

Estudo da adsorção de íons fosfato em matriz inorgânica

(Adsorption study of phosphate from aqueous solution in inorganic matrix)

L. A. Rodrigues, M. L. C. P. da Silva

Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP, C.P. 116

Lorena, SP 12600-000

mlcaetano@dequi.eel.usp.br

Resumo

Este trabalho visa a preparação, caracterização e estudo da adsorção de íons fosfato em óxido de tungstênio hidratado preparado pela lixiviação ácida do tungstato de sódio. Parte desse material (S1) foi tratado termicamente a 100 °C para a obtenção de um material com características diferenciadas (S1/Δ). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Através da constante Q_0 , relacionada com a capacidade de adsorção máxima, observou-se que o S1 possui maior capacidade de adsorção para íons fosfato que o S1/Δ. Pelos resultados de ΔG , observou-se que os íons fosfato foram adsorvidos através de reações energeticamente favoráveis para toda a faixa de concentração estudada.

Palavras-chave: óxido de tungstênio hidratado, adsorção, isoterma de Langmuir.

Abstract

This work reports the preparation, characterization and adsorption study of phosphate on hydrous tungsten oxides prepared by acid lixiviation of sodium tungstate. Part of this material (S1) was heated at 100 °C resulting in a material with differentiated characteristics (S1/Δ). The materials prepared were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Through the Q_0 constant, related with the capacity of maximum adsorption, it was observed that the S1 sample presented better adsorption capacity than the S1/Δ. The ΔG values show that PO_4^{3-} had been adsorbed through favorable reactions for all range of studied concentration.

Keywords: hydrous tungsten oxides, adsorption, Langmuir isotherm.

INTRODUÇÃO

Os íons fosfato são despejados no ambiente aquático através da lixiviação de rochas bem como por atividades agrícola, industrial e usos domésticos [1, 2]. Estes são geralmente encontrados em efluentes com baixas concentrações na forma de fosfato orgânico, fosfato inorgânico, ortofosfato e polifosfato [1]. Embora seja um nutriente essencial, quando em excesso promove o crescimento de macro e microorganismos aquáticos que se transformam na principal causa da eutrofização dos corpos de água receptores [3-6]. O excesso de íons fosfato em efluentes também causa a acidificação e a degradação dos corpos de água, devido à alta demanda biológica de oxigênio, destruindo a vida aquática [7, 8].

No tratamento de efluentes várias técnicas de remoção de íons fosfato têm sido usadas, incluindo a precipitação química, a remoção biológica de fósforo, a cristalização, a adsorção e a troca iônica. Atualmente, a maior parte dos tratamentos são realizados pela técnica da precipitação química [9, 10]. Porém, esta técnica é ineficiente quando os íons fosfato estão na concentração de traços [2], e estão sujeitos a custos e problemas de manipulação do precipitado,

sua eliminação e neutralização do efluente [5]. Sendo assim, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção [5, 10]. Alguns métodos físicos têm provado serem muito caros, como no caso da osmose reversa e eletrodialise, ou ineficiente, removendo apenas cerca de 10% do total de íons fosfato. O tratamento biológico pode remover mais que 97% do total de íons fosfato, mas este processo pode ser variável devido às dificuldades operacionais encontradas [3]. O processo de adsorção é um dos métodos mais eficientes para remoção de íons fosfato dos efluentes, sendo este adsorvido na superfície do sólido adsorvente. A vantagem dessa técnica sobre as outras é a baixa formação de resíduos, a possibilidade de regeneração dos adsorventes [10] e a aplicação de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes [11, 12].

Nos últimos anos, vários adsorventes têm sido desenvolvidos para a remoção de íons fosfato, tais como: hidróxidos duplos lamelares [2], óxidos hidratados [9], lama vermelha [13], dolomita [3, 14], sulfato de alumínio [15], hidróxidos metálicos [7, 16], goethite [17-19] e outros tipos de solos [20-24].

O objetivo deste trabalho foi estudar a preparação, a

caracterização e o estudo dos parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de íons fosfato em óxido de tungstênio hidratado preparado pela lixiviação ácida do tungstato de sódio, bem como a avaliação do efeito do tratamento térmico realizado na matriz sobre sua capacidade de adsorção.

EXPERIMENTAL

Síntese do tungstato de sódio

O tungstato de sódio foi preparado pela fusão alcalina do trióxido de tungstênio com carbonato de sódio, na proporção 1:6, em cadinho de porcelana. Esta fusão foi realizada em um forno tipo mufla a uma temperatura de 900 °C por aproximadamente 40 min.

Síntese do óxido de tungstênio hidratado

O óxido de tungstênio (VI) hidratado foi preparado a partir da lixiviação do tungstato de sódio com solução de ácido clorídrico. O precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada até pH 5. O material foi seco em estufa a 50 °C por 48 h. Parte desse material (S1) foi tratado termicamente a 100 °C para a obtenção de um material com características diferenciadas (S1/Δ).

Caracterização do óxido de tungstênio hidratado

Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X, termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS). Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X Rich Seifert, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5 s) para valores de 2θ entre 10 e 70°.

A análise térmica foi realizada em uma termobalança Shimadzu modelo TG-50, com razão de aquecimento 20 °C min^{-1} em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP a baixo vácuo acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

Estudo da adsorção de íons fosfato

A adsorção de íons fosfato sobre o óxido de tungstênio (VI) hidratado foi realizada pelo processo batelada à temperatura ambiente e pH=2. Amostras de 0,1 g do óxido foram agitadas com soluções de KH_2PO_4 de diferentes concentrações, durante 5 min. Após o período de agitação, a solução foi filtrada. Em seguida, alíquotas da solução foram utilizadas para a determinação de íons fosfato pelo método baseado no emprego do complexo fosfomolibdico usando ácido ascórbico como redutor [25].

Abordagem termodinâmica

O estudo da energia livre de Gibbs foi realizado para uma

análise da extensão e espontaneidade da reação de adsorção PO_4^{-3} estudada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos materiais preparados (S1 e S1/Δ) mostram características de materiais amorfos sem picos definidos (Fig. 1). Em trabalhos anteriores [26] observou-se que os materiais preparados de forma semelhante apresentaram picos bem definidos. Dessa forma, foi feita uma análise por EDS para verificar a composição do óxido metálico hidratado. Analisou-se apenas a composição do S1, já que este foi o material de partida do S1/Δ. A análise por EDS (Tabela I) apresentou 10% de silício em peso na composição da matriz. A presença do elemento silício é decorrente do ataque sofrido pelo cadinho de porcelana na etapa de fusão alcalina do trióxido de tungstênio, contaminando o material sintetizado.

Pela curva termogravimétrica do S1 (Fig. 2) e do S1/Δ (Fig. 3) observou-se uma perda de massa ocorrendo em duas etapas distintas na faixa de temperatura de 25 a 600 °C. Para o S1 observou-se uma perda de massa de 9,8% na primeira etapa, entre as temperaturas de 25 a 250 °C, decorrente da eliminação das moléculas de água mais fracamente ligadas à matriz, enquanto que na segunda etapa, entre 250 e 600 °C,

Tabela I - Composição química dos materiais preparados.

[Table I - Chemical composition of the prepared materials.]

Material	elemento	% peso	% atômica
S1	O	36	78
	Si	10	12
	W	54	10

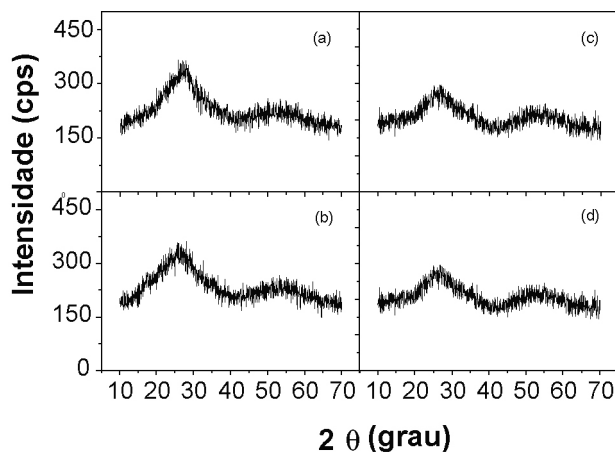


Figura 1: Difratograma de raios X do: (A) S1, (B) S1/Δ após a adsorção de PO_4^{-3} e (D) S1/Δ após a adsorção de PO_4^{-3} . [Figure 1: X-ray diffraction patterns of: (A) S1, (B) S1/Δ after the PO_4^{-3} adsorption and (D) S1/Δ after the PO_4^{-3} adsorption].

observou-se uma perda de massa de 2,2% decorrente da eliminação das moléculas de água que estavam mais fortemente ligadas a matriz [27]. A curva DTG mostra que as primeiras águas saem em 114 °C e as últimas em 345 °C. Porém a curva termogravimétrica do S1/Δ apresentou uma menor perda de massa em relação ao S1, no intervalo de temperatura entre 25 a 250 °C. Pode-se observar que somente cerca de 3,6% dessa água foi eliminada. Silva [26] observou que o S1 tratado termicamente a 100 °C eliminou totalmente as águas mais fracamente ligadas, o que não ocorreu nesse trabalho. Dessa forma, os dados de TG confirmam a contaminação da matriz inorgânica, conforme determinado pela análise EDS. A curva DTG mostra que as primeiras águas saem a 138 °C, 24 °C acima da temperatura observada para o material sem tratamento térmico; enquanto que as últimas saem na mesma temperatura (345 °C). A Tabela II mostra os resultados obtidos pelas curvas termogravimétricas.

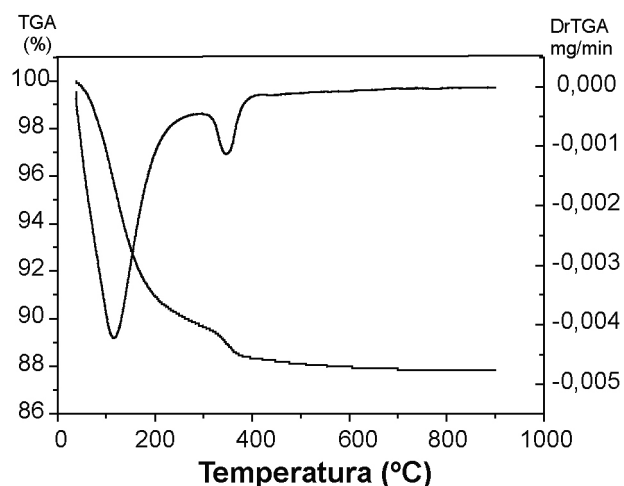


Figura 2: Curvas TG/DTG do S1.
[Figure 2: TG/DTG curves of the S1.]

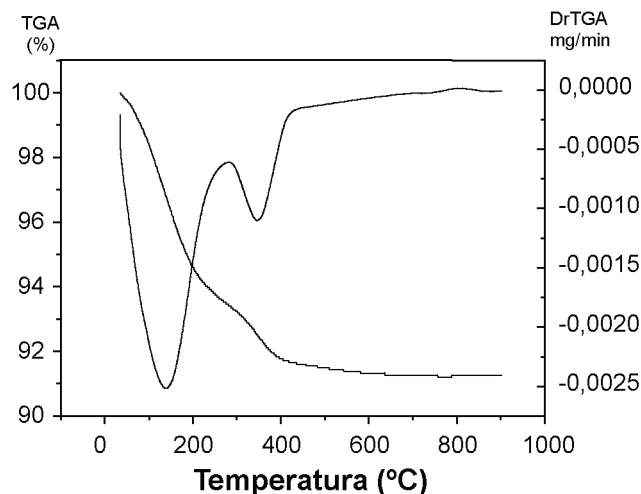


Figura 3: Curva TG/DTG do S1/Δ.
[Figure 3: TG/DTG curves of the S1/Δ.]

Tabela II - Dados obtidos através das curvas termogravimétricas para os materiais preparados.

[Table II - Results of TG/DTG curves obtained for preparations.]

Material	ΔT (°C)	dM (°C)	M_p (%)
S1	25-250	114	9,8
	250-600	345	2,2
			$\Sigma = 12$
S2/Δ	25-250	137	6,2
	250-600	345	2,4
			$\Sigma = 12$

Pode-se observar nas micrografias apresentadas nas Figs. 4 e 5 que os materiais preparados são pouco porosos e que estes não possuem homogeneidade quanto à forma e o tamanho de partículas.

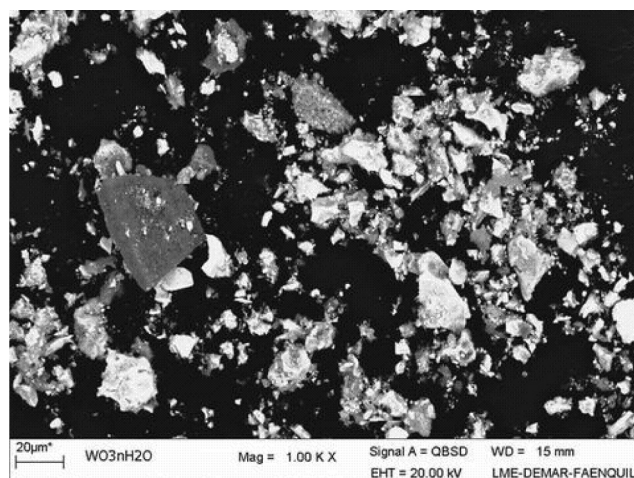


Figura 4: Micrografia obtida por MEV do S1.
[Figure 4: SEM image of S1.]

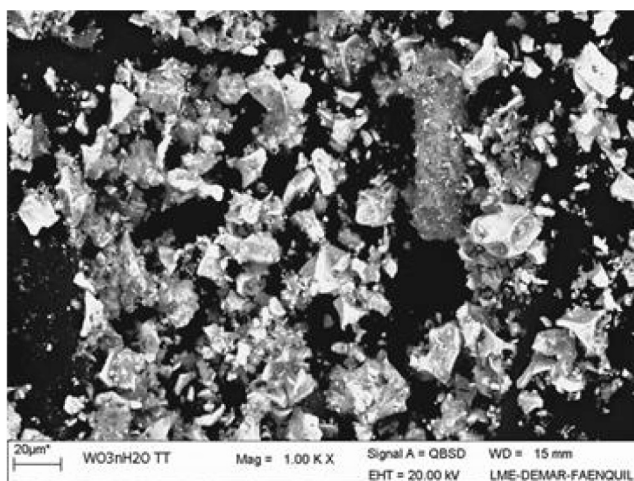


Figura 5: Micrografia obtida por MEV do S1/Δ.
[Figure 5: SEM image of S1/Δ.]

Os dados de adsorção foram ajustados pelo modelo de Langmuir que é o mais utilizado para o estudo de adsorção de íons fosfato [7, 9, 28]. Este modelo de isoterma considera que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos (idênticos), onde cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade de material adsorvido e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada [29-33]. As isotermas de Langmuir do S1 e S1/Δ são mostradas nas Figs. 6 e 7, respectivamente. As constantes de Langmuir foram determinadas pela regressão linear das equações linearizadas e estão listadas na Tabela III. Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostram que o modelo de Langmuir descreve adequadamente os dados da adsorção e os valores de R_L indicam que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada para os dois materiais preparados. Através da constante Q_0 , relacionada com a capacidade de adsorção máxima, observou-se que o S1 possui maior capacidade de adsorção para íons fosfato que o S1/Δ. Esta redução na capacidade de adsorção do material pode ser atribuída à eliminação das águas de hidratação durante o tratamento térmico, já que o grau de hidratação dos óxidos hidratados corresponde aos sítios ativos de troca iônica e teoricamente quanto menor o grau de hidratação, menor a quantidade de sítios ativos de adsorção e, conseqüentemente, menor a capacidade de adsorção. Por um outro lado, a constante b , relacionada com a energia de adsorção, mostrou que os íons fosfato foram mais fortemente adsorvidos no S1/Δ. Isto deve ter ocorrido, uma vez que com o tratamento térmico, alguns grupos hidroxilas foram eliminados liberando sítios catiônicos [34]. Dessa forma, os grupos fosfato agora diretamente adsorvidos na matriz, ficam mais fortemente ligados que os íons fosfato trocados pelas hidroxilas do S1.

A distribuição dos íons fosfato entre as fases líquida e sólida é uma medida da posição de equilíbrio no processo de adsorção e o estado deste sistema pode ser definido por

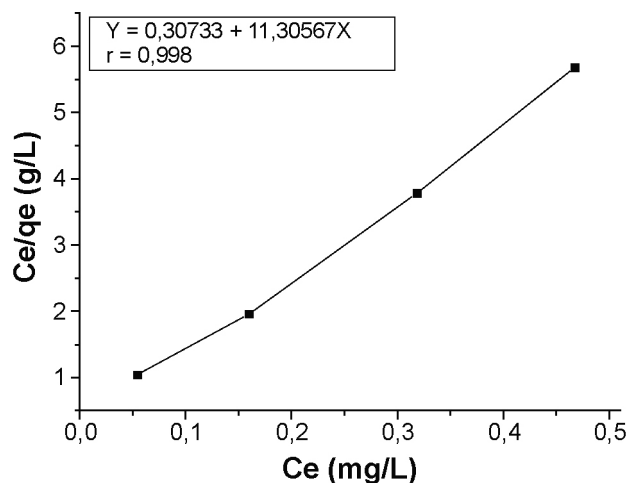


Figura 6: Isoterma de Langmuir para adsorção de PO_4^{3-} no S1.
[Figure 6: Langmuir plot of phosphate adsorption on S1.]

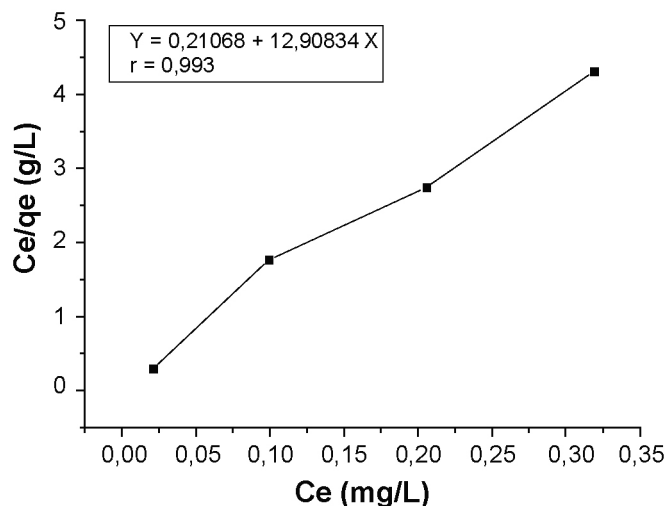


Figura 7: Isoterma de Langmuir da adsorção de PO_4^{3-} no S1/Δ.
[Figure 7: Langmuir plot of phosphate adsorption on S1/Δ.]

Tabela III - Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção de PO_4^{3-} .
[Table III - Parameters of Langmuir isotherm for phosphate adsorption.]

Material	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	r
S1	0,0885	36,79	0,055	0,998
S1/Δ	0,0775	61,27	0,049	0,993

um conjunto de propriedades termodinâmicas, tais como as variações da energia livre de Gibbs (ΔG), que podem servir como medidas da extensão da reação de adsorção [35]. A partir dos resultados de adsorção de PO_4^{3-} , foram calculados os respectivos valores de energia livre das reações por meio da equação: $\Delta G = RT (\log C_e - \log C_o)$, sendo ΔG a variação da energia livre (J.mol⁻¹), R a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹) e T a temperatura (K) [35]. Os dados

Tabela IV - Variação de energia livre da reação de adsorção de PO_4^{3-} .
[Table IV - variation of the free energy of the phosphate adsorption reaction.]

Material	C_o (mg/L)	ΔG (J/mol)
S1	0,1	-1152,62
	0,2	-760,40
	0,3	-458,86
	0,4	-330,17
S1/Δ	0,1	-2171,15
	0,2	-823,63
	0,3	-587,48
	0,4	-412,76

obtidos revelam que para todas as amostras e concentrações estudadas, os valores de ΔG foram negativos (Tabela IV) indicando a espontaneidade da reação. O decréscimo da variação da energia livre da reação de adsorção de íons fosfato na matriz com o aumento da concentração levou à conclusão de que quanto mais concentrada a solução, menos fortemente os elementos foram adsorvidos. Observou-se também que os maiores valores de ΔG (em módulo) foram encontrados para o S1/ Δ confirmando que os PO_4^{3-} foram mais fortemente adsorvidos na matriz. Após a reação de adsorção de íons fosfatos, os materiais foram caracterizados por difração de raios X. Pôde-se observar (Fig. 1) uma redução no ombro entre 20 e 30° devido a retenção de íons fosfato na superfície do óxido metálico.

CONCLUSÃO

O maior valor de adsorção máxima (Q_m) foi encontrado para o S1 evidenciando o efeito negativo do tratamento térmico na matriz para o estudo da adsorção de íons fosfato. Os íons fosfato foram adsorvidos nas matrizes por reações energeticamente favoráveis e espontâneas em toda a faixa de concentração estudada. Com o decréscimo da concentração dos íons presentes na solução inicial, a ΔG tornou-se mais negativa como resultado do aumento da força motriz para a ocorrência da reação de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Das, B. S. Patra, N. Baliarsingh, K. M. Parida, *Appl. Clay Sci.* **32** (2006) 252-260.
- [2] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 45-51.
- [3] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açıkyıldız, *J. Colloid Interface Sci.* **277** (2004) 257-263.
- [4] Y. Gao, A. Mucci, *Chem. Geology* **199** (2003) 91-109.
- [5] M. Ozacar, *Chemosphere*, **51** (2003) 321-327.
- [6] C. Namasivayam, D. Sangeetha, *J. Colloid Interface Sci.* **280** (2004) 359-365.
- [7] A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray, *Separation and Purification Technology* **52** (2006) 102-109.
- [8] K. Karageorgiou, M. Paschalis, G.N. Anastassakis, *J. Hazardous Mater.* **139** (2007) 447-452.
- [9] N. I. Chubar, V. A. Kanibolotskyy, V. V. Strelko, G. G. Gallios, V. F. Samanidou, T. O. Shaposhnikova, V. G. Milgrandt, I. Z. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **255** (2005) 55-63.
- [10] V. A. Spinelli, M. C. M. Laranjeira, V. T. Favere, *Polímeros* **15**, 3 (2005) 218-223.
- [11] H. Ye, F. Chen, Y. Sheng, G. Sheng, G. Fu, *Separation and Purification Technology* **50** (2006) 283-290.
- [12] M. Özacar, *J. Hazardous Mater.* **137** (2006) 218-225.
- [13] J. Pradhan, J. Das, S. Das, R. S. Thakur, *J. Colloid Interface Sci.* **204** (1998) 169-172.
- [14] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açıkyıldız, *J. Hazardous Mater.* **128** (2006) 273-279.
- [15] Y. Yang, Y. Q. Zhao, A. O. Babatunde, L. Wang, Y. X. Ren, Y. Han, *Separation and Purification Technology* **51** (2006) 193-200.
- [16] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.* **298** (2006) 602-608.
- [17] B. Zhong, R. Stanforth, S. Wu, J. P. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **308** (2007) 40-48.
- [18] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) 426-433.
- [19] C. Luengo, M. Brigante, J. Antelo, M. Avena, *J. Colloid Interface Sci.* **300** (2006) 511-518.
- [20] N. P. S. Falcão, J. R. A. Silva, *Acta Amaz.* **34**, 3 (2004) 337-342.
- [21] G. S. Valladares, M. G. Pereira, L. H. C. Anjos, *Bragantia* **62**, 1 (2003) 111-118.
- [22] O. A. Camargo, O. M. Castro, S. R. Vieira, *Sci. Agric.* **54** (1997) 1-8.
- [23] J. A. Almeida, J. Torrent, V. Barrón, *R. Bras. Ci. Solo* **27** (2003) 985-1002.
- [24] M. L. N. Silva, N. Curi, P. Blancaneaux, J. M. Lima, A. M. Carvalho, *Pesq. Agropec. Bras.* **32** (1997) 649-654.
- [25] M. Radojevic, V. N. Bashkin, *Practical Environmental Analysis*, MPG Books Ltd., Cornwall, England (1999).
- [26] M. L. C. P. Silva, I. M. Miguel, G. L. J. P. Silva, *J. Thermal Anal. Calorim.* **71** (2003) 493-500.
- [27] G. V. Tagliaferro, G. L. J. P. Silva, M. L. C. P. Silva, *Quim. Nova* **28** (2005) 250-254.
- [28] E. Oguz, *J. Colloid Interface Sci.* **281** (2005) 62-67.
- [29] F. F. Sodré, E. Lenzi, A. C. S. Costa, *Quim. Nova* **24**, 3 (2001) 324-330.
- [30] E. A. Deliyanni, E. N. Peleka, N. K. Lazaridis, *Separation and Purification Technology* **52** (2007) 478-486.
- [31] S. Gomri, J.-L. Seguin, J. Guerin, A. Aguir, *Sensors and Actuators B: Chemical* **114** (2006) 451-459.
- [32] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, *Appl. Geochem.* **22** (2007) 249-275.
- [33] N. Ortiz, C. Susca, K. M. R. Oliveira, J. C. Bressiani, *Cerâmica* **49** (2003) 216-222.
- [34] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Powders and porous solids principles, methodology and applications*, Academic Press, San Diego, EUA (1999).
- [35] M. R. Soares, L. R. F. Alleoni, J. C. Casagrande, *Quim. Nova* **28**, 6 (2005) 1014-1022.

(*Rec. 22/03/2007, Rev. 20/08/2007, Ac. 10/09/2007*)