

Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada

A. L. P. Araujo¹; M. C. C. Silva¹; M. L. Gimenes², M. A. S. D. Barros²

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Termofluidinâmica, Laboratório de Engenharia Ambiental, c. postal: 6066, Campinas, SP.

²Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, Bloco D-90, 87020-230, Maringá-PR, Brasil.

alparaujo@feq.unicamp.br

(Recebido em 05 de agosto de 2009; aceito em 13 de dezembro de 2009)

Neste trabalho, foi avaliado o comportamento da adsorção de íons de zinco, presentes em solução aquosa, em argila bentonita Bofe em função da variação de temperatura e da concentração inicial de metal através das isotermas de adsorção e de seus parâmetros termodinâmicos. Os parâmetros variação de entropia (ΔS), variação de entalpia (ΔH) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculados pelo gráfico de $\ln(K_d)$ versus $1/T$. As isotermas de adsorção foram obtidas com os dados experimentais de equilíbrio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, tendo o primeiro apresentado os melhores resultados. Os testes termodinâmicos foram realizados nas temperaturas de 0, 25, 50 e 75 °C e constatou-se que o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico.

Palavras-chave: Adsorção, Argila, Zinco, entalpia, energia livre de Gibbs.

In this work, was evaluated the behavior of the adsorption of ions of zinc present in aqueous solution, in clay bentonita Bofe as a function of the temperature and of the concentration of the ion in the solution through the isotherms of adsorption and of your thermodynamic parameters. The parameters thermodynamic entropy variation (ΔS), entalpia variation (ΔH) and variation of the energy free from Gibbs (ΔG), they were calculated by the graph $\ln(K_d)$ versus $1/T$. The isotherms of adsorption were obtained with the experimental data of balance. The models of Langmuir and Freundlich were adjusted to the experimental data and the first presented the best results. The thermodynamic tests were accomplished in the temperatures of 0, 25, 50 and 75 °C and it was verified that the process of adsorption is spontaneous and exotérmico.

Keywords: Adsorption, clay, zinc, entalpia, energy free from Gibbs.

1. INTRODUÇÃO

O risco de contaminação do meio ambiente por metais pesados tem conduzido à pesquisas que possam impedir, ou pelo menos, minimizar os efeitos poluidores destes metais. Neste contexto, diversos processos têm sido propostos para reduzir a mobilidade dos metais pesados, entre eles o processo de adsorção por superfícies adsorventes, como a argila [1, 2, 3].

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade. Quimicamente as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, além de matéria orgânica e outras impurezas [4].

Conforme Valenzuela-Díaz et al., (1992) [5], bentonita é uma argila constituída principalmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas não importando qual seja a origem geológica. São materiais de granulação muito fina, composto por minerais do grupo das esmectitas, dotadas de alto teor de matéria coloidal, com propriedades semelhantes: em contato com a água, expande várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos [4].

Atualmente, a adsorção vem se apresentando como um processo viável, aplicado à tecnologia de remoção de metais pesados, tanto do ponto de vista operacional como econômico. As principais vantagens deste processo em relação à precipitação química é a recuperação de

metais, pequeno volume de lodo e capacidade de remover baixas concentrações de metais em efluentes [6].

Sanches et al., (1999) [7], estudando a capacidade de alguns minerais silicatados em adsorver metais pesados presentes em águas residuárias, verificaram que a bentonita, dentre outros minerais de argila, foi a que apresentou maior capacidade de adsorção de zinco. As bentonitas, assim como outros minerais de argila, vêm despertando interesses crescentes para sua utilização como materiais adsorventes alternativos [8].

Os principais fatores que influenciam o equilíbrio de adsorção são a estrutura porosa do sólido, sua heterogeneidade e suas propriedades químicas superficiais. O fenômeno de adsorção também depende das diferenças entre as propriedades químicas do solvente e adsorvato.

Este trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento da adsorção de zinco pela argila Bofe calcinada considerando seus parâmetros termodinâmicos como variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG), em soluções com diferentes temperaturas, a partir de dados experimentais obtidos em banho finito.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvente

Foi utilizada argila bentonita tipo Bofe proveniente de Boa-Vista - PB - Brasil. A argila foi inicialmente triturada e classificada em peneiras cujo diâmetro médio de partícula foi de 0,074 mm, em seguida, o material foi calcinado em mufla à 500°C por 24 horas.

Solução de metal

A partir do sal de nitrato de zinco hexahidratado, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ foi preparada uma solução de 1000 ppm que foi usada para diluição das soluções de adsorbato nas concentrações desejadas.

Experimentos de adsorção em batelada

Cinética de adsorção

Os experimentos foram conduzidos em banho finito, em erlenmeyer de 250 mL, contendo, cada frasco, 1,0 g de adsorvente e 100 mL de solução de nitrato de zinco (100 mg/L), em temperatura ambiente (25 °C), pH igual a 5,0 e agitação constante (200 rpm). Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retiradas alíquotas de solução e centrifugadas (6 min., 4000 rpm). O líquido sobrenadante foi diluído e a concentração do metal foi determinada em espectrômetro de absorção atômica (Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de acetileno).

O pH da solução aquosa de Zn(II) foi medido no início e no final de cada experimento e mantido no valor abaixo da mínima precipitação na forma de hidróxido ($Zn(OH)_2$) para garantir que ocorresse apenas o processo de adsorção. Quando necessário, o pH era ajustado por meio da adição de soluções diluídas de $NH_4(OH)$ ou HNO_3 .

Isotermas de adsorção

Foram realizados ensaios variando a concentração de adsorbato para obter as isotermas de adsorção e efetuar o estudo termodinâmico.

Os experimentos foram feitos pela adição de 100 mL de solução aquosa de nitrato de zinco em diferentes concentrações (variando de 3 a 200 ppm), nas condições usadas para o estudo cinético, por um tempo de interação de 120 minutos. Estes ensaios foram realizados em quatro temperaturas diferentes (0, 25, 50 e 75°C).

Após o tempo de equilíbrio, as amostras foram analisadas quanto à concentração do íon metálico remanescente na solução em espectrômetro de absorção atômica. A quantidade de metal adsorvida foi calculada utilizando a Equação 1:

$$Q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (1)$$

Em que:

Q: massa adsorvida de íon metálico por grama de adsorvente, (mg/g);

V: volume de solução, (mL);

C_i, C_f: concentração inicial e final do íon metálico, respectivamente, (mg/mL);

m: massa de adsorvente, (mg).

O equilíbrio de fases pode ser representado por isotermas que podem ajustar modelos matemáticos como os de Langmuir (Equação 2) e de Freundlich (Equação 4). Estes modelos foram usados para obter a relação entre as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e na fase sólida e foram ajustados às isotermas de adsorção obtidas para as temperaturas de 0, 25, 50 e 75°C.

a) Isoterma de Langmuir

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Em que: C_{eq} e q_{eq} são, respectivamente, as concentrações dos íons metálicos na fase líquida e na fase sólida;

b e q_m são coeficientes de Langmuir que representam a constante de equilíbrio para o equilíbrio adsorbato-adsorvente e a quantidade máxima adsorvida na monocamada.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas por um número adimensional constante, o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RL), dado pela Equação 3:

$$RL = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3)$$

Em que C₀ é a concentração inicial do metal na fase líquida.

O parâmetro RL indica a curvatura da isoterma de sorção: se RL > 1, a isoterma não é favorável; se RL = 1, linear; 0 < RL < 1, favorável; RL = 0, irreversível.

b) Isoterma de Freundlich

$$q_{eq} = (K_f \cdot C_{eq})^n \quad (4)$$

Em que: K_f e n são coeficientes de Freundlich.

Termodinâmica de adsorção

A determinação dos parâmetros termodinâmicos, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), que indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, foram determinados e avaliados usando as Equações termodinâmicas (5 e 6):

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln(K_d) = -\Delta G/RT = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (6)$$

Em que:

K_d = coeficiente de distribuição do adsorbato (L/g);

T = temperatura (K);

R = constante dos gases universal (8.314 × 10⁻³ kJ/(K.mol)).

O gráfico de ln(K_d) versus 1/T deve ser linear com inclinação da reta (-ΔH/R), e intercepta o eixo y em (ΔS/R), fornecendo os valores de ΔH e ΔS. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo. Um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se ΔG < 0. Todas essas relações são válidas quando a variação de entalpia permanece constante na faixa de temperatura considerada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isotermas de adsorção

Os valores obtidos experimentalmente de Zn(II) adsorvido em argila Bofe calcinada e as curvas obtidas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Figura 1.

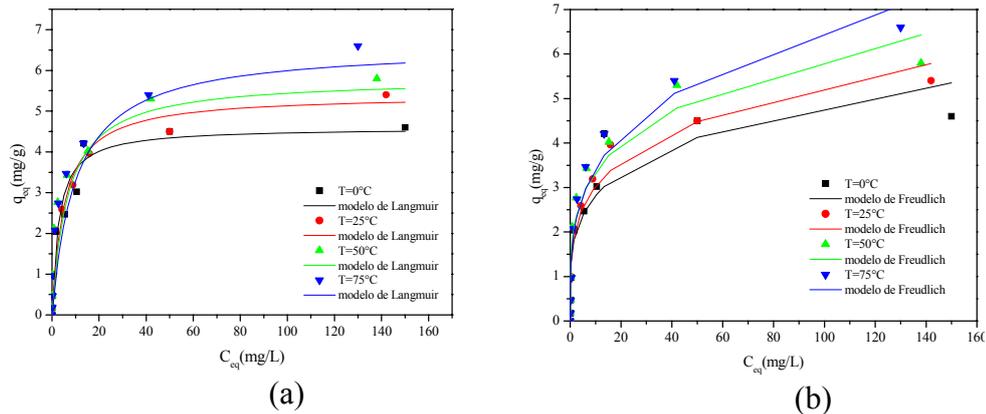


Figura 1: Isotermas de adsorção de Zn(II) ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=5,0$), modelo de (a) Langmuir e (b) Freundlich.

Pode-se observar na Figura 1 que, para todas as condições, as isotermas apresentaram, praticamente, o mesmo comportamento, para cada modelo, e podem ser classificadas como favoráveis. Verifica-se, ainda, que a capacidade máxima adsorvida cresce com o aumento da temperatura de processo, o que significa que o aumento de energia favorece a adsorção na superfície da argila, este efeito pode ser atribuído ao fato de que com o aumento da temperatura da solução aumenta a mobilidade das moléculas e, portanto facilita a difusão do Zn(II) na argila.

Kubilay (2007) [9] realizou experimentos de adsorção de zinco em argila bentonita e obteve a mesma tendência, ou seja, à medida que a temperatura aumenta a quantidade adsorvida de íon também aumenta.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais empregando o método de estimação não-linear Gauss-Newton do Statistica 7.0 for Windows®. Os coeficientes de regressão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros das Isotermas:

Isotermas	Parâmetros de cada modelo	$T=0^{\circ}\text{C}$	$T=25^{\circ}\text{C}$	$T=50^{\circ}\text{C}$	$T=75^{\circ}\text{C}$
Langmuir	q_m	4,41949	4,81951	5,0978	6,1329
	b	0,31281	0,3903	0,54763	0,26805
	R^2	0,9824	0,99975	0,98516	0,97153
Freundlich	kf	7,91206	9,19043	13,20515	7,69433
	n	0,23693	0,24473	0,24778	0,28365
	R^2	0,91188	0,93819	0,91955	0,93751

De acordo com o coeficiente de correlação dos dois modelos utilizados (Tabela 1), observa-se que o de Langmuir se adequou melhor às concentrações de Zn (II) adsorvido do que o de Freundlich. Resultados semelhantes foram obtidos por Bhattacharyya (2007) [10] na remoção de metais pesados em montmorillonita, por Tito (2008) [11] na remoção de Zn(II) em argila bentonita e por Guerra (2008) [1] na remoção de Zn(II) em argila caulinita.

A partir da constante de Langmuir (b) e da concentração inicial de zinco, para as quatro temperaturas, foram calculados o fator de separação adimensional (RL) visando avaliar a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente (Tabela 2).

Tabela 2: Valores do fator de separação (RL) para a adsorção de Zn(II) em argila Bofe calcinada.

C_0 (mg/L)	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C
1,92	0,6248	0,5716	0,4875	0,6602
4,9	0,3948	0,3434	0,2715	0,4323
10,2	0,2386	0,2008	0,1518	0,2678
22	0,1269	0,1043	0,0766	0,1450
30,12	0,0959	0,0784	0,0572	0,1102
40,73	0,0728	0,0592	0,0429	0,0839
55,49	0,0545	0,0441	0,0319	0,0630
95	0,0325	0,0263	0,0189	0,0378
196	0,0160	0,0129	0,0092	0,0187

Pode-se observar na Tabela 2 que para todas as temperaturas, os valores de RL para a adsorção de zinco pela argila Bofe calcinada estão entre 0 e 1, o que indica ser uma adsorção favorável em todas as temperaturas de estudo.

Estudo termodinâmico

Para verificar o efeito da temperatura na adsorção os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_d$ versus $1/T$ onde K_d é a constante de Langmuir que está relacionada com a energia de adsorção e T é a temperatura absoluta (Figura 2). Os parâmetros termodinâmicos encontram-se na Tabela 3.

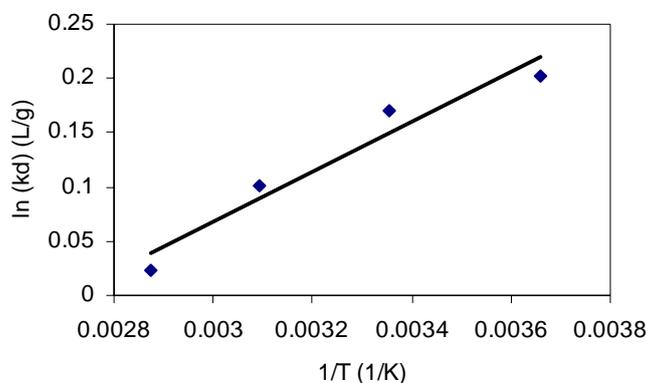


Figura 2: Parâmetros de Langmuir em função da temperatura.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos de adsorção

T (°C)	T (K)	K_d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
0	273,15	1,7553	- 1628,57	- 1,9	- 5,13
25	298,15	1,6768	- 1388,67		
50	323,15	1,2865	- 624,38		
75	348,15	1,225	- 460,87		

Observa-se na Tabela 3 que o ΔH é negativo indicando que a adsorção de Zn(II) em argila Bofe é um processo exotérmico para as diferentes temperaturas estudadas. O valor de ΔH é menor que 40 kJ/mol, indicando que o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), com ligações fracas de Van der Waals entre os íons Zn(II) e a argila.

A variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Valores negativos de ΔS sugerem

uma redução da randomicidade na interface sólido-solução durante a adsorção de zinco (II) em argila Bentonita Bofe.

Para todas as temperaturas estudadas, os valores negativos de ΔG mostram que termodinamicamente há uma redução na energia livre de Gibbs confirmando a viabilidade do processo de adsorção e que as interações argila-Zn(II) ocorreram de forma espontânea. Observa-se também que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é mais favorável em altas temperaturas.

Estes resultados estão de acordo com o obtido por Kubilay (2007) [9] em experimentos de adsorção para remoção de Zn(II) em argila bentonita variando a temperatura entre 293 e 353 K.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a argila bentonita Bofe apresentou capacidade adequada de adsorção de Zn(II) em solução aquosa. Os dados experimentais de equilíbrio ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Langmuir. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é exotérmico e as interações argila-Zn ocorreram de forma espontânea. Os resultados mostram que a argila bentonita Bofe calcinada pode ser usada para remoção de íons Zn(II) e que apresenta potencial para substituir outros adsorventes mais caros devido a sua alta disponibilidade, baixo custo e boas propriedades de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PNPd/CAPES e a FAPESP.

-
1. GUERRA, L. M.; AIROLDI, C. Anchored thiol smectite Clay-kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. *Journal of solid state chemistry*, v.10, p. 6-9, 2008.
 2. BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, v.136, p. 1-13, 2008.
 3. VELI, S.; ALYUZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials*, v.149, p. 226-233, 2007.
 4. SOUSA SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª Ed. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1992.
 5. VALENZUELA-DIAS, F.R.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. *Química industrial*. V. 44, p. 31-37, 1992.
 6. ALI, A. A. H., EL-BISHTAWI, R. Removal of Lead Ions Using Zeolite Tuff. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v.69, n. 12, pp. 27-34, 1997.
 7. SANCHEZ, A. G.; AYUSO, E. A, BLAS, O.J. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. *Clay minerals*, v.34, p. 469-477, 1999.
 8. LEON, A. T.; NUN, E.S.; RUBIO, J R. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. In: VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM, 2001.
 9. KUBILAY, S.; GURKAN, R; SAVRAN, A; SAHAN, T. Removal of Cu (II) and Zn (II) ions aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, p. 41-51, 2007.
 10. BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from water on montmorillonite: influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, p. 411-424, 2007.
 11. TITO, G.A.; CHAVES, L.H.G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R.S. Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. *Revista Caatinga*. 21 (3), p. 16-21, 2008.