



Estudo da Influência do Tempo de Agitação na Adsorção de Cromo e Magnésio em Solo Laterítico

Tais Avelar Guimarães

Mestranda, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, taisavelarg@gmail.com

Luis Fernando Martins Ribeiro

Professor Adjunto, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, lmartins@unb.br

Luciano Soares da Cunha

Professor Associado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, soares.cunha.l@gmail.com

André Luis Brasil Cavalcante

Professor Associado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, abrasil@unb.br

RESUMO: O presente trabalho tem como objetivo avaliar, comparativamente, se existe diferença entre tempo de agitação e tempo de contato na adsorção de Cromo e Magnésio em amostras de solo laterítico de Brasília/DF. Para tal, foram realizados ensaios do tipo BET (*Batch Equilibrium Test*), adotando um mesmo tempo de reação e diferentes tempos de agitação para cada contaminante e concentração. Os resultados de concentração final e adsorção encontrados se mostraram comparativamente bastante próximos, com erros percentuais, em sua maioria, abaixo de 4%. Assim, é razoável a adaptação do procedimento do ensaio tipo BET, a qual visa um tempo de agitação inferior ao de contato, para os contaminantes e solo estudado.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção de Contaminantes, Tempo de Contato, Tempo de Agitação.

1 INTRODUÇÃO

Com a revolução tecnológica e o crescimento econômico e populacional em centros urbanos, houve um aumento, tanto em quantidade como em diversidade, na produção de resíduos, que passaram a ter em sua composição elementos que oferecem riscos não só à saúde humana, mas, também, ao meio ambiente (GOUVEIA, 2012). Neste cenário, faz-se necessário conhecer os fatores que influenciam o transporte desses contaminantes – como propriedades dos mesmos e condições ambientais – de maneira que seja possível estimar as consequências desta contaminação. Neste contexto, avaliar, como por exemplo, a área afetada e o avanço da pluma de contaminação, e as técnicas de remediação mais apropriadas para cada situação (COSTA, 2002).

Dentre os mecanismos mais estudados, a adsorção atua no retardamento da frente de contaminação, uma vez que a quantidade de soluto dissolvido na solução diminui à medida que parte do mesmo é adsorvida nos grãos do solo (VEGA, 2016). A capacidade de adsorção de um solo para uma dada substância química é usualmente determinada por meio de ensaios tipo equilíbrio em lote (“Batch Equilibrium Test” ou BET). Segundo Silveira (2014), a metodologia básica e mais comumente utilizada deste ensaio consiste em agitar uma solução contaminante de interesse, por um tempo determinado, com uma certa quantidade de solo, variando as concentrações do contaminante. Este tempo é especificado em norma (EPA, 1992 e D4646 ASTM, 2016) e corresponde ao tempo de equilíbrio da reação.

Assim, este ensaio analisa pontualmente a capacidade de adsorção de um solo, não analisando, porém, a taxa de adsorção, ou seja, o comportamento deste mecanismo ao longo do tempo. Yin *et al.* (1997) apontam que as reações de retenção de contaminantes em solo, na maioria dos casos, são mais dependentes do tempo do que de processos de equilíbrio instantâneos.

Diversos autores estudaram a cinética deste mecanismo para diferentes contaminantes e meios porosos [Largitte & Pasquier (2016); Santos *et al.* (2011); Vega (2016); Yin *et al.* (1997); Zhang & Selim (2005)]. No entanto, surgem algumas limitações quando se trabalha com tempos de contato mais prolongados, como no caso de Vega (2016). Além de se ter um gasto energético elevado, podem existir outros problemas relacionados, por exemplo, à impossibilidade de se manter o equipamento em funcionamento durante todo o tempo de contato – por eventuais picos e/ou quedas de energia, que podem danificá-lo. Por essa razão, a presente pesquisa propõe a realização de ensaios BET modificados, de forma a analisar se existe diferença entre tempo de contato e tempo de agitação, com o intuito de se reduzir este tempo na execução deste tipo de ensaio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A seguir, serão descritas as características mais relevantes do solo e dos contaminantes analisados nesta pesquisa.

2.1.1 Solo

As amostras deformadas de solo utilizadas no presente trabalho foram coletadas no Campo Experimental do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da Universidade de Brasília – PPG/UnB. Tal amostra foi retirada dentro do intervalo do primeiro horizonte do subsolo – 0 a 3,5 m – definido por Guimaraes (2002), caracterizado pelo mesmo como sendo composto por uma areia silto-argilosa, com predominância de gibbsita e grande quantidade de agregações.

O teor de umidade natural médio medido foi de 13%.

2.1.2 Contaminantes

De acordo com Øygaard *et al.* (2004), a mistura composta de plástico, metal e outros materiais orgânicos produzem um chorume rico em metais pesados. Estes, em determinadas concentrações, podem oferecer riscos à saúde humana, sendo seu potencial de dano agravado quando sua quantidade excede a capacidade de retenção máxima do solo, facilitando sua lixiviação (NASCENTES, 2006). Por essa razão, escolheu-se trabalhar com este tipo de contaminante, utilizando monossoluções de Cr e Mg, metais comumente encontrados em aterros sanitários.

Assim, definiu-se 4 séries de ensaio, no que tange ao tipo de metal e concentração da solução contaminante. Para cada metal, foram preparadas soluções monoespécies – de modo a evitar competição entre espécies, o que poderia afetar os resultados do ensaio – nas concentrações de 200 mg/L (Cr-1 e Mg-1) e 500 mg/L (Cr-2 e Mg-2). Para tal, diluiu-se Cloreto de Cromo III Hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Cloreto de Magnésio Hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada. O cálculo da quantidade de sal (M_{sal}) a ser dissolvida, para cada litro de água, a fim de se obter as concentrações desejadas, foi baseado na Equação (1):

$$M_{\text{sal}} \text{ (mg)} = \frac{\text{Concentração desejada} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Porcentagem de cátion no sal}} \quad (1)$$

As porcentagens de cada elemento presente no Cloreto de Cromo III e no Cloreto de Magnésio estão apresentadas na Tabela 1 e na Tabela 2, respectivamente.

Tabela 1. Porcentagem dos elementos do Cloreto de Cromo III Hexahidratado.

Elemento	Quantidade	Peso total (g/mol)	%
Cr	1	52	19,51
Cl	3	106,5	39,96
H	12	12	4,51
O	6	96	36,02

Tabela 2. Porcentagem dos elementos do Cloreto de

Magnésio Hexahidratado.

Elemento	Quantidade	Peso total (g/mol)	%
Mg	1	24,3	11,95
Cl	2	71	34,92
H	12	12	5,91
O	6	96	47,22

As soluções fabricadas apresentaram erros nos valores de concentração abaixo de 5%, o que é considerado aceitável. Os valores de pH das soluções iniciais de Magnésio e Cromo variaram, respectivamente, de 5,4 a 5,8 e de 3,1 a 3,4.

2.2 Metodologia

Foram realizados ensaios de adsorção tipo BET (*Batch Equilibrium Test*) modificados, tendo como base os procedimentos preconizados pela EPA (1992), para tempo de contato de 30 minutos e diferentes tempos de agitação.

Primeiramente, definiu-se a razão solo:solução a ser utilizada como 1:4, de acordo com o sugerido pela norma (EPA, 1992), o que possibilitou a determinação da quantidade de solução contaminante a ser colocada no recipiente de amostragem em relação à massa de solo seco. Desta forma, cada frasco foi preenchido com 80 mL de solução e o equivalente a 20g de solo seco. Calculou-se, então, a quantidade de solo necessária para cada frasco, através da Equação 2:

$$A = M_s \left(1 + \left(\frac{w}{100} \right) \right) \quad (2)$$

onde:

A = massa de solo a ser usada (g);

M_s = massa de solo seco desejada;

w = umidade (%).

Cada série de ensaios possui os mesmos intervalos de contato e agitação, sendo cada intervalo de tempo de agitação equivalente a um recipiente de amostragem. Os tempos de agitação definidos para esta pesquisa foram: t₁ – agitação inicial de 10 minutos, seguida de pausa de 10 min e retorno da agitação do material, completando os 30 min de reação; t₂ – repouso da amostra por 10 min e agitação de 20 min,

atingindo o tempo de reação estipulado; e t₃ – tempo de agitação equivalente ao tempo de contato (30 minutos).

Feito isso, iniciou-se a fase de preparação do solo, passando-o pela peneira de 2 mm (#10) com o intuito de homogeneizá-lo, bem como de facilitar seu manuseio. Do material passante, transferiu-se a quantidade de solo calculada para cada frasco reagente e, em seguida, foram injetados 80 mL da solução contaminante. As amostras foram, então, colocadas em um agitador horizontal, sendo revolucionadas de acordo com os intervalos de tempo previamente estabelecidos.

Ao final do ensaio, a separação das fases foi feita buscando-se padronizar o tempo de filtração e evitar que o tempo de reação fosse prolongado. Desse modo, foi estabelecido um tempo de 10 minutos de repouso, para a sedimentação do solo, e posterior filtração. Com o intuito de evitar que a parte sólida fosse transportada junto com a solução, apenas parte da fase líquida foi cuidadosamente vertida no filtro, uma vez que a análise química necessita somente de uma pequena quantidade de solução.

Por fim, as leituras de concentração final foram realizadas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília. Além disso, determinou-se o pH das soluções após o ensaio de adsorção.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 apresentam os resultados dos ensaios para cada tempo de agitação e contaminante, nas concentrações Cr-1 (200 mg/L), Mg-1 (200 mg/L), Cr-2 (500 mg/L) e Mg-2 (500 mg/L), respectivamente. A temperatura média durante a realização dos experimentos foi 21°C, sendo que para cada experimento houve uma variação em, no máximo, ± 0,4°C. Além disso, mediu-se o pH das soluções finais, tendo como resultado uma convergência de valores entre 3 e 4.

Tabela 3. Resultados dos ensaios BET para Cr 200 mg/L.

Amostra	t (min)	A (g)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)
Cr-1 t1	10+10	22,625	189,15	160,80
Cr-1 t2	20	22,626	189,15	146,52
Cr-1 t3	30	22,621	189,15	155,27

Nota: t = tempo de agitação, A = massa de solo, C₀ = concentração inicial na solução, e C_f = concentração final na solução.

Tabela 4. Resultados dos ensaios BET para Mg 200 mg/L.

Amostra	t (min)	A (g)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)
Mg-1 t1	10+10	22,621	204,73	185,03
Mg-1 t2	20	22,622	204,73	183,03
Mg-1 t3	30	22,621	204,73	183,03

Tabela 5. Resultados dos ensaios BET para Cr 500 mg/L.

Amostra	t (min)	A (g)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)
Cr-2 t1	10+10	22,632	492,60	446,22
Cr-2 t2	20	22,632	492,60	421,22
Cr-2 t3	30	22,622	492,60	428,32

Tabela 6. Resultados dos ensaios BET para Mg 500 mg/L.

Amostra	t (min)	A (g)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)
Mg-2 t1	10+10	22,621	501,64	475,74
Mg-2 t2	20	22,625	501,64	462,12
Mg-2 t3	30	22,620	501,64	480,65

Calculou-se, então, o erro percentual das leituras finais apenas para os tempos de agitação diferentes do tempo de contato estabelecido (t1 e t2), uma vez que t3 corresponde ao procedimento usual e seria o resultado esperado para o experimento em questão. Tal erro foi determinado por meio da fórmula expressa pela Equação 3:

$$Erro (\%) = \frac{|VM-VE|}{VE} \quad (3)$$

onde:

VM = valor medido;

VE = valor esperado.

Em geral, os valores encontrados foram inferiores a 4%, a exceção da amostra “Cr-1 t2”, a qual apresentou um erro percentual de 6%. Para as amostras Cr-1 e Mg-2, o tempo de agitação t1 se aproximou mais dos valores encontrados para t3. Para Mg-1 e Cr-2, este comportamento não foi observado, porém o valor obtido para t1 foi

suficientemente próximo do valor esperado para o ensaio.

Além disso, foram calculados os valores de adsorção, definidos segundo a Equação 4:

$$Adsorção = \frac{\text{massa adsorvida no solo (mg)}}{\text{massa inicial na solução (mg)}} \quad (4)$$

Tais resultados estão ilustrados na Figura 1, sendo representados para cada tempo de agitação e concentração de contaminante.

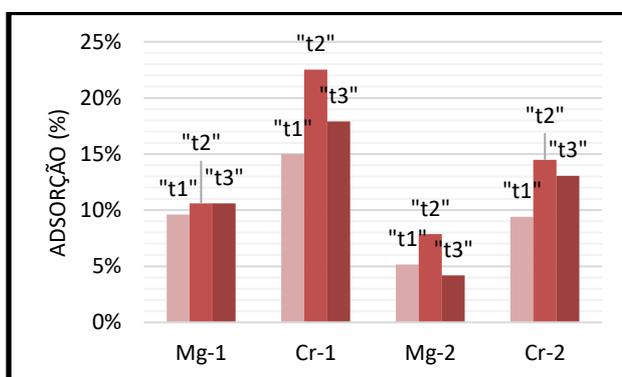


Figura 1. Resultados de Adsorção dos ensaios BET.

Nota-se que o solo em questão é mais reativo em relação ao Cr do que o Mg, uma vez que o primeiro apresentou maiores valores de adsorção quando comparado com este último. Para além disso, é evidente que o tempo de agitação t1 – exceto para Mg-2 – subestima ligeiramente a adsorção esperada, enquanto que t2 superestima este parâmetro, na maioria dos casos. No entanto, os valores previstos por t1 estão, novamente, relativamente próximos do valor esperado para o ensaio, podendo, assim, ser uma opção de adaptação da metodologia do experimento, no contexto das limitações citadas anteriormente nesta pesquisa.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a adaptação de metodologia de ensaio proposta, de se utilizar um tempo de agitação inferior ao tempo de contato – visando a redução do gasto energético, bem como minimizar eventuais limitações – é viável. Vale ressaltar que esta mudança é possível apenas para os contaminantes e solo estudados neste trabalho. Para casos de reagentes e/ou meios

porosos diferentes, é necessária a realização de nova bateria de ensaios.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Brasília – em especial ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, ao Laboratório de Saneamento Ambiental e ao Laboratório de Geoquímica – pela disponibilização de equipamentos e espaço para a realização dos ensaios e análises. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à CEB Geração S/A e CEB Lajeado S/A inseridas no projeto RAAESA e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Distrito Federal (FAP/DF) pelo financiamento das atividades de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- American Society For Testing and Materials. (2016). *Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments*, ASTM D4646-16.
- Costa, P. O. S. (2002). *Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe, BA*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 151 p.
- Environmental Protection Agency (1992). *Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals*. Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 99 p.
- Gouveia, N. (2012). Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência & Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, Vol. 17(6), p. 1503-1510.
- Guimarães, R.C. (2002) *Análise das Propriedades de Comportamento de um Perfil de Solo Laterítico aplicada ao Estudo do Desempenho de Estacas Escavadas*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 183 p.
- Largitte, L. e Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 109, p. 495-504.
- Nascentes, R. (2006). *Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 153 p.
- Øygard, J. K., Måge, A., Gjengedal, E. (2004). Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Research*, Vol. 38, p. 2851- 2858.
- Santos, H. C., Oliveira, F. H. T., Salcedo, I. H., Souza, A. P., Silva, V. D. M. (2011). Kinetics of phosphorus sorption in soils in the State of Paraíba. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol. 35, p. 1301-1310.
- Silveira, L. R. (2014). *Aspectos geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo e de esgoto*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 191 p.
- Vega, B. J. J. (2016). *Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 123 p.
- Yin, Y., Allen, H. E., Huang, C. P., Sparks, D. L., Sanders, P. F. (1997). Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil. *Environmental Science & Technology*, Vol. 31(2), p. 496-503.
- Zhang, H. e Selim, H. M. (2005). Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, p. 6101-6108.