

EPUSP – Engenharia Ambiental

ADSORÇÃO



PEF3304

Poluição do Solo



Grupos eletricamente reativos do solo

Ocorrem na fração argila

- Argilo-minerais
- Óxidos e hidróxidos de metais (também ocorrem em outras frações)
- Matéria orgânica

Argilo-minerais

■ $S = \frac{2}{t \rho_s}$ (partículas de formato planar)

t = espessura da partícula

ρ_s = massa específica dos grãos

Argilo-mineral	Menor dimensão	Superfície específica (m ² /g)
Caulinita	0,05 a 2 μm	10 a 20
Ilita	0,003 a 0,1 μm	65 a 100
Montmorilonita	10 μm	100 a 800



Hematita (óxido de ferro)

- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Partícula arredondada

Diâmetro	Superfície específica (m^2/g)
0,01 μm	110
1 μm	1,1
1 cm	$1,1 \times 10^{-4}$



Matéria orgânica

- Superfície específica pode ser elevada, de 260 a 1300 m²/g.



Cargas elétricas superficiais nas partículas sólidas dos solos

- Permanentes: constantes.

Os argilo-minerais apresentam cargas elétricas superficiais negativas e permanentes.

- Variáveis: variam em função das características do meio em que o solo se encontra.

As bordas das partículas de caulinita, as superfícies dos óxidos e hidróxidos de metais e a matéria orgânica têm principalmente cargas elétricas do tipo variável.



Carga variável

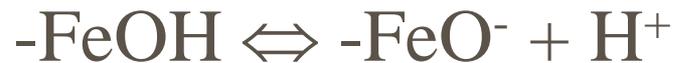
- É devida à exposição na superfície da partículas de grupos ionizáveis, os quais podem dissociar (ganhar ou perder) íons H^+ (prótons de hidrogênio) através da interação com o meio ambiente.
- O principal grupo ionizável nos solos é o grupo das hidroxilas (OH).
- A carga elétrica variável depende fundamentalmente do pH da solução intersticial.

Principais grupos portadores de carga elétrica variável nos solos

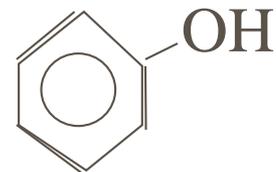
- Argilo-mineral caulinita: contém nas bordas grupos ionizáveis aluminol e silanol



- Óxidos e hidróxidos de metais



- Matéria orgânica: carboxil e fenol





Adsorção

- Adsorção é o processo físico-químico pelo qual uma substância é acumulada numa interface entre fases.
- Em um sistema sólido-líquido, é a remoção de solutos da solução e sua acumulação na superfície do sólido.
- Ocorre quando a substância a ser adsorvida é atraída à superfície do adsorvente.

- 
- As forças que atraem o adsorvato da solução para a superfície do adsorvente podem ser físicas ou químicas.



Adsorção física

A adsorção física envolve energias de ligação mais fracas e corresponde a reações reversíveis.

- atração e repulsão eletrostática segundo a lei de Coulomb
- interações dipolo-dipolo
- interações de dispersão ou forças de London - van der Waals
- pontes de hidrogênio



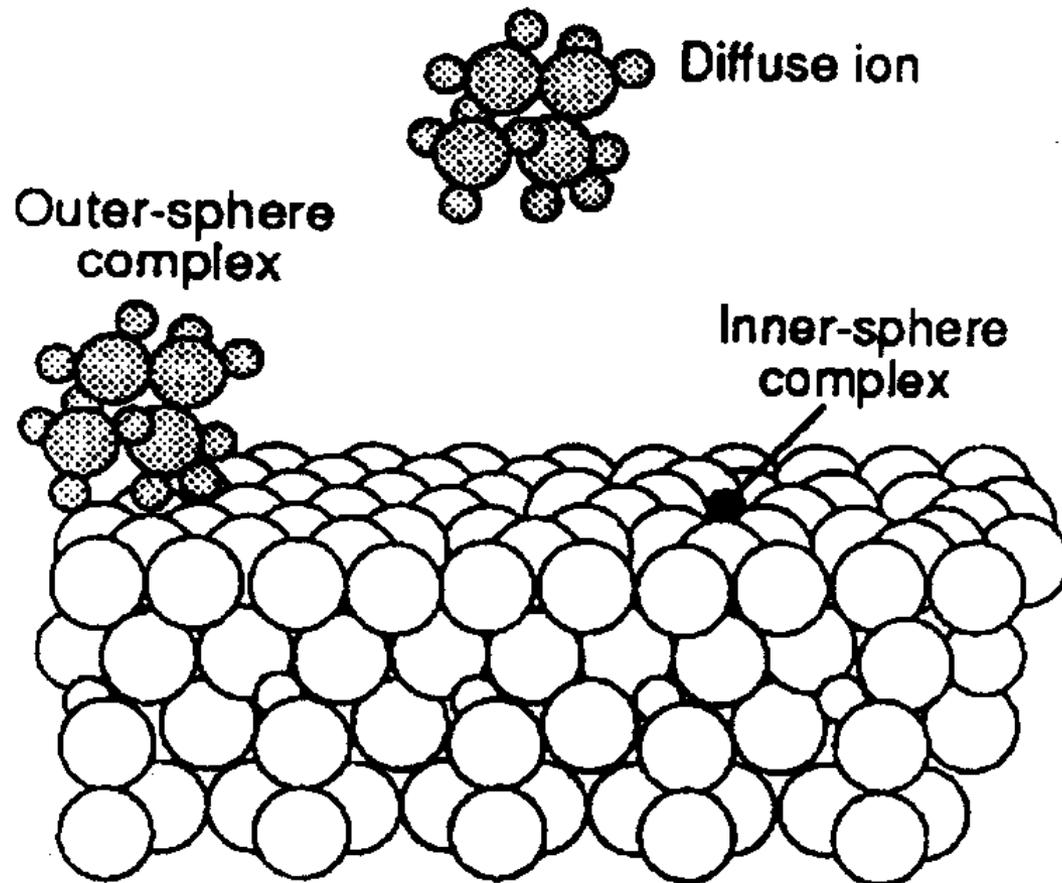
Adsorção química

- Atração entre adsorvente e adsorvato aproxima-se daquela de uma ligação covalente.
- Ligação química covalente entre as moléculas de soluto e os átomos da superfície das partículas minerais.



Tipos de adsorção

- Não específica:
 - Nuvem difusa de íons
 - Próxima da superfície sem contato direto
- Específica
 - Superficial com contato direto



Adsorção de um ion na superfície de um argilo-mineral (Sposito, 1989)



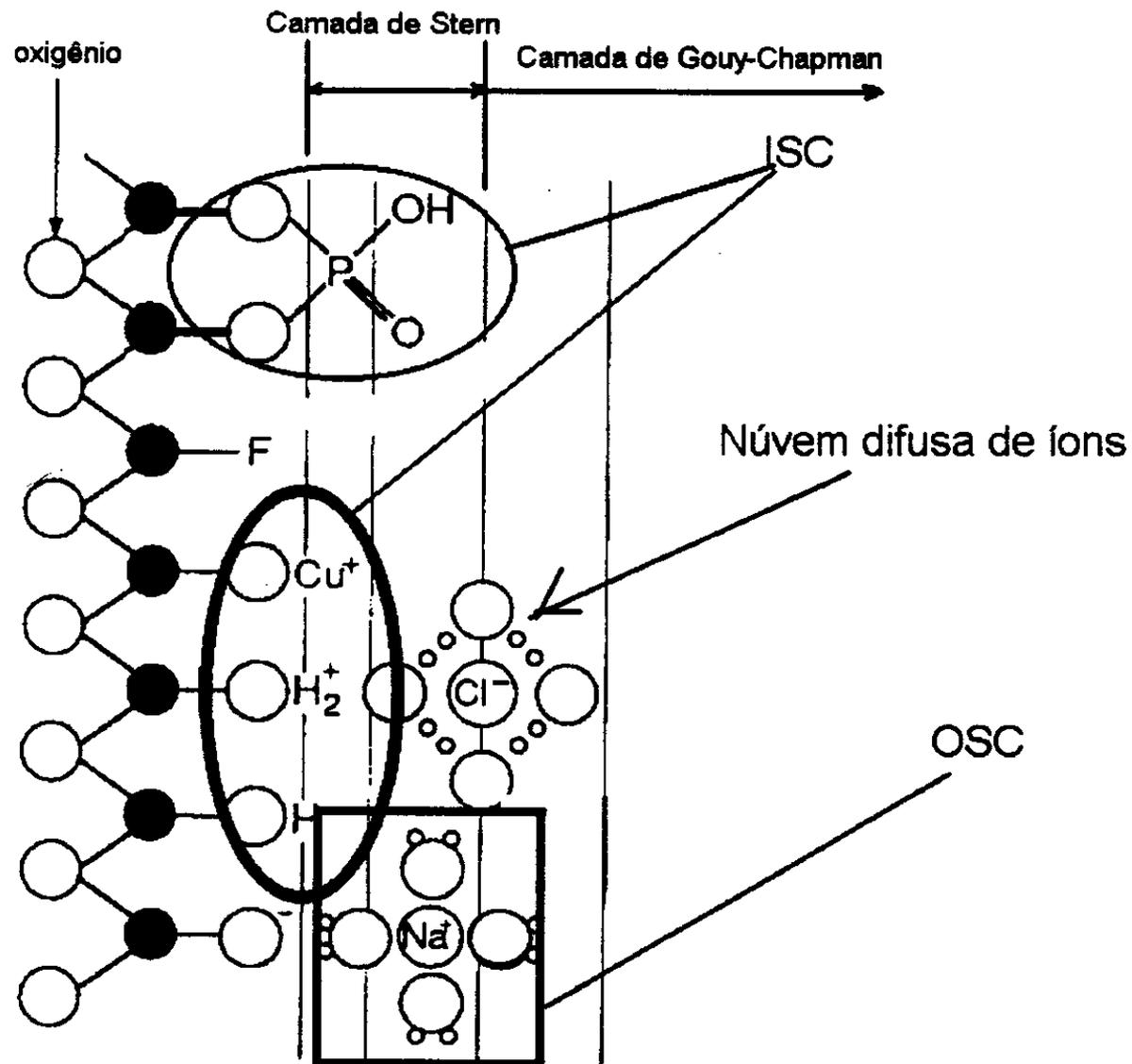
Tipos de adsorção

- Na adsorção não específica, os íons permanecem hidratados por moléculas de água.
- Na adsorção específica, os íons perdem a camada de hidratação, podendo se aproximar mais e estabelecer contato direto com a superfície da partícula; a mobilidade dos íons fica reduzida.



Tipos de adsorção

- Os tipos de adsorção dependem da proximidade do íon em relação à superfície e da energia de interação entre o íon e a superfície.
- A adsorção específica envolve o estabelecimento de ligações químicas covalentes entre os íons adsorvidos e grupos funcionais ionizáveis da superfície.
- A adsorção não específica envolve apenas atração eletrostática.



Adsorção de íons à superfície de um óxido ou hidróxido metálico (Hemsi 2002 modificado de Stumm 1992)



Íons indiferentes ou inertes

- Interagem com uma superfície carregada apenas por meio de adsorção não específica.
- A interação com a superfície se dá por meio de forças eletrostáticas.
- Não há estabelecimento de ligações químicas.
- Exemplo: Na^+ , K^+ , Li^+ e NH_4^+ .



Íons indiferentes ou inertes

- A capacidade de troca catiônica corresponde à máxima adsorção possível de íons indiferentes e prontamente trocáveis, na nuvem difusa de íons ou na adsorção superficial sem contato direto, ou seja, em adsorção não específica.
- Os íons são adsorvidos apenas com o objetivo de balancear a carga elétrica da superfície.



Íons determinadores de potencial elétrico

- Íons adsorvidos especificamente à superfície, formando ligação covalente com os grupos funcionais de superfície.
- Têm a capacidade de carregar ou transportar a sua carga elétrica da solução para a superfície da partícula, modificando sua carga elétrica.
- O principal deles é o próton de hidrogênio (H^+).



Protonação

- Adsorção de H^+ .
- Os grupos ionizáveis hidroxila da superfície podem ser protonados ($-OH_2^+$), contribuindo para a carga elétrica positiva, ou deprotonados ($-O^-$), contribuindo para a carga elétrica negativa.
- Como o principal íon determinador de potencial é o H^+ , o pH da solução é o principal fator interveniente na geração de carga elétrica variável.



pH

- $[H^+] \times [OH^-] = K_{H_2O} = 1,0 \times 10^{-14}$
- $pH = -\log[H^+]$
- É muito grande a influência do pH na adsorção.



Íons x Cargas Superficiais

- Um íon determinador de potencial elétrico da superfície é capaz de alterar a carga elétrica da superfície.
- Um íon indiferente age apenas no sentido de balanceá-la externamente.



Cátions adsorvidos

- Ca^{2+} e Mg^{2+} são predominantes na maioria dos solos.
- Na^{+} e K^{+} são comuns em solos marinhos e em depósitos de cinzas vulcânicas.
- H^{+} e H_3O^{+} são comuns em solos ácidos.



Adsorção de metais por argilas

Argila:

- tipo de argilo-mineral
(tamanho da partícula, área superficial)
- grau de cristalinidade

Íon metálico:

- valência
- raio do íon hidratado
- concentração

Afinidade, Seletividade



Algumas observações relativas ao fenômeno de adsorção

- Valência: preferência por íons com cargas mais elevadas. Ex: Ca^{2+} é mais facilmente adsorvido e mais dificilmente desadsorvido do que Na^+ .
- Raio do íon hidratado: preferência por íons de menor dimensão. Ex: Mg^{2+} é mais facilmente adsorvido e mais dificilmente desadsorvido do que Ba^{2+} .
- Concentração: preferência por maiores concentrações mais elevadas. Ex: lixiviação.
- Tipo de argilo-mineral: quanto menor o tamanho da partícula do adsorvente (ou seja, maior a área superficial), maior a adsorção.



Afinidade

- Ordem decrescente de força de interação para os três mecanismos de adsorção:
Complexo de esfera interna > Complexo de esfera externa > Íons difusos
- Complexo de esfera interna: as estruturas eletrônicas dos cátions metálicos e do grupo funcional de superfície são importantes
- Íons difusos: só a valência do íon e a carga superficial são importantes
- Complexo de esfera interna: intermediário



Isotermas de adsorção

Equilíbrio dinâmico entre a concentração do soluto remanescente na solução e a concentração do mesmo na superfície sólida.

S massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente sólido

C concentração de soluto na solução (massa de soluto por volume de solução)

$$S = f(C)$$



Algumas aplicações práticas da adsorção de metais em argilas

- Zeólitas para remoção de radionuclídeos em unidades produtoras de armas na Inglaterra
- Zeólitas sintéticas para remoção de prata de efluentes de fabricação de cobre eletrolítico.
- Cinzas de incineração de termoelétricas para remover mercúrio (II), zinco e ácidos orgânicos de soluções aquosas
- Zeólitas NaX e clinoptilolita para remover metais pesados de efluentes galvânicos
- volastonita para remover cromo (III), cromo (VI) e cádmio (II) dos efluentes de indústria têxtil

(Chui, 1998)



Algumas aplicações práticas da adsorção de metais em argilas

- Atenuação e prevenção de contaminação
- Tratamento de efluentes de laboratórios químicos.
- Revestimentos impermeabilizantes de solo compactado (“clay liners”) em locais de disposição de resíduos
- Barreiras verticais em torno de áreas contaminadas (paredes-diafragma)
- Cobertura de resíduos com camada de solo



Principais mecanismos de retenção de metais nos solos

- Troca catiônica

- Precipitação

Exemplo: combinação de ânions CO_3^{-2} liberados de carbonatos solubilizados em água com íons de metais pesados, tais como o Zn^{2+} , formando carbonatos de metais pouco solúveis, como o ZnCO_3 .

- Complexação



Íons complexos

- Os metais de transição podem formar compostos com fórmulas relativamente simples ou compostos iônicos com fórmulas mais complexas.
- Um íon complexo é uma espécie na qual um íon metálico central, usualmente derivado de um metal de transição, está ligado a moléculas ou ânions denominados ligantes.



Cádmio: algumas reações de hidrólise e de formação de cloretos

Reação	logK ₀
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	-10,10
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-20,30
$\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{CdCl}^+$	1,98
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{CdCl}_2^0$	2,60
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{CdCl}_3^-$	2,40



Terminologia

- Adsorção
- Sorção
- Adsorção, absorção, sorção química, troca catiônica
- Retenção



Referências bibliográficas

- Um estudo da adsorção de poluentes em um latossolo paulista considerando a carga variável e o ponto de carga nula. Paulo Scarano Hemsli. Dissertação de mestrado. EPUSP. 2001.
- The chemistry of soils. Garrison Sposito. 1989. Oxford University Press.
- Contribuição ao estudo da vermiculita como concentradora de cátions. Queenie Siu Hang Chui. Tese de doutoramento, Instituto de Química, USP. 1998.
- Contribuição ao projeto de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. Maria Eugenia Gimenez Boscov. Tese de doutoramento. EPUSP. 1997.