

ESPECIAÇÃO E QUIMISSORÇÃO DE Pb(II) EM REJEITO DE CAULIM

Marta Helena Tavares Pinheiro*, Vanda Porpino Lemos e Kelly das G. Fernandes Dantas

Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Cidade Universitária Prof. José Silveira Netto, Setor Básico, Rua Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Taynara Lima Valentim

Faculdade de Engenharia Química, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Cidade Universitária Prof. José Silveira Netto, Setor Profissional, Rua Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Recebido em 18/6/12; aceito em 28/8/12; publicado na web em 24/1/13

SPECIATION AND CHEMISORPTION OF Pb(II) ON KAOLIN WASTE. This study assesses the adsorption of Pb(II) on natural kaolin waste (KR_{natural}) and on that treated with 3 mol L⁻¹ H₂SO₄ and HCl. Equilibrium and thermodynamic parameters were determined. The results indicate that the values of CEC, specific area and SiO₂/Al₂O₃ ratio (4.6-6.0 cmol kg⁻¹, 14.0-16.0 m² g⁻¹ and 1.16-1.30, respectively) vary only slightly for the adsorbents; the concentration of Pb²⁺ is much higher than that of other species (PbOH⁺ and Pb(OH)₂). The values of R_L , ΔG° , ΔH° and ΔS° are typical of feasible, spontaneous, exothermic and ordered adsorption. The chemisorption on KR_{natural} is more feasible and ordered.

Keywords: lead; kaolinite; adsorption.

INTRODUÇÃO

A migração de elementos tóxicos nos minerais presentes em solos e sedimentos é bastante influenciada por processos de adsorção na interface sólido-solução.^{1,2} Os minerais de argila desempenham papel importante nestes processos devido apresentarem propriedades adequadas à retenção de espécies químicas nos sítios de cargas negativas permanentes e nos sítios de cargas variáveis de acordo com o pH.³ Este aspecto é muito bem reconhecido, conforme demonstrado em vários estudos experimentais⁴⁻⁶ e modelos teóricos a partir de interações de grupos superficiais de minerais de argilas com cátions metálicos.⁷⁻⁹

A contaminação de metais pesados no meio ambiente é um problema de grande preocupação global devido especialmente à bioacumulação nos organismos. A absorção de materiais contaminados com chumbo no corpo humano se inicia principalmente por via oral, seguindo para o estômago, onde as espécies que contêm chumbo são liberadas e depois são absorvidas no intestino e distribuídas através do sangue para vários órgãos. As crianças são mais vulneráveis aos efeitos tóxicos do chumbo do que os adultos. Isto é devido ao comportamento das crianças, que muitas vezes colocam suas mãos sujas e brinquedos na boca ou nariz, aumentando a possibilidade de ingestão de partículas de chumbo.¹⁰⁻¹³

Vários métodos são utilizados para remoção de cátions Mⁿ⁺ de metais pesados a partir de soluções aquosas, incluindo reações de precipitação química, troca iônica, extração com solvente, ultrafiltração, osmose reversa e adsorção por minerais de argila, por exemplo, caulinita e seus derivados.¹⁴⁻¹⁶

A caulinita é o mineral predominante no caulim, que é uma rocha sedimentar encontrada em vários depósitos do mundo. No Brasil, as reservas de caulim se concentram nos estados do Pará, Amapá e Amazonas, sendo o minério já beneficiado disponibilizado para os mercados interno e externo.¹⁷ No processo de beneficiamento do caulim por empresas paraenses é gerado elevado volume de rejeito, que é depositado em extensas e onerosas lagoas de sedimentação. Quando as lagoas são rompidas acidentalmente, ocorre invasão de grande volume de rejeito em direção aos rios da região, provocando morte de peixes.

Estes problemas têm incentivado pesquisadores de vários locais em utilizar os rejeitos de caulim do estado do Pará como matéria-prima na síntese de zeólitas e em outros tipos de aplicação, como na produção de refratários e cerâmicas avançadas, metacaulim (pazolana) em cimento Portland, mullita para fabricação de chamota e refratários.¹⁸⁻²⁰

Neste estudo foi avaliada a adsorção do Pb(II) em caulinita a partir de rejeito de caulim do estado do Pará, que foi selecionado como material de partida devido apresentar elevada pureza e contribuir no seu reaproveitamento e na minimização de problemas ao meio ambiente. Nos experimentos de adsorção, o rejeito de caulim foi utilizado em sua forma natural e tratado com soluções de H₂SO₄ e HCl 3 mol L⁻¹ a fim de se modificarem as propriedades estrutural e textural da caulinita e empregarem os materiais produzidos nas avaliações sobre especiação do Pb(II) nas interfaces caulinitas-soluções; viabilidade e espontaneidade dos processos de adsorção, com base no fator de separação e variação de energia livre de Gibbs; calor das reações e grau de desordem dos processos de adsorção a partir de cálculos das variações de entalpia e entropia, respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos adsorventes

O material de partida usado foi o rejeito de caulim produzido pelo processamento de uma indústria de beneficiamento de caulim, localizada entre as cidades de Ipixuna e Rio Maria, no estado do Pará. Amostras de 5 g do rejeito de caulim in natura (KR_{natural}) foram ativas com soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl) em concentrações iguais a 3 mol L⁻¹ (denominadas como $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$) por 24 h em T = 80 °C. Posteriormente foram filtradas a vácuo, lavadas com água deionizada até teste negativo para sulfato e cloreto e colocadas para secar em estufa a 50 °C ± 5 por 10 h.

Caracterização dos adsorventes

Em estudo anterior foi indicado que os materiais KR_{natural} , $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$ são constituídos predominantemente por caulinita,

*e-mail: mhpt@ufpa.br

que as suas cargas estruturais são negativas (cargas dependentes do pH estimadas a partir de $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$).²¹

Neste estudo as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de dispersão de energia de raios X (MEV/EDX), capacidade de troca catiônica (CTC) e área específica (S).

As análises por DRX (método do pó) foram realizadas em um difratômetro X' Pert PRO MPD (PW 3040/60) PANalytical, usando filtro de Ni, radiação Cu K α , ângulo 2 θ no intervalo de 5 a 75°, com varredura de 0,02° s⁻¹, operando em 40 kV e 40 mA. As fases cristalinas foram identificadas usando o software X'PertHighScore versão 2.1b.

As análises por MEV/EDX foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO-1430. As amostras utilizadas nas análises foram previamente metalizadas com uma película de ouro de espessura média de 15 nm e os resultados das análises foram dados a partir de imagens geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV e registrados em alta resolução.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método acetato de sódio seguindo as etapas: pesagem de 1 g de cada amostra, adição em excesso de solução de acetato de sódio 1 mol L⁻¹, agitação por 5 min, centrifugação, lavagens do resíduo com álcool isopropílico, adição de acetato de amônio 1 mol L⁻¹, visando a substituição do Na⁺ adsorvido pelo NH₄⁺, análise do Na⁺ liberado por FAAS.²¹

A área específica (S) foi determinada usando-se o nitrogênio como sorbato em temperatura de 77 K e as medidas efetuadas em um instrumento Quantachrome/Nova-1200/5.01. O cálculo da S foi efetuado pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).²²

Experimentos de adsorção

Os experimentos para estimar a capacidade de adsorção do rejeito de caulim natural e tratado com soluções ácidas foram efetuados em batelada. Solução estoque 1000 mg L⁻¹ de íon chumbo foi preparada a partir do sal Pb(NO₃)₂ de grau analítico Merck (São Paulo, Brasil) em água deionizada. Foram preparadas suspensões aquosas contendo 0,5 g dos adsorventes e 50,0 mL de solução de Pb(II) em concentrações que variaram entre 40 a 100 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados a 30, 40, 45 e 50 °C e sob agitação empregando-se um agitador horizontal, Lab Line orbit shaker trabalhando na frequência de 150 rpm por 16 h. Após agitação, as suspensões foram centrifugadas a 500 rpm por 30 min. As concentrações de equilíbrio (C_e) foram medidas por espectrofotometria de absorção atômica com atomização com chama (FAAS), utilizando-se um espectrômetro Varian Spectra AA 200 e lâmpada de cátodo oco de chumbo ($\lambda = 217,00$ nm) no sobrenadante de cada ponto. A capacidade de adsorção dos adsorventes q_e (mg do íon Pb(II)/g de adsorvente) foi calculada empregando-se a Equação 1:²³

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{(C_i - C_e)}{m \text{ (g)}} \times V \quad (1)$$

onde, C_i e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio (mol L⁻¹), respectivamente; V é o volume da solução (L), m é a massa do adsorvente (g).

Isotermas de adsorção

A dinâmica dos processos de adsorção de espécies químicas em solução em materiais sólidos, como minerais de argila, depende da distribuição destas espécies entre as fases sólidas e líquidas. O equilíbrio de adsorção é avaliado a partir das isotermas de adsorção, que são representadas pelas concentrações das espécies químicas nas

fases sólidas em relação às das fases líquidas.²⁴

Os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, usando as equações não lineares. A isoterma de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção em superfícies homogêneas, assumindo a uniformidade da superfície dos adsorventes e todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente idênticos. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 2:²⁵

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde q_e é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹), C_e é concentração no equilíbrio do soluto em solução (mol L⁻¹), q_{max} é o parâmetro que representa capacidade de adsorção na monocamada (mg g⁻¹) e K_L é a constante de Langmuir, parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L mol⁻¹).

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L (Equação 3), que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável, por meio da relação:²⁶

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3)$$

Na Equação 3, C_i (mol L⁻¹) é a concentração inicial do íon e K_L é a constante de afinidade estimada pela equação de Langmuir. O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável.

A adsorção é considerada favorável se (0 < R_L < 1), desfavorável se (R_L > 1), linear (R_L = 1) e irreversível (R_L = 0).

A isoterma de Freundlich é aplicada para descrever o equilíbrio de sistemas heterogêneos. A forma não linearizada é expressa pela Equação 4:²⁷

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_e é a concentração da fase líquida no equilíbrio, n indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e K_f (L g⁻¹) pode sugerir a adsorção do íon no material.

Erros de adsorção

Os dados de adsorção foram avaliados com base nos valores de erros calculados pela Equação 5:^{24,28-30}

$$\text{Erro}(\%) = 100 \times \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2 \times \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad (5)$$

onde, p é o número de suspensões utilizadas no processo de adsorção, q_{i modelo} é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo de isoterma usado e q_{i experimental} é a capacidade de adsorção experimental.

Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção

Constante de equilíbrio

A constante de equilíbrio de uma reação de adsorção pode ser calculada usando a constante de distribuição (K_d) como descrita pela Equação 6:³¹⁻³³

$$K_d = q_e/C_e \quad (6)$$

Varição de energia livre

A relação geral entre a variação de energia livre padrão, ΔG° , e a variação de energia livre sob quaisquer outras condições, ΔG , é dada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (7)$$

onde, ΔG é a variação de energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e K é a constante aparente da reação de adsorção. No equilíbrio a variação de energia livre de um processo de adsorção é calculada pela Equação 8:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

onde K é a constante K_L de Langmuir ou a constante de distribuição, conforme foi indicado em alguns estudos sobre adsorção do chumbo em caulinitas.^{14,31-33} O sinal de ΔG° indica se a reação é espontânea ou não, em um sistema fechado em determinada temperatura.

Entalpia e entropia

O calor de adsorção (ΔH°) pode ser medido diretamente por titulação calorimétrica ou calculado a partir da relação linear de van't Hoff que envolve dados experimentais de adsorção em diferentes temperaturas, como foi determinado neste estudo. Esta relação é muito usada no cálculo dos valores de ΔH° e ΔS° e é expressa pela Equação 9:³³⁻³⁵

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (9)$$

Nessa equação, R é a constante universal dos gases, igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, K_L (L mol^{-1}) é a constante de Langmuir a partir da equação linearizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos adsorventes

Os dados de DRX indicaram que a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é o mineral presente nos adsorventes, (Figura 1S, material suplementar) e não mostram decréscimos aparentes nas intensidades dos picos nos valores de 2θ entre 10° a 70° , correspondentes às amostras de rejeito de caulim natural e tratadas com soluções de H_2SO_4 e HCl 3 mol L^{-1} . Os decréscimos nas intensidades dos picos de DRX poderiam indicar o ataque das folhas octaédricas provocadas pela lixiviação com soluções ácidas. Esta característica é referida como delaminação.³⁶

A delaminação da caulinita com tratamentos ácidos foi verificada pelos dados de MEV/EDX. O tratamento ácido provocou alteração dos aspectos morfológicos (Figura 2S, material suplementar), que é indicada pela esfoliação dos cristais empilhados da caulinita e aumento das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em relação à amostra sem tratamento ácido (Tabela 1). As razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram obtidas a partir da média aritmética das concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 , correspondentes às análises pontuais por EDX realizadas nas amostras.²¹

Os valores de CTC e S_{BET} obtidos para amostra de rejeito de caulim (Tabela 1) encontram-se nos intervalos indicados para caulinita.^{32,37} Na amostra $\text{KR}_{\text{natural}}$ o valor de CTC é próximo do limite inferior desse intervalo, que é de 5 a $15 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.^{14,37} O baixo valor de CTC obtido para $\text{KR}_{\text{natural}}$ é compatível com o grau de cristalinidade e pureza do rejeito de caulim. Estudos anteriores sobre índices de cristalinidade e pureza de caulinitas brasileiras indicaram que a caulinita do Rio Capim tem índice de Hinckley $\text{HI} = 1,17$ e que este valor

Tabela 1. Propriedades químicas e S_{BET} das amostras de rejeito de caulim natural ($\text{KR}_{\text{natural}}$) e tratadas com soluções de H_2SO_4 e HCl 3 mol L^{-1} ($\text{KR}_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $\text{KR}_{\text{HCl}-3}$)

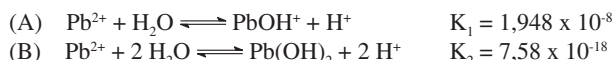
Amostras	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTC}$	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
$\text{KR}_{\text{natural}}$	1,16	6,60	0,589	14,00
$\text{KR}_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$	1,30	4,00	0,880	16,08
$\text{KR}_{\text{HCl}-3}$	1,28	4,60	0,795	15,00

está situado entre os obtidos para caulinitas de alta ordem estrutural e alta pureza ($\text{HI} > 1$)³⁷ e que caulinitas com baixos valores de CTC apresentam altas cristalinidade e pureza.¹⁴ Os valores de CTC obtidos para as amostras sob ativação ácida são inferiores ao da amostra $\text{KR}_{\text{natural}}$, devido ao ataque das hidroxilas da estrutura da caulinita.

O valor de S_{BET} do rejeito de caulim apresentou pequeno aumento após tratamentos ácidos (Tabela 1). Este aspecto foi também verificado para outra amostra de caulim após tratamento com HCl 6 mol L^{-1} que aumentou de $17,0$ para $18,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.³⁹ Valores superiores de área específica podem ser obtidos quando caulinitas são submetidas a tratamentos térmicos ($T > 600^\circ \text{C}$) e mecânicos (moagem), seguidos de lixiviações ácidas. Nestas condições, a área específica dos materiais produzidos pode alcançar valores próximos de $533 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.³⁸

Distribuição do íon Pb (II) nas interfaces caulinitas-soluções

As concentrações de equilíbrio (C_e) do íon Pb(II) em solução estão diretamente relacionadas com as medidas de pH obtidas na fase líquida. Nos testes de adsorção realizados os valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ medidos são inferiores a 6. Nestes valores de pH as frações de Pb(II) mais significativas são as de Pb^{2+} , PbOH^+ e Pb(OH)_2 ,³⁹ as quais podem ser deduzidas a partir das reações de hidrólise (A e B) e substituindo-se as concentrações dos íons H^+ , correspondentes às medidas experimentais dos processos de adsorção, calcularam-se os valores das respectivas frações $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$, α_{PbOH^+} e $\alpha_{\text{Pb(OH)}_2}$, usando as Equações 10 a 12:⁷⁻⁹



$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[C_e]} \quad \therefore \quad \alpha_{\text{Pb}^{2+}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2} \quad (10)$$

$$\alpha_{\text{PbOH}^+} = \frac{[\text{PbOH}^+]}{[C_e]} \quad \therefore \quad \alpha_{\text{PbOH}^+} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1[\text{H}^+]}{K_2} \quad (11)$$

$$\alpha_{\text{Pb(OH)}_2} = \frac{[\text{Pb(OH)}_2]}{[C_e]} \quad \therefore \quad \alpha_{\text{Pb(OH)}_2} = 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_2}{K_1[\text{H}^+]} \quad (12)$$

Na fase sólida as concentrações das espécies de Pb(II) podem ser calculadas com base nas combinações de dados experimentais e de modelagens sobre reações de adsorção do Pb^{2+} nos sítios da caulinita.^{3,7-9,40}

Os resultados dos cálculos das frações molares das espécies de Pb(II) , efetuados a partir das substituições das concentrações finais de íons H^+ medidas nos processos de adsorção nas Equações 10 a 12, indicam que a espécie de Pb(II) predominante em solução é a de Pb^{2+} e a menos expressiva é a Pb(OH)_2 , como mostram os respectivos intervalos de valores das frações molares (Tabela 2).

Avaliando-se as concentrações de H^+ , Pb^{2+} , PbOH^+ e Pb(OH)_2 , calculadas a partir das substituições das concentrações de C_e nas Equações 10 a 12, em relação às concentrações iniciais (C_i) de Pb(II) nos processos de adsorção a 30°C verifica-se que na amostra $\text{KR}_{\text{natural}}$

Tabela 2. Intervalos de pH (inicial e final) e frações molares das espécies Pb^{2+} , $PbOH^+$ e $Pb(OH)_2$ dos processos de adsorção em $T = 303\text{ K}$

Amostras	pH _{inicial}	pH _{final}	$\alpha\text{ Pb}^{2+}$ (%)	$\alpha\text{ PbOH}^+$ (%)	$\alpha\text{ Pb(OH)}_2$ (%)
KR _{natural}	5,13-5,20	4,85-3,84	99,86-99,98	$1,4 \times 10^{-1}$ - $1,3 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-3}$ - $2,7 \times 10^{-4}$
KR _{H₂SO₄-3}	4,01-3,85	3,86-3,58	99,98-99,99	$1,4 \times 10^{-2}$ - $0,74 \times 10^{-2}$	$2,89 \times 10^{-4}$ - $1,52 \times 10^{-4}$
KR _{HCl-3}	4,40-4,17	4,04-4,24	99,98-99,96	$2,15 \times 10^{-2}$ - $2,7 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-4}$ - $6,9 \times 10^{-4}$

(Figura 1) as concentrações de H^+ e as das três espécies de Pb(II) aumentam gradualmente conforme aumento de Ci.

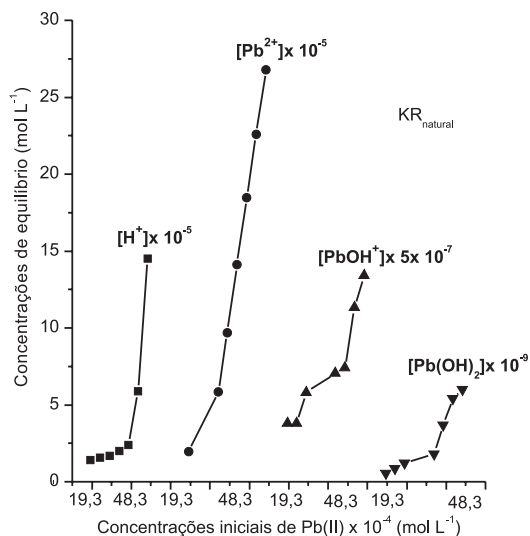


Figura 1. Distribuição das concentrações de equilíbrio de H^+ , Pb^{2+} , $PbOH^+$ e $Pb(OH)_2$ em relação às concentrações nos processos de adsorção do Pb(II) na amostra KR_{natural}.

Nos adsorventes KR_{H₂SO₄-3} e KR_{HCl-3} (Figuras 2 e 3) a concentração de Pb^{2+} apresenta a mesma distribuição observada em KR_{natural}, mas há divergência em relação ao padrão de distribuição da concentração de H^+ dos três adsorventes. Durante o processo de adsorção em KR_{H₂SO₄-3} a concentração de H^+ é muito variável e em KR_{HCl-3} a concentração de H^+ decresce gradualmente com o aumento de Ci. Este aspecto pode ser atribuído às reações de protonação e desprotonação durante os processos de adsorção.

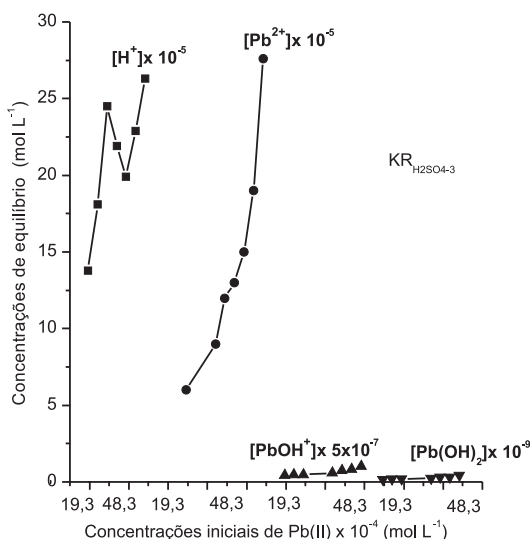


Figura 2. Distribuição das concentrações de equilíbrio de H^+ , Pb^{2+} , $PbOH^+$ e $Pb(OH)_2$ em relação às concentrações nos processos de adsorção do Pb(II) na amostra KR_{H₂SO₄-3}.

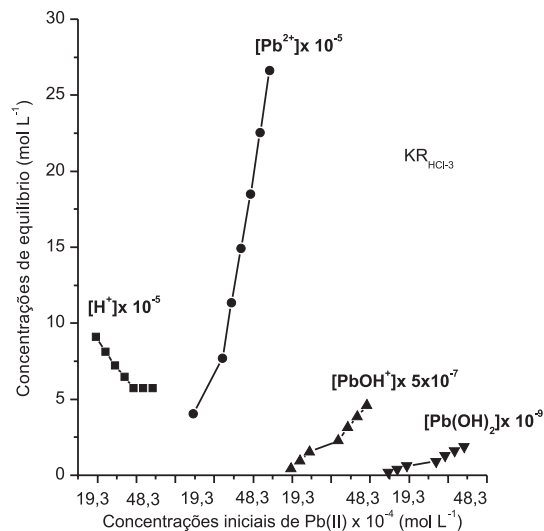


Figura 3. Distribuição das concentrações de equilíbrio de H^+ , Pb^{2+} , $PbOH^+$ e $Pb(OH)_2$ em relação às concentrações nos processos de adsorção do Pb(II) na amostra KR_{HCl-3}.

Equilíbrio de adsorção do Pb(II) nas interfaces caulinitas-soluções

Quantidades adsorvidas do Pb(II)

O valor médio de q_e obtido no rejeito de caulim sem tratamento foi $4,14\text{ mg g}^{-1}$ e encontra-se no intervalo de q_e obtido na adsorção do Pb(II) em amostra de caulinita da Companhia de Caulim, Fujian.¹⁶ Em termos da quantidade de Pb(II) adsorvida (q_e) em relação às concentrações iniciais (Figura 4) verificou-se aumento de q_e em direção às maiores concentrações iniciais e que os tratamentos com soluções ácidas efetuados no rejeito de caulim não contribuíram para o aumento de q_e médio. As diferenças de q_e nos adsorventes ressaltam-se apenas nos pontos iniciais dos processos de adsorção. Nos pontos finais (concentrações iniciais mais elevadas) os valores de q_e tendem a se aproximar, especialmente os de KR_{natural} e KR_{H₂SO₄-3}. Nos três processos de adsorção os valores de q_e médios são bem próximos entre si, sendo o de KR_{natural} apenas cerca de 1% superior aos q_e médios dos outros adsorventes. Este aspecto não se justifica pelos valores de S_{BET} que são menores em KR_{natural}, mas podem ser atribuídos em princípio ao maior valor de CTC de KR_{natural} (Tabela 1). Seria esperado ocorrer aumento de q_e mais próximo do valor obtido na adsorção do Pb(II) em caulinita tratada com solução de H_2SO_4 , que apresentou q_e em torno de 3,32% superior ao da caulinita sem tratamento.³²

Na avaliação de q_e em relação aos valores de pH final dos processos de adsorção (Figura 5) verificou-se aumento gradual e contínuo de Pb(II) adsorvido com o decréscimo de pH em KR_{natural} e com o aumento de pH em KR_{HCl-3}. Em KR_{H₂SO₄-3} a distribuição dos valores de q_e em relação ao pH é descontínua, devido provavelmente à variação de cargas ocorrida durante o processo de adsorção.

O menor valor de q_e médio verificado em KR_{H₂SO₄-3} pode ser resultante da condição mais ácida do processo de adsorção, que deve ter propiciado aumento de carga positiva e, consequentemente, repulsão eletrostática entre Pb^{2+} em grupos superficiais positivamente

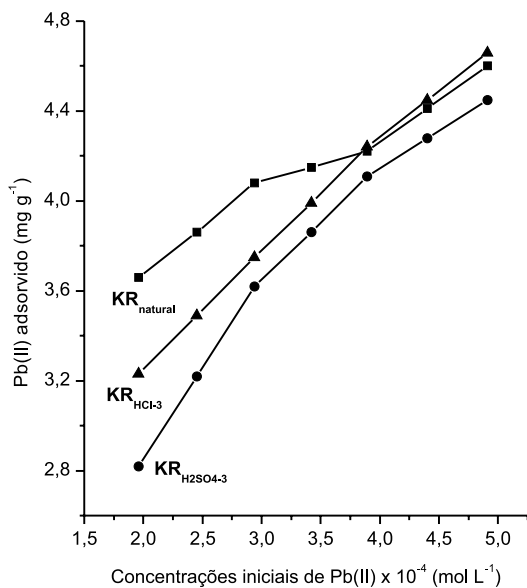


Figura 4. Quantidade de Pb(II) adsorvido em relação às concentrações iniciais usadas nos processos de adsorção nas amostras KR_{natural} , $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$

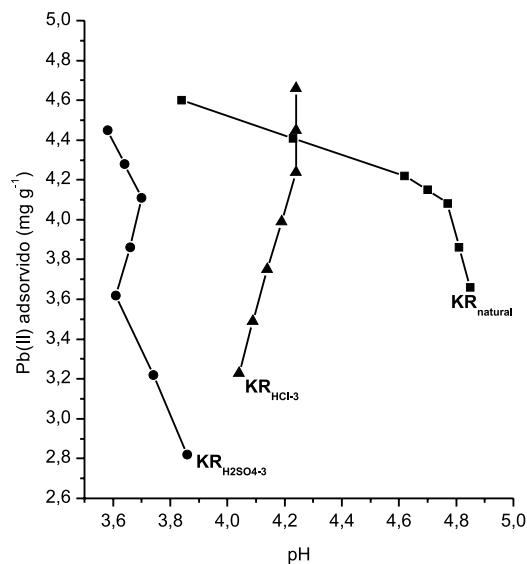


Figura 5. Variabilidade da quantidade de Pb(II) adsorvido em relação ao pH final dos processos de adsorção nas amostras KR_{natural} , $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$

carregados da caulinita, conforme pode ser deduzido a partir de outros experimentos de adsorção de Pb(II) em caulinita.⁴

Química superficial do Pb(II) nas interfaces caulinitas-soluções

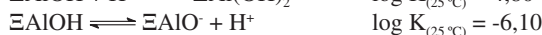
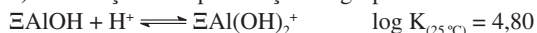
As justificativas sobre as variações das quantidades de Pb(II) adsorvidas em relação ao pH nas interfaces caulinitas-soluções estão baseadas em modelos de formação de complexos superficiais usados para explicar a adsorção de cátions metálicos M^{2+} nos sítios de adsorção da caulinita. O Pb^{2+} , assim como outros cátions metálicos M^{2+} , pode ser adsorvido no sítio de carga negativa permanente na face tetraédrica, indicado como X^- ou SiO^- , e nos sítios de cargas variáveis nas bordas dos cristais e na face octaédrica da caulinita, dependentes do pH.^{3,7-9,40}

Nos sítios de carga negativa permanente (face tetraédrica) os modelos de formação de complexos superficiais são indicados pelas reações:^{7,8}



Nos sítios de cargas variáveis, dependentes do pH (bordas e face octaédrica) as interações superficiais são explicadas com base nas reações:^{3,38}

1) Protonação e desprotonação do grupo aluminol nas bordas



2) Desprotonação do grupo silanol nas bordas



Considerando que os processos de adsorção do Pb(II) neste trabalho ocorreram em $pH < 5,2$ e que o intervalo de pH final do processo adsorção em $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ é menor do que os obtidos em KR_{natural} e $KR_{\text{HCl}-3}$, então pode-se assumir que o Pb(II) é adsorvido especialmente no sítio de carga negativa permanente da caulinita e que nos sítios de cargas dependentes do pH o $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ é o adsorvente que apresenta repulsão eletrostática mais elevada entre as espécies positivamente carregadas de Pb(II) e o grupo aluminol protonado.

Isotermas de adsorção do Pb(II) nas interfaces caulinitas-soluções

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram adequados no ajuste dos dados experimentais de adsorção do Pb(II) em rejeito de caulim (Tabela 3). De acordo com os valores de erros obtidos, os melhores ajustes pelos dois modelos de isotermas foram verificados na seguinte ordem: $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3} > KR_{\text{natural}} > KR_{\text{HCl}-3}$. Os valores da constante n de Freundlich superiores à unidade, assim como os obtidos a partir de outras caulinitas, sugerem que os processos de adsorção do Pb(II) neste estudo são favoráveis.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção do íon Pb(II) nas amostras estudadas

Isotermas	KR_{natural}	$KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$	$KR_{\text{HCl}-3}$
Langmuir			
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	4,39±0,11	5,30±0,07	4,83±0,20
K_L (L g ⁻¹)	1,02±0,33	0,09±0,01	0,19±0,05
R^2	0,7144	0,9949	0,8630
Erro (%)	4,01	1,80	5,13
Freundlich			
K_F (L g ⁻¹)	3,18±0,12	1,38±0,07	2,01±0,11
n_F	11,94±1,59	3,41±0,17	4,87±0,36
R^2	0,9234	0,9888	0,9752
Erro (%)	2,13	1,78	2,19

Comparando-se os dados de $q_{\text{máx}}$ obtidos na adsorção do Pb(II) neste estudo com os obtidos em outros estudos de adsorção do Pb(II) em padrões de caulinita e montmorilonita (KGA-b e padrão Swy-2, respectivamente) e em outras caulinitas (Tabela 4), verifica-se que o

Tabela 4. Capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$, obtidos a partir da isoterma de Langmuir) para adsorção de Pb(II) em caulinita e montmorilonita de diferentes origens

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Ref.
Caulim Fujian	4,73	16
Caulinita KGA-1b	11,52	31
Montmorilonita Swy-2	31,05	31
Caulinita Jordânia	13,32	33
Caulinita Jordânia com H_2SO_4 5 mol L ⁻¹	51,59	33

Tabela 5. Coeficiente de separação das amostras estudadas em quatro temperaturas (K)

Coeficiente de separação R_L											
KR_{natural}				$KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$				$KR_{\text{HCl}-3}$			
303	313	318	323	303	313	318	323	303	313	318	323
0,377	0,835	0,837	0,839	0,486	0,690	0,745	0,821	0,896	0,891	0,835	0,755
0,170	0,800	0,795	0,790	0,387	0,607	0,68	0,777	0,810	0,866	0,794	0,694
0,110	0,767	0,756	0,745	0,322	0,542	0,626	0,738	0,754	0,842	0,758	0,642
0,078	0,725	0,717	0,710	0,268	0,503	0,586	0,703	0,700	0,816	0,721	0,598
0,061	0,687	0,683	0,679	0,229	0,469	0,552	0,671	0,653	0,791	0,688	0,559
0,050	0,679	0,664	0,649	0,196	0,471	0,553	0,672	0,606	0,789	0,686	0,556
0,043	0,672	0,647	0,623	0,171	0,473	0,554	0,672	0,566	0,787	0,684	0,553

$q_{\text{máx}}$ do rejeito de caulim sem tratamento (KR_{natural}) é muito próximo ao da caulinita de Fujian¹⁶ e inferior aos dos padrões de caulinita, caulinita da Jordânia natural e tratada com H_2SO_4 5 mol L^{-1} e ao da montmorilonita.^{31,33}

A grande diferença entre os $q_{\text{máx}}$ obtidos para a adsorção do Pb(II) em $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e caulinita da Jordânia tratada com H_2SO_4 5 mol L^{-1} pode ser atribuída aos seus valores de CTC, que são 7,42 e 4,0 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente.³³ Não foi possível justificar esta diferença com base nos valores de área específica, porque não se tem informação do valor para a amostra sob ativação ácida e sim para caulinita natural, que apresenta $S = 16,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $\text{CTC} = 8,97 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.³³

Abordagem termodinâmica dos processos de adsorção

Coeficientes de separação, constantes de equilíbrio e variação de energia livre

Na avaliação dos coeficientes de separação, em $T = 303, 313, 318$ e 323 K , em relação às concentrações iniciais dos processos de adsorção, verificou-se que os valores de R_L em KR_{natural} são inferiores aos obtidos para $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$ nas quatro temperaturas (Tabela 5). Estes dados de R_L indicam que a adsorção do Pb(II) em KR_{natural} é mais viável do que $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$.

As evidências indicadas acima sobre as viabilidades dos processos de adsorção ressaltam-se quando os valores dos coeficientes de separação e variação são avaliados em relação às concentrações iniciais (Figura 6). Observa-se com base nos valores dos coeficientes de separação e variação em $T = 303 \text{ K}$ que a viabilidade de adsorção do Pb(II) é maior em KR_{natural} e menor em $KR_{\text{HCl}-3}$ e que nos três processos de adsorção as reações de adsorção se tornam mais viáveis em direção às maiores concentrações iniciais.

Variações de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia

Com base nos valores das constantes K_L calculados a partir da equação linearizada de Langmuir foram construídos os gráficos $\ln K_L$ versus $1/T$ (Figura 3S, material suplementar), que fornecem relações lineares, com coeficientes angulares (iguais a $-\Delta H^\circ/R$) e coeficientes lineares ($\Delta S^\circ/R$). Os resultados dos cálculos efetuados para determinação de ΔH° e ΔS° , assim como os de ΔG° calculados

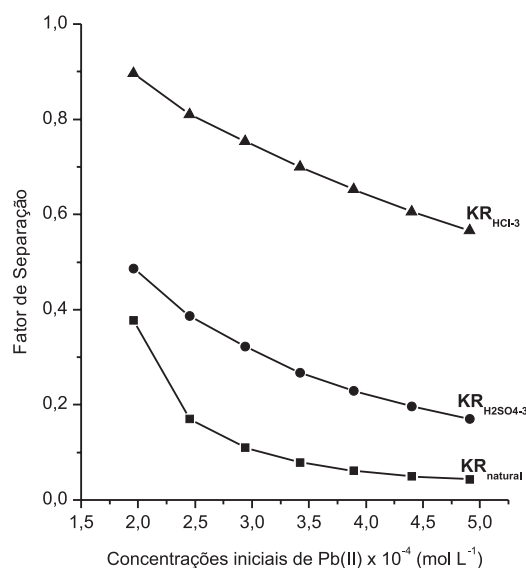


Figura 6. Distribuição do fator de separação R_L em relação às concentrações iniciais dos processos de adsorção do Pb(II) nas amostras KR_{natural} , $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$

pela Equação 7, correspondentes aos processos de adsorção, estão indicados na Tabela 6.

Os valores das variações de energia livre, entalpia e entropia ΔS° são negativos, assim como outros processos de adsorção do Pb(II) em caulinitas.^{17,27} Estes dados indicam que os processos de adsorção são espontâneos, exotérmicos e acompanhados por decréscimo da entropia. De acordo com revisão teórica sobre a Segunda Lei da Termodinâmica,⁴¹ os processos espontâneos que resultam na diminuição da entropia do sistema são sempre exotérmicos. A variação de entropia (variação de desordem) de um processo químico afeta a espontaneidade deste processo. Quanto mais desordenado ou aleatório um sistema, maior a sua variação de entropia e menor a sua espontaneidade.³⁹

Entre os processos de adsorção do Pb(II) nas caulinitas deste estudo o mais ordenado (o que apresenta menor variação de entropia,

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do íon Pb(II) sobre rejeito de caulim natural e modificado

Adsorvente	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)			
			303 K	313 K	318 K	323 K
KR_{natural}	-110,30	-290,91	-28,55	-22,25	-22,63	-22,99
$KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$	-50,69	-85,30	-24,62	-24,28	-23,85	-22,85
$KR_{\text{HCl}-3}$	-56,59	-106,58	-25,88	-20,54	-22,31	-24,09

durante a evolução das reações) é o da adsorção em KR_{natural} , conforme pode ser deduzido pelos valores mais negativos de ΔS° (Tabela 6).

De acordo com os valores absolutos de ΔH° ocorre fisissorção se ΔH° dos processos de adsorção alcançam valores inferiores a 80 KJ mol⁻¹ e quimissorção se os valores ΔH° estão compreendidos entre 80 a 420 KJ mol⁻¹.⁵ Portanto, com base nestas informações é possível sugerir que o valor absoluto obtido para a variação de entalpia no processo de adsorção em $KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ está compreendido entre os esperados para fisissorção e os obtidos em KR_{natural} e $KR_{\text{HCl}-3}$ estão compreendidos entre os esperados para quimissorção.

CONCLUSÕES

Nos processos de adsorção do Pb(II) em amostras de rejeito de caulim, natural (KR_{natural}) e tratadas com soluções de H₂SO₄ e HCl 3 mol L⁻¹ ($KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$ e $KR_{\text{HCl}-3}$, respectivamente), constituídas predominantemente por caulinita chegou-se às conclusões a seguir.

Nos intervalos naturais de pH dos processos de adsorção (pH < 5,2) as espécies químicas de Pb (II) em equilíbrio ocorrem na seguinte ordem de concentração: [Pb²⁺] > [PbOH⁺] > [Pb(OH)₂].

A eficiência dos processos de adsorção, avaliada em termos da quantidade de Pb(II) adsorvida (qe) em relação às concentrações iniciais e pH de equilíbrio, segue a ordem de adsorção em $KR_{\text{natural}} > KR_{\text{HCl}-3} > KR_{\text{H}_2\text{SO}_4-3}$.

Com base nos valores dos coeficientes de separação e variação de energia livre (em T = 303, 313, 318 e 323 K) foi verificado que todos os processos de adsorção são viáveis, espontâneos. Os resultados obtidos para as variações de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) indicaram que os processos de adsorção são exotérmicos e ocorrem com decréscimo de entropia.

Os parâmetros mais importantes na distinção dos processos de adsorção do Pb(II) foram R_L , ΔH° e ΔS° , que permitiram indicar a adsorção em KR_{natural} como a mais viável, do tipo química (quimissorção) e a mais ordenada.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S referente aos difratogramas de raios X do rejeito de caulim natural e rejeito de caulim modificados, assim como a Figura 2S referente às micrografias e a Figura 3S relativa aos cálculos dos parâmetros termodinâmicos estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelos recursos financeiros do projeto “Dos Minerais aos Novos Materiais (Convênio 2271-FAPESPA(PRONEX)/UFPA/FADESP/SEDECT) e pela concessão de bolsas IC e de produtividade em pesquisa. À Vale pelos recursos financeiros do projeto (Edital 001-2010 FAPEMIG/FAPESP/FAPESPA/VALE S.A).

REFERÊNCIAS

- Fritzen, M. B.; Souza, A. J.; Silva, T. A. G.; Souza, L.; Nome, R. A.; Fiedler, H. D.; Nome, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 296, 465.
- Li, Z.; Gallus, L.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, 35, 250.
- Brady, P. V.; Randall, T. C.; Nagy, K. L.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 183, 356.
- Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylyak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 283.
- Sölener, M.; Tunalı, S.; Özcan, A. S.; Özcan, A.; Gedikbey, T.; *Desalination* **2008**, 223, 308.
- Tertre, E.; Castet, S.; Berger, G.; Loubet, M.; Giffaut, E.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, 4579.
- Angove, M. J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; *Colloid Surf., A* **1997**, 126, 137.
- Angove, M. J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 204, 93.
- Ikhsan, J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; Angove, M. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 273, 6.
- Gasselın, R. E.; Smith, R. P.; Hodge, H. C.; *Chemical Toxicology of Commercial Products*, Williams and Wilkins: London, 1984.
- Namasivayam, K. R.; *Water Res.* **1993**, 32, 969.
- Koller, K.; Bronw, T.; Spurgeon, A.; Levy, L.; *Environ. Health Perspect.* **2004**, 112, 987.
- Zanini, C. I. C. B.; Figueiredo, F. C. A.; Carvalho, W. A.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 2318.
- Coles, C. A. E.; Yong, R. N.; *Appl. Clay Sci.* **2002**, 22, 39.
- Adebowale, K. O.; Unuabonah, E. I.; Olu-Owolabi, B. I.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 136, 99.
- Jiang, M.-Q.; Wang, Q.-P.; Jin, X.-y.; Chen, Z.-l.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170, 332.
- <http://www.dnpm.gov.br>, acessada em Maio 2011.
- Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2008**, 54, 345.
- Barata, M. S.; Angélica, R. S.; Pollmann, H.; Costa, M. L.; *Eur. J. Mineral.* **2005**, 17, 10.
- Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2007**, 53, 319.
- Pinheiro, M. H. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2011.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- Cimino, G.; *Water Res.* **2000**, 34, 2955.
- Allen, S. J.; Mckay, G.; Porter, J. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 280, 322.
- Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- Singh, T. S.; Pant, K. K.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 36, 139.
- Freundlich, H. M. F. Z.; *Physico Chemical* **1906**, 57, 380.
- Kumar, K. V.; Sivanesan, S.; *J. Hazard. Mater. B* **2005**, 126, 198.
- Karadac, D. A.; Koc, Y.; Turan, M.; Ozturk M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 144, 432.
- Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cunha, B. M. da; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 162, 270.
- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, 30, 199.
- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *J. Environ. Management* **2008**, 87, 46.
- Al-Harashsheh, M.; Shawabkeh, R.; Al-Harashsheh, A.; Tarawneh, K.; Batiha, M. M.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 8098.
- Liu, Y.; Xu, H.; *Biochem. Eng. J.* **2007**, 35, 174.
- Liu, Y.; Liu, Y.-J.; *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 61, 229.
- Makó, E.; Senkar, Z.; Kristóf, J.; Vágvölgvi, V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 294, 362.
- Coelho, A. C. C.; Santos, P. S.; *Abstracts of the 12th International Clay Conference*, Bahia Blanca, Argentina, 2001.
- Cristóbal, A. G. S.; Castelló, R.; Luengo, M. A. M.; Vizcayno, C.; *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 2103.
- Bradl, H. B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 277, 1.
- Schroth, B. K.; Sposito, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1404.
- Brown, T. L.; LeMay Jr., H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R.; *Química A Ciência Central*, 9^a ed., Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2007.