

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

ESTUDO DA CINÉTICA E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITRATO POR HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DO TIPO $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$ CALCINADO E NÃO CALCINADO

Ruth Silva de Siqueira Mothé¹ – ruthmothe@gmail.com

Mayco Thomes¹ – maycothomes@hotmail.com

Damaris Guimarães¹ – guimaraes.damaris@yahoo.com.br

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Departamento de Engenharia Rural – Alegre, ES, Brasil

Resumo. A contaminação de recursos hídricos por nitrato se deve majoritariamente a ações antrópicas como atividades industriais, práticas agrícolas e esgotos não tratados. A alta solubilidade em água faz desse oxianion um potencial contaminante, responsável por acarretar sérios transtornos ao meio ambiente e à saúde pública. Mediante essa problemática, o presente estudo avaliou a remoção do íon em efluente sintético por adsorção em hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$). O adsorvente foi sintetizado pelo método de coprecipitação a pH variável. Foram realizados ensaios em batelada com o adsorvente cru e calcinado. A fim de estudar o progresso da adsorção, prever quais etapas controlam a velocidade global do processo e estabelecer o tempo de residência necessário para que o adsorvente atingisse sua saturação, estudos cinéticos foram realizados à temperatura ambiente e em pH variável. Nas mesmas condições de pH e temperatura foram realizados ensaios para a construção das isotermas de adsorção. Desses estudos, concluiu-se que o HDL cru não é eficaz na remoção de nitrato por adsorção superficial, enquanto o processo de adsorção de nitrato por HDL calcinado se apresentou favorável, dentro de 7 horas de experimentação, tendo sua velocidade de reação controlada pela etapa de quimissorção.

Palavras-chave: HDL, nitrato, adsorção, cinética, isotermas.

1. INTRODUÇÃO

Os íons nitrato, quando liberados em corpos hídricos ou lançados no solo - e lixiviados até alcançarem rios e lençóis freáticos - podem ser responsáveis por comprometer severamente a biodiversidade local, a saúde animal e a humana, ocasionando um problema generalizado. Quando em alta concentração, o nitrato provoca surtos de doenças infecciosas, como câncer no trato digestivo, cianose, além de provocar fenômenos como a eutrofização

(Afkhami, 2003; Smith & Schindler, 2009). Em estações de tratamento de água o fenômeno da eutrofização é responsável pelo aumento da turbidez e pela obstrução de filtros. Desta forma, as etapa de floculação (devido ao aumento de consumo de reagente), a etapa de filtração (devido a obstrução de filtros), bem como demais etapas do processo, se tornam onerosas (Di Bernardo, 1995).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011) estabelece que, para o descarte adequado, a concentração máxima de nitrogênio em água doce não pode fazer com que o corpo hídrico exceda 10 mg/L de nitrogênio, após vencida a zona de mistura. Esse teor representa para o nitrato 44,3 mg/L.

A remoção de tal contaminante em água pelo processo de adsorção tem sido bem-sucedida, além de apresentar custo benefício favorável (Baba, Ohguma & Kawano, 1999; Namasivayam & Sangeetha, 2005; Guan *et al.*, 2010; Islam & Patel, 2010). Nesse âmbito, uma classe de adsorventes tem se mostrado promissora nas últimas décadas: as argilas aniônicas. Esses materiais formam redes cristalinas lamelares positivamente carregadas, as quais são compensadas por intercalação de ânions e moléculas de água nas regiões interlamelares. As ligações de baixa energia estabelecidas nessas áreas somadas à elevada área superficial, à boa estabilidade térmica e à alta capacidade de troca aniônica permitem que os HDLs (hidróxidos duplo lamelares) apresentem notória eficiência na remoção de ânions orgânicos e inorgânicos (Bish, 1980; Vaccari, 1998; Das *et al.*, 2004; Cardoso, 2006; Goh, Lim & Dong, 2008; Bhatnagar & Sillanpää, 2011; Guimarães, 2016). O HDL de Mg e Al, utilizado no presente estudo, também conhecido como hidrotalcita, é de síntese simples e pode ser completamente regenerado para seu reuso após sua utilização (Goh, Lim & Dong, 2008).

Dentro deste contexto, o presente trabalho foi desenvolvido no sentido de estudar as melhores condições para que o método de adsorção de nitrato por HDL de Mg e Al seja viabilizado para ser utilizado no controle da contaminação dos recursos hídricos, foram estudados os aspectos cinéticos e de equilíbrio do processo. Avaliou-se: (i) o efeito do tempo de contato e da quantidade de adsorvente na cinética de adsorção de nitrato em HDL de Mg e Al; (ii) a cinética do processo de adsorção com auxílio dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula; (iii) as isotermas de equilíbrio para determinar qual modelo de adsorção - Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubnin-Raduchkevich ou Redlich-Peterson –melhor se ajusta aos dados experimentais.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese do adsorvente

O adsorvente empregado no presente trabalho foi sintetizado pelo método de coprecipitação em pH variável, segundo a metodologia descrita por Crepaldi & Valim (1998). Para tal, foram utilizados os reagentes $MgCl_2$, $Al(NO_3)_3$ e Na_2CO_3 (todos de grau P.A.), respeitando a proporção estequiométrica da hidrotalcita do tipo $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$. O pH do meio aquoso foi ajustado para o valor de 10. Nas primeiras 4 horas, a temperatura do sistema foi mantida a 40° C e, nas 40 horas seguintes, essa foi mantida a 70° C. O material sólido produzido durante esse período foi separado por filtração da fase líquida e foi seco em estufa a 50° C até apresentar massa constante. Parte desse material (HDL cru) foi destinada à etapa de calcinação, na qual as amostras foram sujeitadas à temperatura de 500° C, durante 4 horas. Após esse procedimento, tanto o HDL cru quanto o HDL calcinado foi destinado aos ensaios de adsorção de nitrato.

2.2 Determinação do tempo de equilíbrio para HDLs cru e calcinado

Na avaliação do tempo necessário para que o sistema adsorvente-adsorvato entrasse em equilíbrio, foram adicionados em um béquer, com 2 g de HDL, 500 mL de solução de nitrato 1 g/L. O sistema foi posto sob agitação a aproximadamente 200 min^{-1} , durante 24 horas, em temperatura ambiente. Alíquotas retiradas da solução foram centrifugadas, diluídas e, então, levadas a um espectrofotômetro UV-vis, da marca FEMTO, modelo Cirrus 80MB. O teor de nitrato remanescente na solução após a realização dos ensaios de adsorção foi aferido segundo o ‘‘Método espectrofotométrico na região do ultravioleta a 220/275nm’’, conforme descrito na 20ª edição do *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999). Os ensaios foram realizados em duplicata, tanto para o HDL cru, quanto para o HDL calcinado.

2.3 Avaliação da relação mássica adsorvente/adsorvato

Foram avaliadas, em duplicata, duas condições de quantidade inicial de nitrato (g) por grama da hidrotalcita, a primeira com relação 0,1 g de NO_3^- para cada 1 g de HDL e a segunda com relação 0,25 g de NO_3^- para cada 1 g de HDL. Experimentalmente: i) 1 g de HDL calcinado para 100 mL de solução de nitrato 1 g/L; ii) 2 g de HDL calcinado para 500 mL de solução de nitrato 1g/L. As soluções foram cobertas com plástico filme e postas sob agitação durante 8 horas. O pH foi aferido frequentemente durante todo o processo, sendo ajustado para 10, quando necessário, utilizando soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio. Alíquotas das soluções foram tomadas ao longo do experimento para posterior avaliação do teor de nitrato por espectrofotometria UV-vis.

2.4 Estudo cinético

Para os ensaios cinéticos, foram colocados em um *erlenmeyer* 1 g do HDL em contato com 100 mL de solução sintética de nitrato a 1 g/L. O experimento foi realizado à temperatura ambiente (25°C), monitorada durante todo o processo. O pH foi monitorado, mas não mantido fixo em algum valor específico. O sistema foi mantido sob agitação de aproximadamente 200 min^{-1} , por um período de 8 horas. A solução foi amostrada a cada 15 minutos, na primeira hora, a cada 20 minutos, na segunda, a cada 30 minutos, na terceira, e de hora em hora, a partir da quarta hora de ensaio. Aos dados experimentais obtidos foram aplicados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula a fim de se determinar qual melhor descreve o processo de adsorção em questão.

2.5 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram colocados num *erlenmeyer* 1 g do HDL em contato com 100 mL de solução de nitrato, nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 550, 700 e 1000 mg/L. Os *erlenmeyers* foram cobertos com plástico filme e dispostos sobre um *shaker* para agitação durante 8 h. Os ensaios foram realizados em triplicata e em temperatura ambiente. A partir desses dados de concentração de nitrato (inicial e de equilíbrio) foi calculada a massa de nitrato carregada pelo HDL nas condições experimentais estudadas. Com esses dados foram construídas as isotermas de adsorção às quais foram ajustados os seguintes modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin,

Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson. Por fim foram determinados os modelos ao qual os dados melhor se ajustam, bem como seus respectivos parâmetros e ajustes (R^2).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do tempo de equilíbrio para o HDL cru

Era esperado que os ânions contidos no meio aquoso fossem adsorvidos na superfície do HDL, uma vez que a substituição do ânion interlamelar pelo íon nitrato é inviável, graças a maior afinidade do carbonato pela a estrutura do sólido (Goh & Lim, 2010). No entanto, os ensaios com o HDL cru revelaram que, em menos de duas horas de experimento, todo nitrato adsorvido na superfície do HDL começou a ser liberado de volta à solução, conforme apresentado na Figura 1. Devido a isso, não foram realizados estudos mais aprofundados com esse adsorvente.

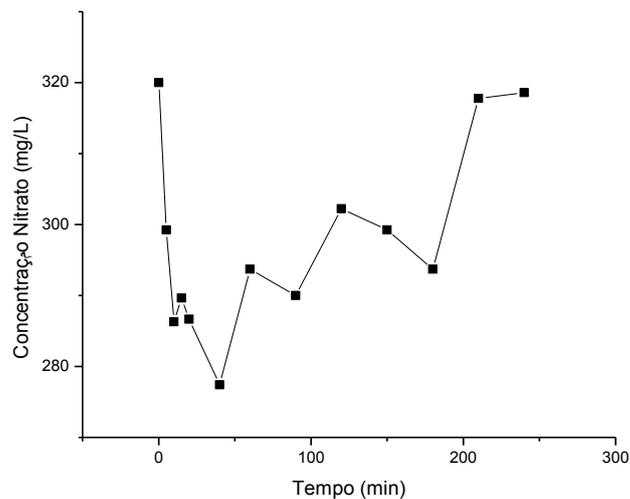


Figura 1: Resultado médio dos ensaios de adsorção para o HDL cru.

3.2 Determinação do tempo de equilíbrio para o HDL calcinado

Conforme apresentado na Figura 2, os ensaios de adsorção com o HDL calcinado apontaram que o mesmo alcançou seu carregamento máximo de $142,50 \text{ mgNO}_3^-/\text{gHDL}$ após cerca de 7 horas de contato com o efluente sintético. Após esse intervalo, o nitrato tornou a ser devolvido à solução. Nesses ensaios, também foi observada a elevação do pH da solução em até duas unidades, em média (de aproximadamente 10,5 a 12,5), conforme previsto por (Souza, 2008).

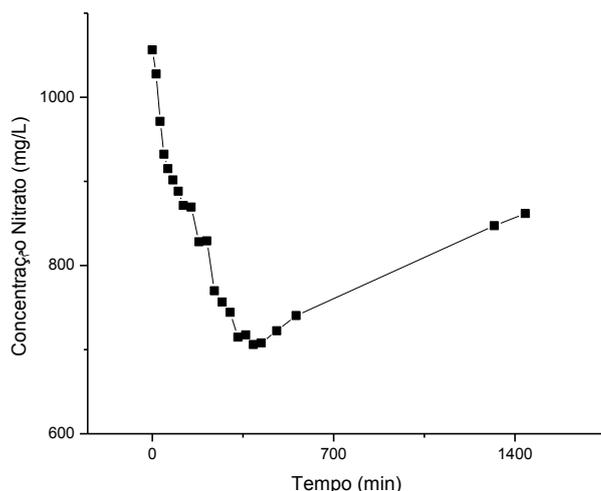


Figura 2: Resultado médio dos ensaios de adsorção para o HDL calcinado.

A devolução do nitrato à fase aquosa pode estar relacionada à dissolução de CO_2 , oriundo do ar atmosférico, na fase aquosa durante a condução do experimento. Uma vez em solução, o CO_2 é reduzido a CO_3^{2-} e passa a competir com o NO_3^- pelos sítios de adsorção, ocupando o espaço interlamelar por apresentar maior afinidade pela estrutura do sólido (Guimarães, 2016).

3.3 Relação mássica adsorvato- adsorvente

A relação mássica de adsorvato-adsorvente foi determinada em miligramas de nitrato (mgNO_3^-) por grama de HDL calcinado g_{HDL} . Os resultados obtidos ao variar a relação mássica estão apresentados na figura 3.

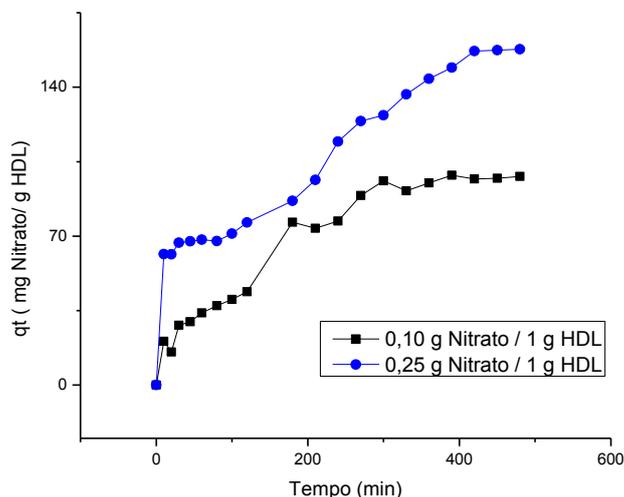


Figura 3: Gráfico do carregamento (q_t) versus tempo (minutos) para os ensaios de proporções 0,1 e 0,25 $\text{g NO}_3^- / 1 g_{\text{HDL}}$.

Conforme pode ser visto na Figura 3, das duas relações mássicas avaliadas, na relação 0,25:1, o HDL calcinado alcançou um carregamento (q_t) de 142,50 mg de nitrato por grama de HDL calcinado ($\text{mgNO}_3^-/g_{\text{HDL}}$), enquanto para a relação 0,1:1, o carregamento (q_t) observado foi de 86,35 $\text{mgNO}_3^-/g_{\text{HDL}}$. O maior carregamento encontrado para o ensaio de proporção

0,25:1 pode estar relacionado ao fato de que, o aumento da concentração de nitrato em solução favorece sua adsorção, graças à maior disponibilidade de íons no meio para competirem pelos sítios ativos do adsorvente.

3.4 Ensaios cinéticos

As Figuras 4, 5 e 6 mostram o ajuste aos dados experimentais de adsorção de nitrato em HDL calcinado, respectivamente, do modelo cinético de adsorção de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula.

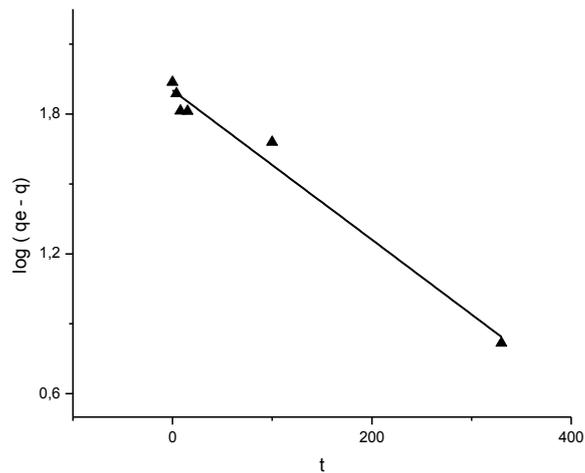


Figura 4: Ajuste do modelo cinético de pseudoprimeira ordem aos dados experimentais de adsorção de nitrato em HDL calcinado.

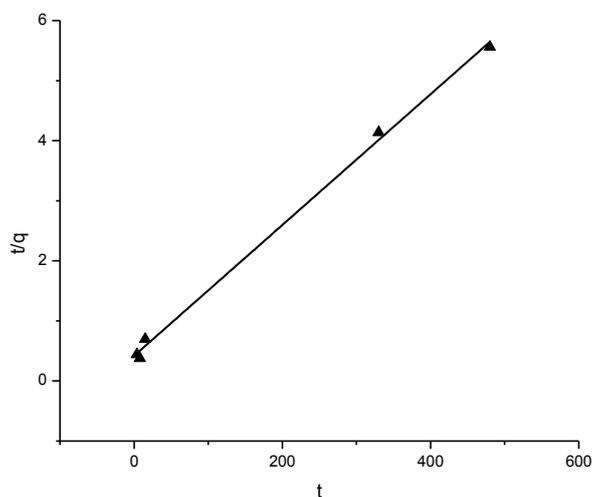


Figura 5: Ajuste do modelo cinético de pseudossegunda ordem aos dados experimentais de adsorção de nitrato em HDL calcinado.

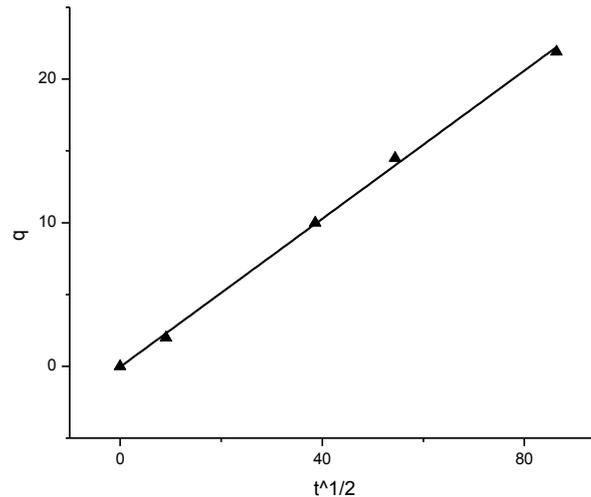


Figura 6: Ajuste do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de nitrato em HDL calcinado.

Uma vez que o gráfico do modelo que difusão intrapartícula, que apresentou maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9982$), não passou pela origem, conclui-se que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa (Qiu *et al.*, 2009). Dessa forma, o modelo de pseudossegunda ordem, que também apresentou alto valor de R^2 (0,9969), superior ao valor de R^2 do modelo de pseudoprimera ordem (0,9758) forneceu o melhor ajuste dos dados.

Tendo em vista que o modelo de pseudossegunda ordem se ajustou melhor aos dados, conclui-se que a etapa de quimissorção é responsável por determinar a velocidade global do processo de adsorção de nitrato em HDL calcinado de Mg e Al (Crini & Badot, 2008).

3.5 Isotermas de adsorção

A Figura 7 apresenta os pontos experimentais obtidos para a quantidade de nitrato adsorvida no equilíbrio (q_e) versus a concentração remanescente do íon na solução na condição de equilíbrio. Juntamente a esses dados também são apresentadas as isotermas de adsorção que foram utilizadas no presente estudo.

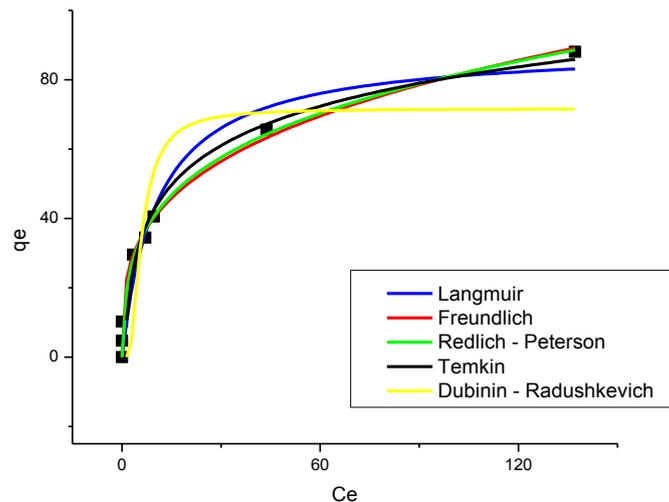


Figura 7: Ajuste dos modelos de isoterma de adsorção aos dados experimentais de adsorção de nitrato em HDL calcinado.

Analisando a Figura 7, observa-se que a configuração apresentada pelos pontos experimentais informa que o processo de adsorção de nitrato por HDL do tipo $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$ calcinado, nas condições estudadas, é favorável, ou seja, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Os parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção estudadas foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados. As isotermas de Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin, com R^2 de 0,98, 0,97 e 0,97, respectivamente, apresentaram bons ajustes aos dados, simulando adequadamente a adsorção de nitrato por HDL. Com base no parâmetro n do modelo de Freundlich, pode-se afirmar que a afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente é significativa. O valor de $n = 3,33$ (n superior a um) indica a presença de sítios altamente energéticos no adsorvente (Sposito, 1980).

4. CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados foi possível constatar que: i) todo nitrato adsorvido na superfície do HDL cru começou a ser liberado de volta à solução em menos de duas horas de ensaio; somado a isso, o baixo carregamento obtido ($q_t = 30 \text{ mgNO}_3^-/\text{gHDL}$) sugere que o HDL cru não é eficaz na remoção de nitrato por adsorção; ii) os ensaios de adsorção com o HDL calcinado apontaram que o sistema alcança carregamento máximo ($q_t = 142,50 \text{ mgNO}_3^-/\text{gHDL}$) por volta de 7 horas de experimentação; iii) foi encontrado maior carregamento para o ensaio de proporção 0,25:1 o que indica que o aumento da concentração de nitrato em solução favorece a adsorção, graças à maior disponibilidade de íons em solução para competirem pelos sítios ativos do adsorvente; iv) os dados de equilíbrio apresentaram maior coeficiente de ajuste para o modelo cinético de pseudossegunda ordem, o que informa que a etapa de quimiossorção é responsável por determinar a velocidade global do processo de adsorção de nitrato por HDL calcinado; v) o estudo das isotermas de adsorção nas condições avaliadas informou que a adsorção de nitrato por HDL de Mg e Al calcinado é favorável, ou seja, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

REFERÊNCIAS

- Afkhami, A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples. *Carbon*, v.41, n.6, p.1320-1322, 2003.
- American Public Health Association. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 20ª ed. Washington (DC): APHA; 1999. p.1220.
- Baba, Y., Ohguma, K. & Kawano, Y. Synthesis of Chitosan Derivatives and Their Adsorption Properties for Nitrate Anion. *Nippon Kagaku Kaishi*, n.7, p.467-472, 1999.
- Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, v.168, n.2, p.493-504, 2011.
- Bish, D. L. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bull. Mineral.*, v.103, p.170-175, 1980.
- Cardoso, L. P. *Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas*. 2006. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Ribeirão Preto, 2006.
- Crepaldi, E. & Valim, J. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v.21, n.3, p.300-311, 1998.
- Crini, G. & Badot, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v.33, n.4, p.399-447, 2008.
- Das, N. *et al.* Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.270, n.1, p.1-8, fev. 2004.
- Di Bernardo, L. *Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.
- Islam, M.; Patel, R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination*, v.256, n.1-3, p.120-128, 2010.
- Goh, K.; Lim, T. Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 401-408, 2010.
- Goh, K.; Lim, T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v.42, n. 6-7, p.1343-1368, 2008.
- Guan, H. *et al.* Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v.183, n. 1-3, p.616-621, nov. 2010.
- Guimarães, D. *Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos duplos formados por Ca-Al-SO₄ ou Mg-Al-SO₄*. 2016. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2016.
- Namasivayam, C. & Sangeetha, D. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 12, p.513-521, 2005.
- Smith, H.; Schindler, W. Eutrophication science: where do we go from here?. *Trends In Ecology & Evolution*, v. 24, n. 4, p.201-207, 2009.
- Souza, L. G. *Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares*. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- Sposito, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989, 234p.
- Vaccari, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, v.41, n.1-3, p.53-71, 1998.