

CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NaNO_3 ATRAVÉS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Antônio, J. T. da Silva¹; Paulo, H. A. da Hora²

¹Rodovia AL 115, Km 3. Palmeira dos Índios

²Rodovia AL 115, Km 3. Palmeira dos Índios

Palavras-Chave: adsorção; hidróxidos duplos lamelares, isotermas.

Introdução

Os íons nitrato, quando em contato com 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 (WARD *et al.*, 2018). Quando em alta concentração, o nitrato provoca surtos de doenças infecciosas, como câncer no trato digestivo, cianose, além de provocar fenômenos como a eutrofização (CARPENTER, 2005).

A presença excessiva de nitratos na água pode ser prejudicial. Em ambientes aquáticos, altos níveis de nitrato podem levar à eutrofização, um processo que resulta no crescimento excessivo de algas (DE SIQUEIRA, *et al.*, 2018). A manipulação desses compostos requer cuidados específicos para evitar a contaminação de recursos hídricos, que pode ter consequências graves para a saúde humana e o meio ambiente.

A remoção de íons nitratos contaminante em água pelo processo de adsorção tem sido bem-sucedida, além de apresentar custo benefício favorável (ISLAM & PATEL, 2010). Nesse âmbito, uma classe de adsorventes tem se mostrado promissora nas últimas décadas: as argilas aniônicas.

A argila que contém essa estrutura lamelar confere aos HDLs uma alta capacidade de troca iônica (DA CUNHA, *et al.*, 2015) e uma grande área superficial, tornando-os ideais para a remoção de ânions. Os HDLs remove ânions principalmente através de dois processos, Troca Iônica e Adsorção. Esta última é facilitada pelas interações eletrostáticas e pelas ligações de hidrogênio entre os ânions e os grupos hidroxila das camadas. A eficácia na remoção pode variar dependendo do tipo de ânion, sua concentração e as condições ambientais, como pH e temperatura.

Os hidróxidos duplos lamelares (MARTINS & PINNAVAIA, 1986) também conhecidos como hidróxidos de dupla camada ou Layered Double Hydroxides (LDHs) em inglês, são materiais inorgânicos compostos por camadas alternadas de hidróxido metálico e ânions intercalados entre essas camadas (CREPALDI E VALIM, 1998).

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 apresentem notória eficiência na remoção de ânions orgânicos e inorgânicos (DAS *et al.* 2004; CARDOSO, 2006; GUIMARÃES, 2016).

A eliminação de ânions, como nitratos e cloretos, é fundamental para assegurar a qualidade da água que é consumida (DAS *et al.*, 2006; FROST *et al.*, 2006). Incorporar HDLs em sistemas de filtração pode aprimorar a potabilidade da água.

Portanto, é fundamental monitorar e controlar os níveis de nitrato na água para garantir a sustentabilidade dos ecossistemas e a segurança das populações. A conscientização e a implementação de práticas agrícolas e industriais responsáveis são passos essenciais para mitigar os impactos negativos do excesso de nitratos no ambiente. Incorporando sistemas sustentáveis, como por exemplo, a incorporação de hidróxidos duplos lamelares, para a adsorção de poluentes, mostra-se uma alternativa para a melhoria da qualidade da água.

Material e Métodos

Amostras de argilas aniônicas de sistema Mg-Fe-CO₃, cuja proporção, M²⁺/M³⁺=3:1, foram sintetizadas através do método de coprecipitação a pH variável, que consiste na adição de uma solução salina, contendo os dois cátions a serem introduzidos nas lamelas em equivalência molar de valor 3:1, em outra solução, contendo o ânion a ser intercalado (no caso o carbonato) em solução 2,0 mol.L⁻¹ de NaOH. A mistura foi submetida a um banho hidrotérmico de 24h (DAUTE *et. al.*, 2002), em seguida, os materiais foram submetidos à maturação durante 72h e posterior filtração com lavagem dos cristais até pH=7,0.

As análises de DRX foram processadas através de difratômetro Shimadzu, com step size = 0,05 e 2θ na faixa de 1,5°-60°. Os dados de raios X obtidos foram processados e os parâmetros desejados para elucidação deste estudo foram calculados com auxílio do software H'pert HighScore Plus® de propriedade da Panalytical©.

A argila foi submetida à calcinação, por quatro horas à 400°C, para a realização dos ensaios de adsorção de nitrato.

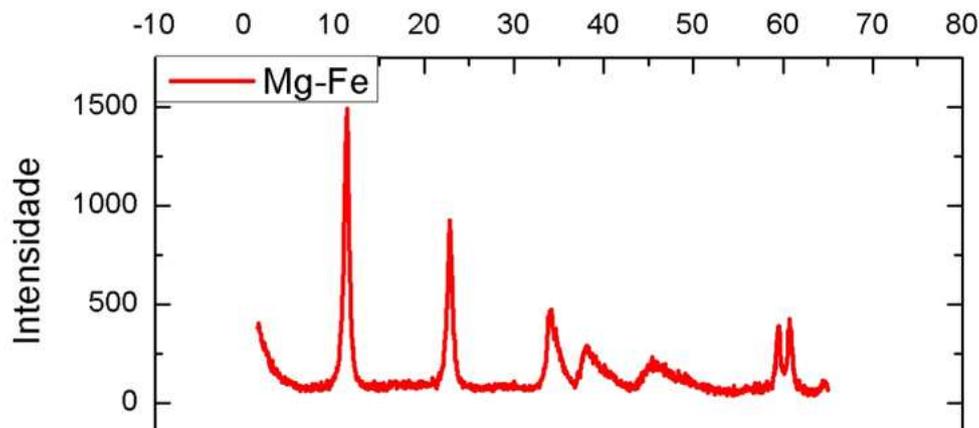
Preparado uma solução de NaNO₃ á 200 ppm, a qual foi utilizado 50 ml da solução para interagir com o hidróxido duplo lamelar presente na argila, sendo utilizado 0,5 gramas da mesma.

Para os ensaios cinéticos, foram colocados em um erlenmeyer 0,5 g do HDL em contato com 50 mL de solução sintética de nitrato a 200 ppm. O experimento foi realizado à temperatura ambiente (25° C), monitorada durante todo o processo.

O sistema foi mantido sob agitação em seis tempos diferentes, 05, 10, 20, 30, 45 e 60 min. Após a agitação o material foi filtrado e separado alíquotas para análises de isotermas de adsorção. 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. Ficando o tempo fixo de 20 min para as análises de isotermas.

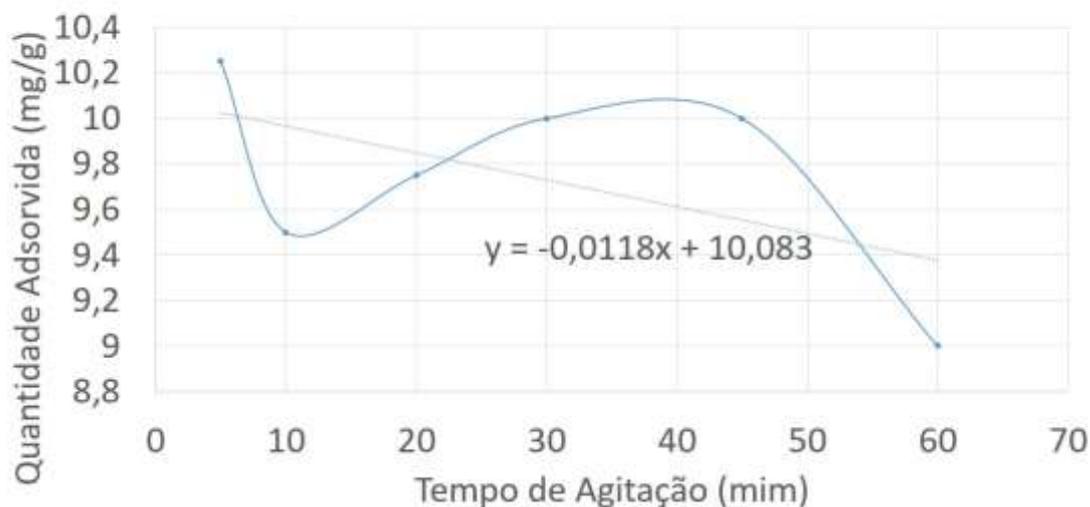
Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram colocados num erlenmeyer 0,2 g do HDL em contato com 50 mL de solução de nitrato, nas concentrações de 02, 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 ppm. Os ensaios foram realizados em duplicata e em temperatura ambiente. A partir desses dados de concentração de 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 e Freundlich, por fim foram determinados os modelos ao qual os dados melhor se ajustam, bem como seus respectivos parâmetros e ajustes (R²).

Resultados e Discussão



Os dados de difração de raios x revelam que os materiais desejados foram obtidos com sucesso, considerando os ângulos de difração característicos do material, conforme comparações com as cartas cristalográficas disponíveis no software de tratamento de dados.

Gráfico 01. Cinética de Adsorção



Observa-se no gráfico 01 ocorre uma variação na quantidade de adsorvato adsorvida ao longo do tempo. Configurando-se num processo dinâmico, o que significaria que adsorção e desorção estão acontecendo ao mesmo tempo, ou ainda podendo haver flutuações no desempenho do processo ao longo do tempo. Estes podem ser causados por efeitos da resistência à transferência de massa ou podem ser causados por mudanças na interação do adsorvato-adsorvente (RUTHVEN, 1984). Dentre os efeitos que interferem na adsorção, destaca-se a temperatura, onde em processos endotérmicos, o aumento da temperatura pode acelerar a adsorção (FOO; HAMEED, 2010). Já em processos exotérmicos, a elevação da temperatura pode reduzir a eficiência de adsorção, neste experimento, manteve-se a temperatura ambiente, ou seja, um processo endotérmico, o que facilitou a adsorção.

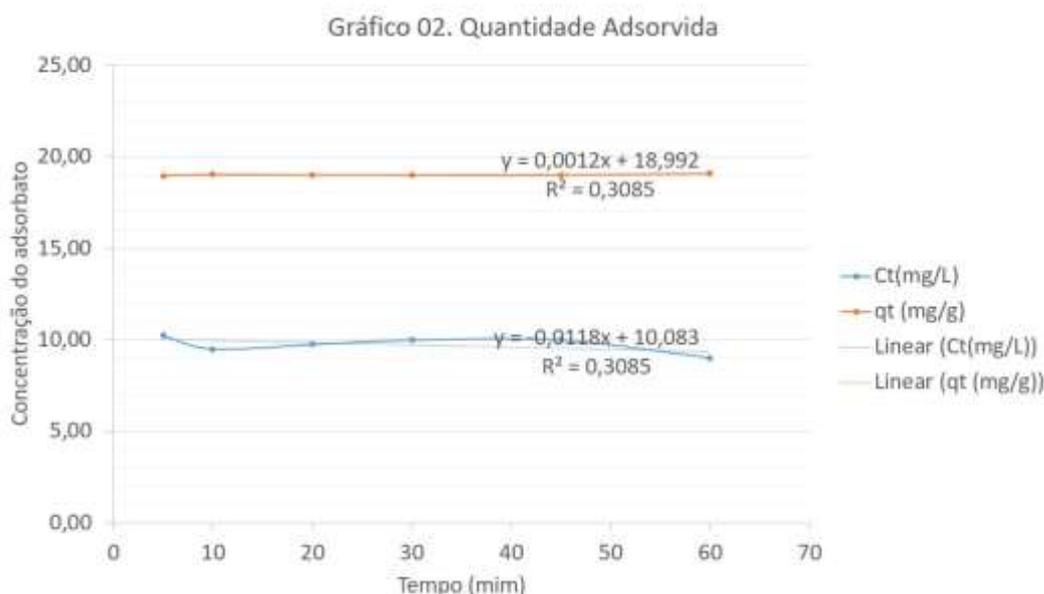
Outro fator que interfere é a agitação/mistura, onde o aumento da velocidade de fluxo pode aumentar a taxa de adsorção, promovendo um contato mais eficiente entre o adsorbato e

o adsorvente (AZIZIAN, 2004). Manteve-se uma velocidade padrão de 2 rpm no agitador, em todos os tempos estabelecido para o experimento.

Pode-se destacar também outro fator, o tempo. A taxa de adsorção depende diretamente de quanto tempo o adsorbato está exposto ao adsorvente (LANGMUIR, 1918). Após o equilíbrio, o aumento do tempo não afeta a quantidade de adsorbato adsorvido.

O comportamento anterior apresenta um pico máximo por volta de 50 minutos, onde a quantidade adsorvida atinge cerca de 10,2 mg/g, seguido por um decrescimento. Antes das leituras atingirem alto nível, um ponto mínimo pode ser observado em torno de 10 minutos, onde a quantidade adsorvida é de aproximadamente 9,3 mg/g. O comportamento semelhante observado aqui sugere que, após um certo tempo, o sistema atinge um equilíbrio instável. Isso é porque outro fator está abatendo a função de adsorção ou há uma mudança no adsorvente, ou os materiais são concorrentes. Antes da leitura declinar para o seu primeiro ponto extremo, este poderia significar que o sistema se aproxima do equilíbrio. No entanto, a leitura do declínio sugere que há uma corrida entre adsorção e desorção.

A linha de tendência linear adicionada ao gráfico tem uma inclinação negativa, -0,0118. Portanto, sugere que a quantidade de adsorção pode estar ligeiramente caindo com o tempo. É possível que a eficiência do processo esteja diminuindo ou que o adsorvente tenha saturação parcial (DABROWSKI, 2001). No entanto, a variação observada acima discutida ocorrerá. Geralmente a inclinação da linha de tendência sugere que a quantidade de adsorção está diminuindo levemente em todos os cenários. A saturação do adsorvente é uma causa provável ou a desorção é predominante em certos intervalos.



Neste segundo gráfico, observamos a relação entre a concentração do adsorbato (C_t , em mg/L) e a quantidade adsorvida (q_t , em mg/g) ao longo do tempo, com linhas de tendência adicionadas para ambas as variáveis.

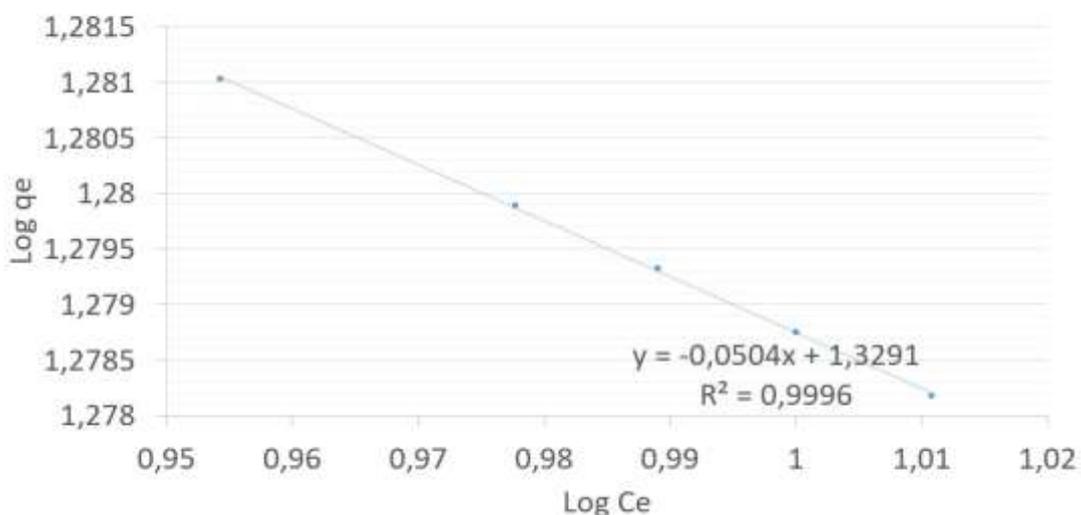
Por outro lado, a concentração do adsorbato apresenta uma leve diminuição ao longo do tempo. Como observado pela linha de tendência linear com a inclinação negativa de -0,0118, a quantidade adsorbida, q_t , permanece constante. Isso sugere que o material adsorvido na solução esteja em equilíbrio com o adsorvente conforme se adsorve mais material (FOO; HAMEED,

2010), embora, dada a baixa inclinação da linha, isso ocorra em uma taxa relativamente lenta. Por sua vez, a adsorção q_t , permanece constante em 28mg/L. Dessa forma, podemos perceber que o adsorvente atingiu rapidamente sua capacidade total, ou talvez a quantidade de adsorbato disponível na solução era mínima.

A quantidade adsorvida (linha laranja) permanece praticamente constante em torno de 19 mg/g durante todo o experimento, conforme indicado pela linha de tendência linear com uma inclinação muito próxima de zero (0,0012). Indicando que, após o início do experimento, a quantidade de substância adsorvida pelo adsorvente se estabiliza rapidamente e permanece constante, sugerindo que o sistema alcançou equilíbrio rapidamente ou que a capacidade de adsorção do material foi atingida. A leve diminuição na concentração C_t indica que o adsorvente está removendo o adsorbato da solução, mas esse processo é bastante lento. Isso pode ser atribuído a uma baixa afinidade entre o adsorbato e o adsorvente ou à saturação precoce dos sítios ativos.

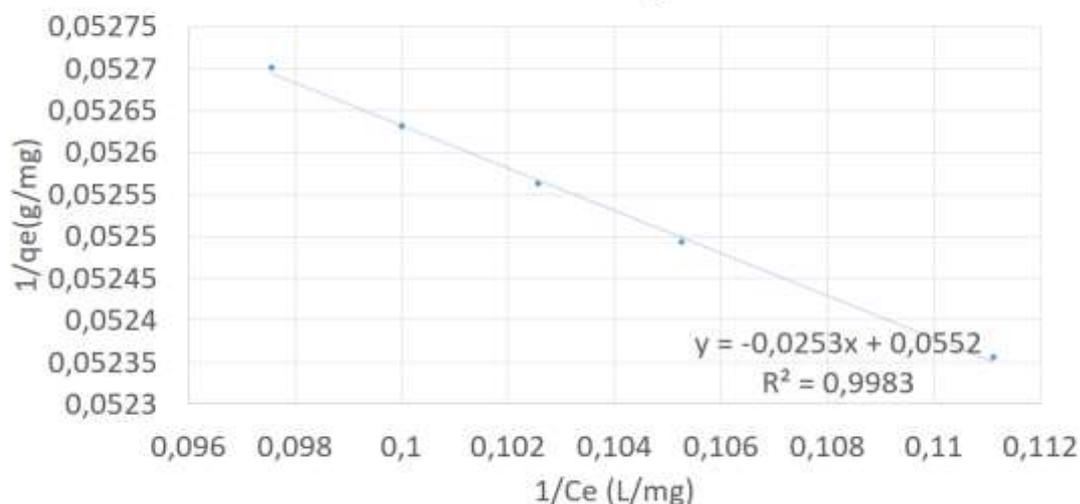
O valor de R^2 (0,3085) para ambas as linhas de tendência indica que a variação no tempo explica apenas cerca de 30,85% da variação observada em C_t e q_t . Isso sugere que outros fatores, além do tempo, podem estar influenciando o processo de adsorção. As tendências indicam um sistema de adsorção que é rapidamente saturado, com pouca variação significativa ao longo do tempo. Este comportamento pode ser esperado em sistemas onde o adsorbente tem uma capacidade limitada ou onde a interação entre adsorbente e adsorbato não é particularmente forte.

Gráfico 03. Isoterma de Freundlich



Os dados apresentados no gráfico mostram que a relação entre $\log q_e$ e $\log C_e$ para o sistema em estudo segue uma tendência linear muito próxima, indicando que o modelo de Freundlich é adequado para descrever o processo de adsorção. O valor de R^2 muito próximo de 1 (DABROWSKI, 2001) confirma a qualidade do ajuste. O coeficiente angular negativo sugere que a quantidade adsorvida por unidade de massa diminui levemente à medida que a concentração de equilíbrio aumenta, embora essa variação seja pequena.

04. Isoterma de Langmuir



O gráfico 04 apresentado trata da isoterma de Langmuir, usada para modelar a adsorção de um adsorbato sobre uma superfície adsorvente. Neste gráfico, o eixo y representa $1/q_e$ (g/mg), que é o inverso da quantidade adsorvida por unidade de massa, e o eixo x representa $1/C_e$ (L/mg), o inverso da concentração de equilíbrio. A equação da reta obtida é $y = -0,0253x + 0,0552$, com um coeficiente de determinação $R^2=0,9983$, indicando que o modelo de Langmuir se ajusta muito bem aos dados experimentais. Quando comparado o coeficiente de determinação do modelo de Freundlich E Langmuir, percebe-se que o primeiro modelo apresentado no gráfico 03, melhor representa a isoterma, visto que seu coeficiente de determinação se aproxima mais de 1 ($R^2=0,9996$) em relação ao modelo do gráfico 04, que apresenta $R^2=0,9983$.

Conclusões

É possível observar que o uso de argilas, com a presença de hidróxidos lamelares, para o tratamento de água poluídas, é possível, visto a sua capacidade de remoção de ânions presentes, ainda com base no seu baixo custo e garantir a sustentabilidade dos ecossistemas e a segurança das populações.

Referências

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.048.

CARDOSO, C. E. D. Adsorção de íons nitrato em hidróxidos duplos lamelares: estudo de equilíbrio e cinética. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 23, p. 123-130, 2006.

CARPENTER, S. R. Eutrophication of aquatic ecosystems: Bistability and soil phosphorus. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, p. 10002-10005, 2005.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares como potencial adsorvente de ânions. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 300-308, 1998.

DA CUNHA, K. H. et al. Uso de HDLs na remoção de ânions de águas contaminadas. **Journal of Water Research**, v. 45, n. 2, p. 456-461, 2015.



- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- DAS, S. K. et al. Adsorção de ânions em argilas aniônicas. **Environmental Chemistry Letters**, v. 3, n. 2, p. 84-90, 2004.
- DAS, S. K. et al. Eliminação de nitratos em soluções aquosas. **Water Research**, v. 40, p. 1425-1432, 2006.
- DAUTE, P.; FOELL, J.; LANGE, I.; KUEPPER, S; WEDL, P.; Klamann, J. D. **Us Patent** 6.362.261, 2002.
- DE SIQUEIRA, J. A. et al. Efeitos da contaminação por nitratos em corpos hídricos. **Ecologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 67-75, 2018.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal***, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- FROST, R. L. et al. Estudo sobre a adsorção de nitratos em HDLs. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 320, p. 220-227, 2006.
- GUIMARÃES, A. P. Estudos sobre a eficiência dos HDLs na remoção de nitratos e outros ânions. **Revista de Engenharia Ambiental**, v. 34, p. 90-97, 2016.
- ISLAM, M. A.; PATEL, R. Adsorption of nitrate by layered double hydroxides (LDHs) using equilibrium and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, p. 123-130, 2010.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- MARTINS, M. M.; PINNAVAIA, T. J. Synthesis of hydrotalcite-like materials and their applications in water treatment. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 283-290, 1986.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.
- WARD, M. H. et al. Drinking water nitrate and human health: An updated review. **Environmental Health Perspectives**, v. 126, p. 1-12, 2018.