

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO UTILIZANDO O MODELO DE AVRAMI

MIRANDA, William Duarte ¹ ; ALCÂNTARA, Edésio Fernandes da Costa ²

¹ Mestrado, Instituto de Química – LQSP/UFG – Laboratório de Química de Superfície e Polímeros willian@posgrad.ufg.br

² Orientador, Instituto de Química – LQSP/UFG – Laboratório de Química de Superfície e Polímeros edesio@quimica.ufg.br

Palavras-chave: Parâmetros cinéticos, modelo de Avrami

1. INTRODUÇÃO

Apesar de haver inúmeros trabalhos relacionando modelos cinéticos de adsorção, ainda assim, há algumas dúvidas sobre o comportamento de adsorção de espécies iônicas presentes em solução, em relação ao tempo de equilíbrio (CESTARI *et al.*, 2003). Tradicionalmente, a cinética de adsorção de íons metálicos é descrita seguindo as expressões originalmente dadas por Lagergren, derivada da equação geral de Langmuir, aplicadas especialmente para se determinar os índices de velocidades das reações. Em relação à equação cinética de Lagergren, o modelo de adsorção proposto por Avrami, tem sido uma boa alternativa para encontrar as quantidades cinéticas de adsorção não usuais, quando a velocidade de adsorção é muito lenta e, apresenta mais de um mecanismo de adsorção. Neste caso, o estudo cinético é extremamente importante em qualquer processo de adsorção, pois pode identificar o tipo de adsorção, o caminho da reação, a capacidade de adsorção e o índice de reação de um sistema no equilíbrio sólido-líquido (HORSFALL, 2006). Assim, a adsorção deverá ser visualizada usando a função exponencial de Avrami, a qual é uma adaptação do modelo cinético de decomposição térmica: $\alpha = 1 - \exp\{-k_{AV}(t)^n\}$; onde “ α ” é a fração de adsorção no tempo t , “ k_{AV} ” é a constante cinética de Avrami e, “ n ” é a constante na qual está relacionada com o mecanismo de adsorção. A forma linearizada da Equação de Avrami pode ser mostrada pela equação: $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln k_{AV} + n \ln t$ (CESTARI, 2003).

Neste trabalho, utilizou-se o modelo da equação cinética de Avrami, como uma alternativa para se encontrar uma boa correlação entre os dados experimentais e os calculados no processo de adsorção iônica e também, determinar os respectivos parâmetros cinéticos.

2. METODOLOGIA

2.1 – Estudos cinéticos da adsorção dos íons metálicos pela superfície $\equiv\text{Si-SC het}$

Foram preparadas inicialmente soluções estoque de cada íon metálico [Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II)] na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio aquoso (em pH ótimo) e etanólico. Para tais estudos, foram obtidas curvas cinéticas de adsorção de cada íons, fixando a concentração da solução e variando-se o tempo de contato sobre a superfície funcionalizada ($\equiv\text{Si-SC het}$), cuja capacidade máxima de adsorção é de $0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$. A quantidade de íons adsorvidos é dada pela expressão: $N_f = (N_a - N_s) / m$, onde N_f é a quantidade em mol de soluto adsorvidos por grama da superfície $\equiv\text{Si-SC het}$; N_a e N_s são os números de mols dos solutos adicionado e no sobrenadante, respectivamente.

2.1.2 – Adsorção em meio etanólico e aquoso

Para o processo de adsorção dos íons metálicos divalentes em meio etanólico e aquoso, pesou-se em torno de 0,2 g da amostra funcionalizada ($\equiv\text{Si-SC het}$) em frascos de erlenmeyers de 125 mL e adicionou-se a este, 50 mL da solução estoque $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de cada íon metálico em solução etanólica. Já para o meio aquoso, adicionou-se 25 mL de solução de cada íon metálico com 25 mL de solução tampão em pH ótimo. Para os íons Zn(II) e Hg(II) utilizou-se os tampões em pH 5,0; para os íons Ni(II), Cu(II) e Cd(II) pH 6,0 e para o Co(II) pH 7,0. Assim, os frascos foram agitados mecanicamente, através de um sistema de batelada, utilizando-se um banho termostatizado a 25°C . Nestes processos, variou-se o tempo de agitação em 2; 5; 15; 30; 45; 60 e 150 minutos. Decorrido o tempo de agitação, a fase sólida foi separada da fase líquida (sobrenadante), por decantação durante 30 minutos. Cada sobrenadante foi guardado em frascos de vidro, vedado e posteriormente, analisado quantitativamente por absorção atômica.

2.2 – Determinação analítica dos íons metálicos por espectroscopia de absorção atômica (EAA)

As análises das concentrações de cada íon metálico nos sobrenadantes (etanólico e aquoso), obtidos após o processo de adsorção, sobre as superfícies funcionalizadas, foram feitas através de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, com atomização em chama ar-acetileno. Os seguintes comprimentos de onda foram utilizados: Co(II) ($\lambda=240,7 \text{ nm}$); Ni(II) ($\lambda=230 \text{ nm}$); Cu(II) ($\lambda=324,7 \text{ nm}$); Zn(II) ($\lambda=213,9 \text{ nm}$); Cd(II) ($\lambda=228,8 \text{ nm}$) e Hg(II) ($\lambda=253,7 \text{ nm}$).

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os íons metálicos adsorvidos no equilíbrio em meio etanólico apresentaram tanto valores de n_2 e k_{AV1} maiores do que n_1 e k_{AV2} , provavelmente as etapas do mecanismo de adsorção desses íons, se deram no segundo estágio de intervalo de 30 a 150 minutos, enquanto que as velocidades dessas interações ocorreram no primeiro estágio do processo. Do mesmo modo, no meio aquoso, para os íons Cu(II), Hg(II), Ni(II), e Zn(II) as mesmas considerações podem ser feitas com

as exceções dos íons Cd(II) e Co(II) que apresentaram n_1 maior que n_2 , as prováveis etapas do mecanismo de interação ocorrem no primeiro estágio e, em consequência disso, as velocidades da interação aconteceu no segundo estágio e no primeiro intervalo de tempo.

Para estes sistemas de adsorção, sugere-se que o mecanismo destas interações iônicas esteja relacionadas tanto com a transferência de massa, quanto com a migração dos íons, através da formação da ligação dos mesmos com os sítios da semicarbazida imobilizada.

A tabela 01 apresenta os parâmetros cinéticos de Avrami encontrados para as adsorções em meio aquoso (em pH ótimo) e etanólico, na superfície $\equiv\text{Si-SC (het)}$ a 25 °C.

Tabela 01 – Parâmetros cinéticos de Avrami para as adsorções em meio aquoso (em pH ótimo) e etanólico, na $\equiv\text{Si-SC (het)}$ a 25 °C

Metal (II)	Solvente	$k_{Av1}/10^{-4}$	n_1	$k_{Av2}/10^{-4}$	n_2
Cd	aquoso	0,65	0,12	1,12	0,47
	etanólico	11,39	0,19	0,10	1,06
Co	aquoso	0,16	0,89	-	-
	etanólico	3,99	0,25	0,26	0,75
Cu	aquoso	0,20	0,10	0,84	0,43
	etanólico	16,20	0,09	0,80	0,52
Hg	aquoso	5,50	0,19	0,16	0,71
	etanólico	3,65	0,23	0,09	1,12
Ni	aquoso	23,29	0,08	0,13	0,92
	etanólico	13,18	0,22	0,54	0,61
Zn	aquoso	0,28	0,34	0,05	1,56
	etanólico	57,89	0,15	0,08	1,31

Em cada sistema contendo os íons adsorvidos na superfície $\equiv\text{Si-SC}$, observou-se que há uma grande semelhança entre os dados obtidos para valores de N_f experimental com aqueles calculados (N_f calc) tanto em meio etanólico quanto aquoso. Tal comportamento também foi visto quando se obteve os gráficos de (N_f experimental e calculados) em função do tempo. Isto evidencia, que tanto os valores de N_f quanto os perfis das curvas para cada íon estudado, estão em perfeita concordância com o modelo cinético proposto por Avrami, como visto na Figura 01 da adsorção do Cd(II) em meio etanólico.

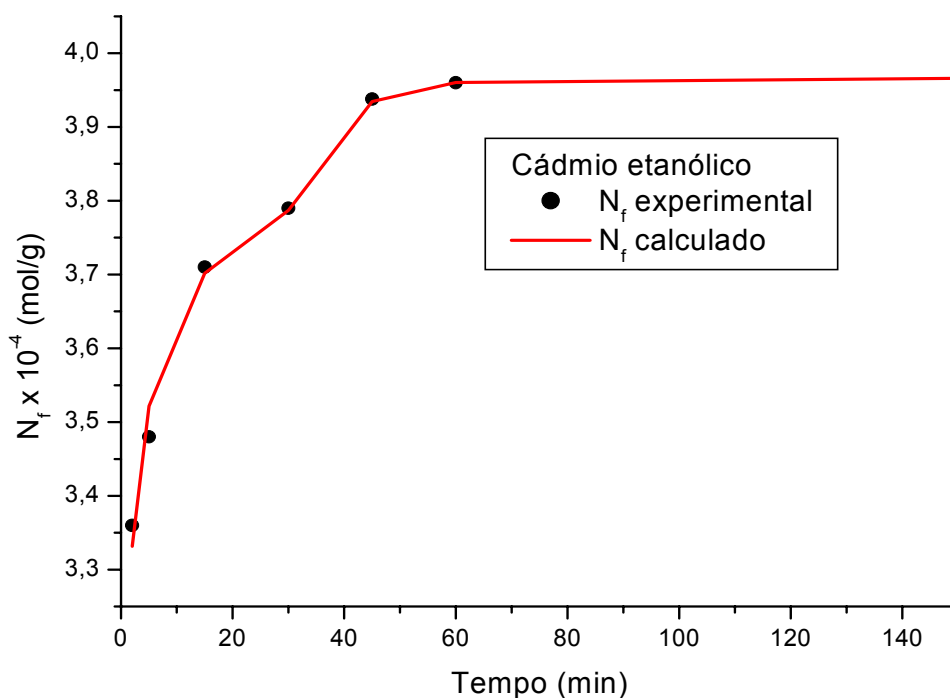


Figura 01 – Comparação dos valores de N_f experimental com o N_f calculado para adsorção de Cd(II) em meio etanólico.

4.0 CONCLUSÃO

Os valores de N_f (experimental e calculado) mostraram um bom ajustamento com os dados cinéticos e o modelo de adsorção de Avrami. Desta forma, o modelo proposto demonstra ser apropriado para descrever a cinética de adsorção dos sistemas adsorvidos em ambos os solventes.

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CESTARI, A.R., LOPES, E.C.N., ANJOS, F.S.C., e VIEIRA, E.F.S. **An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes.** J. of Colloid and Interface Science, 263, 542-547, 2003.

CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., LOPES, E.C.N., SILVA, R.G. **Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica-dithizone.** Journal of Colloid and Interfaces Science, 271, 271-276, 2004.

CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., PINTO, A.A., LOPES, E.C.N. **Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid. 1. Comparative kinetic data from liquid-and solid-phase models.** Journal of Colloid and Interfaces Science, 2005.

GUILLET, R., CHIRON, N., DEYDIER, E. **Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models.** Water Research. 37, 3079-3086, 2003.

SAG, Y. e AKTAY, Y. **Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*.** Biochemical Engineering Journal, 12, 143-153, 2002.

WU, F. C., TSENG, R.L., JUANG, R.S. **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan.** Water Res. 35, 613-618, 2001.