



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Guerra, D. L.; Airoidi, C.; Lemos, V. P.; Angélica, R. S.; Viana, R. R.
Aplicação de AI-PILC na adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} utilizando modelos físico-químicos de
adsorção

Eclética Química, vol. 32, núm. 3, 2007, pp. 51-60
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42932308>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} utilizando modelos físico-químicos de adsorção

D. L. Guerra^{1*}, C. Airoidi¹, V. P. Lemos², R. S. Angélica², R. R. Viana³

¹UNICAMP - Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas - Cp 6154 - 13083-970 - Campinas - SP - Brasil

²UFPA-Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências-Cp 1611 - 66075-110 - Belém - Pa - Brasil.

³UFMT- Universidade Federal de Mato Grosso- Centro de Recursos Naturais - 78060-900 - Cuiabá-MT-Brasil.

*dlguerra@iqm.unicamp.br

Resumo: Amostra de esmectita pertencente a Serra de Maicuru (Estado do Pará, Norte do Brasil, região amazônica) foi pilarizada com Al_{13} . A Argila pilarizada com alumínio (Al-PILC) foi caracterizada por DRX, MEV e EDS. Para a análise textural foram utilizadas isotermas de adsorção-desorção utilizando o nitrogênio. Este artigo é dirigido ao estudo da adsorção de metais pesados. A adsorção dos íons de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} foi realizadas com a matriz Al-PILC em temperatura ambiente com soluções aquosas contendo os íons metálicos. Os modelos de adsorção adotados foram os de Langmuir, Freundlich e Temkin que foram aplicados aos valores obtidos experimentalmente com regressão linear. A equação de Langmuir foi o melhor modelo de linearização com $r = 0,999$. A equação de Freundlich apresentou limitações em altas concentrações, mas foram obtidos valores (K_e e n) bastante aceitáveis utilizando este modelo. Os parâmetros foram utilizados para calcular a quantidade de N_f em função de C_s .

Palavras-chave: isotermas de adsorção; metais pesados; Al-argila pilarizada.

Introdução

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial teve crescente importância na sociedade contemporânea. A indústria costuma ser responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental, como por exemplo, o acúmulo de matéria prima e insumos, que envolve sérios riscos desde o transporte até a disposição inadequada, no caso de indústrias químicas, cujos agentes poluentes podem ser metais pesados [1].

Um dos grandes trunfos da ciência dos materiais foi tentar mimetizar em laboratório os fenômenos que acontecem na natureza. Para tanto, foram utilizados,

em grande parte, os compostos extraídos do meio ambiente, ou em determinadas circunstâncias, os processos sintéticos são dirigidos para obter o mais próximo possível, os compostos desejados. Uma vez vencida esta etapa, o avanço do entendimento tem crescido de maneira bastante acentuada. Assim, os materiais naturais ou sintéticos podem viabilizar os mais variados processos químicos e/ou físicos, com enorme utilidade tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico. Em se tratando de compostos naturais, os filossilicatos despertam grande interesse neste campo de pesquisa [1-5]. Em se tratando dos sintéticos as modificações químicas são também possíveis, destacando o processo de pilarização, como acontece com a magadeíta, montmorilonita, caulinita e

mica, os quais são ainda bons trocadores catiônicos [1-3] e excelentes suportes catalíticos em diversas reações [6].

A primeira argila pilarizada foi obtida em laboratório há mais de cinco décadas [7], cujo método empregado derivou uma nova classe de materiais porosos que mais tarde passaram a ter uso como catalisadores heterogêneos e em processos físico e/ou quimissorção. Com a crise mundial de petróleo agravada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que tivessem as mesmas propriedades texturais das zeólitas [8].

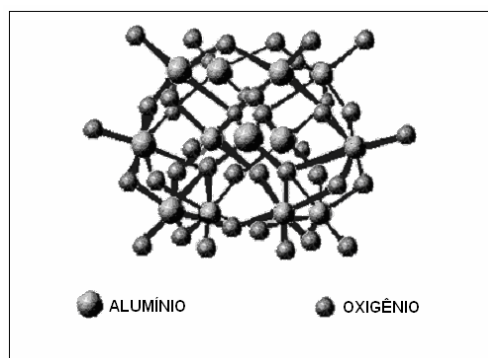


Figura 1-Estrutura Idealizada para o íon de Keggin [6].

A adsorção de metais pesados por superfícies minerais é um processo reconhecidamente importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos [9]. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes, sendo o mais utilizado o de precipitação que é inadequado no tratamento de grandes volumes de efluentes, devido à baixa eficiência e elevado custo [10]. Neste caso é mais adequado, a utilização de recursos naturais sem tratamentos prévios, como solos argilosos ferruginosos ricos em

substâncias húmicas [12-15], e submetidos a tratamentos, tendo-se como exemplos zeólitas naturais impregnadas com materiais magnéticos [6] e argilas pilarizadas com polihidroxicações de Al, Ti, Si, etc que se enquadram no grupo de materiais micro a mesoporosos desenvolvidos pela engenharia de materiais como ampla aplicação em catálise heterogênea [6] e como adsorventes [15].

Diversos estudos comprovam a eficiência das argilas em processos adsorptivos e catalíticos, sendo que as mais comuns empregadas em estudos de adsorção são as do grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita [9-13]. As esmectitas quando ativadas acidamente tornam-se ainda mais eficiente na adsorção por terem maior poder em reagir com as superfícies externas, devido ao aumento do número de sítios ácidos reativos. Com a evolução das pesquisas em busca de novos materiais que fossem utilizados como adsorventes, surgiram as zeólitas ativadas, em particular as peneiras moleculares, que atuam efetivamente com alto poder adsorptivo. No decorrer do avanço das pesquisas surgiram as argilas pilarizadas, contendo diversos polioxicações que produziram resultados satisfatórios em processos de adsorção. Vários metais pesados e aminas entre outros, foram testados em meio líquido como adsorventes, cujos resultados obtidos mostraram que as argilas pilarizadas são bastante eficientes [14-18].

As isotermas de adsorção de cobre obtidas com amostras de esmectitas pilarizadas com alumínio mostram um aumento do poder de adsorção em relação à natural, com variação das capacidades de

retenção catiônica entre 0,10 e 0,45 mmol g⁻¹, sendo, portanto, comparável com a capacidade obtida pelas zeólitas [18-20]. A acidez de uma série de cátions governa o perfil da isoterma de adsorção, a sequência de seletividade e a energética de interação adsorvente/adsorbato [21-28].

Amostras de bentonita tanto natural como pilarizada mostraram-se eficientes na remoção de cromo (III) de águas residuais de curtumes, verificou-se que quando pilarizada com titânico a capacidade de troca é menor do que a natural, com redução de 1850 para 25 ppm [29]. A melhor viabilidade de remoção foi o trabalho com a água residual em pH 5,0 e alguns estudos também enfocaram a retenção de cátions amônio, existentes em águas residuais e efluentes de fábricas de tintas, tendo como adsorvente as esmectitas pilarizadas com titânio [29,30].

A aplicação de esmectitas pilarizadas como adsorventes tem sido sugerida, pelo fato que estes materiais apresentam pilares que mantêm separadas as lamelas da argila e propiciam que as dimensões de suas cavidades tornem-se superiores aos das zeólitas [31-48]. Neste trabalho foi feita uma avaliação sobre o uso de esmectita pilarizada na adsorção do Cu(II), Ni(II) e Co(II), sendo selecionada uma amostra de esmectita da região noroeste do Estado do Pará que foi submetida à pilarização com polihidroxidação de alumínio (Al₁₃). Este estudo objetivou investigar a eficiências desta matriz pilarizada (Figura 1), em processo de adsorção de metais pesados em soluções aquosas de Ni(II), Cu(II), Co(II) e empregar os modelos de linearização de Langmuir, Freundlich,

Temkin para ajustar os dados experimentais aos modelos de isotermas.

Materiais e Métodos

Esmectita Original

A amostra natural de esmectita empregada pertence a um perfil laterítico, proveniente da Serra de Maicuru, situada no Município de Monte Alegre, Pará Brasil. Apresenta capacidade de troca catiônica (CTC) igual a 58 meq/100g de argila, com fórmula estrutural:

$(\text{Si}_{2,54}\text{Al}_{0,41})^{\text{IV}}(\text{Al}_{2,48}\text{Fe}_{0,79}\text{Mg}_{0,06}\text{Ti}_{0,74})^{\text{VI}}(\text{Ca}_{0,29}\text{Na}_{0,21}\text{K}_{0,25})\text{O}_{20}\text{H}_4$, os símbolos IV e VI indicam coordenadas atômicas tetraédricas e octaédricas respectivamente.

Preparação da Solução Pilarizante de Al

A solução pilarizante foi preparada a partir da mistura de 0,20 mol.L⁻¹ de AlCl₃.6H₂O com NaOH 0,20 mol.L⁻¹, que foi composta na razão molar (OH/Al) = 2.0. A solução foi preparada em temperatura ambiente sob agitação magnética por um período de 3 h e envelhecida por um período de 4 dias. Após este tempo de envelhecimento a solução apresentou pH 4,0.

Processo de Pilarização

A matriz em forma natural foi preparada previamente em atmosfera de etilenoglicol em temperatura ambiente por um período de 24 h, posteriormente foi posta em agitação magnética com a solução pilarizante por um período de 3 h em temperatura de 25 °C (processo de intercalação). Após a intercalação a amostra foi filtrada, lavada, secada a 60 °C, calcinada em temperatura de 450 °C e conservada em dessecador por todo o período que compreende utilização dos métodos de caracterização.

Métodos de Caracterização

Para a obtenção de espectros de DRX, Foi utilizado o método do pó para uma amostra sem orientação preferencial o equipamento utilizado é de marca Philips PW1050, controlado por um sistema PW 3710, com radiação K α do cobre (1,54060 Å), monocromatizador e gerador de tensão e corrente para 45 KV, corrente de 35 mA e passo de 1°/min.

A análise química das amostras natural e pilarizada foi realizada pelo método de absorção atômica para os elementos Na, K, Ca, Mg, Al; para os elementos Si, Fe, Ti foi utilizado o método de espectroscopia na região do visível, Fe sob a forma do complexo ortofenantrolina ferrosa e Ti como peróxido complexo.

A determinação da área específica (AE), volume total dos poros (VTP) e diâmetro médio dos poros (DMP) foram obtidos a partir de 0,249 g de cada amostra. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de 150 °C pelo período de 1 h. Após o esfriamento, as amostras foram resfriadas com nitrogênio a 77 K em um analisador de adsorção gasosa Quantachrome/nova-1200/5.01, iniciou-se as análises que duraram 7 h. Através dessas análises foram obtidas as respectivas isotermas de adsorção-desorção. A partir dos dados das isotermas foram calculados os valores de AE e VP. A área específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Taller) e o volume total de poros, calculado a pressão parcial (p/p_0) de 0,998 pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Para os estudos de MEV (Microscopia Eletrônica de Varedura) e EDS (Energy Dispersive X-Ray detector) as amostras foram preparadas em laminas orientadas em temperatura de 25 °C e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção de imagens e análises químicas pelo método EDS. O instrumento utilizado foi um modelo LEO- ZEISS, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens

secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm.

Procedimento e técnica utilizada para a determinação da adsorção dos metais

A quantidade da capacidade de adsorção dos cátions divalentes por grama da matriz N_f , Ni^{2+} (nitrato de níquel, VETEC), Cu^{2+} (nitrato de cobre, VETEC), Co^{2+} (nitrato de cobalto, VETEC) pela argila pilarizada e foi feita utilizando o método de batelada em que uma massa de 0,050 g de argila pilarizada em 20,0 cm³ de água deionizada recebe alíquotas que variam e 1,00 a 2,00 cm³ de uma solução de 0,050 mol dm⁻³ de cátions, previamente padronizadas. A quantificação foi feita através de ICP-OES em um equipamento Perkin Elmer 3000DV, utilizando o sobrenadante de cada ponto. Para a leitura os sobrenadantes sofreram diluições para adequar cada concentração à janela de leitura do equipamento. O valor de cada N_f foi determinado pela Equação 1.

$$N_f = (N_{ad} - N_s) / m \quad (1)$$

onde N_f é o número de moles fixos por grama de matriz, N_{ad} é o número de moles adicionados inicialmente na matriz, N_s é o número de moles encontrado no sobrenadante e número máximo de moles na formação da monocamada e m é a massa da matriz utilizada. O modelo utilizado na análise da isoterma construída por cada ponto foi o de Langmuir descrito pela Equação 2.

$$[C_s / N_f] = [1 / (K \times b)] + [C_s / b] \quad (2)$$

onde C_s é a concentração em mol dm⁻³ do sobrenadante em equilíbrio e b é uma constante de proporcionalidade que contempla a constante de equilíbrio K.

Considerando C_s / N_f como variável dependente e C_s como variável independente obtêm-se os valores de K e b, em que $1 / K b$ é o coeficiente linear e $1 / b$ é o coeficiente angular da reta.

A equação de Freundlich é a seguinte:

$$N_f = K_f C_s^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

onde n indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e K_f pode sugerir a adsorção do íon no material. Aplicando propriedades logarítmicas temos:

$$\text{Log} N_f = \text{Log} K_f + \frac{1}{n} \text{Log} C \quad (4)$$

Fazendo-se o gráfico de $\text{Log} N_f$ versus $\text{Log} C$, obtêm-se os valores de K_f e n , onde $\text{Log} K_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

A equação de Temkin é a seguinte:

$$N_f = A \text{Ln} C + B \quad (5)$$

em que A e B são parâmetros de equação. Fazendo-se o gráfico de N_f versus $\text{Ln} C$, obtêm-se os valores de A e B , onde B é o coeficiente linear e A é o coeficiente angular da reta. Os coeficientes obtidos a partir destas equações foram utilizados para ajustar o modelo teórico aos dados experimentais.

Resultados e Discussão

Caracterização da Argila Pilarizada

Os resultados encontrados na DRX para valores de d_{001} estão apresentados na Tabela 2. Na Figura 2 são apresentados os difratogramas da amostra pilarizada na razão de molar 2 e calcinação em 450 °C (temperatura ideal para a calcinação apontada pela literatura), foi verificado que valor de d_{001} cresceu de 14,02 para 18,45 Å. E observado também, uma boa forma do pico d_{001} , sugerindo que não houve interferência significativa no grau de cristalinidade da matriz natural com o a introdução do íon de kegglin (Al_{13}). Fatos que comprovam a eficiência do processo de pilarização com este íon. Esta modificação estrutural possivelmente propiciará melhoria no processo de adsorção desta matriz pilarizada em relação aquele obtido com a matriz em forma natural

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química antes e depois da pilarização, através da análise química é possível verificar a quantidade de alumínio introduzido na estrutura da

esmectita. Observa-se que o valor de Al aumenta com a introdução do íon de alumínio na estrutura da matriz, chegando a um valor 26,95% e os valores de Ca, Na, K decaíram, levando a conclusão que ocorreu a troca iônica esperada com o íon intercalante.

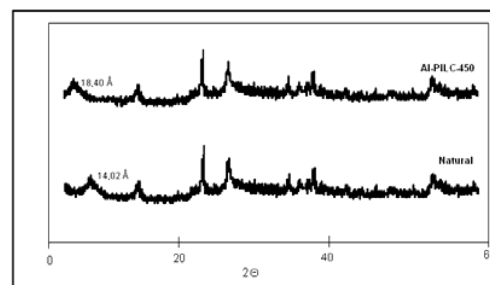


Figura 2. Resultados de difração de raios-x das amostras: Natural e pilarizada com Al_{13} .

Tabela 1. Análise química mostrando a variação da composição na estrutura da esmectita, com o processo de pilarização.

Amostras	% Al_2O_3	% CaO	% Na_2O	% K_2O
Natural	17,89	4,78	1,204	3,80
Al-PILC-450	26,95	0,94	0,170	2,02

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da análise textural: Área específica (AE); Volume total de poros (VTP); Diâmetro médio dos poros (DMP). Foi comprovado que com a pilarização, o valor da área específica cresceu atingindo o valor de 198,0 Å, analisando a isoterma de adsorção/desorção de N_2 , formada para a amostra pilarizada, é observado que ela pertence à classificação do tipo IV, segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) [20] (Figura 3). Houve a formação de ciclo de Histerese em altas pressões relativas na amostra pilarizada, característica dos materiais mesoporosos, podendo conter microporos. Um ligeiro afastamento de curva observado em baixas pressões. Este tipo de efeito está relacionado com fenômeno de expansão que é característico de materiais cujo grau de expansão do sólido, durante a adsorção depende da rigidez deste sólido.

Tabela 2. Resultados da Análise textural das esmectitas natural e pilarizadas nas razões molares em estudo.

Amostras	AE (m ² /g)	VTP (cm ³ /g)	DMP (Å)
Natural	44,37	0,12	45,09
Al-PILC-450	198,03	0,47	76,87

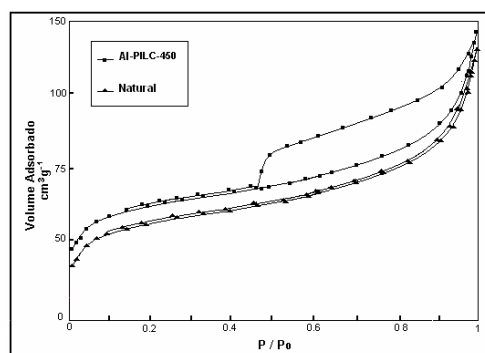


Figura 3. Isotermas de Adsorção-desorção das argilas natural e pilarizada.

Com base nos resultados do MEV (Figura 4) fornecidos para a matriz pilarizada, é possível afirmar que o processo de pilarização não produz nenhuma mudança na morfologia da esmectita, quando pilarizada com alumínio no método empregado. Foi observado que depois da pilarização a esmectita permaneceu na forma de cristal primitivo, apresentando-se de forma foliada com ilita nas extremidades, fato comprovado pela variação da composição química que foi observada pela análise química pontual pelo método EDS. Os resultados apresentaram uma queda acentuada nos percentuais de FeO₂ (11,65 para 2,46%), alteração nos valores de Si e Al e aparecimento de teor significativo de potássio que pode estar associado à presença do íon na região interlamelar do mineral ilita, que apresenta naturalmente propriedades estruturais semelhantes aos da mica e moscovita [21]. Comparando os valores da análise elementar fornecida pelo EDS, Para a argila natural e pilarizada, foi observado maior

concentração de alumínio na matriz pilarizada.

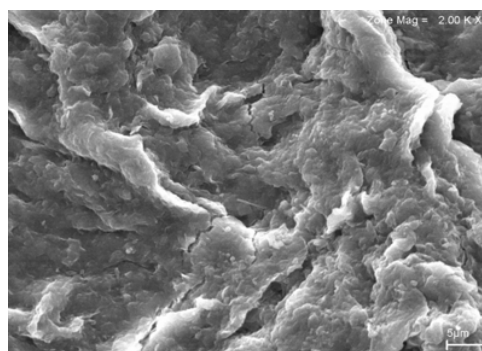


Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da argila pilarizada.

Resultados de Adsorção com Metais Pesados

Nos processos de adsorção normalmente prima-se por escolher equações que tenham a característica de ser facilmente linearizáveis e conseqüentemente estimar os parâmetros graficamente [31]. Os modelos comumente empregados são Langmuir, Freundlich e Temkin (Figura5).

A teoria de Langmuir fundamenta-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamadas e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido [41-45]. O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicados a matrizes naturais quimicamente modificadas como argilas pilarizadas, descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração, mas estabelecendo valores maiores, esta equação apresenta limitações nas condições de contorno em considerar a quantidade de íons presentes nas superfícies internas, externas e região interlamelar da matriz [45].

A teoria de Temkin parte do princípio que não existe diferenciação na estabilidade dos centros de adsorção que se considera na região externa dos pilares e nas superfícies internas que foram expostas com a pilarização e que os sítios mais

energéticos são primeiramente ocupados pelos íons previamente em solução aquosa, estabelecendo uma relação de inversão proporcional entre afinidade eletrônica e adsorção [45].

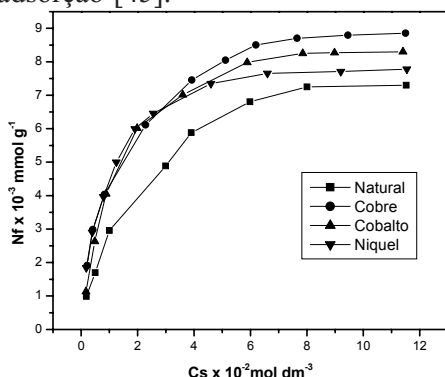


Figura 5. Isotermas de adsorção para os metais em estudo onde a argila pilarizada atua como adsorvente e a argila natural adsorvendo o cobre.

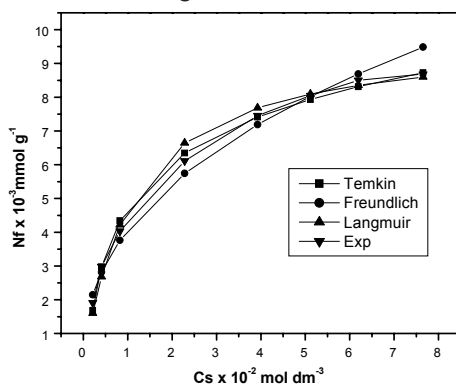


Figura 6. Argila pilarizada com Alumínio (Al_{13}) adsorvendo o cobre.

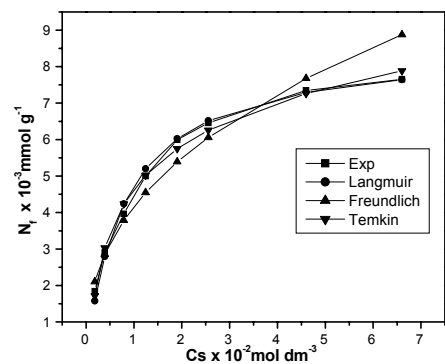


Figura 7. argila pilarizada com alumínio (Al_{13}) adsorvendo Níquel.

Comparando os resultados obtidos com as isotermas de adsorção (Figuras 6, 7, 8), verifica-se que a adsorção de cobre foi maior, atingindo a concentração de equilíbrio em $N_f = 8,60 \text{ mmol g}^{-1}$, a adsorção de cobalto atingiu o valor de $8,30 \text{ mmol g}^{-1}$ e níquel teve menor afinidade com a matriz alcançando o valor máximo de $7,65 \text{ mmol g}^{-1}$. A complexão de íons metálicos com ligantes imobilizados em superfícies externa e interna da estrutura esmectítica e parte exterior dos pilares é comandada pelo microambiente em torno dos ligantes, geralmente centros básicos que são formados como assessorios nos pilares e hidroxilas ainda existentes nas superfícies, principalmente nas internas, onde a remoção da água é dificultada pela posição de folhas tetraédrica e octaédricas e ainda grupos hidroxilas remanescentes ainda da estrutura primitiva da argila, presentes na região interlamelar, ou seja, o processo de quimissorção é controlado pelo posicionamento e quantidade de agrupamentos hidroxilas em regiões periféricas (como bordas das lamelas) e central da estrutura.

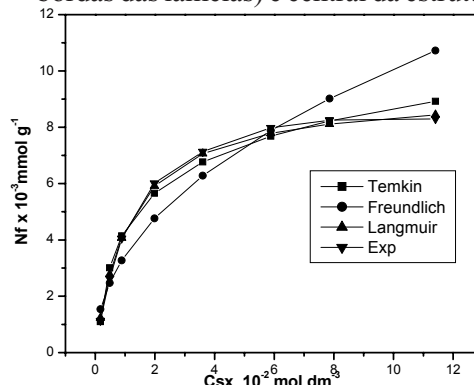


Figura 8. Argila pilarizada com alumínio (Al_{13}) adsorvendo cobalto.

O desvio médio relativo é fator determinante para a escolha do modelo de isoterma que melhor ajustará os dados experimentais, ou seja, o modelo é mais eficiente e adequado ao sistema, quando apresentar um menor desvio médio relativo.

Na Tabela 3 estão apresentadas às equações propostas para o sistema. Pode-se observar que as equações que melhor reproduzem os dados experimentais foram a

de Langmuir (2,9 %), Temkin (3,5 e 3,7). Os modelos que tiveram desvio padrão na faixa em 5 a 6 % foram classificados como modelagem matemática satisfatória, acima desta faixa com Freundlich (16,66 %) indica que a equação não ajustou os dados experimentais adequadamente. Fato que pode ser explicado pelos parâmetros n e K_f de Freundlich não apresentarem nenhum significado físico e a isoterma formada por este modelo de linearização descreve satisfatoriamente a adsorção do metal dentro de faixa de concentração relativamente baixa, mas acima dela a logística do modelo sofre com limitações, entre elas a irregularidade na condição de contorno adequada da matriz. Os desvios relativos médios (Eq. 6) foram calculados segundo a equação:

$$DMR = \frac{100}{n} \sum_{n=1}^n \left| \frac{N_f \text{ exp} - N_f \text{ calc.}}{N_f \text{ exp}} \right| \quad (6)$$

Em que n é o número de dados de adsorção.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados dos coeficientes de correlação linear obtidos a partir das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin, indicam que os três modelos de adsorção apresentaram-se significativamente capazes de quantificar o metal adsorvido pela matriz pilarizada. O modelo de Langmuir apresenta uma vantagem significativa sobre os outros modelos, pois permite quantificar a capacidade de adsorção de íons presentes na estrutura da matriz e avaliar a constante relacionada com a energia de ligação.

Tabela3- Equações encontradas com a utilização dos modelos de linearização para a argila pilarizada.

Adsorbato	Modelo	Equação	Desvio médio relativo (%)
Níquel	Langmuir	$N = 10,6123 / (1 + 1,2371 C)$	5,42
Níquel	Freundlich	$N = 4,16437 C^{0,40095}$	7,941
Níquel	Temkin	$N = 1,17178 \ln C + 4,564$	3,757
Cobre	Langmuir	$N = 8,97746 / (1 + 0,9132 C)$	5,758
Cobre	Freundlich	$N = 4,07774 C^{0,41495}$	5,731
Cobre	Temkin	$N = 1,96842 \ln C + 4,7226$	3,584
Cobalto	Langmuir	$N = 8,2156 / (1 + 0,88547 C)$	2,921
Cobalto	Freundlich	$N = 3,46633 C^{0,46393}$	16,66
Cobalto	Temkin	$N = 1,86963 \ln C + 4,3727$	5,322

Conclusões

Os modelos adotados para a análise das isotermas apresentaram valores bastante próximos daqueles encontrados na isoterma experimental, havendo variação maior no modelo de Freundlich, os resultados encontrados com as equações lineares são bastante semelhantes a resultados encontrados na literatura onde foi utilizado método computacional não linear, utilizado o programa “Enzefitte”. Observando os resultados de adsorção é possível estabelecer relação entre o número de íons adsorvidos e o número de sítios básicos produzidos com o processo de pilarização. Neste estudo os

Tabela 4 - Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção dos metais em argila pilarizada com Al_{13} .

Adsorbato	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	b	K	r^2	kf	n	r^2	B	A	r^2
Níquel	8,5778	1,23719	0,999	4,16438	2,49408	0,98	4,64385	1,71782	0,996
Cobre	9,8309	0,91319	0,987	4,07774	2,40993	0,992	4,72264	1,96842	0,997
Cobalto	9,27815	0,88547	0,999	3,46633	2,1555	0,958	4,37265	1,86963	0,992

valores de K e b nas equações de Langmuir e Freundlich apresentaram menores variações quando a formação de patamar na isoterma foi estabelecida, ou seja, este fato é o indicativo que houve a saturação dos centros ácidos do novo sistema esmectítico produzido com o processo de pilarização, provocando a estabilidade das duas variáveis que regem o processo de adsorção.

O método de regressão linear adotado neste trabalho não produziu desvio

sistemático significativo das isotermas ajustadas, logo poderá ser utilizado com sucesso, para descrever processos de troca iônica e de remoção de íons metálicos presentes em efluentes industriais como, por exemplo, as indústrias de papel e na extração mineral inadequada com a problemática da adição de contaminantes em efluentes.

Recebido em: 03/05/2007

Aceito em: 05/07/2007

D. L. Guerra, C. Airoidi, V. P. Lemos, R. S. Angélica, R. R. Viana. Application of Al-PILC in the adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} e CO^{2+} using adsorption physico-chemical models.

Abstract: Smectite sample from the Serra de Maicuru area (Pará state, northern Brazil, Amazon region) were used for the pillaring process with Al_{13} . Aluminum pillared clay (Al-PILC) was characterized by XRD, SEM and EDS. the textural analysis using nitrogen adsorption-desorption isotherms. The aim of this paper is to study in how Al-PILC adsorb heavy metals. The adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ions from aqueous solution in room temperature by Al-PILC have been carried out. The Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm models have been applied to fit the experimental data, with the first model well adjusted with $r = 0.999$. The one-surface Langmuir equation provided the best fit to the data. The Freundlich equation presented limitations in rises concentrations, but acceptable values of parameters were obtained (K_f and n) with the use of the three models. The parameters were used to calculate the amount adsorbed N_p a function constant C_s .

Keywords: adsorption isotherms; heavy metals; Al-pillared clay.

Referências

- [1] C. Airoidi, Química de coordenação fundamentos e atualidades, Editora Átomo, Campinas, 2005, Cap. 5, 1ed.
- [2] S. Odendahl, Pulp Paper Canada, 95 (1994) 30.
- [3] H. R. Buser, Environ. Sci. Technol. , 29 (1995) 2133.
- [4] J. A. Pontin, S. Massaro, Poluição Química, Editora Brasilienses, São Paulo-SP, 1992; p 1.
- [5] M. G. Fonseca, C. Airoidi, Thermochim. Acta, 1 (2000) 359.
- [6] S. B. C. Pergher, A. Corma, V. Fornes, Quim. Nova, 22 (1999) 693.
- [7] R. M. Barrer, D. M. McLeod, Trans Faraday Soc., 51 (1955) 1290.
- [8] D. E. W. Vaughan, Catal. Today, 2 (1988) 187.
- [9] M. Steat, J. W. Patrick, M. J. C. Perez, Wat. Res., 29 (1995) 467.
- [10] R. Takehita, Y. Akimoto, S. Nito, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1186.
- [11] T. B. Boving, X. J. Wareg, M. L. Brusseau, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 764.
- [12] W. R. Heatley, W. M. Barfield, Tappi J. 78 (1995) 197.
- [13] C. Terras, P. Vandervivere, W. Veestraete, Wat. Sci. Technol. 39 (1999) 81.
- [14] J. Sterte, Catal. Today. 2 (1988) 219.
- [15] J. T. Klopogge, R. Evans. L. Hickey, R. L. Frost, Appl. Clay Sci. 20 (2002) 157.
- [16] C. F. Gomes, Argilas - o que são e para que servem; Fundação Caloust Gulbenkian, Lisboa, 1988, 2ed.
- [17] S. Moreno, E. Guitierrez, A. Alvarez, N.G. Papayannakos, G. Poncelet, Appl. Catal. 165 (1997) 103.
- [18] J. L. Valverde, P. Sanchez, F. Dourado, C. B. Molina, A. Romero, Micropor. Mesopor. Mater. 54 (2002) 155.
- [19] C. Ooka, H. Yoshida, M. Horio, K. Suzuki, T. Hattori, Appl. Catal. 41 (2003) 313.
- [20] N. Maes, I. Hielen, P. Cool, E. F. Vansant, Appl. Clay Sci. 12 (1997) 43.
- [21] A. Bahamonde, F. Mohino, M. Rebollar, M. Yates, P. Avila, S. Mendioroz, Catal. Today 69 (2001) 233.
- [22] C. Volzone, Micropor. Mesopor. Mater. 49 (2001) 197.
- [23] M. Sychev, M. Rozwadowski, A. P. B. Sommen, V. H. J. Beer, R. A van Santen, Micropor. Mesopor. Mater. 37 (2004) 187.
- [24] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas; Edgard Blücher, São Paulo, 1989, v. 1, 2ª ed.

- [25] C. J. B. Mott, *Catal. Today*. 2 (1988) 199.
- [26] T. J. Pinnavaia, *Science*. 220 (1983) 365.
- [27] M. G. Fonseca, A. S. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 533.
- [28] J. F. Luna, U. Schuchardt, *Quim. Nova*. 22 (1999) 104.
- [29] M. L. Occelli, J. T. Hsu, L. G. Galya, *J. Mol. Catal.* 33 (1985) 371.
- [30] P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou, C. B. Molina, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 267-281.
- [31] C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova*. 23 (2000) 496.
- [32] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova* 23 (2003) 699.
- [33] C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim, C. Airoidi, *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 197.
- [34] L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Polyhedron*. 19 (2000) 367.
- [35] K. B. Brandt R. A., Kydd, *Appl. Catal.* 165 (1997) 327.
- [36] N. D. Hutson, M. J. Hoesksta, R. T. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 28 (1999) 267.
- [37] M. L. Occelli, R. M. Tindwa, *Clays Clay Miner.* 32 (1983) 22.
- [38] A. Bahamond, F. Mohino, M. Rebolar, M. Yates, P. Avila, S. Mendioroz, *Catal. Today*, 69 (2001) 233.
- [39] J. Y. Bottero, M. Axelos D. Tchoubar, J. M. Cases, J. J. Fripiat, F. Fiessinger, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1987) 117.
- [40] D. Zhao, *Chem. Mater.* 4 (1993) 1433.
- [41] G. W. Blindley, R. E. Samples, *Clay Clay Miner.* 12 (1997) 229.
- [42] L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Quim. Nova* 22 (1999) 246.
- [43] M.G. Fonseca, A.S. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 533.
- [44] C. Airoidi, L.M. Nunes, R.F. Farias, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 2081.
- [45] L.M. Nunes, C. Airoidi, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2069.