

IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO COM METAL. II. REDUÇÃO DA PRATA NO CARVÃO VEGETAL

Mário CILENSE*

Assis Vicente BENEDETTI*

Miguel JAFELICCI JUNIOR*

José Arana VARELA*

Ricardo Aurélio da COSTA**

RESUMO: A impregnação do carvão vegetal ($575 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) com prata foi investigada através da quantidade de prata sorvida em função da concentração e do volume inicial da solução de nitrato de prata, mantendo-se fixos: o tempo de contato do carvão com a solução (3 h), a concentração de ácido nítrico (2,5 M) e a temperatura ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). O carvão foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera de argônio após a sorção de prata, com o objetivo de reduzir o Ag^+ sorvido. A presença da prata metálica foi confirmada por difração de raios-X pelo método de pó, com radiação de $\text{Cu K}\alpha$. Foram obtidas amostras de carvão impregnado com diferentes quantidades de prata (0,23 a $3,20\%$ m/m Ag). O carvão metalizado foi usado na montagem de um filtro para purificação de água, devido à ação esterilizante da prata. O teor de prata na água, determinado utilizando-se um kit LaMotte Chemical products Co., foi cerca de 40 ppb.

UNITERMOS: Prata; carvão.

INTRODUÇÃO

A impregnação de carvão e óxidos cerâmicos em metais tem sido utilizada, entre outras aplicações, para catalisadores suportados¹, recuperação de metais (Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir)² e purificação de água³.

Dentre os metais com os quais o carvão pode ser impregnado, encontra-se a prata, que é indicada para a esterilização de água devido às suas propriedades bactericidas. De acordo com a literatura⁴, quando o carvão ativado é usado para a purificação de água, ele adsorve também matéria orgânica, que propicia a multiplicação de bactérias após algum tempo de uso. Os teores de prata em água potável

permitidos variam com a legislação sanitária de cada país, por exemplo, Brasil^{5,6,7} — 50 ppb, Estados Unidos — 50 ppb, Alemanha — 100 ppb, Suíça — 200 ppb e Rússia — 200 ppb⁵. Sabe-se que o Brasil importa carvão mineral impregnado com prata, que é utilizado em filtros para a purificação de água.

Neste trabalho é descrita a impregnação do carvão vegetal comercial com prata, em algumas condições pré-fixadas (em meio 2,5M de HNO_3 , tempos de contato de 3 horas)⁶, controlando a quantidade de prata sorvida em função do volume e da concentração de AgNO_3 , a (25 ± 1) $^\circ\text{C}$, além da sua possível aplicação em filtros de purificação de água.

* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

** Aluno de Iniciação a Pesquisa Científica — Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

*** CETESB — Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

O carvão vegetal comercial foi usado sem tratamento prévio. Foram usados AgNO_3 comercial (RIMEPRE, grau técnico), AgNO_3 (Reagen, p.a.), KCNS (Eicbra, p.a.), NaCl (Merck, p.a.), $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ (Ecibra, p.a.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Ecibra, p.a.), NaOH (Carlo Erba, p.a.), $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ (Reagen, p.a.), HNO_3 (Carlo Erba, p.a.) e fenolftaleína. O argônio (White Martins), tipo SS, foi utilizado para manter a atmosfera inerte.

Métodos

Amostras de 10g de carvão vegetal foram colocadas em erlenmeyers e mantidas em contato com 50ml de solução de nitrato de prata, no intervalo de concentração de 0,0153 a 0,197M, durante 3 horas, a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, sob agitação. Essas soluções foram preparadas em HNO_3 ($2,48 \pm 0,02\text{M}$) e padronizadas pelo método de Volhard⁷. A solução de HNO_3 foi padronizada com hidróxido de sódio (padronizado com biftalato de potássio). Após o tempo de contato estabelecido, o sobrenadante foi filtrado e titulado pelo método de Volhard. O carvão foi seco em estufa durante 6 horas a 120°C , esfriado à temperatura ambiente e aquecido em um forno (Fig. 1) entre $450\text{--}500^\circ\text{C}$, durante 10-15 minutos, em atmosfera de argônio. Também foram obtidas impregnações de carvão com prata variando-se os volumes da solução inicial no intervalo de 75 a 200 ml, em duas concentrações de AgNO_3 (0,0256 e 0,197 M).

As análises de prata metálica das amostras de carvão foram realizadas incinerando-se a 500°C durante 6 horas, em cadinho de porcelana, 3 g do carvão metalizado. A cinza foi transferida para um balão Kjeldahl de 30 ml com uma solução de HNO_3 1:1 e a mistura foi aquecida durante 1 hora, à ebulição. A solução resultante foi filtrada, lavada com água

destilada, e titulada pelo método de Volhard, usando-se bureta de 10 ml.

Os difratogramas de raios-X do carvão metalizado com prata foram obtidos com um difratômetro HZG 4/C, usando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), gerada a 35 kV e 20 mA. A amostra (cerca de 0,5g) foi triturada em almofariz de ágata e peneirada em peneira Gramtest ABNT 230.

A superfície específica do carvão foi determinada com um medidor de área superficial CG 2000, usando-se o método da isoterma de adsorção de nitrogênio de BET^{8,9}, conforme descrito anteriormente⁶.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de prata metálica impregnada no carvão aumenta com a concentração inicial da solução de nitrato de prata no intervalo de concentração de 0,0254 a 0,149M, tendendo a uma saturação em 0,197M. O sistema cuja concentração inicial é 0,0153M apresenta comportamento diferente em relação aos demais. Nos primeiros minutos de contato carvão/solução todos os sistemas mostraram prata metálica dispersa. As soluções de AgNO_3 0,0153, 0,0254 e 0,0499M, ainda apresentaram prata metálica dispersa na solução (após 3h de contato), enquanto que as soluções de concentração 0,075, 0,0983, 0,149 e 0,197M não apresentaram prata metálica dispersa.

A quantidade de prata metálica em solução neutra é função da concentração inicial da solução de AgNO_3 ¹⁰. A redução da prata na presença de carvão libera ácido nítrico. No entanto, a presença da prata metálica nas três concentrações menores deve estar relacionada à presença de impurezas no nitrato de prata comercial. BOLAM & PHILLIPS¹⁰ mencionaram que a presença de algum metal polivalente acelera a dissolução da prata. O efeito deste íon torna-se mais pronunciado à medida que aumenta sua concentração.

Na Tabela 1 estão apresentados os teores de prata metálica, estimados por diferença de concentração e os obtidos por análise do carvão, para as concentrações iniciais de AgNO_3 0,0262 e 0,0504M, em solução de HNO_3 ($2,48 \pm 0,02\text{M}$), à temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 10 horas*.

Nas soluções com concentrações iniciais de AgNO_3 0,0153, 0,0254 e 0,0499M foi observado que durante a filtração praticamente toda a prata metálica dispersa no carvão foi oxidada. Como a solução sobrenadante é ácida (cerca de 2,5M em HNO_3) e a filtração é lenta, o ácido nítrico oxida a prata metálica e o íon prata pode ficar sorvido na superfície do carvão ou passar para o filtrado. Isto parece ser função da velocidade de filtração. Provavelmente, o aumento do teor de prata metálica na superfície do carvão, é devido à retenção inicial 0,0153M, é devido à retenção da prata oxidada durante a filtração.

Nas Figs. 2 e 3 e na Tabela 1 pode-se observar que o teor de prata estimado sempre foi inferior à quantidade obtida através da análise do carvão após a redução. Este resultado pode estar relacionado com a formação de uma película de solução concentrada de AgNO_3 na superfície do carvão, quando a mistura carvão/solução é separada. O teor de prata metálica não foi estimado para as três concentrações iniciais de AgNO_3 menores, porque a diferença de concentração inicial e final envolve também a prata metálica não sorvida no carvão.

TABELA 1 — Teores de prata (%) obtidos por diferença de concentração e por análise do carvão. O carvão foi impregnado com prata a partir de solução de AgNO_3 em HNO_3 ($2,48 \pm 0,02\text{M}$) à temperatura de 25°C e tempo de contato de 10 horas.

Frasco n.º	Concentração Inicial de AgNO_3 , M		Porcentagem de prata metálica	
	estimada	obtida	estimada	obtida
1	0,0262	0,29	0,29	0,61
2	0,0504	0,53	0,53	0,98

* O tempo de 10 horas foi suficiente para oxidar a prata dispersa na solução.

Após o tratamento térmico, a água eluída através de uma coluna de carvão (40cm de comprimento e 1cm de diâmetro) não apresentou AgCl na presença de NaCl 0,1M. No entanto, a água eluída do carvão sem tratamento térmico apresentou AgCl na presença de NaCl 0,1M. Esta é uma evidência de que o tratamento térmico promove a redução da prata.

Os difratogramas de raios X de algumas amostras de carvão impregnado, obtidas de diferentes concentrações iniciais de AgNO_3 , mostram distâncias interplanares iguais a 2,37 e 2,05 Å que são atribuídas à prata metálica¹¹.

A impregnação do carvão é função também do volume inicial da solução de AgNO_3 . As Figs. 3 e 4 mostram a influência do volume das soluções de AgNO_3 0,0256 e 0,197M na quantidade de prata impregnada, à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 3 horas. Existe uma relação linear entre a porcentagem de prata e o volume inicial. A 75ml a quantidade de prata impregnada (Fig. 4) apresenta-se bastante superior em relação aos demais, provavelmente devido à retenção de íon prata na superfície do carvão durante a filtração, conforme descrito anteriormente. Não foi observada prata metálica em dispersão após 3 horas de contato nos sistemas com volumes iniciais de solução de AgNO_3 0,0256M superiores a 100ml. Com o aumento do volume, aumenta o número de equivalentes de ácido nítrico disponível para a dissolução da prata. Observou-se também que para determinação das relações de volume inicial de solução

de AgNO_3 /massa de carvão, praticamente toda a prata é impregnada no carvão. Isto sugere um método de recuperação de prata a partir de solução ácida com carvão vegetal.

A superfície específica de uma amostra de carvão contendo 3,18% de prata não apresenta variação apreciável em relação à do carvão original. As superfícies do carvão antes e após a impregnação são 548 e 544 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

— o carvão vegetal, abundante no país, é viável para a impregnação com prata;

— o teor de prata na água eluída do filtro construído com carvão impregnado está dentro da norma sanitária brasileira;

— a porcentagem de prata no carvão vegetal aumenta com a concentração ini-

cial de nitrato de prata e tende a um valor constante para a relação massa de carvão/volume de solução estabelecida neste trabalho;

— a porcentagem de prata aumenta com o volume inicial da solução de AgNO_3 , para uma mesma massa de carvão;

— a estimativa da porcentagem de prata metálica no carvão obtida por diferença de concentração não é precisa devido à retenção de uma película de solução de AgNO_3 no carvão durante a filtração;

— os agregados de prata metálica dispersos em solução desaparecem quando o volume e a concentração de AgNO_3 atingem um determinado valor para o tempo de contato e concentração hidrogênio estabelecidos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP (Proc. n.º 83/0661-0) e ao CNPq (Procs. n.ºs. 30.0964/83, 30.0965/83 e 30.0967/83) pelas Bolsas concedidas.

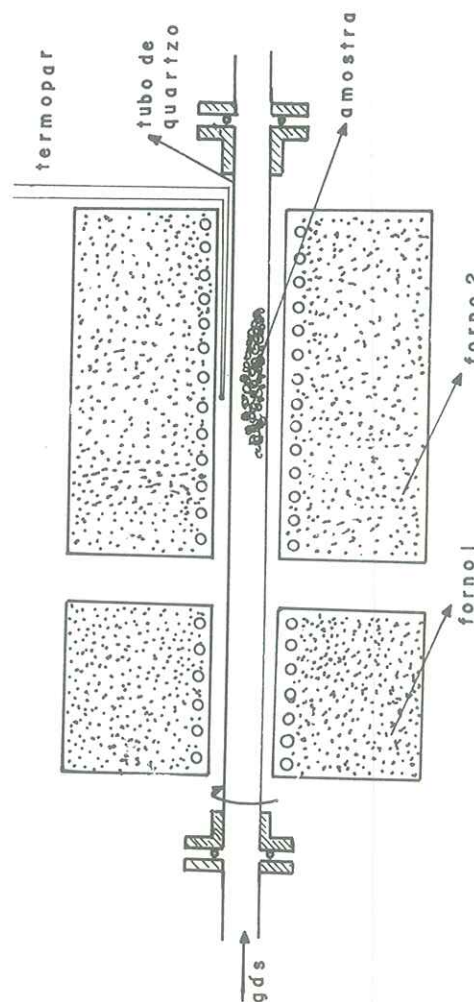


FIG. 1 — Esquema do forno utilizado na redução do íon prata no carvão; Forno 1 — Pré-aquecimento do gás; Forno 2 — câmara de redução.

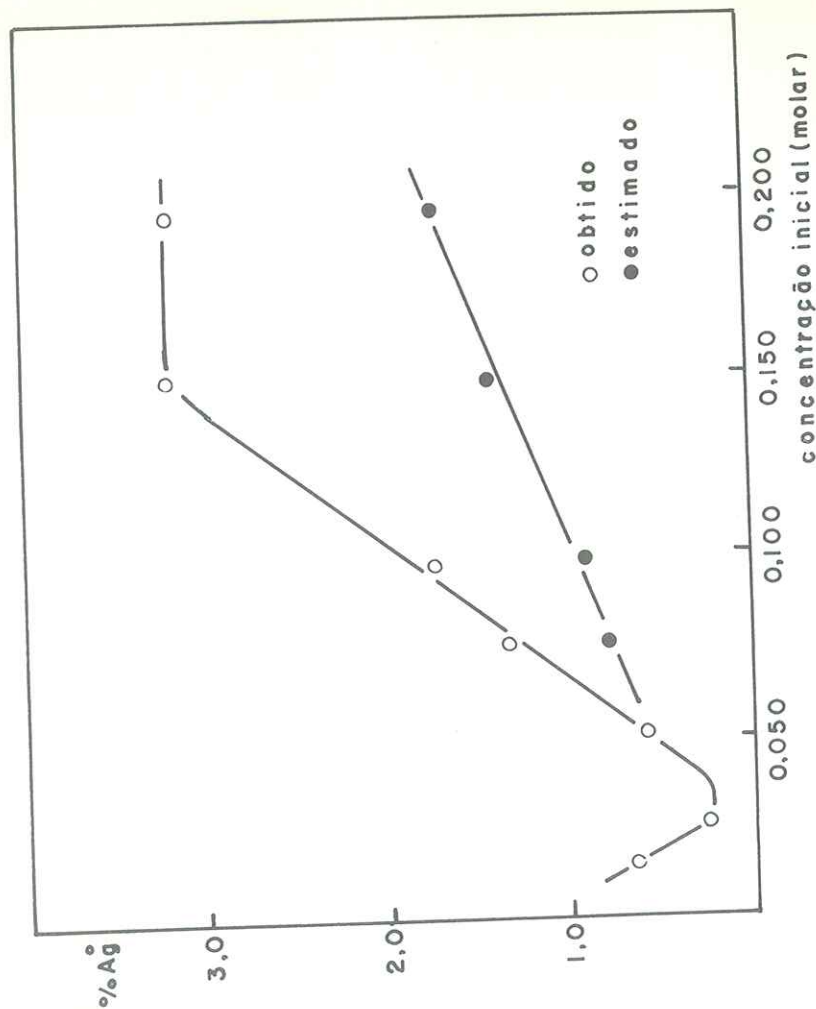


FIG. 2 — Influência da concentração inicial na % Ag^0 na Superfície do carvão Tipo B; concentração inicial de HNO_3 2,48 \pm 0,02M; temperatura 25 \pm 1 $^\circ\text{C}$; tempo de contato 3h e relação massa: volume 1:5.

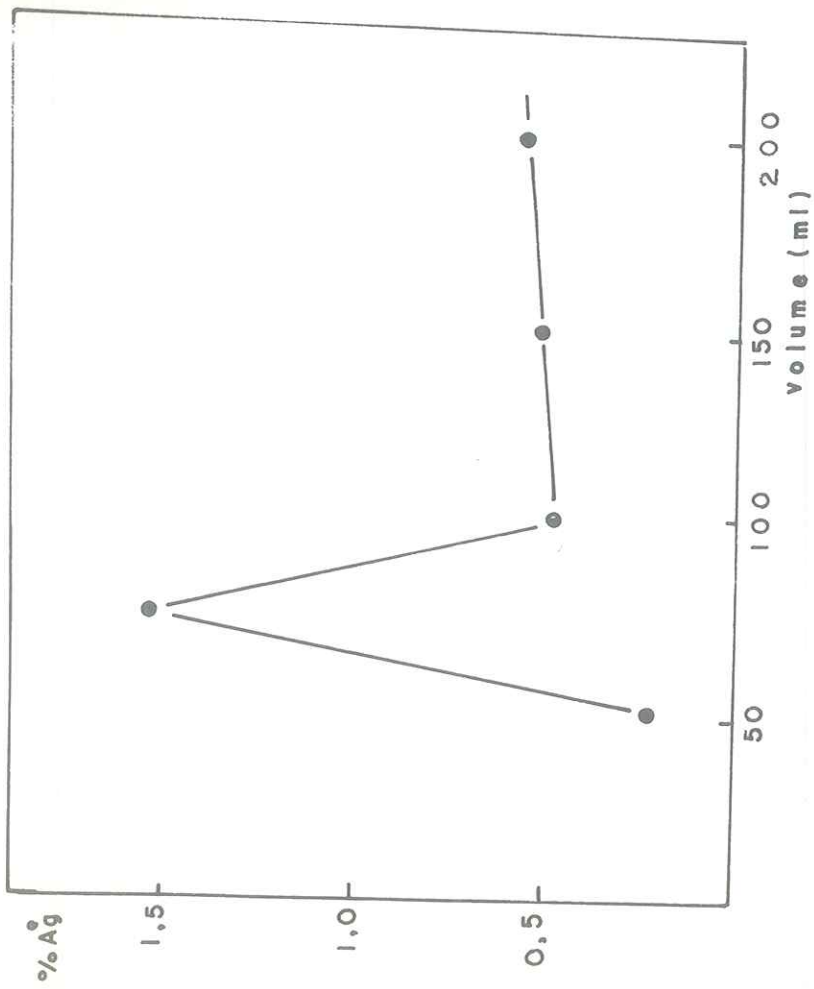


FIG. 3 — Influência do volume inicial na % Ag^o na superfície do carvão Tipo B; concentração inicial de AgNO₃ 0,197±0,001M, concentração inicial de HNO₃ — 2,48±0,02M, temperatura — 25±1°C, tempo de contato 3 h.

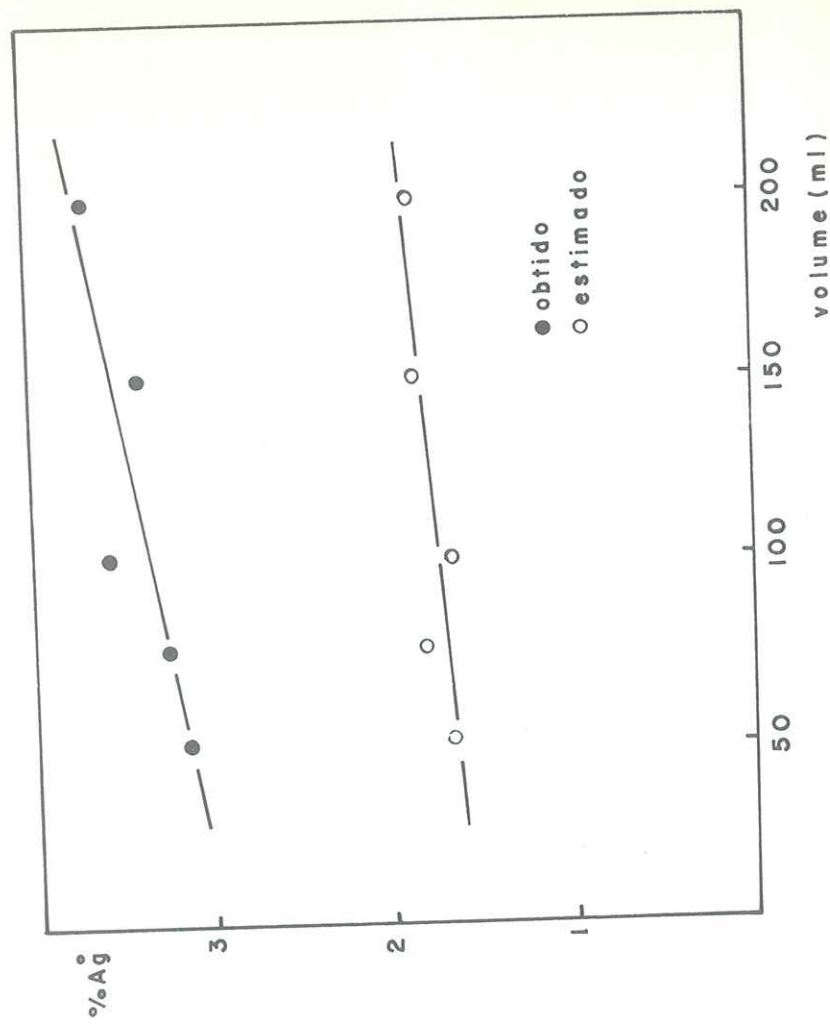


FIG. 4 — Influência do volume inicial na % Ag^o na superfície do carvão vegetal Tipo B; Concentração inicial de AgNO₃ — 0,0256M; concentração inicial de HNO₃ — 2,48±0,02M; temperatura — 25±1°C; tempo de contato 3h.

CILENSE, M. *et alii* — Charcoal Impregnation with metal. II. Silver reduction on charcoal. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 9:23-30, 1984.

ABSTRACT: The charcoal ($575\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) impregnation with silver was investigated as a function of AgNO_3 concentration and initial volume solution, keeping constants the charcoal/solution contact time (3 h), HNO_3 concentration (2.5M) in AgNO_3 solution, and temperature ($25\pm 1^\circ\text{C}$). The charcoal was then thermically treated in argon atmosphere in order to reduce the sorbed Ag^+ . The metallic silver on charcoal was confirmed by X-ray powder diffraction method, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. It was obtained impregnated charcoals with 0.23 to 3.20% Ag, w/w and a water purification filter was built with this charcoal. The water silver content was c.a. 40ppb.

KEY-WORDS: Charcoal; silver.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, J.R. — *Structure of metallic Catalysts*. Academic Press, New York, 1975. cap. 4.
2. WÖHLING, H. — *Angew. Chem.*, 1932, 45, 720; *Chem. Abst.*, 1933, 27, 216.
3. MITSMORI, N.; TAKEDA, C.; MIYASAKO, H. — *Chem. Abst.*, 1975, 83, 1976 688.
4. CRAIG, W.; STAGG, H.C.; MILNICK, J. L. — (Comunicação Pessoal). Dept. of Virology and Pidenaoology. Baylor College of Medicine, Houston, Texas, 1973.
5. THE SILVER Institute Letter, Information on silver for Industry, 1977, vol. VII, n.º 08.
6. CILENSE, M.; BENEDETTI, A.V.; JAFELICCI JR., M.; VARELA, J.A.; COSTA, R.A. da — *Ecl. Quím.*, 1984, 9, 1.
7. BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. VOGEL. — *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4. ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981. p. 255-6.
8. CIOLA, R. — *Fundamentos de Catalise*. Editora Universidade de São Paulo e Editora Moderna, São Paulo, 1981, cap. 5, p. 73-97.
9. GREGG, J.S.; SING, K.S. — *Adsorption Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York, 1967, cap. 2.
10. BOLAM, T.R.; PHILLIPS, W.A. — *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 1443.
11. INDEX to the powder diffraction file 1971, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, Ficha 4-783, 1 — 16 e 10.