

# ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CHUMBO E CÁDMIO EM EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO A PALYGORSKITA COMO ADSORVENTE

## THERMODYNAMIC STUDY OF ADSORPTION AND DESORPTION OF LEAD AND CADMIUM IN SYNTHETIC EFFLUENTS USING PALYGORSKITE AS AN ADSORVENT

**Bruna de Lemos Novo**

Aluna de Graduação da Licenciatura em Química 8º período, UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: Julho de 2016 a julho de 2017

bnovo@cetem.gov.br

**Luiz Carlos Bertolino**

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

**Karla Mayara Arguelles Simões**

Co-orientadora, Química Industrial, M.Sc.

ksimoes@cetem.gov.br

### RESUMO

Nos últimos anos, estudos mais detalhados das propriedades das palygorskitas vêm despertando interesse crescente para a sua utilização como materiais sorventes alternativos, principalmente em virtude de sua disponibilidade mundial, da fácil obtenção, do baixo custo e da possibilidade de reutilização. Estas interações sortivas podem ser representadas matematicamente por isotermas, que para o caso de processos adsorptivos, possibilitam o conhecimento do tipo de interação em relação à espontaneidade que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. Dessa forma, neste trabalho foi realizado o estudo termodinâmico com o objetivo de avaliar qual modelo matemático de isoterma de adsorção melhor se adequa a esse processo adsorptivo, bem como a espontaneidade e a capacidade de dessorção de uma amostra de palygorskita previamente beneficiada e caracterizada. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento no qual os melhores resultados foram realizados utilizando 2 g de palygorskita, 20 mL da solução dos efluentes sintéticos de  $Pb^{2+}$  e de  $Cd^{2+}$ , tempo de ultrassom de 3 min, tempo de contato de 1 h e  $pH = 5$ . A fim de verificar a retenção dos íons adsorvidos foram realizados ensaios de dessorção com as amostras adsorvidas, adicionando-se às mesmas 20 mL de água deionizada, água da torneira e soluções de NaCl e KCl 0,01M. O tempo de ultrassom e o ajuste de pH foram os mesmos da adsorção, variando-se, apenas o tempo de contato e a concentração do efluente. Os resultados de adsorção apontaram valores de remoção para o chumbo de 99,00% e para o cádmio de 90,88% e o modelo de isoterma de Langmuir demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados para ambos os cátions metálicos, com valores de  $R^2$  iguais a 0,9943 e 0,9941 para chumbo e cádmio, respectivamente. Os resultados de dessorção foram eficientes no que tange a retenção dos íons na palygorskita, reforçando a capacidade adsorptiva deste argilomineral.

**Palavras chave:** palygorskita, isotermas de adsorção, dessorção.

### ABSTRACT

In recent years, more detailed studies of palygorskites' properties have increased the interest in their use as alternative sorbent materials, mainly because of their global availability, easy acquirement, low cost and reusability. These sorptive interactions can be mathematically represented by isotherms, which in the case of adsorptive processes allow the knowledge of the

type of interaction in relation to the spontaneity that occurs between the adsorbate and the adsorbent. Thus, in this work the thermodynamic study was carried out to evaluate which mathematical model of adsorption isotherm best suits this adsorption process, as well as the spontaneity and the desorption capacity of a palygorskite sample previously benefited and characterized. The adsorption tests were carried out in batch, according to a plan in which the best results were obtained using 2 g of palygorskite, 20 mL of synthetic effluents' solution of  $Pb^{2+}$  and of  $Cd^{2+}$ , ultrasound time of 3 min, contact time of 1 h and pH = 5. In order to verify the retention of the adsorbed ions, desorption tests were carried out with the adsorbed samples, adding 20 mL of deionized water, tap water and 0.01 M of NaCl and KCl solutions. Ultrasound time and pH adjustment were the same as the adsorption, varying only the contact time and the effluent concentration. The adsorption results showed removal values for lead and cadmium of 99.00 and 90.88%, respectively and the Langmuir isotherm model proved to be the most adequate in the adjustment of the data for both metal cations, with values of  $R^2$  equal to 0.9943 and 0.9941 for lead and cadmium, respectively. Desorption results were efficient regarding the retention of the ions in palygorskite, reinforcing the adsorptive capacity of this clay.

**Keywords:** palygorskite, adsorption isotherms, desorption.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos mais detalhados das propriedades das palygorskitas vêm despertando interesse crescente para a sua utilização como materiais sorventes alternativos (CHEN, 2007). A utilização desse argilomineral se dá em virtude da disponibilidade, da fácil obtenção, do baixo custo e da possibilidade de reutilização.

Para descrever o fenômeno adsorptivo são utilizadas isotermas, que descrevem a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente quando o equilíbrio de adsorção é atingido (GUERRA *et al.*, 2007). A forma que a isoterma adquire é uma ferramenta experimental frequentemente utilizada para conhecer o tipo de interação em relação à espontaneidade que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente.

Dentre os modelos matemáticos das isotermas utilizadas em sistemas líquidos que envolvem o tratamento de água e de efluentes industriais, os principais modelos para descrever o equilíbrio da adsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich (SILVA, 2010).

A isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade limitada pela formação da monocamada. A equação matemática para esse modelo pode ser representada pela Equação 1, onde  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ( $mg/g$  de adsorvente);  $q_m$  representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $mg/g$ ) e  $b$  é a constante de adsorção de Langmuir que está relacionada à energia livre de adsorção (CHEN, 2007).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [1]$$

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A Equação 2 representa a forma linearizada para o modelo de Freundlich, onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ( $mg/g$  de adsorvente);  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ );  $K_f$  e  $n$  são constantes de Freundlich (CHEN, 2007).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [2]$$

O processo de dessorção pode ser definido como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução, sendo também considerado o fenômeno oposto à adsorção. Seu principal objetivo consiste em analisar a possível reutilização do material adsorvente, bem como a capacidade de liberação do adsorvato. Dessa forma, este processo tem sido alvo de estudo nos últimos anos, embora haja uma escassez de referências e trabalhos publicados.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar qual modelo matemático de isoterma de adsorção melhor se adequa ao processo de adsorção de íons chumbo e cádmio em efluentes sintéticos, bem como a espontaneidade e a capacidade de dessorção de uma amostra de palygorskita previamente beneficiada e caracterizada.

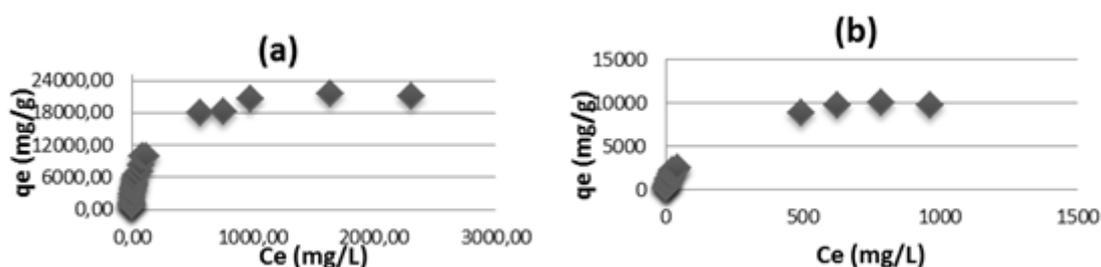
## 3. METODOLOGIA

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e seguiram um planejamento experimental no qual os melhores resultados foram os que utilizaram 2 g de palygorskita (fração menor que 20  $\mu\text{m}$ ), 20 mL da solução dos efluentes sintéticos preparados a partir de sais de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , tempo de ultrassom para dispersão das partículas igual a 3 min e  $\text{pH} = 5$ . A fim de realizar o estudo da relação entre a quantidade  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvida e a concentração da solução de  $\text{Pb}^{2+}$  (isoterma de adsorção), fixou-se o tempo de 60 min de contato, e variou-se a concentração da solução até atingir o equilíbrio de 34,1 a 3.360,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  e de 6,8 a 1.448,4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ . Em seguida, foram calculados os valores de  $q_e$  e  $C_e$ , a fim de obtermos as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Os ensaios de dessorção foram realizados com as amostras adsorvidas, adicionando-se às mesmas 20 mL de água deionizada, água da torneira e soluções de eletrólitos como NaCl e KCl 0,01M para manter a força iônica do meio. O tempo de ultrassom e o ajuste de pH foram os mesmos da adsorção, variando-se, apenas o tempo de contato e a concentração do efluente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

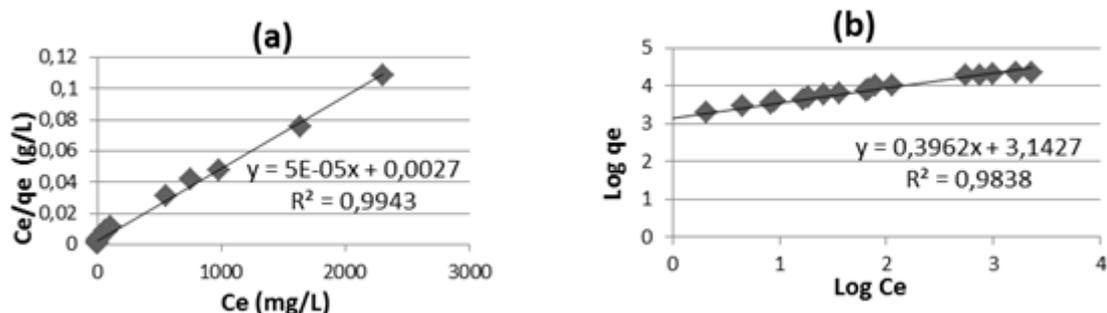
A Figura 1 apresenta as isotermas de adsorção para os íons chumbo e cádmio, isto é, quantidades do íon adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $q_e$ ) versus a concentração de chumbo em solução após o equilíbrio ( $C_e$ ).



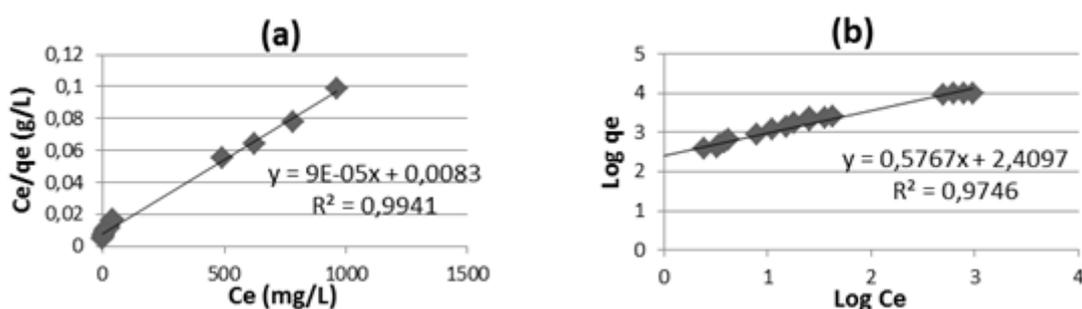
**Figura 1:** Isoterma de adsorção para os íons chumbo (a) e cádmio (b).

O perfil destas isotermas demonstra que o processo de adsorção para os íons chumbo e cádmio pela palygorskita é extremamente favorável, de acordo com os tipos de isoterma de McCABE *et al.*, (1993), Figura 1.

As constantes dos modelos das isotermas foram calculadas a partir das funções linearizadas de Langmuir e de Freundlich, representados nas Figuras 2 e 3, para os íons chumbo e cádmio respectivamente.



**Figura 2:** Isotherma de adsorção para os íons de chumbo linearizada por meio dos modelos de Langmuir (a) e de Freundlich (b).



**Figura 3:** Isotherma de adsorção para os íons de cádmio linearizada por meio dos modelos de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

Para a adsorção de ambos os íons, o modelo mais adequado foi o representado pelo modelo de isoterma de Langmuir levando em consideração os maiores valores de  $R^2$  (0,9943 para o chumbo e 0,9941 para o cádmio) em relação a isoterma de Freundlich (0,9838 para o chumbo e 0,9746 para o cádmio).

Para a verificação da espontaneidade do processo adsorptivo, calculou-se a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (Equação 3) para ambos os íons metálicos estudados, onde a constante de equilíbrio  $b$  pode ser estimada como sendo  $6.127,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o íon chumbo e  $2.562,8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o íon cádmio, a temperatura  $T$  igual a  $298 \text{ K}$  e constante dos gases  $R$  igual a  $8,31451 \text{ J}\cdot\text{kmol}^{-1}$ .

$$-\Delta G = RT \ln b \quad [3]$$

Os valores da variação da energia livre de adsorção para os íons chumbo e cádmio foram de  $-21,60 \text{ kJ/mol}$  e  $-19,45 \text{ kJ/mol}$ , indicando em ambos os casos ocorre uma reação espontânea entre a palygorskita e esses cátions. No entanto, a remoção de íons de chumbo por meio da palygorskita é mais favorável.

Os resultados para os ensaios preliminares de dessorção estão apresentados na Tabela 1. Pela análise dos resultados podemos concluir que a adsorção é mais eficiente do que a dessorção, evidenciando a alta capacidade adsorptiva da palygorskita, sendo este argilomineral uma alternativa viável para a utilização como adsorvedor de íons metálicos em efluentes. Além disso, observa-se que a capacidade de dessorção do íon cádmio é superior que a dessorção do íon chumbo para a maioria dos resultados apresentados.

**Tabela 1:** Resultados em porcentagem para os ensaios de dessorção com água deionizada, água da bica, NaCl e KCl 0,01 M.

Amostra	Reagente	Tempo	% Adsorção	% Dessorção	% Retida
Pb	H <sub>2</sub> O deionizada	1 hora	96,88	4,36	92,52
Cd	H <sub>2</sub> O deionizada	1 hora	84,38	3,36	81,05
Pb	H <sub>2</sub> O da torneira	1 hora	95,23	6,97	88,26
Cd	H <sub>2</sub> O da torneira	1 hora	82,22	2,70	79,52
Pb	NaCl 0,1 M	4 horas	95,72	3,64	92,08
Cd	NaCl 0,1 M	4 horas	82,83	20,84	61,99
Pb	KCl 0,1 M	6 horas	99,63	0,44	99,19
Cd	KCl 0,1 M	6 horas	89,13	14,60	74,53

## 5. CONCLUSÕES

O modelo de isoterma de Langmuir demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados, obtidos no processo de adsorção para ambos os íons metálicos, uma vez que o valor de R<sup>2</sup> foi superior ao obtido no modelo de Freundlich. Dessa forma, o processo de adsorção ocorre em monocamada, sendo, portanto, um processo reversível.

A energia livre de Gibbs das reações da palygorskita com os cátions estudados ocorre de maneira espontânea, sendo que o valor de  $\Delta G$  mais negativo é o da reação com o íon chumbo, corroborando com a maior interação prevista nos ensaios de adsorção.

Os ensaios preliminares de dessorção evidenciaram a alta capacidade de retenção de íons metálicos pela palygorskita, visto que as porcentagens de dessorção foram inferiores às de adsorção, corroborando para a utilização deste argilomineral como adsorvedor de metais pesados.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a COAM, SCT e ao DQI/IQ-UFRJ pelas análises químicas e mineralógicas, aos técnicos e auxiliares do CETEM e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, H., Wang, A. **Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay.** *J. Colloid. Interface Sci.*, v. 307, p. 309-316, 2007.

GUERRA D. L., LEMOS V. P., ANGÉLICA R. S., AIROLD C. **Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba.** *Eclét. Quím.* vol.32 n°4, 2007, São Paulo.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

SALES, P. F. de. **Aplicações ambientais de argilominerais modificados por tratamento ácido: a busca por materiais ecoamigáveis.** 2013. 141p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

SILVA, J. C., **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo.** CÔPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010. Dissertação (Mestrado).