

<https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2019>

Avaliação da dessorção de fósforo de cerâmica vermelha sem e com pré-ativação em solução aquosa de NaOH

Evaluation of phosphorus desorption of red ceramics without and with pre-activation in aqueous NaOH solution

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a dessorção do fósforo de cerâmica vermelha sem e com pré-ativação, por meio do uso de solução aquosa de hidróxido de sódio. Foram conduzidos ensaios cinéticos, de isotermas de equilíbrio e termodinâmicos. Modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos pelos ensaios cinéticos. Modelos de Freundlich, Langmuir e Sips foram ajustados aos resultados experimentais das isotermas de equilíbrio. Ensaios termodinâmicos foram realizados nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, possibilitando determinar a entalpia, entropia e energia de Gibbs. Nos ensaios cinéticos, os melhores ajustes pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o adsorvente *in natura* (R^2 0,88) e de pseudo-primeira ordem para os adsorventes com pré-ativação química (R^2 0,90) e termoquímica (R^2 0,74). As isotermas de equilíbrio para os adsorventes foram melhor ajustadas pelo modelo de Sips (R^2 0,99). Foi possível notar que o aumento de temperatura favoreceu a dessorção, sendo caracterizados processo espontâneo para os materiais *in natura* e com pré-ativação termoquímica e não espontâneo para o material com pré-ativação química.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética. Isotherma. Termodinâmica. Resíduo de construção civil.

Lucas Lacerda Cabral
lucascabral@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Fernando Hermes Passig
fhpassig@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Karina Querne de Carvalho Passig
kaquerne@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

In this work the desorption of phosphorus of red ceramic without and with pre-activation was evaluated by the use of aqueous sodium hydroxide solution. Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic test were conducted. Pseudo-first order and pseudo-second order models were fitted to the experimental data by the kinetic assays. Freundlich, Langmuir and Sips models were fitted to the results from the equilibrium experiments. Thermodynamic tests were performed at temperatures of 25, 35 and 45 °C, allowing the determination of enthalpy, entropy and Gibbs energy. In the kinetic assays, the best adjustment to the *in natura* adsorbent was the pseudo-second order (R^2 0,88) and pseudo-first order for the chemical pre-activation adsorbent (R^2 0,90) and thermochemical pre-activated adsorbent (R^2 0,74). Equilibrium isotherm results for all adsorbents were better fitted to the Sips model (R^2 0,99). For all adsorbents the increase of temperature increase the desorption, being characterized spontaneous for *in natura* and thermochemical adsorbents and not spontaneous for the chemical adsorbent.

KEYWORDS: Kinetic. Isotherm. Thermodynamic. Civil construction waste.

INTRODUÇÃO

Diversos métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos vêm sendo estudados como alternativa à remoção de fósforo (GE et al., 2017; LALLEY et al., 2016). Com destaque para a adsorção, que consiste na acumulação de uma espécie química (adsorvato) na interface sólido-líquido da superfície de um material (adsorvente) por meio de forças eletrostáticas ou pela formação de uma ligação química. Este processo tem se destacado devido à sua facilidade de operação, baixo custo e por possibilitar a reutilização do adsorvente (FANG et al., 2017; MITROGIANNIS et al., 2017; YUAN et al., 2018).

Após a adsorção, há possibilidade de regenerar e reutilizar o material adsorvente, bem como o adsorvato, após sua separação do adsorvente, processo conhecido como dessorção. De acordo com Thomas e Crittenden (1998), a dessorção pode ocorrer através da mudança nas condições químicas do meio, como por exemplo, a alteração do pH. Todavia, esse processo pode não ser interessante se forem verificadas perdas consideráveis do adsorvente durante a dessorção, ou caso seja mais oneroso e difícil de recuperar o material, do que adquirir o adsorvente novo.

O estudo da dessorção de fósforo é altamente relevante, pois parte da aplicação desse composto pode ser feita na produção de fertilizantes. Atualmente esse elemento é extraído de rochas fosfáticas, sendo, portanto uma fonte finita de extração desse material. Estima-se que entre os próximos 50 a 100 anos essas fontes naturais estejam esgotadas (ANTUNES et al., 2018).

Dessa forma, propõe-se avaliar a possibilidade de recuperação do fósforo adsorvido em material cerâmico sem e com pré-ativação, por meio da dessorção pelo contato com solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), visando outras aplicações para o adsorvato, como por exemplo, a preparação de fertilizantes fosfatados e a reutilização do adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

PREPARO DOS ADSORVENTES

Neste trabalho foi utilizado resíduo de cerâmica vermelha (tijolo) como adsorvente, cedido pelo Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da UTFPR Curitiba. Foram utilizados três tipos de materiais: tijolo *in natura* (TIN) que não possui pré-ativação, tijolo ativado quimicamente (TQA) e tijolo ativado termoquimicamente (TTQA), ambos com pré-ativação.

Inicialmente foi feita quebra destes materiais, e as amostras *in natura* foram apenas peneiradas para separação do pó dos fragmentos para utilização nos ensaios. Amostras do tijolo quimicamente ativado foram imersas em uma solução de cal dolomítica 15 g L^{-1} durante 24 h, e posteriormente submetidas a secagem em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante mais 24 h. O tijolo termoquimicamente ativado foi tratado termicamente através de calcinação em mufla a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas, e em seguida submetido à pré-ativação química como citado anteriormente.

CINÉTICA, ISOTERMA E TERMODINÂMICA DE DESSORÇÃO

Amostras de cerâmica vermelha que continham fósforo adsorvido, provenientes de ensaio adsorptivo (em que utilizou-se solução de fosfato de potássio monobásico 250 mg L^{-1}) foram colocadas em tubos Falcon, com massa de 3,00 (0,05) g do adsorvente, sendo preparadas seis réplicas para cada ponto de coleta (1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 h), totalizando 78 amostras para cada adsorvente. As amostras foram colocadas em incubadora shaker de agitação orbital a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a 150 rpm.

Após cada tempo, as amostras foram coletadas e filtradas em papel filtro faixa azul e a concentração de fósforo determinada em espectrofotômetro UV-Vis, com comprimento de onda de 882 nm. Acrescentou-se aos tubos Falcon 45 mL da solução regenerante alcalina de NaOH (1 mol L^{-1}). Os modelos cinéticos de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e de Ho-McKay, (pseudo-segunda ordem) foram ajustados aos resultados experimentais para obtenção do tempo de equilíbrio de cada adsorvente.

O ensaio de isoterma de dessorção foi realizado após o ensaio de adsorção. Uma solução estoque de fosfato (250 mg L^{-1}) foi diluída para soluções intermediárias nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 100, 150 e 175 mg L^{-1} . As mesmas condições do ensaio cinético foram aplicadas neste ensaio, com exceção do tempo de duração, ou seja, do tempo de equilíbrio no ensaio cinético para cada adsorvente.

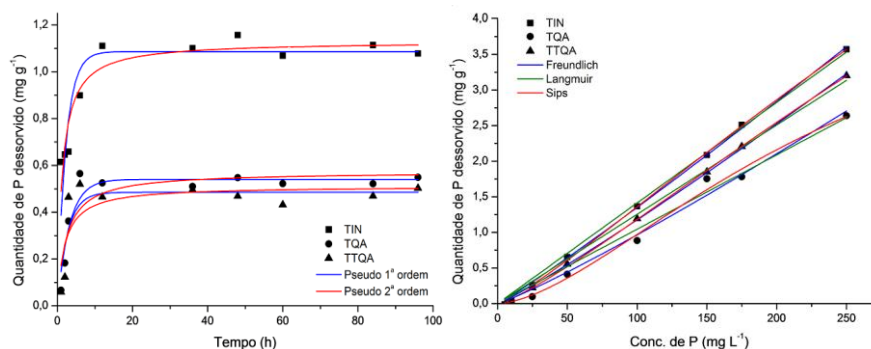
O ensaio termodinâmico foi realizado nas temperaturas de 25, 35 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$ de acordo com a mesma metodologia empregada nos ensaios de isotermas, para obtenção dos parâmetros ΔH° , ΔS° e ΔG° .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CINÉTICA, ISOTERMA E TERMODINÂMICA DE DESSORÇÃO

De acordo com a Figura 1a, verifica-se que o equilíbrio no processo de dessorção começa a ser atingido entre as primeiras 12 e 24 h de ensaio. Foi constatado que o processo foi mais favorecido no material cerâmico *in natura*, quando comparado com os materiais pré-ativados que apresentaram comportamento semelhante entre si.

Figura 1 – (a) Cinética e (b) isotermas de dessorção do fósforo nos três materiais adsorventes.



(a) (b)
Fonte: Autoria própria (2019).

Para o TIN a quantidade de fósforo dessorvida no equilíbrio (q_{eqd}) segundo o modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 0,88) foi de $1,129 \text{ mg g}^{-1}$, valor próximo ao obtido experimentalmente de $1,480 \text{ mg g}^{-1}$. Para o TQA verificou-se q_{eqd} de $0,540 \text{ mg g}^{-1}$ pelo modelo de pseudo-primeira ordem (R^2 0,90) e experimentalmente de $0,641 \text{ mg g}^{-1}$. Para o TTQA o q_{eqd} foi de $0,485 \text{ mg g}^{-1}$ pelo ajuste de pseudo-primeira ordem (R^2 0,74) e experimentalmente de $0,543 \text{ mg g}^{-1}$. Com isso pode-se inferir que a quantidade máxima de fósforo dessorvido com $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ correspondeu a 27,68%, 16,63% e 13,80% para o TIN, TQA e TTQA, respectivamente.

Segundo o ajuste das isotermas, apresentados na Figura 1b, para TIN (R^2 0,999) o valor máximo de fósforo dessorvido foi de $16,72 \text{ mg g}^{-1}$, valor distinto ao encontrado experimentalmente de $3,57 \text{ mg g}^{-1}$. Para o TQA (R^2 0,999) foi verificada quantidade máxima dessorvida experimentalmente de $2,64 \text{ mg g}^{-1}$, valor discrepante ao obtido pelo ajuste de $15,45 \text{ mg g}^{-1}$. Para o TTQA (R^2 0,990) a quantidade máxima de fósforo dessorvida obtida foi de $5,20 \text{ mg g}^{-1}$, valor mais próximo ao obtido experimentalmente de $3,15 \text{ mg g}^{-1}$.

Majoritariamente encontra-se na literatura em estudos de dessorção de fósforo resultados expressos em porcentagem da quantidade dessorvida, porém com falta de estudos que abordem os ajustes de modelos matemáticos para esse tipo de processo.

Um dos poucos exemplos, é o estudo de Jalali e Peikam (2013) em que a dessorção máxima de fósforo obtida pelo ajuste do modelo de Langmuir variando de $0,192$ e $1,129 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, em sedimentos de leite de rio utilizando solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) como regenerante. Wang e Li (2010) reportaram que a quantidade máxima dessorvida não ultrapassa 15% na dessorção de fósforo em sedimentos de diferentes origens, como por exemplo, estuários, lagos e rios.

Na Tabela 1 são apresentados os dados dos parâmetros de variação padrão de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e da energia de Gibbs (ΔG°) nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C no processo de dessorção de fósforo nos adsorventes, obtidos pela equação de Van't Hoff.

Tabela 1 – Parâmetros termodinâmicos da dessorção de fósforo no TIN, TQA e TTQA

Amostra	$\Delta H^\circ /$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\circ /$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		
			25 °C	35 °C	45 °C
TIN	-17,586	19,763	-23,478	-23,676	-23,873
TQA	9,614	-58,441	27,039	27,623	28,207
TTQA	-44,112	113,773	-78,033	-79,171	-80,309

Fonte: Autoria própria (2019).

A dessorção foi termodinamicamente favorável e espontânea para TIN e TTQA, e não espontânea para o TQA. Para os adsorventes TIN e TTQA foi possível notar pela entalpia negativa que o processo é exotérmico. A entropia positiva

indica alto grau de desordem molecular. A energia de Gibbs aumentou conforme o aumento da temperatura, assim como a sua espontaneidade.

Para o TQA o processo foi não espontâneo, devido aos valores da entalpia e de energia de Gibbs serem positivos e da entropia ser positiva (SINGH et al., 2018). A partir dos dados de ΔH° constatou-se que o processo é endotérmico, o valor de ΔS° negativo evidencia que há um baixo grau de desordem das moléculas. Além disso, os valores de ΔG° positivos demonstram que o processo é não espontâneo.

Na literatura não são reportados estudos em que a termodinâmica de dessorção de fósforo em materiais cerâmicos ou à base de argila é avaliada, para que sejam comparados aos resultados obtidos no presente trabalho.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho, foi possível concluir que os ensaios de cinética de dessorção mostraram que para o material cerâmico *in natura* o melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem e, para os materiais com pré-ativação química e termoquímica o melhor ajuste foi do modelo de pseudo-primeira ordem. As isotermas de equilíbrio para todos os materiais seguiram o modelo de Sips, indicando que o processo pode seguir Freundlich ou Langmuir, dependendo da concentração de fósforo adsorvida.

A termodinâmica da dessorção foi favorável para TIN e TTQA, e desfavorável para TQA por ser endotérmico, com baixo grau de desordenação das moléculas e não espontâneo, segundo os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

O discente agradece a UTFPR pela concessão da bolsa e ao LabSan-CT pelos equipamentos e estrutura necessários para realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, E.; JACOB, M. V.; BRODIE, G.; SCHNEIDER, P. A. Isotherms, kinetics and mechanism analysis of phosphorus recovery from aqueous solution by calcium-rich biochar produced from biosilids via macrowave pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 395-403. 2018.

FANG, H.; CUI, Z.; HE, G.; HUANG, L.; CHEN, M. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology. **Science of the Total Environment**, v. 605-606, p. 357-367. Jun. 2017.

GE, J.; MENG, X.; SONG, Y.; TERRACIANO, A. Effect of phosphate releasing in activated sludge on phosphorus removal from municipal wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1-8. 2017.

JALALI, M.; PEIKAM, E. N. Phosphorus sorption-desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan, Iran, related to their composition. **Environm Monit Assess**, v. 1, p. 537-552. 2013.

LALLEY, J.; HAN, C.; LI, X.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M. N. Phosphate adsorption using modified oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**. 2016.

MITROGIANNIS, D.; PSYCHOYOU, M.; BAZIOTICS, I.; INGLEZAKIS, V. J.; KOUKOUZAS, N.; TSOUKALAS, N.; PALLES, D.; KAMITSOS, E.; OIKONOMOU, G.; MARKOU, G. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 605-606, p. 357-367. Jun. 2017.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA, A. Water purification by using adsorbents: A review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187-240. 2018.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption Technology & Design. Elsevier Science & Technology Books. 274 p. 1998.

WANG, D.; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277-284. Jan. 2016.

WANG, Q.; LI, Y. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments on different origins. **Journal Soils Sediments**, p. 1159-1173. 2010.

YUAN, L.; QIU, Z.; YANG, J. Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1-11. 2018.