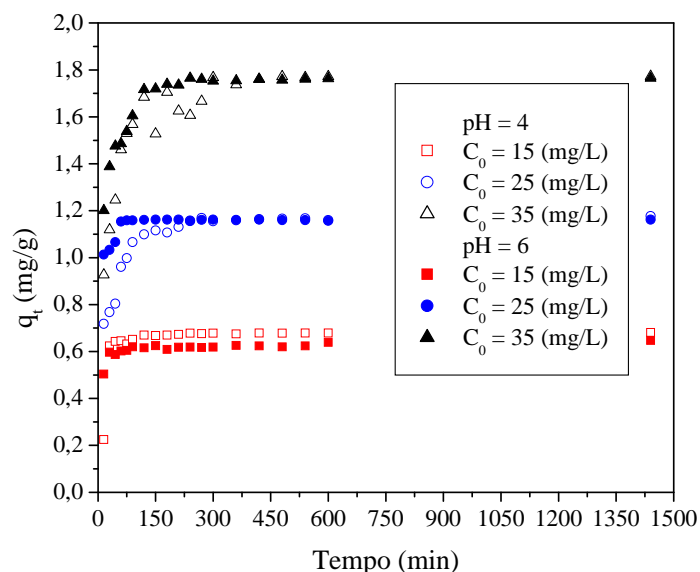


Figura 1: Curvas da cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado

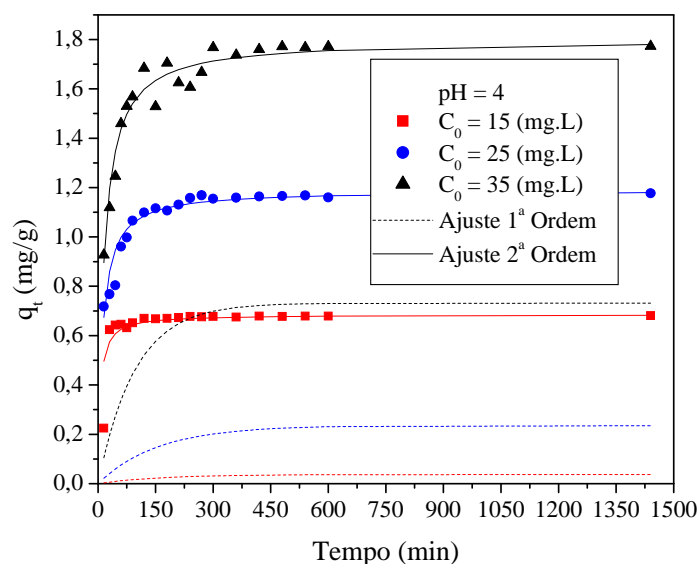


Figura 2: Curvas experimentais da cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado e ajustes aos modelos cinéticos de primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 1. Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos de primeira e pseudo-segunda ordem.

pH	C ₀ (mg/L)	1ª Ordem			2ª Ordem		
		q ₁	k ₁	R ²	q ₂	k ₂	R ²
4	15	0,04	6,2 x 10 ⁻³	0,815	0,69	2,6 x 10 ⁻¹	0,999
	25	0,24	6,4 x 10 ⁻³	0,758	1,19	7,3 x 10 ⁻²	0,999
	35	0,73	1,0 x 10 ⁻²	0,863	1,80	3,7 x 10 ⁻²	0,998

O comportamento de cinética de pseudo-segunda ordem, para os dados experimentais, indica que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção do chumbo sobre o carvão ativado é a interação química que ocorre entre o chumbo e os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Este comportamento é similar ao encontrado na literatura como apresentado por [1-4; 9].

O estudo das condições de equilíbrio dos ensaios de adsorção do chumbo por carvão ativado foi realizado através das isoterma de adsorção. A Figura 3 e a Tabela 2 apresentam as isoterma de adsorção experimentais

bem como as curvas dos modelos ajustados de Langmuir e Freundlich, além dos parâmetros de ajuste dos modelos. Os resultados mostram que de uma forma geral, os dois modelos apresentam significativa correlação com os dados experimentais, sendo o modelo de Langmuir o que apresentou o melhor ajuste. Estes resultados indicam que para as condições estudadas, o modelo de Langmuir pode ser usado para prever a capacidade máxima de adsorção do chumbo sobre o carvão ativado, com significativo grau de certeza. Estes resultados são importantes, visto que esses modelos podem ser usados para projeto de sistemas de tratamento de efluentes por adsorção.

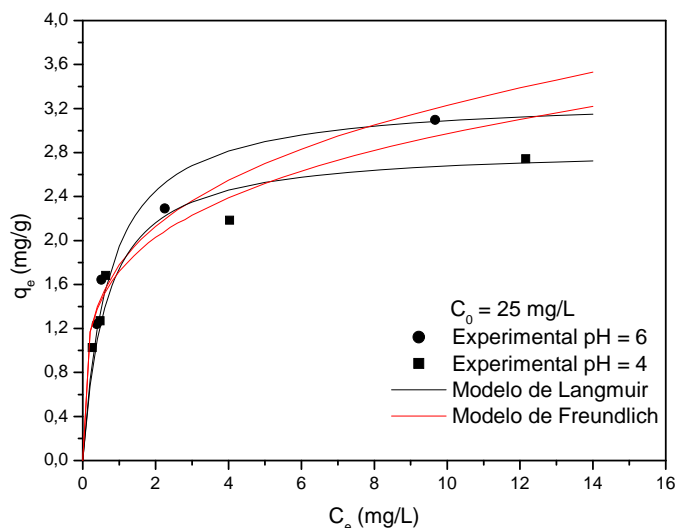


Figura 3: Isotermas experimentais da adsorção do chumbo em carvão ativado e ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2. Parâmetros de ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

pH	C ₀ (mg/L)	Langmuir			Freundlich		
		q ₀	b	R ²	k _f	n	R ²
4	25	2,85	1,58	0,996	1,72	4,21	0,927
6		3,30	1,44	0,998	1,78	3,84	0,947

Os resultados obtidos nos ensaios das isotermas de adsorção foram usados também para o cálculo da eficiência de remoção do chumbo na condição de saturação. A Figura 4 mostra a eficiência de remoção do chumbo em função da massa de carvão ativado na adsorção. Observa-se desta figura, que o aumento da massa de carvão leva a um aumento da eficiência de remoção do chumbo. Este resultado já era esperado e está relacionado ao fato de que quanto maior for a massa de adsorvente maior será a área disponível para a adsorção do chumbo. Entretanto, observa-se nesta mesma figura que a partir de uma massa de 3 g a eficiência permanece praticamente constante, independente do valor do pH estudado. Este comportamento indica a possibilidade da existência de um valor ideal para a massa de carvão ativado a ser usado na adsorção do chumbo. Este resultado é importante porque indica a possibilidade de economia no uso de carvão ativado. Dessos resultados, observa-se que o processo de tratamento de efluentes contendo chumbo por adsorção em carvão ativado pode ser usado com significativo grau de eficiência.

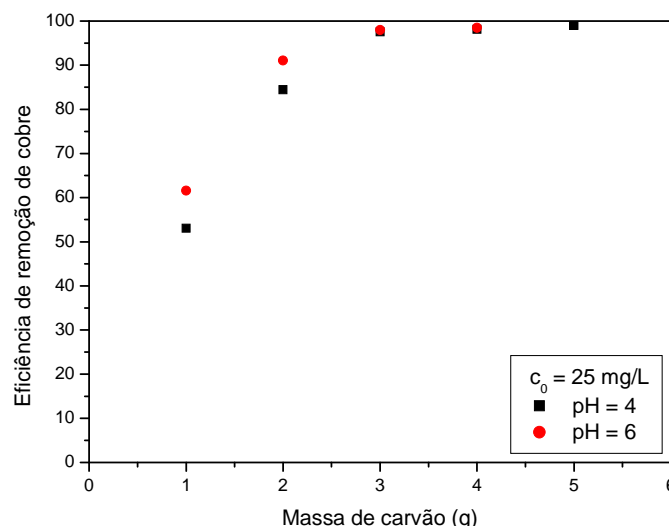


Figura 4. Eficiência de remoção de chumbo em função da massa de carvão para as condições de saturação encontrada nas isotermas.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- a variação do pH (4 – 6) não afetou de forma significativa a capacidade de adsorção do chumbo pelo carvão ativado;
- o aumento da concentração inicial do chumbo no efluente favoreceu significativamente a capacidade de adsorção;
- os dados cinéticos obedeceram uma cinética de pseudo-segunda ordem, caracterizando que o mecanismo principal que controla a adsorção para o sistema estudado é a interação química entre adsorvente e adsorbato;
- o modelo de Langmuir representa de forma muito satisfatória os dados do equilíbrio;
- os altos valores de eficiência de remoção do chumbo indicam ser a adsorção em carvão ativado um possível método de tratamento desse efluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OZACAR, M; SENGIL, I.A.. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry* 40, p. 565-572, 2005.
2. HO, Y.S.; MCKAY, G.. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling* 25, p. 171-193, 1999.
3. HO, Y.S.; MCKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, p. 451-465, 1999.
4. CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F.. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27, p. 57-71, 1999
5. KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; SENTURK, E.; INCE, M.. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96, p.1518-1521, 2005.
6. PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; ZAITSEV, V. N.; KONOPLITSKA, O.P.. Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon. *Applied Surface Science* 221, p.421-429, 2004.
7. YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L.. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper. *Journal of Hazardous Materials* B80, p. 33-42, 2000.
8. WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R.. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* B102, p. 291-302, 2003.
9. HO, Y.S.; MCKAY, G.. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70, p. 115-124, 1998.