

ADSORÇÃO DE ÍONS Hg^{2+} E Cu^{2+} PELA Palygorskita Pelotizada de Guadalupe-PI/Brasil

ADSORPTION OF IONS Hg^{2+} E Cu^{2+} BY PELLETIZING Palygorskite FROM GUADALUPE-PI/BRAZIL

Rayssa Paula Paz Furlanetto

Aluna de Graduação de Bacharelado em Química 10º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2017 a julho de 2018,

Vitor Schwenck Brandão

Orientador, Geólogo, M.Sc.

vbrandao@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Resumo

A palygorskita é um silicato complexo de magnésio com estrutura fibrosa e cristais alongados. Substituições isomórficas podem ocorrer na sua estrutura cristalina levando a uma deficiência de cargas positivas, resultando um potencial negativo adequado para a adsorção de cátions metálicos. O processo de pelletização envolveu a adição de aglomerantes, 10% m/m WAX (MERCK) e 20% m/m Cimento Portland 32. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em coluna de vidro com 3 cm de diâmetro e 25 cm de altura e capacidade de 125 mL preenchidas na base com cristais de quartzo puro e 60 g de palygorskita pelletizada. Assim, 180 mL de soluções a 50, 100, 300, 400, 600, 800 e 1.000 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ foram percoladas com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de $2,4 \text{ L h}^{-1}$ por 120 min. A quantificação do teor dos íons em solução após a adsorção foi determinada espectrometria de adsorção atômica por chama (AAS). A interpretação dos dados de equilíbrio ocorreu pelos modelos lineares de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushevich. Os modelos de Freundlich e Langmuir se adequaram melhor aos resultados experimentais da adsorção de íons Hg^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Por meios dos parâmetros do modelo de Langmuir foi possível elucidar os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para adsorção de íons Hg^{2+} e Cu^{2+} .

Palavras chave: palygorskita, mercúrio, cobre

Abstract

Palygorskite is a complex magnesium silicate with fibrous structure and elongated crystals. Isomorphic substitutions can occur in the crystalline structure leading to a deficit of charges and a negative potential for adsorption of metallic cations. The pelletizing process involved the addition of binders (10% WAX and 20% Portland Cement). For thermodynamic study 180 ml of solutions of 50, 100, 300, 400, 600, 800 and 1000 ppm of Hg^{2+} or Cu^{2+} were percolated in a column filled with 60 grams of palygorskite pelleted for 120 minutes with the aid of a peristaltic pump. The

determination of the ion concentration in solution was performed by atomic absorption spectroscopy. The interpretation of the equilibrium data occurred by linear models of Langmuir, Freundlich and DubininRadushevih. The Freundlich and Langmuir models were better suited to the experimental results of adsorption of Hg^{2+} or Cu^{2+} , respectively. Through the parameters of the Langmuir model it was possible to elucidate the Gibbs free energy values for adsorption of Hg^{2+} or Cu^{2+} .

Keywords: palygorskite, mercury, copper

1. INTRODUÇÃO

A palygorskita é um filossilicato hidratado de alumínio e de magnésio de hábito fibroso. A estrutura cristalina é organizada no arranjo cristalográfico 2:1, com uma folha central de octaedros de óxido de alumínio (Al_2O_3) e de magnésio (MgO) entre duas folhas de tetraedros de óxido de silício (SiO_2) (GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011) resultando em uma morfologia fibrosa com canais e microporos. Este argilomineral apresenta elevada poder de sorção devido às substituições isomórficas catiônicas que podem ocorrer na estrutura cristalina ocasionando uma deficiência de cargas positivas o que confere uma carga superficial negativa propícia para a adsorção de cátions.

Segundo Guerra et al. (2008), a adsorção de metais por superfícies minerais é um processo importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos. Considerando a natureza multielementar destes sistemas, o estudo de adsorção em ambientes competitivos permite uma avaliação mais realista das características do processo adsorptivo.

As isotermas de adsorção relacionam a concentração de soluto adsorvido pela concentração de soluto no equilíbrio. Dentre os principais modelos de isotermas propostos encontram-se os de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich (D-R). Por meio dos parâmetros de cada modelo é possível elucidar a natureza da interação com o adsorvente, a capacidade máxima de adsorção e o cálculo da energia livre de Gibbs. O estudo termodinâmico do processo adsorptivo é importante na compreensão do comportamento e da capacidade do adsorvente quando avaliado em efluente multielementar.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo o estudo termodinâmico comparativo da adsorção de íons Hg^{2+} e Cu^{2+} pela palygorskita pelotizada da região de Guadalupe-PI/Brasil.

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita beneficiada na fração menor que $44 \mu\text{m}$ e não magnética foi pelotizada em disco rígido de 35 cm de diâmetro com adição de 10% m/m de WAX (MERK) e 20% m/m de Cimento Portland 32 para a formação de pelotas com resistência mecânica com o intuito de aumentar a superfície de contato com a solução por meio da criação de espaços vazios acessíveis e impedindo a segregação de finos no processo de filtragem. Após a confecção as pelotas foram dispostas em bandejas e colocadas para secar por 24 h em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em coluna de vidro com 3 cm de diâmetro e 25 cm de altura e capacidade de 125 mL preenchidas na base com cristais de quartzo puro e 60 g de palygorskita pelletizada. Assim, 180 mL de soluções a 50, 100, 300, 400, 600, 800 e 1.000 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ foram percoladas com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de $2,4 \text{ L h}^{-1}$ por 120 min.. A quantificação do teor dos íons em solução após a adsorção foi determinada espectrometria de adsorção atômica por chama (AAS). Os resultados obtidos após o processo adsorptivo foram interpretados pelos modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushevich e energia livre de Gibbs (ΔintG) para a adsorção dos íons foi determinada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção que correlacionam a concentração de soluto adsorvido com a concentração de equilíbrio para os íons Hg^{2+} e Cu^{2+} são apresentadas na **Figura 1**.

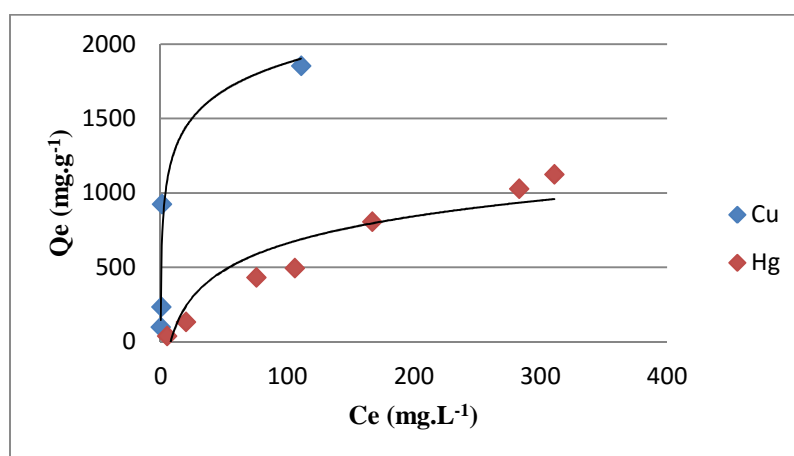


Figura 1: Isotermas de adsorção para os íons Hg^{2+} e Cu^{2+} .

Segundo a divisão de Giles e colaboradores apresentada na AVELINO, 2009, para a isoterma de adsorção para o íon Hg^{2+} pode-se observar uma inclinação não linear e côncava (Tipo L) e para o íon Cu^{2+} uma inclinação com menor concavidade (Tipo H) demonstrando que a adsorção pelos sítios ativos do argilomineral para este íon é mais favorável. Os parâmetros obtidos pelas equações lineares dos modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushevich para a adsorção dos íons são apresentados na **Tabela 1**.

Os resultados experimentais aplicados ao modelo linear de Dubinin Radushevich ($R^2 = 0,9984$) apresentaram capacidade máxima de adsorção de modelo $13,1030 \text{ mmol}$ de Hg^{2+} por grama de palygorskita e $k = -0,0063 \text{ (mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2})$. Já para a adsorção de Cu^{2+} o modelo de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação com os dados experimentais ($R^2 = 0,9824$) e capacidade máxima de adsorção em $36,60 \text{ mmol}$ por grama de palygorskita.

A fim de elucidar a natureza da interação dos íons com o argilomineral a energia livre de adsorção foi estimada pelo parâmetro k do modelo de Dubinin Radushevich. Os processos adsorptivos dos íons Hg^{2+} e Cu^{2+} apresentaram valores de 10 e 15 kJ para energia livre de adsorção. Valores inferiores a 8 kJ mol^{-1} , indicam que o processo de adsorção é de natureza física, enquanto um valor entre 8 e 16 kJ mol^{-1} , indica que o processo é de natureza química (CHEN et al., 2009; TRIPATHY e RAICHUR, 2008;

ÜNLÜ e ERSOZ, 2006; ÖZCAN et al., 2005). Assim, é possível elucidar por meio dos parâmetros (Tabela 1) a natureza química da interação da palygorskita com os íons Cu^{2+} e Hg^{2+} .

Por meio do parâmetro k_L foi possível calcular a energia livre de Gibbs para adsorção de Hg^{2+} e Cu^{2+} , as quais apresentaram valores de $\Delta G = -15,64$ e $-22,35$ kJ/mol, respectivamente. Os valores negativos para energia livre de Gibbs evidenciam espontaneidade do processo adsorptivo.

Tabela 1: Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Hg^{2+} e Cu^{2+} pela palygorskita.

Íon	Modelo	Parâmetros
Hg^{2+}	Langmuir	$K_L = 588,23$ (L.mol ⁻¹)
		$Q_{\text{máx}} = 0,11$ (mmol.g ⁻¹)
	Freundlich	$R^2 = 0,9459$
		$K_F = 0,87$ (L.mmol ⁻¹)
Cu^{2+}	Freundlich	$n = 0,7735$
		$R^2 = 0,9905$
	Dubinin- Radushevic	$Q_{\text{máx}} = 13,1030$ (mmol.g ⁻¹)
		$k = -0,0063$ (mol ² .kJ ⁻²)
Hg^{2+}	Langmuir	$R^2 = 0,9984$
		$K_L = 9090,90$ (L.mol ⁻¹)
	Freundlich	$Q_{\text{máx}} = 0,36$ (mmol.g ⁻¹)
		$R^2 = 0,9824$
Cu^{2+}	Freundlich	$K_F = 0,53$ (L.mmol ⁻¹)
		$n = 0,4279$
	Dubinin-Rudushevic	$R^2 = 0,8594$
		$Q_{\text{máx}} = 16,7340$ (mmol.g ⁻¹)
Dubinin-Rudushevic	$k = -5 \times 10^{-9}$ (mol ² .kJ ⁻²)	
	$R^2 = 0,8687$	

K_L = constante de Langmuir ; $Q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima ; K_F = constante de Freundlich ; n = expoente adimensional de Freundlich ; k = constante de Dubinin Radushevic

5. CONCLUSÕES

Os resultados para a adsorção aplicados aos modelos não lineares apresentaram maior coeficiente de correlação de Hg^{2+} para Dubinin Radushevic e de Cu^{2+} para Langmuir. Por meio do modelos de melhor correlação foi possível identificar a quantidade máxima de 13,1030 e 36,60 mmol.g⁻¹ de Hg^{2+} e de Cu^{2+} , respectivamente, para a adsorção pelo argilomineral palygorskita.

A fim elucidativo, o modelo de Dubinin Radushevic evidenciou a natureza das interações dos cátions metálicos com a palygorskita. Para os cátions Hg^{2+} e Cu^{2+} a energia

livre de adsorção apresentou valores de 10 e 15 kJ, indicando a natureza química da interação com argilomineral para ambos processos adsortivos.

A energia livre de Gibbs para os processos de adsorção dos íons Hg^{2+} e Cu^{2+} apresentou valores de $\Delta G = -15,64$ e $-22,35$ kJ/mol, respectivamente, indicando a espontaneidade de ambos processos adsortivos. A maior espontaneidade do íon Cu^{2+} pode ser explicada pela teoria de Pearson, sendo este um cátion menor e menos polarizável que o cátion Hg^{2+} , assim possui maior interação com os radicais hidroxilas, bases duras, presentes no argilomineral.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pelo auxílio financeiro, aos técnicos pelo auxílio e aprendizagem e aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino, Vitor Schwenck Brandão, Fernanda Arruda e Karla Mayara Arguelles pelo acompanhamento e a oportunidade de participar na elaboração e no desenvolvimento deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELINO, M. C., 2009. **“Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa.”**Dissertação de Mestrado- UFP.

CHEN, A. H.; YANG, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. W. **The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium.**Journal of Hazardous Materials, v. 163, p. 1068- 1075, 2009.

GARCIA-ROMERO, E.,BARRIOS, M.S.,REVUELTA, M.A.B.; **Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks, Madrid Basin (Spain).** Clays and Clay Minerals, v. 52, n. 4, p. 484-494, Aug. 2004.

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R., 2008. **Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica,** Inorganic Chemistry Communications,Vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. **Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of Capsicum annum.** Journal of Hazardous Materials, v. 124, p. 200-208, 2005.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. **Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina.**Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 1043-1051, 2008.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. **Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials, v. B136, p. 272-280, 2006.