

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DE ÍON Hg^{+2} POR PLYGORSKITA EM EFLUENTE SINTÉTICO

KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF ION Hg^{+2} ADSORPTION BY PLYGORSKITE IN SYNTHETIC EFFLUENT

Rayssa Paula Paz Furlanetto

Aluno de Graduação de Bacharelado em Química 8º período, Universidade
Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: julho de 2014 a julho de 2017
rpaula@cetem.gov.br

Vitor Schwenck Brandão

Orientador, formação acadêmica M.Sc.
vbrandao@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, formação acadêmica, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

A palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado que apresenta estrutura fibrosa e cristais alongados. Substituições isomórficas ocorrem na rede cristalina, promovendo carga superficial negativa ideal para adsorção de cátions em efluentes aquosos. A adsorção de metais por superfícies minerais é um processo importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos. Para aplicação eficiente do argilomineral é necessário estudos cinéticos e termodinâmicos, a fim de entender o processo adsorptivo. A amostra de palygorskita fração $<44\mu m$ foi pelotizada com aglomerantes (10% WAX e 20% Cimento Portland). Foram dispostas 60 g de pelotas em coluna fixa para percolação de 180 ml de solução de $Hg(NO_3)_2$ com concentrações 1 ppm e no intervalo 50 à 800 ppm para estudo cinético e termodinâmico, respectivamente. Testes de fixação de Hg^{+2} pelo argilomineral foram realizados com pelotas provenientes do processo de adsorção de 50 e 100 ppm, nas mesmas condições e proporções anteriores, com agente complexante EDTA 0,01M e diferentes valores de pH, respectivamente. A determinação de Hg^{+2} no estudo cinético foi realizada no equipamento Mercury Analyzer RA-915+ LUMEX. A determinação de Hg^{+2} nos testes de fixação do metal e estudo termodinâmico foi realizada por Espectroscopia de absorção atômica. Os testes de fixação do mercúrio pelo argilomineral indicou para os diferentes valores de pH concentrações de <5 ppm. A formação do complexo EDTA-Hg apresentou valor de 19,74%. A interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção utilizaram os modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com os resultados, o modelo que melhor correlacionou os dados cinéticos experimentais foi o de difusão intrapartícula ($R^2 = 0,8786$). A análise do coeficiente de determinação indicou que o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9978$) se ajustou melhor aos dados experimentais quando comparados ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,829$).

Palavras chave: palygorskita, mercúrio, adsorção

ABSTRACT

Palygorskite is an aluminum hydrated magnesium silicate having fibrous structure and elongated crystals. Isomorphic substitutions can occur in the crystalline chain, promoting the ideal negative surface charge for adsorption of cations in aqueous effluents. The adsorption of metals by mineral surfaces is an important process that controls the bioavailability of metals in aquatic environments. For efficient application of clay, it is necessary to study kinetics and

thermodynamics in order to understand the adsorption process. The beneficiated sample <44 μ m was pelletized with binders (10% WAX and 20% Portland cement). Samples with 60g was placed in fixed column and were percolated 180 ml of Hg (NO₃)₂ solution with concentrations 1 ppm and in the range 50 to 800 ppm for kinetic and thermodynamic study, respectively. Tests of Hg⁺² fixation by clay was performed with pellets from the 50 and 100 ppm adsorption process, under the same conditions and previous proportions, with 0.01M EDTA complexing agent and different pH values, respectively. The determination of Hg²⁺ in the kinetic study was performed on the Mercury Analyzer RA-915 + LUMEX. The determination of Hg²⁺ in the metal fixation tests and thermodynamic study was performed by Atomic Absorption Spectroscopy. The mercury fixation tests by the clay indicated concentrations of <5 ppm for different pH values. The formation of the EDTA-Hg complex presented a value of 19.74%. The interpretation of the adsorption equilibrium data used the Langmuir and Freundlich models. According to the results, the model that fitted better with experimental kinetic data was the intraparticle diffusion model (R² = 0.8786). The analysis of the coefficient of determination indicated that the Freundlich model (R² = 0.9978) better fitted the experimental data when compared to the Langmuir model (R² = 0.829).

Keywords: palygorskite, mercury, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

O descarte de metais pesados em leitos híbridos gera problemas ambientais e à saúde humana, o que torna importante as pesquisas envolvendo a remoção desses metais em efluentes aquosos. Alguns processos físico-químicos são utilizados, porém limitam sua aplicabilidade em corpos hídricos de grande escala. Neste contexto, pesquisas com a aplicação de argilominerais na remediação da contaminação estão sendo realizadas propondo-se métodos eficientes e menos custosos (SIMÕES *et al.*, 2016).

A palygorskita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Suas propriedades físico-químicas lhe conferem capacidade adsorptiva de cátions metálicos devido à capacidade de substituições isomórficas que podem ocorrer na rede cristalina, levando a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral (GUERRA *et al.*, 2007).

Os parâmetros de estudo de adsorção são ajustados a modelos para determinação de equilíbrio e cinética do processo adsorptivo. O estudo cinético pode ser descrito por meio dos modelos matemáticos lineares de pseudoprimeira-ordem, pseudossegunda-ordem e difusão intrapartícula. Para uma melhor avaliação na relação entre a quantidade adsorvida pelo material e a sua concentração em contato com o adsorvente, utilizam-se isotermas de adsorção, que irão auxiliar na descrição de eventos adsorptivos (GUERRA *et al.*, 2007). O estudo de equilíbrio pode ser descrito por modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich.

2. OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo principal o estudo cinético e termodinâmico do processo adsorptivo de Hg⁺² em palygorskita da região de Guadalupe (PI).

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita da região de Guadalupe (PI) foi submetida aos processos de beneficiamento: classificação granulométrica, separação magnética em campo de alta intensidade visando a purificação da amostra. A fração abaixo de 44 μ m foi pelletizada com 10% de WAX e 20% de Cimento Portland. As pelotas foram secas em estufa à 35°C por 24 horas. Para os estudos cinéticos e termodinâmicos foi utilizado o intervalo de faixa granulométrica de <4,75 à >2,8 μ m.

Para o estudo cinético foram dispostas 60g de palygorskita pelletizada em coluna fixa de filtração de 125 ml, alcançando 10 cm de altura com base preenchida com cristais de quartzo.

Foi realizada a percolação de 200 ml de solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ com concentração de 1ppm, que circulou através de uma coluna com auxílio de uma bomba peristáltica de vazão 2,4 litros por hora. Para determinação do mecanismo de controle do processo adsorptivo foi percolada 180 ml de solução nas mesmas condições anteriores, com concentrações de 50, 100, 300, 400, 600, 800, 1000 e 2000 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. As alíquotas foram analisadas por Espectroscopia de absorção atômica.

Para avaliar a estabilidade da adsorção de Hg^{+2} pela palygorskita, 45 mL de uma solução de 0,01 M de EDTA foi percolada por 2 h em 20 g de pelotas, disposta na coluna, as quais passaram pelo processo adsorptivo com 50 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Em concomitância, 5 g de pelotas, as quais passaram pelo processo adsorptivo com 100 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, foram imersas em soluções aquosas com pH 2, 3,95, 7,74 e 9,91. As soluções foram filtradas após 24 h. As alíquotas foram analisadas por FAAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do método não-linear dos modelos de Freundlich e Langmuir observa-se melhor ajuste com os resultados experimentais para o modelo de Freundlich, com coeficiente de determinação. As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são apresentadas na Figura 1, respectivamente.

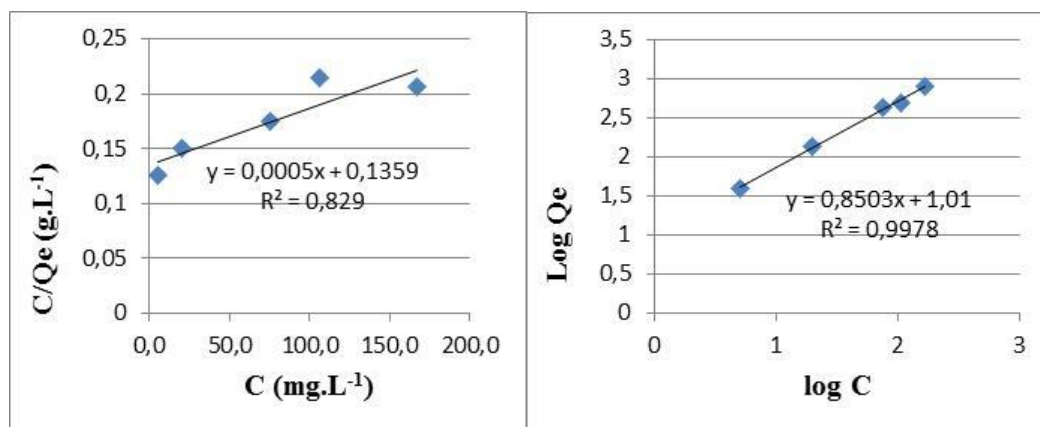


Figura 1: Isotermas de adsorção aplicada ao modelo não linear de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) calculada para monocamada foi de 2000 mg de Hg^{+2} por grama de palygorskita. O valor do parâmetro N para o modelo de Freundlich foi de 1,176, indicando que o processo adsorptivo do metal pelo argilomineral ocorre de forma satisfatória, uma vez que quando o valor de N estiver entre 1 e 10 sugere uma adsorção favorável dos íons sobre a superfície dos adsorventes e indica presença de sítios altamente enérgicos (WITEK-KROWIAK et al 2011). O modelo de difusão intrapartícula é apresentado na Figura 2.

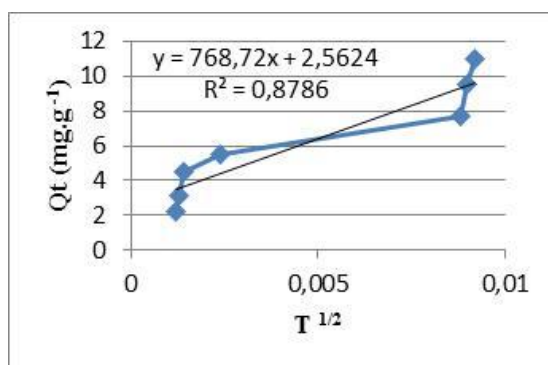


Figura 2: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção de Hg^{+2} pela palygorskita.

O modelo de difusão intrapartícula apresentou maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,8786$), e valor do parâmetro C_i não nulo (2,5624), indicando dessa forma que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo, e portanto o processo de adsorção pode estar sendo controlado tanto por uma adsorção em superfície quanto pela difusão intrapartícula. Neste modelo ocorreu uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e micro poro (ALLEN *et al.*, 1989).

Os testes de fixação do mercúrio em palygorskita indicou para os diferentes valores de pH concentrações de <5 ppm. Para o teste de fixação com EDTA 0,01M foi observado no intervalo de 0 a 30 minutos a desorção de Hg^{+2} pelo EDTA. Posteriormente, no intervalo de 30-120 minutos o decréscimo do íon na solução aquosa pode ser associado à disputa dos adsorventes pelo metal, fixado prioritariamente na fase sólida pelo argilomineral. A formação do complexo EDTA- Hg apresentou valor de 19,74%. Os resultados de fixação em relação ao EDTA são apresentados na Figura 3.

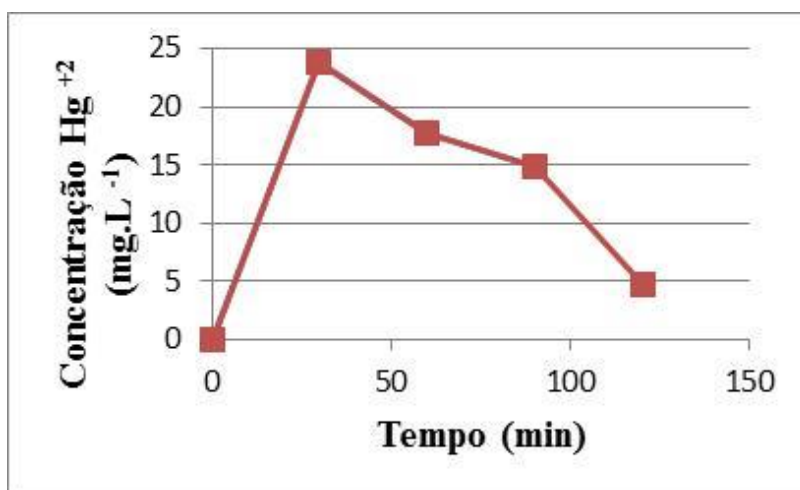


Figura 3: Resultados do estudo de fixação de Hg^{+2} em palygorskita com EDTA 0,01M.

5. CONCLUSÕES

A interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção indicou que o modelo de Freundlich ($R^2=0,9978$) se ajustou melhor aos dados experimentais. Neste modelo, KF foi de 10,2329 e N 1,176, indicando sítios enérgicos e adsorção favorável. O modelo cinético que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi o de difusão intrapartícula ($R^2=0,8786$), com K_{id} 768,72 ($mg.g^{-1}.T^{-1/2}$) e C_i 2,5624 ($mg.g^{-1}$), este indicando que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo. A multilinearidade do gráfico indica diferentes estágios no processo adsorptivo. Os testes de fixação do Hg^{2+} pelo argilomineral indicou para os diferentes valores de pH, concentrações < 5 ppm. A formação do complexo EDTA- Hg^{+2} apresentou valor de 19,74%, indicando adsorção de Hg^{+2} preferencialmente pelo argilomineral.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos técnicos do CETEM pela disponibilidade e auxílio, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, à professora e colaboradora Fernanda Arruda, ao meu orientador Vitor Schwenck Brandão juntamente com meu coorientador Luiz Carlos Bertolino por todo apoio durante elaboração do projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. 1989. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environm. Pollut.*, vol. 56, p. 39-50.
- GUERRA D.L., LEMOS V.P., ANGÉLICA R.S., AIROLD C., 2007. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba, *Eclet.Quím.* vol.32 n°4 São Paulo.
- SIMÕES K. M. *et al.*, 2016. Caracterização e beneficiamento da palygorskita do Piauí para futura aplicação como adsorvedor de chumbo de efluentes sintéticos.
- WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination.* v. 265, n. 1- 3, p.126-134. 2011.