



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DARLLAN DO ROSARIO PINHEIRO

**ADSORÇÃO DE Cu^{2+} EM ALUMINA DE TRANSIÇÃO OBTIDA A
PARTIR DA MISTURA DE GIBBSITA E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO
GEL**

**BELÉM – PA
2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DARLLAN DO ROSARIO PINHEIRO

**ADSORÇÃO DE Cu^{2+} EM ALUMINA DE TRANSIÇÃO OBTIDA A
PARTIR DA MISTURA DE GIBBSITA E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO
GEL**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal do Pará
como requisito parcial necessário à
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Profa. Dra. Marlice Cruz Martelli (PPGEQ/ITEC/UFPA)

BELÉM – PA
2015

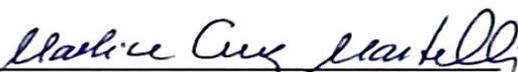
ADSORÇÃO DE Cu^{2+} EM ALUMINA OBTIDA A PARTIR DA MISTURA
DE GIBBSITA E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO GEL

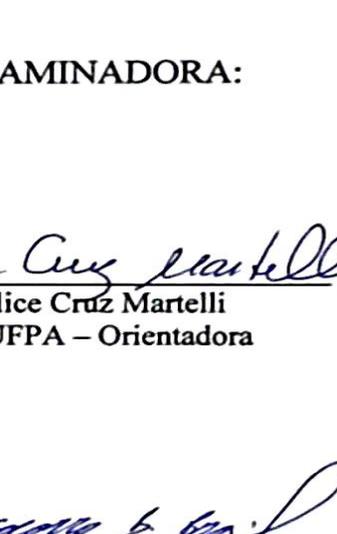
DARLLAN DO ROSARIO PINHEIRO

DATA DA AVALIAÇÃO: 30/09/2015

AVALIAÇÃO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Marlice Cruz Martelli
PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientadora


Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
PPGEQ/ITEC/UFPA – membro


Prof. Dr. Ana Rosa Carriço de Lima Montenegro Duarte
FAQUI/CEN/UFPA – membro externo

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Pinheiro, Darllan do Rosario, 1990-

Adsorção de Cu^{2+} em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel / Darllan do Rosario Pinheiro. - 2015.

Orientadora: Marlice Cruz Martelli.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Adsorção. 2. Óxido de alumínio. 3. Cobre.
I. Título.

CDD 22. ed. 660.284235

Dedico este trabalho aos meus pais Paulo Nazaré (in memoriam) e Maria de Nazaré por sempre me incentivarem e acreditarem nesta jornada. A minha princesinha, minha filha, Marina Pinheiro, que me fortalece com seu sincero amor e carinho. A todos os amigos e familiares que torceram por mim nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela inspiração, saúde e dom da vida.

A minha orientadora, Profa. Dra. Marlice Cruz Martelli, pela confiança, oportunidade e pelos conhecimentos passados.

Ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves, pelo apoio e contribuição para a realização deste trabalho.

A coordenação do PPGEQ por meio da Prof. Dra. Cristiane Maria Leal da Costa e do secretário do PPGEQ, Seu Ribamar pelos conselhos e paciência para comigo.

A CAPES, pela concessão de bolsa de estudo, que viabilizou o desenvolvimento deste estudo.

Aos amigos da minha querida turma EQ-2008, aos quais tenho total respeito e carinho, que continuam mesmo alguns a distância, de certa forma, fazendo parte da minha jornada acadêmica.

Aos colegas da turma de mestrado do ano de 2013.

A minha companheira e amiga Alice Pinheiro que esteve ao meu lado, principalmente nos momentos difíceis durante estes anos de curso.

Ao meu avô Lázaro Corrêa (*in memoriam*) que em vida foi de vital importância para o início de minha educação.

A minha avó Maria da Batalha que me inspira a superar os obstáculos que a vida coloca em meu caminho.

Aos meus familiares e amigos que durante estes anos de mestrado mantiveram-se próximos a mim e principalmente de minha mãe, nos fortalecendo.

Por fim reconheço aqui toda a minha gratidão pelas pessoas envolvidas de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Isotermas de adsorção.	23
Figura 2. Sequência de transformação de $\text{Al}(\text{OH})_3$	33
Figura 3. Funcionalidades superficiais de alumina ativada.....	35
Figura 4. Padrões de difração de raios-X para aluminas de transição.....	38
Figura 5. Isotermas de acordo com a classificação IUPAC	41
Figura 6. Fluxograma da metodologia empregada no desenvolvimento do trabalho.....	46
Figura 7. Reação de precipitação.....	48
Figura 8. Gel filtrado.	49
Figura 9. Gel seco em estufa após 24 h	49
Figura 10. Curva padrão obtida pelo programa na análise de espectrofotometria UV	53
Figura 11. Difratoograma de raios X da Gibbsita.	56
Figura 12. Difratoograma de raios X da mistura calcinada a 700 °C	56
Figura 13. Isoterma adsorção/dessorção de N_2 – Ensaio I.	57
Figura 14. Isoterma adsorção/dessorção de N_2 – Ensaio II.	58
Figura 15. Classificação Histerese segundo a IUPAC	59
Figura 16. Variação do pH antes e depois do ensaio de adsorção a 30 °C.	62
Figura 17. Variação do pH antes e depois do ensaio de adsorção a 50 °C.	63
Figura 18. Gráfico da cinética de adsorção de Cu^{2+} ajustado ao modelo cinético linearizado de pseudo-segunda ordem.	66
Figura 19. Comportamento da adsorção com o tempo.....	67
Figura 20. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Langmuir à 30 °C.	68
Figura 21. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Freundlich à 30 °C.....	68
Figura 22. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Langmuir à 50 °C.	70
Figura 23. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Freundlich à 50 °C.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do tamanho de poros segundo a IUPAC.	39
Tabela 2. Composição química da mistura calcinada obtida por EDX.	55
Tabela 3. Resultado da área específica, volume de poro e tamanho de poro	60
Tabela 4. Dados de área específica de alumina de transição gama	60
Tabela 5. Dados pH antes e depois do ensaio de adsorção a 30 °C	61
Tabela 6. Dados pH antes e depois do ensaio de adsorção a 50 °C	62
Tabela 7. Comparação dos dados obtidos a 30 °C	63
Tabela 8. Comparação dos dados obtidos a 50 °C	64
Tabela 9. Parâmetros cinéticos	65
Tabela 10. Dados no equilíbrio obtidos a temperatura de 30 °C, com a solução de CuSO ₄ .5H ₂ O	69
Tabela 11. Dados no equilíbrio obtidos a temperatura de 50 °C, com a solução de CuSO ₄ .5H ₂ O	70
Tabela 12. Valores das constantes da isoterma de Langmuir (Q, K)	71
Tabela 13. Dados do ajuste do modelo de Freundlich aos dados de adsorção a 30 e 50 °C	72
Tabela 14. Dados de obtenção da entalpia de adsorção (ΔH)	73

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

q_a – quantidade adsorvida

q_e – quantidade adsorvida no equilíbrio

t – tempo

k_1 – constante taxa de adsorção

Q – Capacidade máxima de adsorção

K_L – constante de Langmuir

K_F – constante de Freundlich

C_e – concentração no equilíbrio

K_1 – constante de equilíbrio termodinâmico

IUPAC – International Union and Applied Chemistry

BET – Bunauer, Emmett e Teller

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia de Difração de Raios X

LCO – Laboratório de Catálise e Oleoquímica

RESUMO

A alumina é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida sendo aplicada, dentre outras formas, como material adsorvente. Neste trabalho desenvolveu-se um método de produção de alumina de transição a partir da mistura de gibbsita, proveniente do processo Bayer, e hidróxido de alumínio gel, proveniente de reação de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio visando a aplicação como material adsorvente para remoção de Cu^{2+} em solução aquosa. Foram investigadas as condições de adsorção incluindo tempo de contato e pH. Os ensaios foram realizados a 30 °C e 50 °C, nos quais 1 g de alumina produzida foi submetida a contato com 100 ml de uma solução aquosa contendo Cu^{2+} . As concentrações das soluções aquosas empregadas foram de 100, 200, 400, 800, 1600 e 2000 ppm de solução de sulfato de cobre. A caracterização das soluções de sulfato de cobre foi realizada em espectrofotometria UV e a caracterização do material produzido foi realizada através de DRX, EDX e área superficial BET. Avaliou-se o tempo de contato para o alcance do equilíbrio de adsorção sendo este tempo otimizado em 15 min. O efeito do pH sobre a adsorção mostrou que aumentando a temperatura de adsorção há um aumento do valor de pH em relação ao pH da solução inicial de sulfato de cobre. As isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram resultados satisfatórios para adsorção, sendo a isoterma de Langmuir a que melhor se ajustou aos dados de adsorção. Através das isotermas de equilíbrio verificou-se que o material produzido tem boa capacidade de adsorção para o íon Cu^{2+} .

Palavras chave: Adsorção, Alumina, Cobre.

ABSTRACT

Alumina is one of the most important oxides in the ceramic industry, being used mainly in the form of calcined alumina or fused applied, among other ways, as adsorbent material. In this work is a transition alumina production method from a mixture of gibbsite, from the Bayer process, gel and aluminum hydroxide, from the reaction of aluminum sulfate and ammonium hydroxide targeting the application as an adsorbent material for removing Cu^{2+} in aqueous solution. Adsorption conditions including contact time and pH were investigated. Assays were carried out at 30°C and 50°C , in which 1 g of alumina produced was subjected to contact with 100 ml of an aqueous solution containing Cu^{2+} . The concentrations of the aqueous solutions employed were 100, 200, 400, 800, 1600 and 2000 ppm copper sulphate solution. The characterization of copper sulfate solutions was performed in UV spectrophotometry and characterization of the material produced was carried out by XRD, EDX and BET surface area. Evaluated the contact time to achieve the adsorption equilibrium which is optimized time 15 min. The effect of pH on the adsorption shows that the adsorption temperature increases there is an increased pH compared with the pH of the initial solution of copper sulfate. The isotherms of Langmuir and Freundlich had satisfactory results for adsorption, and the Langmuir isotherm that better fits the adsorption data. Through the equilibrium isotherms it was found that the material produced has adsorption capacity for Cu^{2+} ion.

Keywords: Alumina, Adsorption, Copper

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 ADSORÇÃO	17
2.1.1 Tipos de adsorção	17
2.1.2 Fatores que influenciam a adsorção	18
2.1.3 Tipos de adsorventes	19
2.1.3.1 Carvão ativado	20
2.1.3.2 Sílica-gel.....	20
2.1.3.3 Alumina ativada.....	21
2.1.3.4 Peneiras moleculares	21
2.1.3.5 Zeólitas	21
2.1.4 Equilíbrio de adsorção	22
2.1.5 Isotermas de adsorção	22
2.1.5.1 Isoterma de Langmuir.....	24
2.1.5.2 Isoterma de Freundlich	25
2.1.6 Termodinâmica de Adsorção	25
2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	27
2.2.1 Modelos cinéticos	27
2.2.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	27
2.2.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	28
2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	28
2.3.1 Métodos químicos de obtenção de pó	28
2.3.1.1 Obtenção de hidróxidos por hidrólise de alcoóxidos	28
2.3.1.2 Obtenção de hidróxidos a partir de sais	29
2.3.1.3 Obtenção de hidróxidos a partir de aluminatos	31
2.4 ALUMINA	31
2.4.1 Estrutura da alumina ativada e características morfológicas	34
2.5 GIBBSITA.....	35
2.6.1 Difractometria de raios-X (DRX)	37
2.6.2 Porosidade e área superficial	38
2.6.2.1 Técnica de adsorção com gás	39

2.6.3 EDX	42
2.6.4 Espectrofotometria UV	42
2.7 COBRE.....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATERIAIS	45
3.1.1 Reagentes	45
3.2 MÉTODOS	45
3.2.1 Alumina de transição	47
3.2.2 Sulfato de alumínio	47
3.2.3 Sulfato de cobre	47
3.2.4 Hidróxido de alumínio gel	47
3.2.5 Ativação térmica	50
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	50
3.3.1 Análise difração de raios-X	50
3.3.2 Análise Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	50
3.3.3 Determinação da área específica e das isotermas de adsorção/dessorção de N₂	51
3.4 CINÉTICA EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO	51
3.5 SOLUÇÃO E ENSAIO DE ADSORÇÃO	51
3.5.1 Determinação do pH das soluções	51
3.5.2 Testes de adsorção	52
3.5.3 Análise química das soluções	52
3.6 AJUSTE DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	53
3.7 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE ADSORÇÃO (ΔH)	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA DE TRANSIÇÃO.....	55
4.1.1 Composição química	55
4.1.2 Difração de raios-X	55
4.1.3 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e área específica BET	57
4.2 pH DAS SOLUÇÕES ANTES E APÓS O ENSAIO	61
4.2.1 pH das soluções de CuSO₄.5H₂O utilizando as aluminas produzidas	61
4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	65
4.4 EFEITO DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS ALUMINAS PRODUZIDAS	67

4.7 ENTALPIA DE ADSORÇÃO (ΔH)	72
5 CONCLUSÕES.....	75
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Uma grande preocupação ambiental é a contaminação, em ambientes aquáticos, por metais pesados, que são liberados ou transportados, principalmente como solutos ou particulados e podem alcançar elevadas concentrações, especialmente quando próximos ao lançamento. Os efeitos dos metais nos ecossistemas variam consideravelmente, com reflexos econômicos e de saúde pública (GOMES *et al.*, 1995).

Um destes metais é o cobre que é encontrado na natureza principalmente como óxidos e carbonatos e no estado metálico. O principal mineral-minério de cobre é a calcopirita (MEENA, *et al.*, 2005; MOSQUETTA, 2010). Este metal pode causar danos à saúde se uma pessoa for exposta, diversos fatores determinarão que danos a saúde possam ocorrer e qual o tipo e gravidade desses. Esses fatores incluem a dose (quantidade), a duração (tempo), a rota ou meio pelo qual a pessoa foi contaminada (respiração, comida, bebida ou contato com a pele), características individuais como: idade, sexo, estado nutricional, peculiaridades familiares, estilo de vida e estado de saúde (ATSDR, 1999).

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, como os metais tóxicos, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, em pequenas quantidades, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos. A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais utilizados para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais, como também a desumidificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina. É também utilizada para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção (MOSQUETTA, 2010). O adsorvente é a substância cuja em sua superfície se produz o fenômeno da adsorção e o adsorbato ou adsorvato é a substância que é concentrada na superfície.

A natureza e caracterização do adsorbato são determinantes na escolha de qual adsorvente utilizar. Dependendo da concentração do adsorbato e do tamanho de suas

moléculas faz-se necessário utilizar adsorventes porosos com uma área superficial grande dependendo da aplicação de trabalho. Existe atualmente uma variedade de adsorventes porosos que são utilizados, tais como: sílica gel, zeólitas, carvão ativado e alumina ativada.

A alumina ativada, objeto deste trabalho, tem por característica superfície hidrofílica tendo uma seletividade maior para água do que para compostos orgânicos. Nas últimas décadas houve um aumento do interesse no uso de hidróxidos e oxihidróxidos como precursores das aluminas de transição usadas como suportes catalíticos e adsorventes. A alumina é um suporte catalítico bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, que pode ser preparado com uma grande variedade de tamanhos e distribuição de poros (SATTERFIELD, 1996; SOUZA E SILVA, 2005). A produção principal destes produtos é pela desidroxilação de diferentes hidróxidos de alumínio em uma faixa de temperatura compreendida entre 250 a 800 °C, onde ocorre a liberação da hidroxila produzindo um material altamente poroso com grande área específica (MISRA, 1986).

Outras rotas de produção de hidróxidos de alumínio também são estudadas para a obtenção de alumina de transição, uma delas é por meio de uma reação química tendo como precursores sais de alumínio.

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de obtenção de alumina de transição a partir da mistura de gibbsita, proveniente do processo Bayer, e hidróxido de alumínio gel, proveniente de reação de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio visando sua aplicação como material adsorvente para remoção de Cu^{2+} em solução aquosa.

1.1 OBJETIVO

Obtenção de alumina de transição a partir da mistura de gibbsita, proveniente do processo Bayer, e hidróxido de alumínio gel, proveniente de reação de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio visando a aplicação como material adsorvente para remoção de Cu^{2+} em solução aquosa.

Objetivo específico

- Caracterizar os materiais obtidos
- Avaliar a alumina produzida como adsorvente
- Avaliar o tempo de contato entre adsorbato/adsorvente, necessário para o alcance do equilíbrio de adsorção, através do estudo da cinética de adsorção seguindo modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.
- Gerar as isotermas de adsorção seguindo os modelos de Langmuir e Freundlich.
- Analisar a entalpia de adsorção do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984; CARVALHO, 2010).

2.1.1 Tipos de adsorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997; HO et al., 2005), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física.

De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser sumarizadas como: A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física,

diferentemente da adsorção química, é inespecífica. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada. Outra maneira de se interpretar a adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003; DABROWSKI, 2001). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE et al., 1980; DABROWSKI, 2001).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

2.1.2 Fatores que influenciam a adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (COONEY, 1999).

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004). A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor. O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a

polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

Explicitando o efeito da mudança de temperatura este pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorbato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Khattri e Singh (1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção. A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorbato. Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006). A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005). Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

2.1.3 Tipos de adsorventes

Adsorventes comerciais são divididos dentro de quatro grandes classes: zeólitas (peneira molecular), alumina ativada, sílica gel, e carvão ativado. Como a adsorção é um fenômeno relativo à superfície os adsorventes são todos caracterizados por uma grande área superficial por unidade de massa (ou volume). A extensão das áreas superficiais varia de aproximadamente 100 a 300 m²/g, entretanto os materiais mais comuns com maior utilidade comercial exibem áreas superficiais de 300 a 1200 m²/g (KELLER II *et al.*, 1987; PERUCH, 1997).

2.1.3.1 Carvão ativado

O carvão ativado é obtido, normalmente, através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, tais como: madeira, turfa, concha de coco, betuminosos, seguida pela ativação com vapor de dióxido de carbono, a elevadas temperaturas (700 – 1100 °C) (RUTHVEN, 1984).

É comercializado sob a forma granular ou em “pellets” de 1,5 a 3,0 mm, com 50 a 60% de porosidade e densidade entre 0,45 e 0,85 t/m³ (GOMIDE, 1988).

A superfície do carvão é essencialmente não polar embora uma ligeira polaridade possa surgir com a oxidação da superfície. Como resultado, adsorventes carbono tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. São bastante usados para a adsorção de orgânicos no branqueamento do açúcar, na purificação de água e em sistemas para recuperação de solventes.

O carvão ativo é considerado como o adsorvente mais empregado para a remoção de contaminantes de fontes de água potável, usualmente rios, lagos ou reservatórios. Por possuir forte afinidade por substâncias orgânicas, até mesmo quando presentes em baixas concentrações, tem se tornado o principal método para o tratamento de efluentes carregados com estas substâncias.

2.1.3.2 Sílica-gel

A sílica-gel é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade que é obtido através da precipitação da sílica, a partir de soluções de silicato de sódio, com ácidos.

Durante o processo de secagem, as partículas aglomeram-se para formar uma estrutura microporosa, onde o tamanho do poro é determinado principalmente pelo tamanho das micropartículas originais (RUTHVEN, 1984).

A sílica-gel é bastante utilizada em processos industriais para remover umidade decorrentes gasosas, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos.

2.1.3.3 Alumina ativada

A alumina ativada é um adsorvente poroso, preparado diretamente da bauxita ou do monohidrato, por desidratação e cristalização, a elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984). Este adsorvente é utilizado na desidratação de gases e líquidos e em aplicações específicas para a remoção de contaminantes de correntes líquidas.

2.1.3.4 Peneiras moleculares

Os carvões ativados, geralmente, mostram pequena seletividade em processos de adsorção o qual envolvem moléculas com tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984). Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas de tamanho de poro bem definido e de ordem de grandeza molecular. Por muito tempo o termo peneira molecular e zeólita foram sinônimos.

De acordo com Cavalcante (2000) as peneiras moleculares aluminofosfato representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Muitos destes materiais exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos.

As principais vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatadas, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura.

2.1.3.5 Zeólitas

As zeólitas são alumínio silicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO_2 e Al_2O_3 tetraédrico, unidos entre si por átomos de oxigênio. Sua fórmula geral é dada pela equação 3.



Onde:

M – cátion de metal alcalino ou alcalino terroso

n – valência do cátion

x e y – números inteiros

x + y – número total de tetraedros na cela unitária da zeólita

m – número de moléculas de água

As zeólitas podem ser encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas, o que garante uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina (CAVALCANTE JR., 1998; RUTHVEN, 1984; SCHVARTZMAN; VASCONCELOS, 1997; RUPP et al., 1997).

2.1.4 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido adsorvente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto, o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_a) é determinada. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q_a) *versus* C_e podem ser obtidos a partir de dados experimentais. Aplicando modelagem com equações de isothermas, então a relação q_a *versus* C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY, 1999).

2.1.5 Isothermas de adsorção

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção que mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante (DABROWSKI, 2001). Os estudos de equilíbrio demonstram a capacidade do adsorvente e descrevem a isoterma de adsorção por constantes, cujos valores expressam as propriedades da superfície e

afinidade do adsorvente (HO et al., 2005). MCCABE et al. (1993) classificam as isotermas de acordo com as formas de suas curvas. Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de adsorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido e estão representadas de forma esquemática na figura 1. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

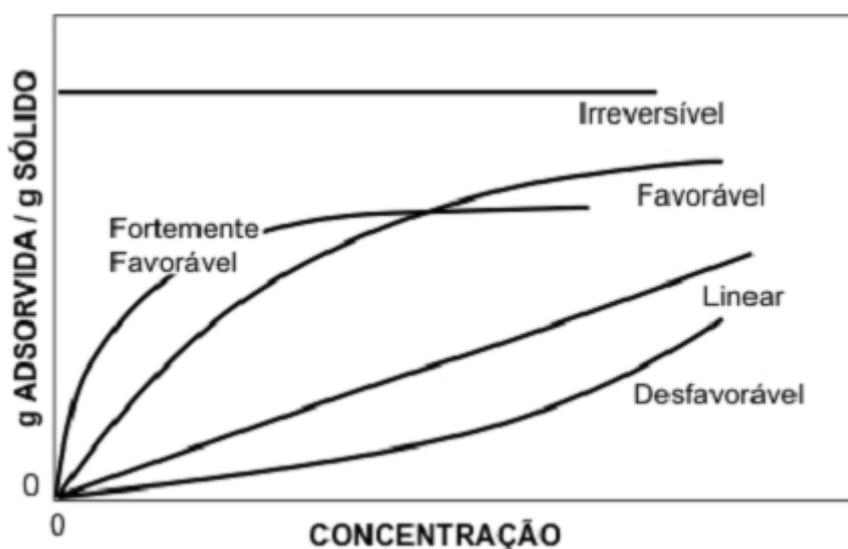


Figura 1. Isotermas de adsorção.
Fonte: McCabe, 1993.

Pela forma da curva da isoterma, pode-se também determinar o mecanismo de adsorção e indicar o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato (GILES et al., 1960).

A isoterma é a maneira mais conveniente para especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico. Sua derivação teórica ou empírica pode frequentemente ser representada por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás ou ainda através da quantidade adsorvida em massa do soluto /massa do sólido adsorvente em função da concentração final da solução (HINES; MADDOX, 1985).

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os

mais frequentemente usados e suas equações podem ser linearizadas, permitindo que as constantes sejam determinadas por regressão linear (FUNGARO et al., 2004).

2.1.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir baseia-se na suposição de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados e que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres.

Assim, o modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de ligação no adsorvente são sítios livres, prontos para receber o adsorbato da solução. Pode-se dizer que uma reação de adsorção está ocorrendo, podendo ser descrita como (VOLESKY, 2004):



L – representa os sítios de ligação livres

S – é o adsorbato na solução

LS – é o adsorbato S adsorvido em L

Teoricamente, alcança-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada.

A isoterma de Langmuir é dada pela equação 4.

$$q_a = (Q K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

As constantes Q e K_L são características da equação de Langmuir e são determinadas da expressão linear representada pela equação 5.

$$C_e / q_a = 1 / (Q K_L) + (C_e / Q) \quad (5)$$

na qual C_e é a concentração do adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L), q é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/g) e Q (mg/g) e K_L (L/mg) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. O gráfico linear de C_e/q_a vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente a $1/Q$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q K_L$.

2.1.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Para sistemas que seguem esse modelo, ocorre a formação de multicamadas.

O modelo é representado pela equação 6.

$$q_a = K_F (C_e)^{1/n} \quad (6)$$

A forma linear da isoterma de Freundlich é dada pela equação 7.

$$\log q_a = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (7)$$

Onde C_e é a concentração do adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L), q_a é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/g) e K_F e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_a$ vs $\log C_e$. Quanto maior for o valor de K_F , maior será a capacidade de adsorção do adsorvente. Se o valor de n variar entre 2 e 10, indicará processo de adsorção favorável. Quanto menor o valor de $(1/n)$, mais heterogênea será a superfície do adsorvente (WALKER E WEATHERLEY, 2001; TOOR; JIN,2012).

2.1.6 Termodinâmica de Adsorção

Parâmetros termodinâmicos como a variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e variação da energia de Gibbs (ΔG) são de fundamental importância, principalmente para determinar a viabilidade termodinâmica do sistema. Uma das

condições termodinâmicas se refere à caracterização do processo de adsorção (ou de dessorção) fazendo com que o sistema passe de um estado inicial para um estado de equilíbrio final. O estudo termodinâmico pode ser compreendido pela mudança de energia de Gibbs durante a adsorção (CALVET, 1989).

A variação de energia de Gibbs do processo de adsorção, dada pela equação 8, está relacionada com a constante de equilíbrio da equação clássica de Van't Hoff (RAJORIYA et al., 2007).

$$\Delta G = - R T \ln K_1 \quad (8)$$

Onde K_1 é a constante de equilíbrio termodinâmico; T é a temperatura (K); R é a constante dos gases ideais ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

A constante de equilíbrio termodinâmica pode ser definida pela equação 9.

$$K_1 = q/C_e \quad (9)$$

Onde q é a concentração de equilíbrio na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração de equilíbrio na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O valor de K_1 é obtido através do gráfico de q/C_e ou $\ln(q/C_e)$ em função de q .

Tendo-se a constante K_1 é possível calcular a variação de entropia (ΔS) e a variação de entalpia (ΔH), através das equações 10 e 11, respectivamente.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (10)$$

$$\ln K_1 = \Delta S/R - \Delta H/R \cdot 1/T \quad (11)$$

Por regressão linear de $\ln K_1$ em função de $1/T$, obtém-se a equação da reta, e a partir dos coeficientes angular e linear são obtidos os valores para ΔS e ΔH , conforme as equações 12 e 13, respectivamente.

$$\Delta H = \alpha \cdot R \quad (12)$$

$$\Delta S = \beta \cdot R \quad (13)$$

Sendo α o coeficiente angular da reta; β o coeficiente linear da reta.

O que caracteriza um processo de adsorção espontâneo são valores negativos para ΔG acompanhados de valores positivos para ΔS . Valores positivos para ΔS sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Quanto ao ΔH , valores negativos confirmam a natureza exotérmica do processo, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Em um processo exotérmico a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura, enquanto que em um processo endotérmico ocorre o contrário.

2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção. No entanto, também é útil estudar o tipo de mecanismo para o processo de adsorção em estudo. No propósito, de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas, se for o caso, modelos cinéticos tem sido desenvolvidos para testar os dados experimentais. (HO e MACKAY, 1998; HO e MACKAY, 1999; AZIZIAN, 2004).

2.2.1 Modelos cinéticos

2.2.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 14 na sua forma linearizada.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (14)$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

2.2.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 15 linearizada.

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (15)$$

Onde:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g. mg⁻¹.min⁻¹).

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

2.3.1 Métodos químicos de obtenção de pó

2.3.1.1 Obtenção de hidróxidos por hidrólise de alcoóxidos

Os alcoóxidos têm sido frequentemente empregados nas sínteses de pós cerâmicos, principalmente, devido ao grau de pureza grande dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de gelatinização, quando comparados aos géis provenientes de dispersões coloidais. (LIMA, 1998; FONSECA, 2008)

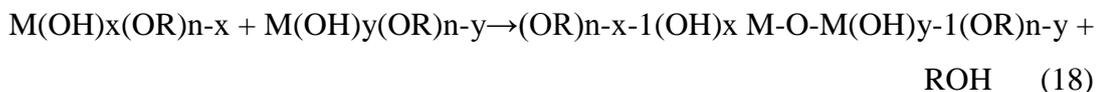
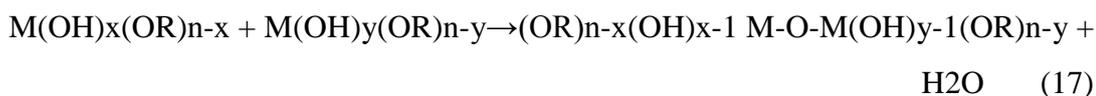
A transformação de uma solução contendo alcoóxido em um gel polimérico está relacionada a três tipos de reações: a hidrólise do alcoóxido, a condensação e a polimerização das espécies hidrolizadas.

A hidrólise é representada pela equação 16.



Onde M = cátion metálico; R = radical; OH = radical hidroxila

Simultaneamente à hidrólise, ocorrem à condensação e a polimerização, por oxidação entre as espécies hidrolizadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou desalcolização, como descrito nas equações 17 e 18:



As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de colóides.

O tipo de solvente, a concentração dos alcoóxicos, a temperatura, o pH e a quantidade de água na solução determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização. Dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado (LIMA, 1998; FONSECA, 2008).

2.2.1.2 Obtenção de hidróxidos a partir de sais

A precipitação química é o processo onde as espécies solúveis são removidas de uma solução pela adição de um agente precipitante, que resulta na formação de um composto insolúvel chamado de precipitado. O precipitado pode então ser separado usando-se algum processo de separação física, como a sedimentação ou filtração.

Este processo é baseado na instabilidade térmica de alguns álcalis orgânicos como aumento da temperatura e na acidificação da solução. A adição de um precipitante químico à solução ou a mudança da temperatura ou da pressão pode diminuir o limite de solubilidade e causar a nucleação e crescimento de partículas sólidas (HERNÁNDEZ, 2005).

Neste processo, as características finais dos hidróxidos precipitados, como o controle das características físicas do pó (tamanho e forma de partículas e/ou de aglomerados), podem variar em função da temperatura, da concentração do sal, do pH do meio e do grau de agitação da solução-precipitado (HAHN, 1995; FONSECA, 2008)

As concentrações das soluções envolvidas são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados, como também a porosidade destes aglomerados (estado de aglomeração). Quanto mais concentrada é a solução, maior é o número de núcleos que podem ser formados e

maiores são as possibilidades de se ter partículas e/ou aglomerados menores. Desta forma, um grau alto de saturação da solução pode aumentar a taxa de nucleação e assim produzir partículas com tamanhos menores (HAHN, 1995; FONSECA, 2008)

O grau de agitação do sistema também é importante, pois contribui para a homogeneização deste, além de dificultar a formação de aglomerados grandes. A velocidade de mistura e a temperatura devem ser controladas para se obter um precipitado com um alto grau de homogeneidade químico-estequiométrica (FONSECA, 2008).

Em geral, os pós obtidos pelo uso desta técnica são constituídos por aglomerados de partículas na escala nanométrica. Os pós compostos por aglomerados são desejáveis, pois devido ao caráter fraco das interações entre as nanopartículas, eles podem ser destruídos durante a conformação. Isto resulta em um corpo cerâmico com empacotamento de partículas homogêneo (FONSECA, 2008).

Por outro lado, se o pó é composto total ou parcialmente por agregados, mesmo com um adequado empacotamento na conformação, durante a sinterização estes podem induzir retração diferencial da microestrutura. Isto pode resultar na formação de poros consideravelmente grandes, que somente poderão ser removidos em temperatura de sinterização alta e tempo de sinterização longo, o que provocará um crescimento exagerado de grão. Além disso, a presença de agregados pode reduzir a taxa de densificação que, além de facilitar o crescimento de grãos, limita a densidade da cerâmica sinterizada (GROZA, 1996).

Diversas técnicas são sugeridas para controlar o estado de aglomeração das partículas dos pós durante a síntese e o processamento. Um dos procedimentos mais utilizados para evitar ou minimizar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico. Esta técnica é chamada de extração líquido-líquido (FONSECA, 2008).

Esta etapa de remoção de água com solvente orgânico também facilita a retirada de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado, entretanto é uma técnica relativamente simples, de baixo custo, sendo que o restante da água residual é facilmente retirado durante a etapa de secagem do pó (BIRINGER, 1989; PINTO, 2008)

2.3.1.3 Obtenção de hidróxidos a partir de aluminatos

O método clássico para produzir hidróxido de alumínio a partir de aluminato é bem descrito pelo processo Bayer, que consiste do tratamento da bauxita com solução de hidróxido de sódio. O aluminato de sódio formado é neutralizado com dióxido de carbono produzindo misturas de hidróxidos de alumínio. A obtenção das fases cristalinas denominadas bohemita e baierita puras por este método apresenta algumas dificuldades, pois, geralmente, obtêm-se misturas contaminadas com gibsite e óxido de sódio (RING, 1996; FONSECA, 2008)

2.4 ALUMINA

As civilizações, grega e romana, já utilizavam, na química e na medicina, materiais contendo alumínio. Porém, embora o interesse pelas aluminas exista há centenas de anos, o desenvolvimento de processos industriais em que são usadas data do final do século XIX. Entre os anos 1887 e 1888, Karl Joseph Bayer desenvolveu um processo de refino da bauxita que hoje leva o seu nome (MISRA, 1986; SOUZA E LIMA, 2005).

Associado à sua principal função, a de produzir alumina com fins metalúrgicos para a indústria do alumínio, o Processo Bayer tornou-se uma fonte de hidróxido de alumínio puro de baixo custo para a indústria química, sendo utilizado com os mesmos propósitos até os dias de hoje. As minas de extração de bauxita, rocha composta de diversos minerais de hidróxido de alumínio e conhecida como principal fonte de alumina, concentram-se principalmente na Austrália, Iugoslávia, Jamaica, Suriname, Hungria, Grécia e Brasil. Esta rocha é utilizada em diversas áreas da química, mas a maior parte da sua produção mundial é refinada através do Processo Bayer para a produção de aluminas com alto grau de pureza (MISRA, 1986; SOUZA E LIMA, 2005)A alumina é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. Dentre as principais propriedades do óxido de alumínio pode-se citar: alta estabilidade térmica (o ponto de fusão da alumina é 2050°C), baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química, sendo estas propriedades dependentes da pureza química, distribuição do tamanho de partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros no material. No entanto, a alumina apresenta baixa resistência ao choque térmico, tanto quanto ao aspecto de início de nucleação de trincas, quanto à

resistência ao dano por choque térmico (MISRA, 1986; MACZURA, 1978; SOUZA e SILVA, 2005).

A alumina calcinada é produzida principalmente pelo processo Bayer, no qual a bauxita é digerida com soda cáustica, carbonato de cálcio e cal a temperaturas em torno de 400°C e 50bar de pressão em uma autoclave. Este processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio (NaAlO_2) do qual se obtém, após precipitação, gibbsita sintética $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Após a retirada da água estrutural, uma série de fases intermediárias de Al_2O_3 é obtida, sendo mais estável a fase alumina α . A alumina assim obtida contém 20 a 50% de alumina α , sendo o restante é constituído geralmente pelas fases δ , θ , κ (CONSTANTINO et al. 2002; ALVES, 2005).

Do ponto de vista comercial, o hidróxido de alumínio mais importante é a gibbsita, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio (ou da neutralização dessas soluções pela reação com CO_2) provenientes do processo Bayer. A gibbsita (e também a bayerita) é formada por unidades octaédricas de $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, que compartilham arestas com outras unidades por meio de formação de ligações Al-OH-Al (pontes hidroxó- μ). Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional ou lamela que contém íons OH- acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos (CONSTANTINO et al. 2002; ALVES, 2005).

Vale ressaltar que nas lamelas da gibbsita, 1/3 dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{3+} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. As lamelas neutras empilham-se face a face, estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio. A diferença entre os trihidróxidos gibbsita, bayerita e nordstrandita está na maneira como as lamelas se empilham ou se sobrepõem, o que leva a valores distintos de espaçamento basal para as três formas: 4,85, 4,72 e 4,79 Å, respectivamente (CONSTANTINO et al. 2002; ALVES, 2005)

As formas polimorfas $\text{AlO}(\text{OH})$ - γ , boemita, e $\text{AlO}(\text{OH})$ - α , diásporo, contêm cadeias duplas de octaedros $[\text{AlO}_6]$ que compartilham arestas (BLAKE, 1996). Na primeira forma, essas cadeias arranjam-se formando lamelas enrugadas ou pregueadas enquanto na segunda, o arranjo das cadeias gera uma estrutura tridimensional (ALVES, 2005).

A alumina é utilizada principalmente para a fabricação de refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas avançadas como revestimentos de silos e moinhos, elementos moedores (esferas e cilindros), camisas e pistões de bombas, bicos de pulverização

agrícola, substratos para microeletrônica, tubos de alumina translúcida para lâmpadas de sódio, peças de implantes, entre outras aplicações. A alumina α devido a sua pequena ocorrência natural, é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ contido em minerais como a gibsita, boemita, bayerita e diásporo (ALVES, 2005; VISHISTAS, 2004).

A alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são intermediárias e levam, por tratamento térmico, a sua 28 estrutura mais estável, a alumina α . Foi observado por diversos autores que a natureza das matérias-primas, as rotas e condições de preparação, a história e a extensão do ordenamento estrutural dos precursores intermediários e os tratamentos térmicos influenciam na sequência de transição, bem como na fase de óxido de alumínio formada. A decomposição térmica da boemita leva à formação de diversas fases metaestáveis de alumina, tais como η , γ , δ e θ , antes de se converter em alumina α . Além disso, pode haver também a formação de fases de transição menos conhecidas e investigadas, tais como aluminas χ , κ , ρ . A Figura 2 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação (ALVES, 2005; VISHISTAS, 2004).

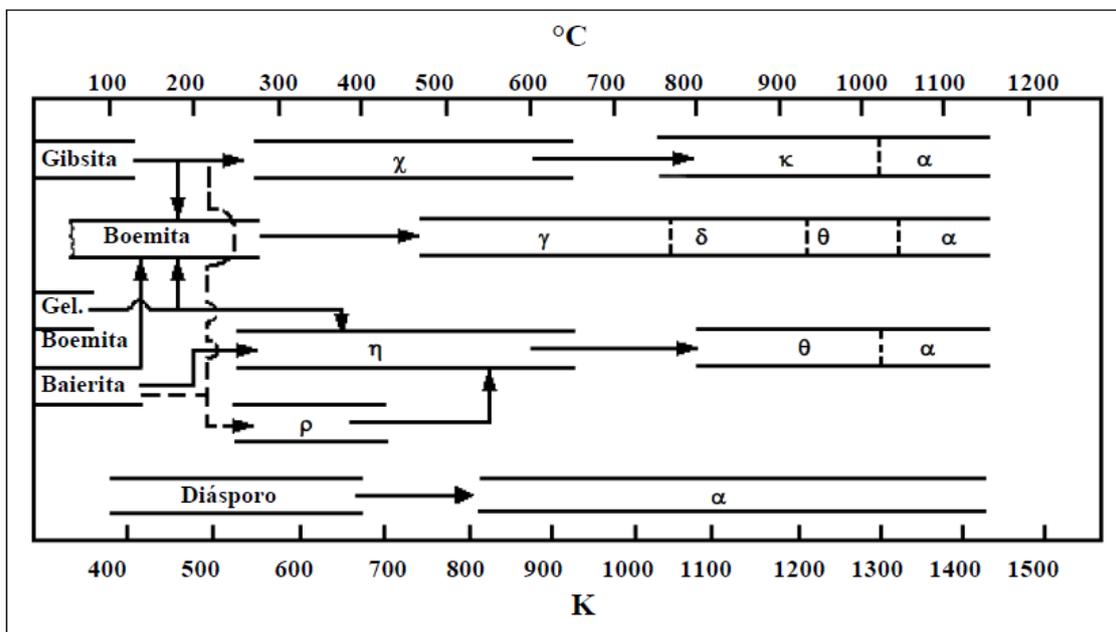


Figura 2. Sequência de transformação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. (WEFFERS; MISRA, 1987)

Wefers e Misra (1987) afirmam em seu trabalho que a transformação térmica da boemita em alumina γ ocorre à temperatura de calcinação de 500°C . Contudo, de acordo com os estudos de Souza Santos (1992), a transformação de fase de boemita à alumina γ

é encontrada em temperaturas variando entre 400 e 700°C, acima da qual a transformação em alumina δ é observada. Acima de 900-950°C, ainda segundo Souza Santos (1992) observa-se a formação da fase alumina θ ; o aquecimento acima de 1000°C dá início à formação da fase alumina α .

2.4.1 Estrutura da alumina ativada e características morfológicas

Considerando o amplo uso da alumina nas indústrias de catálise e adsorção, e sendo a estrutura superficial de um adsorvente o parâmetro que essencialmente determina suas propriedades de adsorção, é necessário um conhecimento dos processos químicos superficiais nos óxidos de alumínio para compreender as seletividades que ocorrem na adsorção na alumina (FLEMING; GOODBOY, 1990; YAN, et al. 2011)

As aluminas de transição apresentam uma grande área específica, uma estrutura complexa de poros e significativa propriedade de superfície, conseqüentemente, possuem forte ação dessecante e são consideradas como um dos sólidos que possuem maior afinidade por moléculas de água (PANDOLFELLI; DOMINGUEZ, 1987; YAN, et al. 2011). O desenvolvimento destas propriedades é conseguido via decomposição térmica dos hidróxidos.

Segundo Woosley (1990) os íons Al^{3+} e O^{2-} podem ser apresentados em diferentes rearranjos estruturais e desse modo, pelo menos cinco formas de ordenamento das hidroxilas têm sido identificadas. Esses íons podem ser coordenados de modo tetraédricos ou octaédricos em sistemas cúbicos ou hexagonais fechados. Por exemplo, a alumina- γ , a forma mais conhecida, tem imperfeição na ligação estrutural na qual os oxigênios estão na forma cúbica. A rede estrutural interna do oxigênio é quase bem ordenada, entretanto há desordenamento significativo na rede estrutural interna tetraédrica do alumínio.

Como exemplo da complexidade do sistema alumina, tem-se a alumina- η , uma forma de transição com uma estrutura de ligação semelhante a alumina- γ . Possui um forte desordenamento monodimensional das ligações espaciais cúbicas. Essa distorção resulta numa maior concentração de sítios ácidos superficiais (fortes) na alumina- η do que na alumina- γ (FLEMING; GOODBOY, 1990; YAN, et al. 2011).

A proporção de diferentes formas de hidroxilas e o número total de hidroxilas podem ser manipulados pelo tratamento térmico; maiores temperaturas de tratamento

reduzem o número de hidroxilas via mecanismo de desidroxilação. Tais manipulações alteram a proporção dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted (WOOSLEY, 1990). Os íons OH^- , na superfície, comportam-se como sítios ácidos de Brønsted. Além da combinação de dois grupos OH^- da vizinhança formar água durante o processo de desidroxilação, há o abandono de átomo Al exposto, que por causa de seu caráter eletro-deficiente, comporta-se como sítio ácido de Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted e Lewis têm sido observados como centros catalíticos ativos. Diversas técnicas experimentais tem sido empregadas para determinar a força destes sítios (MISRA, 1987).

A atividade catalítica não pode ser completamente atribuída a vazios de ânions por depender também da síntese, orientação geométrica e concentração. As aluminas podem possuir diferentes graus tanto de caráter ácido quanto básico. Para a adsorção, as aluminas ativadas podem ser consideradas como possuidoras de sítios ácidos e básicos de Lewis e Brønsted, com forças e concentrações variadas. A acidez é contribuição das ligações dos íons Al^{3+} , hidroxilas protonadas e algumas hidroxilas ácidas. A basicidade é resultado dos vazios dos ânions O^{2-} e hidroxilas básicas (WOOSLEY, 1990). Um esquema útil mostrando as várias funcionalidades superficiais é mostrado na Figura 3, o sinal + indica o íon Al^{3+} em camadas mais baixas.

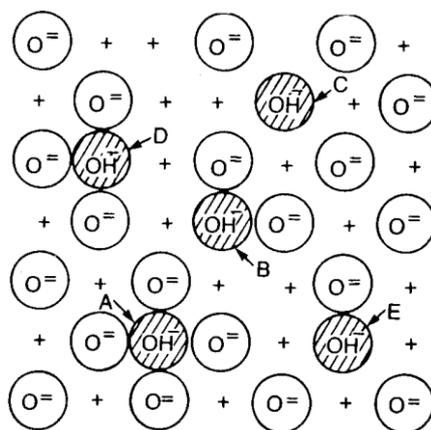


Figura 3. Funcionalidades superficiais de alumina ativada (MISRA, 1986)

2.5 GIBBSITA

A gibbsita é um tri-hidróxido de alumínio cristalino que está comumente associada a depósitos de bauxita das regiões tropicais. Tecnicamente, a gibbsita é o mais

importante mineral-minério na produção da alumina, sendo um estágio intermediário na produção de alumina (Al_2O_3), pelo processo Bayer.

Bauxito ou beauxita, é um termo usado para a rocha a qual se explora em grandes quantidade para a obtenção do alumínio, consistindo em uma mistura de hidróxidos de alumínio (gibbsita, boehmita e alumogel) com óxidos ou hidróxidos de ferro e outros componentes em menores proporções quartzo e caulinita.

Segundo Wefers e Misra (1987) em 1821 foi descrito um sedimento rico em alumina, encontrado nos arredores de Les Baux, uma pequena cidade da França. Esse sedimento, denominado bauxita, foi considerado como um mineral de alumínio de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com uma certa quantidade de ferro. Porém antes do fim do século XIX a bauxita foi reconhecida como uma rocha sedimentar contendo óxido-hidróxido e hidróxido de alumínio, bem como certas quantidades de minerais de ferro, silicatos de alumínio e dióxido de titânio. Bayer introduziu o processo para a produção industrial de óxido de alumínio em 1887. Desde então, o conceito do processo – digestão hidrotérmica da bauxita, cristalização do trihidróxido de alumínio a partir de uma solução supersaturada de aluminato de sódio, conversão térmica do tri-hidróxido a óxido de alumínio – tem permanecido inalterado (WEFERS; MISRA, 1987).

A existência de um grande número de óxidos e hidróxidos de alumínio de características físicas e químicas diversas tem sido um fator chave no desenvolvimento de numerosos produtos químicos da alumina disponíveis hoje em dia.

Dentre as várias modificações do hidróxido de alumínio, as formas cristalinas mais bem definidas são os três trihidróxidos $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ na forma de: a gibbsita (também chamada hidrargilita na literatura européia), a baierita e a nordstrantita; além das duas modificações de óxido-hidróxido de alumínio (AlOOH): a boehmita e o diásporo. Além dessas fases cristalinas bem definidas, diversas outras fases são citadas na literatura. Essas formas são, no entanto, estudadas e descritas de forma incompleta (MISRA, 1986).

O tamanho das partículas de gibbsita varia de 0,5 a aproximadamente 200 μm dependendo do método de preparação (MISRA, 1986). Os grãos de gibbsita precipitados no processo Bayer são agregados de cristais prismáticos e tubulares. Uma amostra de gibbsita comumente contém de alguns décimos a alguns centésimos percentuais de íons álcali. As maiores concentrações de álcali são encontradas no trihidróxido técnico produzido no processo Bayer (WEFERS; MISRA, 1987). Os íons

álcalis são essenciais para a estabilização da estrutura da gibbsita e provavelmente ocupam vazios na junção dos íons hidroxilas.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Difractometria de raios-X (DRX) é uma técnica onde a amostra recebe um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido. Estes raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia, geralmente um elétron, é desacelerada rapidamente. Quando os átomos do composto bloqueiam estes feixes, ocorre o fenômeno da difração. Através do ângulo de difração (theta) é possível calcular por meio da Lei de Bragg, a distância entre os átomos no cristal e assim descobrir sua estrutura cristalina (ALBERS et al., 2002).

A caracterização das aluminas de transição ou ativadas pode ser realizada por meio da análise de difração de raios X (DRX) ainda que as camadas apresentem imperfeições estruturais.

A forma mais obtida e conhecida de alumina de transição é a Gama. Outras formas tais como a Chi e Rho podem aparecer algumas vezes nos difratogramas de DRX, mas são consideradas geralmente como de menores utilidades nos processos de adsorção (WOOSLEY, 1990). A Figura 4 mostra modelos de difração de raios-X de aluminas de transição.

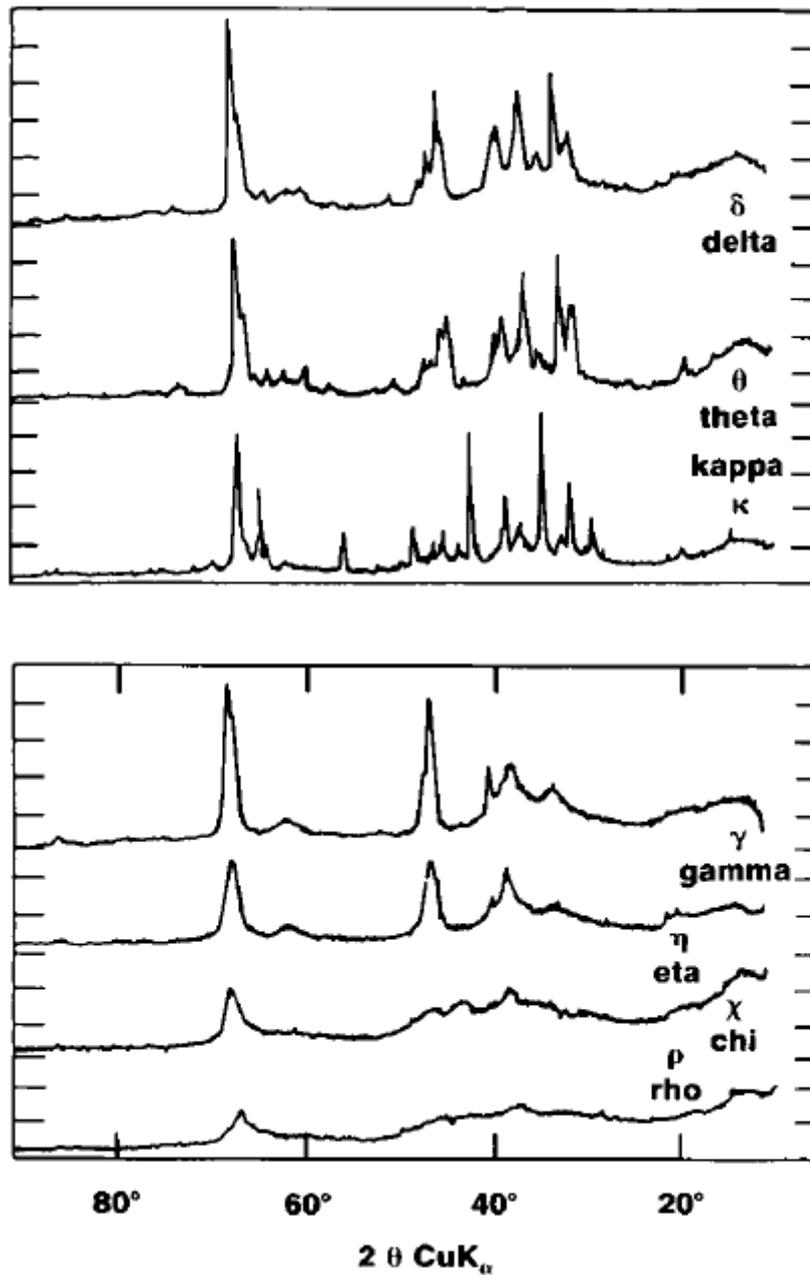


Figura 4. Padrões de difração de raios-X para aluminas de transição. Fonte WEFERS; MISRA, 1987

2.6.2 Porosidade e área superficial

Tamanho de poros é expresso ou em termos do diâmetro (ou raio) da abertura, assumindo ser cilíndrico, ou de largura (ou meia-largura) da fenda. Poros com diâmetros ou fendas com largura menores que 2 nm ou 20 Å, são apresentados como microporos. Poros com diâmetros maiores de 2 nm a 50 nm (500Å) são apresentados como mesoporos.

A tabela 1 apresenta a classificação dos tamanhos dos poros segundo a IUPAC.

Tabela 1. Classificação do tamanho de poros segundo a IUPAC.

Classificação	Tamanho
Microporos	0 – 2 nm
Mesoporos	2 – 50 nm
Macroporos	50 – 7500 nm
Megaporos	>7500 nm

O volume de todas as quebras, fissuras, buracos, canais, etc., dentro do corpo das partículas ou dos objetos maiores é o volume total de poros. Existem técnicas para determinação detalhada de informações sobre volume de poros, sendo as principais a técnica de adsorção de gás (BET) e a técnica de adsorção de líquidos.

A área específica (área acessível ou detectável da superfície do sólido por unidade de massa do material) e volume específico de poros (volume de líquido absorvido que enche o volume total de poros, por grama de adsorvente) podem ser determinados por muitos procedimentos, cada qual, com grau de confiança ou resultado diferente dos outros. Os procedimentos usados envolvem adsorção ou reação química de algumas espécies atômicas ou moleculares em fase gasosa, para determinar a área, ou condensação de tais espécies, para determinar volume.

2.6.2.1 Técnica de adsorção com gás

A técnica de adsorção com gás para a avaliação do volume de poros condensa um gás nos poros e o volume de poros deriva a partir de quantidades de gás (convertido para volume líquido condensado) requerida. Para avaliação da área superficial, um gás inerte limpo, primeiro adsorve na superfície gelada como uma camada monomolecular de acordo com a teoria clássica. Esta teoria também sugere que, admitindo mais gás, se forma uma camada mais espessa com uma profundidade de várias moléculas e enfim, uma camada de grossura infinita, isto é, condensação para volume líquido quando a pressão de vapor saturado é alcançada. Se deste modo, o sólido para o qual o gás está sendo admitido é poroso, de tal modo que tem área superficial interna, a condensação

começará nos menores espaços de poros e progressivamente encherá os poros maiores, antes da condensação fora dos poros (WEBB, 1997; AMGARTEN, 2006)

Para medir o volume e tamanho de poros, o equipamento é idêntico ao usado para determinar área superficial, mas é requerido para este que, na admissão do gás, a amostra gelada seja continuada além da primeira camada de gás adsorvida para o ponto em que a condensação fora dos poros começa. O gás continua a ser adsorvido na superfície exterior enquanto condensação está ocorrendo no núcleo central dos poros que já tem gases adsorvidos em suas paredes antes da condensação começar. Por isso, na computação dos valores deve se proceder da maneira reversa, ou seja, depois que todos os poros tenham sido cheios. Isto é porque a suposição que todos os poros estão cheios pode ser feita somente para o último incremento de gás adicionado antes da condensação fora dos poros ocorrer (WEBB, 1997; AMGARTEN, 2006).

Os poros, que são os espaços vazios internos e cavidades dão origem à porosidade de suportes e fases estacionárias. É possível através da sorção de nitrogênio a 77 K, realizar estudos para a obtenção do volume de poros e esta é baseada na interpretação quantitativa das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e das histereses de adsorção ou diferença entre estas duas isotermas experimentais (WEBB, 1997; AMGARTEN, 2006).

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido, X_a , num adsorvente (sólido) medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio, P , à temperatura constante. A pressão, P , é relacionada preferencialmente à, P_0 a pressão de vapor de saturação do adsorbato. A quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas condições padrões de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa, P/P_0 , que é a pressão do gás, P , dividido pela pressão de vapor do adsorbato, P_0 . As medidas são feitas a temperaturas nas quais o gás, à pressão atmosférica, está no estado líquido, sendo que para o nitrogênio esta temperatura é 77 K (WEBB, 1997; AMGARTEN, 2006).

Existem seis tipos de isotermas, segundo a classificação da IUPAC que são demonstradas na figura 5.

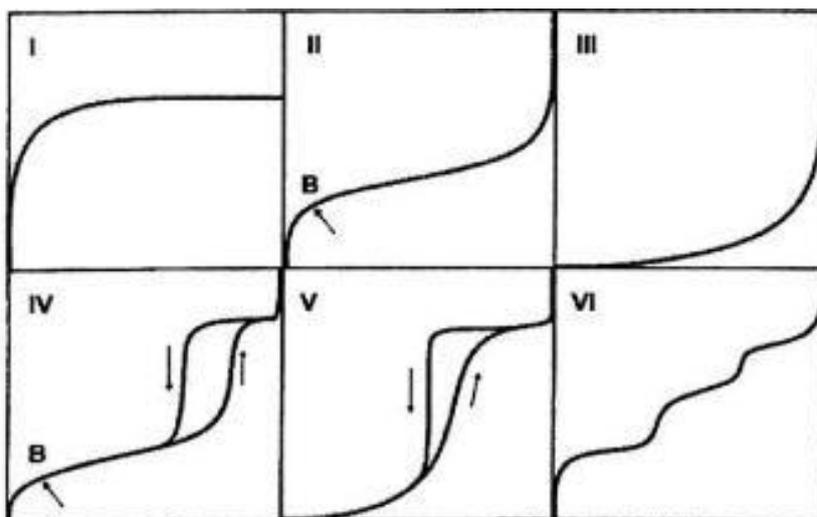


Figura 5. Isothermas de acordo com a classificação IUPAC

As isothermas do tipo I mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um patamar. Essa isoterma é dada para sólidos microporosos tendo superfície externa relativamente pequena e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada.

Como o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção, esta isoterma é considerada reversível. Isothermas do tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos. Se o ponto de inflexão da isoterma é bem nítido, pode-se obter no início da parte quase linear o valor do ponto B, que fornece a capacidade da monocamada (pela extrapolação deste valor na ordenada), isto é, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa. Neste ponto começa a formação da multicamada. Isothermas do tipo III não são comuns, mas originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. Nestas condições analisar a área superficial e a porosidade não têm qualquer sentido (SING et al., 1985).

Isothermas do tipo IV são obtidas com adsorventes mesoporosos. Esta isoterma, na maioria dos casos, exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o loop de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que $1(P/P_0)$ (SING et al., 1985).

2.6.3 EDX

A técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) é muito versátil, pois permite a aferição dos elementos químicos presentes nos mais variados tipos de amostras. É possível não somente identificar esses elementos, mas também determinar sua concentração com grande precisão. Além disso, oferece ainda a vantagem de ser (dependendo do processo de preparação das amostras) um método analítico não destrutivo, permitindo que uma mesma amostra seja analisada também por outras técnicas. Por isso esta técnica é largamente utilizada em pesquisas na área de materiais, geociências, química, física, biologia e medicina, mas também na indústria para o controle da qualidade de processos e produtos em geral (petroquímicos, farmacêuticos, metalúrgicos e de mineração etc.). A espectrometria de raios X por dispersão em energia é um método quantitativo baseado na medida da intensidade de cada linha de raios X característicos emitida pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X produzidos por tubos de raios X, ao incidirem nas amostras, excitam os elétrons das camadas mais profundas dos átomos ali presentes, que por sua vez, emitem linhas espectrais características cujas intensidades estão relacionadas à concentração de cada elemento na amostra (JEKINS, 1981).

2.6.4 ESPECTROFOTOMETRIA UV

A técnica de espectrofotometria UV-Vis é usada para calcular a concentração das soluções durante o processo de adsorção. Essa técnica se baseia no fato de muitas moléculas absorverem luz UV ou Vis. Sendo esta absorbância diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico e à concentração das espécies que absorvem. A equação fundamental da espectrofotometria que mostra essa relação é denominada Lei de Beer demonstrada na equação 19.

$$A = \epsilon bc \quad (19)$$

Onde ϵ é a absortividade molar; b o caminho ótico e c a concentração. A absorção da radiação UV ou Vis corresponde a excitação de elétrons mais externos.

2.7 COBRE

É um elemento essencial e diferentes efeitos adversos à saúde estão relacionados a sua deficiência bem como ao seu excesso (SPIRO, 1981). É um dos mais importantes e essenciais elementos, principalmente para as plantas e animais. Apresenta-se em quatro estados de oxidação: Cu (cobre metálico), Cu(I), Cu(II) (o principal estado de valência encontrado em sistemas aquáticos) e Cu(III). É encontrado em uma grande variedade de sais minerais e compostos orgânicos, e pode também ser encontrado naturalmente na forma metálica. Os íons Cu(II) ligam-se preferencialmente a oxigênio via ligantes inorgânicos como H₂O, OH⁻, SO₄²⁻, entre outros, e a ligantes orgânicos via grupos fenólicos, carboxílicos, aminos. Deste modo, quase todo o cobre em amostras naturais está complexado com compostos orgânicos (NEUBECKER, 1983;) Fontes naturais de exposição ao cobre incluem poeira, vulcões, desmatamento e fogo nas florestas. Emissões antropogênicas incluem fundições de ferro e minérios, produtos de combustão, etc. Minérios de cobre são processados e refinados para produzir muitos produtos comerciais e industriais. É largamente utilizado em utensílios domésticos e nos sistemas de distribuição de água, bem como nos fertilizantes, fungicidas, algicidas etc. É também utilizado como aditivo para comida animal e promotores de crescimento, bem como para o controle de doenças em animais e aves domésticas (VIEIRA, 2008).

Na indústria, é usado como um ativador na espuma de flotação de minérios de sulfeto, galvanização, manufatura de azo-corantes, como um constituinte para corantes têxteis e no refino de petróleo. A maior fonte de exposição nos seres humanos a cobre é via oral. Em muitos casos a água utilizada pela população para consumo humano tem um papel importante, particularmente em residências onde as tubulações de distribuição de água são construídas de cobre e apresentam sinais de corrosão. Em geral, a ingestão de cobre diária está entre 1 a 2 mg/dia, mas pode ocasionalmente exceder 5 mg/dia. As outras formas de ingestão de cobre (inalação e dérmica) são insignificantes comparadas à forma oral. Inalação contribui em média de 0,3-2,0 µg/dia, a partir de poeira e fumaça (VIEIRA, 2008).

O metabolismo do cobre em humanos envolve tanto sua essencialidade como toxicidade. Sua essencialidade vem de sua incorporação específica a um grande número de proteínas com finalidades catalíticas e estruturais. Estes íons são principalmente absorvidos pelo sistema gastro-intestinal. De 20 a 60% do cobre ingerido diariamente é absorvido, sendo o restante excretado pelas fezes. Uma vez que o metal passa através da membrana basolateral, ele é transportado ao fígado e ligado através da albumina do

soro. O fígado é o órgão crítico para a homeostase do cobre. O cobre é particionado para excreção através da bile ou por incorporação intra ou extracelular às proteínas. A toxicidade bioquímica de cobre, quando excede o controle homeostático, é derivada a partir de seus efeitos sobre a estrutura e funções de biomoléculas como DNA, membranas e proteínas, diretamente ou através de mecanismos de radical-oxigênio (VIEIRA, 2008).

Deficiência de cobre está associada à anemia, neutropenia e anormalidades nos ossos. Entretanto, na população normal deficiências clínicas evidentes não são comuns, exceto para incidentes agudos casuais de envenenamento de cobre. Efeitos de exposição oral a altas concentrações de cobre podem provocar dores gástricas, dores de cabeça, náuseas, vertigens, vômito e diarreia, taquicardia, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, hemorragia gastrointestinal, falha no fígado e nos rins, e morte. Efeitos gastrointestinais têm sido observados a partir do consumo simples ou repetido de água contendo altas concentrações de cobre, e danos no fígado têm sido observado em situações de ingestão crônica de cobre (VIEIRA, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará e as análises de caracterização dos materiais foram realizadas em laboratórios pertencentes aos Institutos de Geociências e Ciências Exatas Naturais da UFPA.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes

Sulfato de alumínio comercial Suall.

Hidróxido de amônio com pureza de 28 a 30 % da VETEC.

Sulfato de cobre penta hidratado com pureza 98 % da Dinâmica.

Todos os reagentes estavam isentos de cobre em suas composições, portanto não interferindo posteriormente no processo de adsorção de íons Cu^{2+} em alumina.

3.2 MÉTODOS

A figura 6 descreve de forma sucinta o fluxograma do procedimento utilizado neste trabalho.

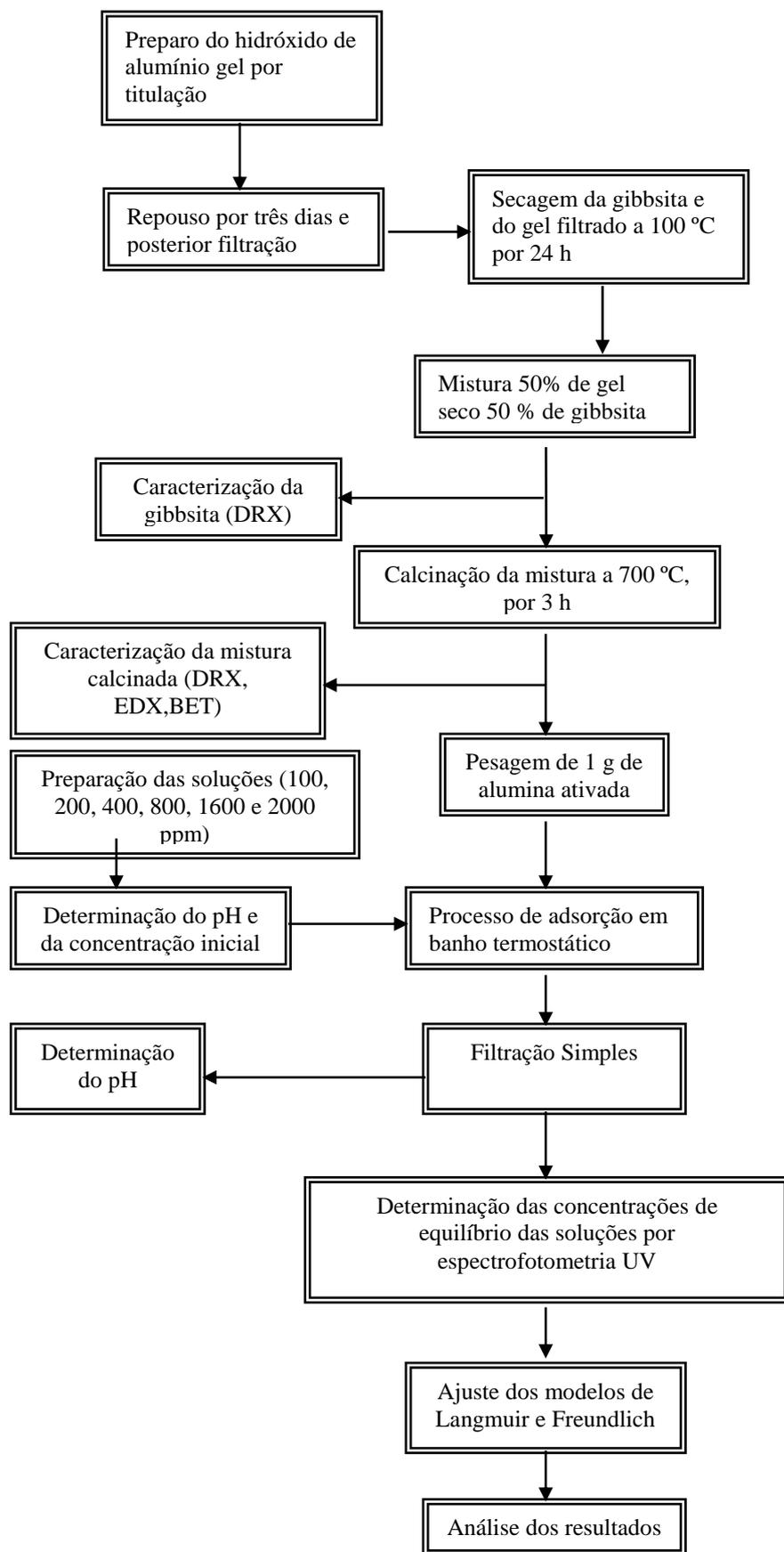


Figura 6. Fluxograma da metodologia empregada no desenvolvimento do trabalho

3.2.1 Alumina de transição

Para a produção da alumina de transição foi utilizada uma mistura de tri-hidróxido de alumínio (gibbsita) derivado do processo Bayer fornecido por empresa da região e hidróxido de alumínio gel obtido a partir da equação química 20, tendo como reagentes utilizados o sulfato de alumínio, hidróxido de amônio concentrado de densidade 0,9 g / cm³ e água destilada.



3.2.2 Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio utilizado foi um sulfato comercial. A partir deste preparou-se uma solução saturada de sulfato de alumínio para posterior reação com o hidróxido de amônio. A solução foi preparada de acordo com a temperatura de trabalho em que o experimento ocorreria tomando-se como referência tabelas de solubilidade disponibilizada por Perry (2008). A saturação da solução teve por finalidade obter um alto rendimento de hidróxido precipitado após a reação.

3.2.3 Sulfato de cobre

Para os testes de adsorção preparou-se uma solução mãe de Sulfato de cobre penta hidratado de 2000 ppm e a partir desta foram preparadas soluções com as seguintes concentrações: 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 800 ppm, 1600 ppm e posteriormente foram armazenadas.

3.2.4 Hidróxido de alumínio gel

Para a produção do hidróxido de alumínio gel utilizou-se uma solução saturada de sulfato de alumínio, pH 2,24, em água sendo aquecida a 60 °C, para dissolução do sal. Solução de hidróxido de amônio concentrado foi adicionada lentamente, por meio de titulação, para provocar a precipitação do gel de hidróxido de alumínio até atingir pH na faixa de 4 a 10. Este valor de pH está de acordo com o que descreve Wenfers e Misra (1897) para produção de hidróxido de alumínio gel a partir de reação química.

A titulação foi cessada ao atingir o pH de 8,23 (faixa de referência) e o gel formado foi colocado em repouso durante três dias para promover o crescimento dos cristais de hidróxido de alumínio, como descrito por Wenfers e Misra (1987), os

mesmos autores descrevem que após este tempo de descanso a estrutura resultante seria de boemita. A figura 7 mostra o material com o início da reação, observa-se a formação do precipitado.



Figura 7. Reação de precipitação

Após este processo foi realizada a filtração a vácuo para separação do precipitado. Posteriormente o material foi levado à estufa por 24 horas. A figura 8 apresenta uma amostra do gel filtrado.



Figura 8. Gel filtrado.

A desagregação do pó obtido após a secagem foi realizada utilizando-se almofariz e pistilo. A figura 9 mostra o gel seco após 24 h em estufa.



Figura 9. Gel seco em estufa após 24 h

3.2.5 Ativação térmica

A ativação térmica foi realizada por meio do processo de calcinação, realizada em forno tipo mufla. Utilizou-se um cadinho posicionado no centro da mufla e iniciou-se o processo de aquecimento. A temperatura foi elevada até o valor desejado de 700 °C permanecendo durante 3 horas após o forno atingir a temperatura desejada.

Com o término da calcinação o cadinho foi retirado e deixado resfriando em temperatura ambiente e posteriormente colocado em dessecador.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A caracterização da mistura calcinada foi realizada a partir dos seguintes ensaios: DRX; EDX; área superficial BET.

3.3.1 Análise difração de raios-X

A análise de difração de raios-X foi realizada para a gibbsita e para a mistura obtida após calcinação.

A caracterização mineralógica das formas cristalinas foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências – Faculdade de Geologia da Universidade Federal do Pará, utilizou-se um goniômetro de raios-X, modelo Phillips PW 1050 controlado por um sistema 3710 BASED. A radiação utilizada foi $K_{\alpha}Cu$ e as condições de operação do equipamento foram: tensão do gerador de 45 kV; corrente do gerador de 40 mA; velocidade de varredura de 0,05 graus/s. Empregou-se o método do pó em lâminas cavadas.

3.3.2 Análise Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O material submetido a análise EDX foi a mistura proveniente da calcinação. A análise foi realizada em um espectrômetro Shimadzu Ray EDX-700. Através desta técnica os óxidos dos elementos presentes nas amostras são determinados quantitativamente na forma de % em peso. Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) da UFPA.

3.3.3 Determinação da área específica e das isotermas de adsorção/dessorção de N₂

A área específica é a área superficial por unidade de massa ou volume do material. Para a determinação da área superficial e das isotermas de adsorção/dessorção foi retirada uma amostra do material calcinado após o resfriamento. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) da UFPA.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas à temperatura de nitrogênio líquido usando um equipamento da marca Micromeritics modelo TriStar II, sendo este equipamento também utilizado para a determinação da área superficial. A análise foi realizada em duplicata, e antes de cada ensaio as amostras foram degaseificadas a 300 °C por 2 horas.

3.4 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de cinética foram utilizados 1 g de adsorvente e volume de solução de 100 mL em Erlenmeyers de 250 mL. A concentração de solução de sulfato de cobre utilizada foi de 800 ppm. Os tempos de análise foram 5, 10, 15 e 60 minutos. A temperatura do ensaio foi de 30 °C.

As concentrações das soluções após o teste de adsorção foram determinadas por espectrofômetro UV da Shimadzu, comprimento de onda de 800 nm para a solução de Cu²⁺. Aos dados experimentais foram correlacionados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem. Os parâmetros cinéticos foram estimados por regressão linear empregando-se o software OriginPro 8 (OriginLab Corporation, EUA).

3.5 SOLUÇÃO E ENSAIO DE ADSORÇÃO

3.5.1 Determinação do pH das soluções

Utilizou-se medidor de pH da Quimis para a determinação do pH das soluções de Sulfato de cobre antes e após os ensaios de adsorção, a fim de acompanhar a variação desse parâmetro e estabelecer relação com a capacidade de adsorção do material. Este ensaio foi realizado nas temperaturas de 30 e 50 °C.

3.5.2 Testes de adsorção

Alíquotas de 100 mL de solução foram retiradas e colocadas em beckers de 250 mL, os quais foram inseridos em banho termostático. Tomou-se o cuidado para que houvesse água suficiente nos banhos a fim de ultrapassar o nível da solução de Cu^{2+} dentro dos beckers. Após isto procedeu-se o acionamento do banho termostático na temperatura desejada (30 e 50 °C).

A temperatura das soluções sob agitação nos beckers foi acompanhada por meio de um termômetro colocado no interior dos beckers. Alcançando-se a temperatura desejada, 1 g de material calcinado foi adicionado em cada um dos seis beckers. Durante o ensaio houve um acompanhamento constante da temperatura dentro de cada becker.

O tempo de contato adsorbato/adsorvente foi determinado a partir da análise dos resultados plotados graficamente. Com base neste ensaio preliminar foi estabelecido o tempo de contato de 15 minutos para todos os ensaios posteriores, pois, observou-se que com este tempo alcançava-se o equilíbrio. Os ensaios preliminares foram realizados com uma solução na concentração de 800 ppm de sulfato de cobre, devido, ser esta a concentração intermediária utilizada nos demais ensaios de adsorção.

Ao término do intervalo de tempo pré-estabelecido para os ensaios de adsorção, as soluções foram filtradas em papel de filtro e em seguida levadas para a análise em espectrofotômetro UV.

O material calcinado foi avaliado segundo o efeito da temperatura do processo de adsorção (30 e 50 °C). Os dados obtidos foram utilizados no ajuste dos modelos matemáticos, comparando-se os resultados da capacidade de adsorção em função da temperatura em que foi realizado. Os parâmetros de adsorção foram estimados por a partir dos modelos das equações de Langmuir e Freundlich.

3.5.3 Análise química das soluções

A análise química das soluções aquosas de Cu^{2+} , nas diferentes concentrações foi realizada no aparelho de espectrofotometria UV modelo UV-180, no Laboratório de Engenharia Química da UFPA.

Um procedimento espectrofotométrico no UV foi desenvolvido para a análise das soluções contendo íons Cu^{2+} . O íon cobre (II) foi medido em 800 nm e a curva

padrão foi linear na faixa das concentrações utilizadas neste trabalho (100 a 2000 ppm), r de 0,99924. A figura 10 mostra a curva padrão obtida pelo programa na análise de espectrofotometria.

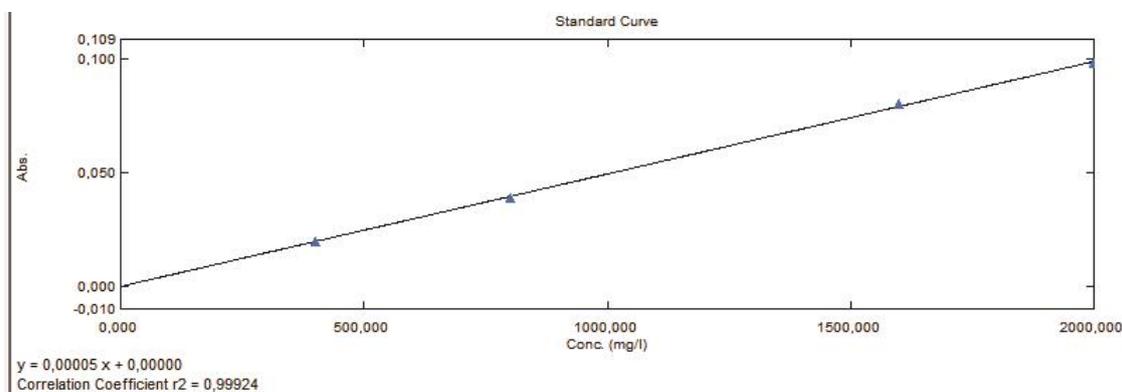


Figura 10. Curva padrão obtida pelo programa na análise de espectrofotometria UV

3.6 AJUSTE DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

Os modelos das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados de equilíbrio, observando-se o comportamento da capacidade de adsorção do material calcinado produzido.

3.7 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE ADSORÇÃO (ΔH)

A entalpia de adsorção (ΔH) é um dos parâmetros utilizados para diferenciar quimissorção e fisissorção, por esse motivo procedeu-se a determinação da mesma. Para isso utilizou-se o modelo da isoterma de Langmuir (equação 21).

$$q_a = (Q K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (21)$$

Adotando q_a em função de C_e e ajustando o modelo aos dados experimentais, obteve-se o valor de Q e K_L , o produto dessas duas constantes estabelece o fator K_1 sendo esta a constante de langmuir.

Escrevendo este fator em termos de energia de Gibbs padrão obtém-se a equação 22.

$$Kl = e^{-\Delta G/RT} \quad (22)$$

Sendo ΔG a energia de Gibbs padrão; R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin utilizada nos ensaios (303 e 323 K).

Tomando a equação 23.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

Onde ΔS é entropia.

Substituindo ΔG na equação 22 obtêm-se a equação 24.

$$Kl = e^{(-\Delta H + T\Delta S)/RT} \quad (24)$$

Linearizando a equação 24 onde $-\Delta H/R$ representa o coeficiente angular e $\Delta S/R$ o coeficiente linear, obtém-se o valor da entalpia de adsorção ΔH .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA DE TRANSIÇÃO

4.1.1 Composição química

Na Tabela 2 são apresentados os dados, da análise química, obtidos pelo método EDX da mistura calcinada utilizada neste estudo.

Tabela 2. Composição química da mistura calcinada obtida por EDX.

Percentagem em peso %		
Amostra	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alumina de transição	99,917	0,083

A metodologia utilizada para avaliar a composição química identificou apenas dois óxidos na amostra disponibilizada para a análise. Há 99,917 % de Al₂O₃ na amostra analisada, e o percentual de óxido restante é de 0,083. Este resultado demonstra que o material é constituído basicamente de Al₂O₃.

4.1.2 Difração de raios-X

A Figura 11 apresenta o difratograma do material proveniente do processo Bayer. Pode-se observar que as reflexões 18,3 (2 θ), 20,26 (2 θ) e 20,5 (2 θ), além de outras presentes nos difratogramas confirmam que o hidróxido de partida trata-se do mineral gibbsita.

G: GIBBSITA

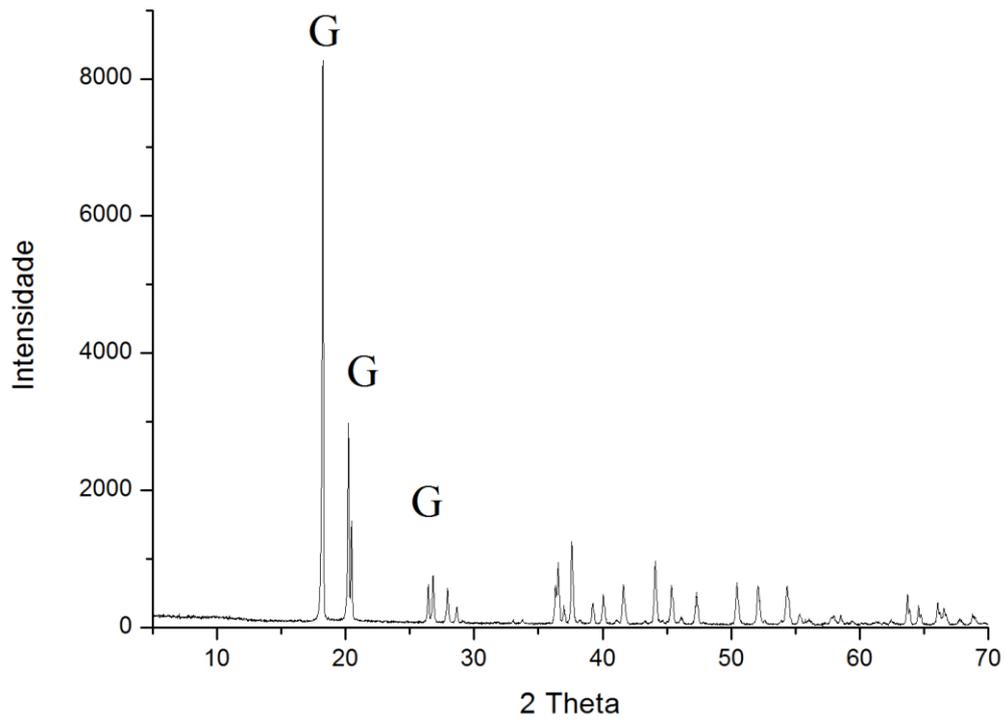


Figura 11. Difratoograma de raios X da Gibbsita.

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios-X da mistura calcinada a 700 °C.

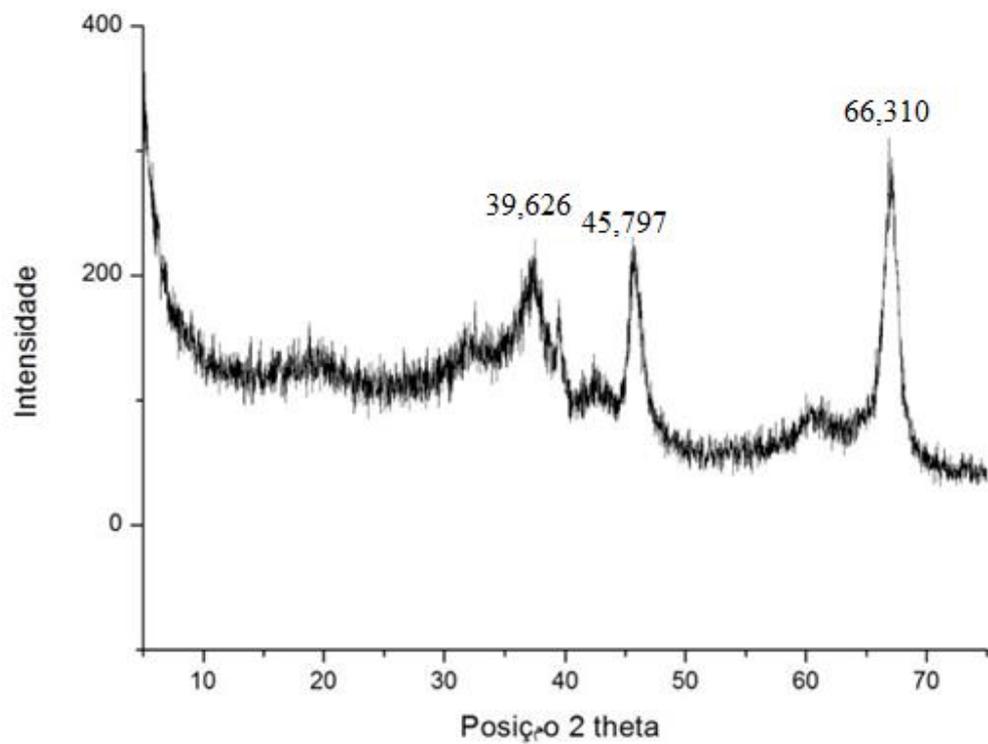


Figura 12. Difratoograma de raios X da mistura calcinada a 700 °C

Observa-se pela figura 12 que o material produzido apresenta-se na forma de alumina de transição gama, na temperatura de calcinação de 700 °C, com picos predominantes em 39,626 (2 θ); 45,797 (2 θ) e 66,310 (2 θ) de acordo com Wenfers e Misra (1987).

4.1.3 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e área específica BET

Da análise para obtenção da área superficial e das isotermas de adsorção/dessorção obteve-se a densidade do material calcinado que foi 3,032 g/cm³ este valor está em concordância com Wefers e Misra (1987).

As isotermas de adsorção/dessorção, realizadas em duplicata, relativas a mistura calcinada a 700 °C são apresentadas na figura 13 e 14 respectivamente.

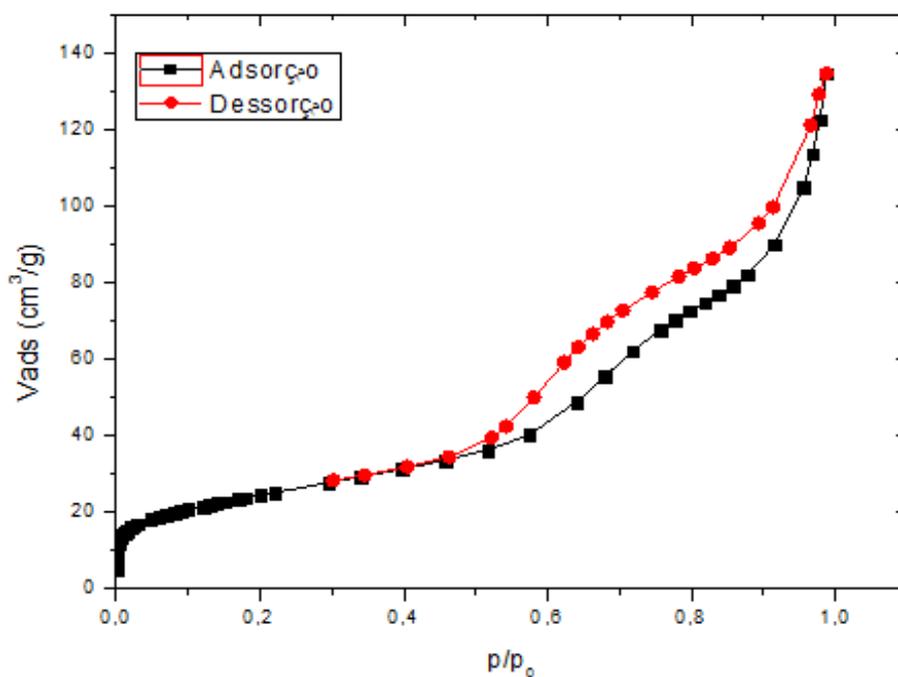


Figura 13. Isoterma adsorção/dessorção de N₂ – Ensaio I.

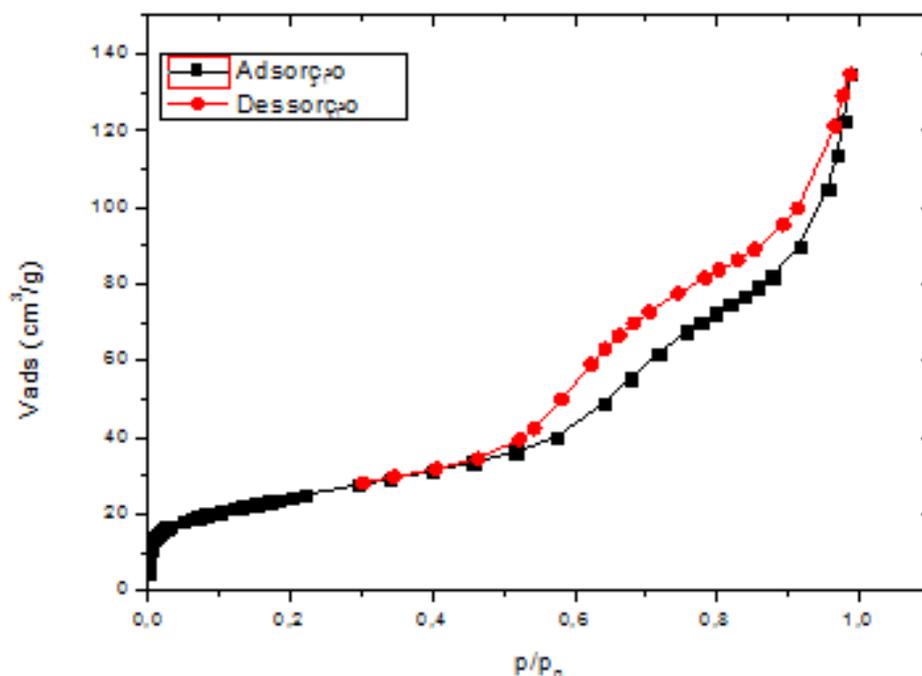


Figura 14. Isoterma adsorção/dessorção de N₂ – Ensaio II.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), no documento organizado por Sing et al. (1985), apresenta uma classificação das isotermas de adsorção/dessorção física de gases e das histereses que podem ser observadas segundo a sua forma.

Segundo a classificação recomendada pela IUPAC, as isotermas dos dois ensaios de adsorção/dessorção do material calcinado podem ser classificadas como sendo do tipo IV, pois é observada uma histerese indicando que houve condensação de nitrogênio em poros presentes no sólido.

O fenômeno da histerese de adsorção é explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar que está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos (WEBB, 1997). A histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. A adsorção em monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões ocorre no ramo de adsorção da isoterma. A adsorção em multicamadas, e, eventualmente a condensação do adsorbato ocorrem com o aumento da pressão. A geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção, durante a dessorção, porque a pressão P durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin, é diferente da pressão de saturação de vapor, P_0 . A classificação da IUPAC para

isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4. Estes tipos são ilustrados na figura 15.

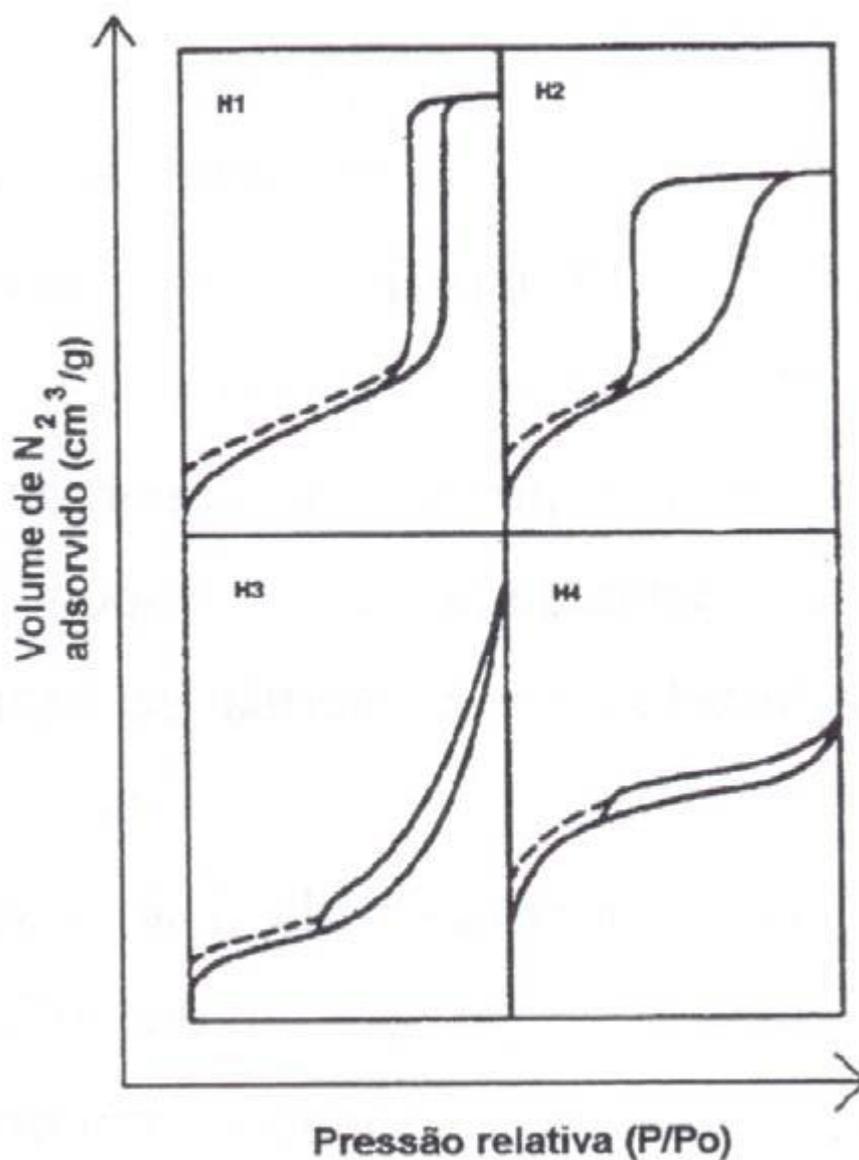


Figura 15. Classificação Histerese segundo a IUPAC

De acordo com a esta classificação, o ciclo de histerese observado neste trabalho pode ser classificado como sendo do tipo H3 uma vez que não foi observada limitação de adsorção em valores elevados de P/P_o . É observada histerese devido à condensação de nitrogênio em valores de P/P_o intermediários (e não somente em valores elevados de P/P_o), indicando a existência de uma população de poros de menor diâmetro ao lado dos poros maiores.

Esse perfil de isoterma caracteriza materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2-50 nm) e o tipo de histerese indica a presença de poros em forma de cunhas, cones e/ou placas paralelas. Esta caracterização confirmada seguindo os valores obtidos dos ensaios de área, tamanho e volume de poro observados na tabela 3.

O resultado da área específica – BET, volume de poro e tamanho de poro estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultado da área específica, volume de poro e tamanho de poro

Ensaio de duplicata	Área específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Tamanho de poro (nm)
I	101,3752	0,23	8,82
II	105,7655	0,2307	8,72

O resultado da área específica da alumina gama produzida apresenta-se dentro dos valores observados por Wenfers e Misra (1987), acima de 100 m²/g e com o volume de poro acima de 0,3 de acordo com os mesmos autores.

O valor do tamanho de poro encontrado na análise indica ser o material produzido uma alumina gama mesoporosa, segundo classificação IUPAC de acordo com a tabela 1.

O valor da área específica encontrado neste trabalho (105,76 m²/g) na temperatura de calcinação de 700 °C, pode ser comparado ao valor encontrado por Neves (2001) que utilizou 650 °C de temperatura de calcinação obtendo área específica de 114 m²/g (ver tabela 4). Estes valores estão de acordo com Wenfers e Misra (1987), pois de acordo com estes autores o aumento da temperatura diminui a área específica a partir da temperatura de 600°C. Sendo justificado pelo fechamento dos poros ocorrido durante o aumento gradual da perda de hidroxilas dos arranjos estruturais das moléculas.

Tabela 4. Dados de área específica de alumina de transição gama

Fonte	Rota de obtenção da alumina	Área específica (m²/g)	Temperatura de calcinação (°C)
Dados experimentais	Mistura (gibbsita e hidróxido de alumínio gel)	105,76	700
Neves (2001)	Gibbsita	114,00	650

4.2 pH DAS SOLUÇÕES ANTES E APÓS O ENSAIO

4.2.1 pH das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizando as aluminas produzidas

A capacidade de adsorção de várias aluminas adsorventes comerciais no processo de adsorção de alguns metais pesados (Pb^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e Cu^{2+}) está relacionada a fenômenos de cargas superficiais, sendo estas estão em função do pH da solução (FLEMING, 1990).

Segundo o autor o cobre virtualmente puro (quimissorvido) ou prata (adsorção eletrostática) podem ser recuperados de sistemas contendo ambos os cátions, por meio da escolha adequada do adsorvente e do pH da solução.

Devido a importância do pH das soluções no processo de adsorção, fez-se um acompanhamento deste parâmetro em todos ensaios de adsorção realizados nas temperaturas de 30 , 50 e 70 °C, utilizando as aluminas produzidas.

O pH das soluções no processo de adsorção foi medido antes e depois do procedimento de adsorção utilizando o material calcinado.

Na tabela 5 e 6 e nas figuras 16 e 17 estão os dados de pH da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ antes da realização dos ensaios (solução de partida) e após os ensaios a temperatura de 30 °C e 50 °C, respectivamente, com a mistura calcinada.

Tabela 5. Dados pH antes e depois do ensaio de adsorção a 30 °C

Mistura calcinada	antes do ensaio	após o ensaio
ppm de Cu^{2+} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	pH	pH
100	5,09	4,24
200	4,92	4,21
400	4,7	4,18
800	4,53	4,15
1600	4,41	4,03
2000	4,28	3,98

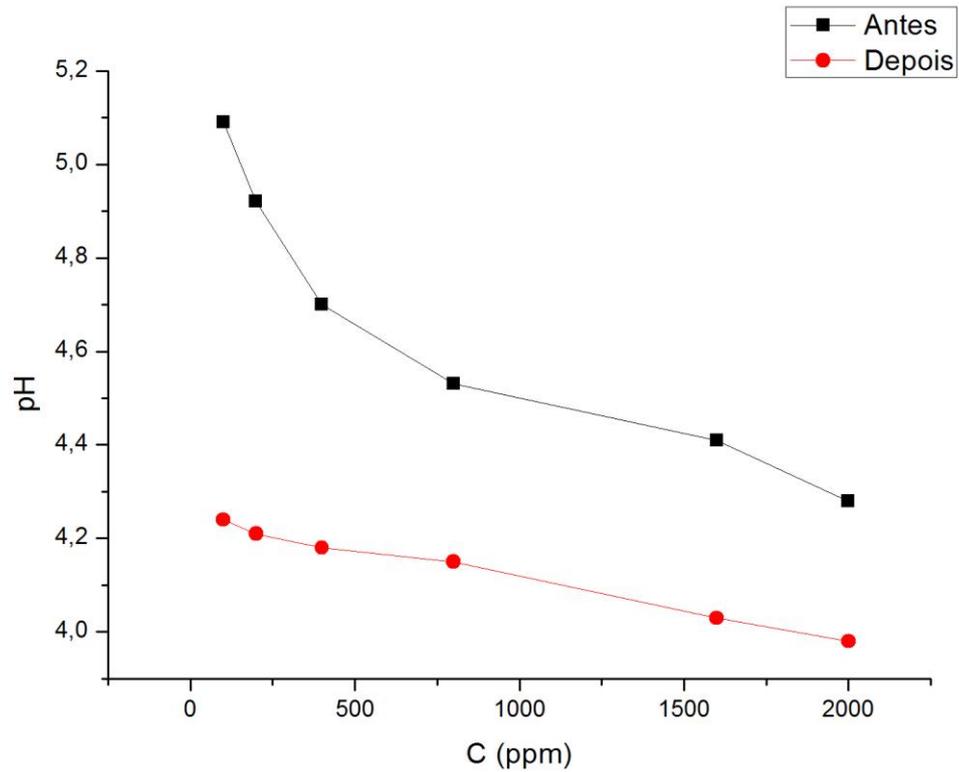


Figura 16. Variação do pH antes e depois do ensaio de adsorção a 30 °C.

Tabela 6. Dados pH antes e depois do ensaio de adsorção a 50 °C

Mistura calcinada	antes do ensaio	após o ensaio
ppm de Cu ²⁺ (CuSO ₄ .5H ₂ O)	pH	pH
100	5,09	5,9
200	4,92	5,3
400	4,7	4,8
800	4,53	4,6
1600	4,41	4,52
2000	4,28	4,58

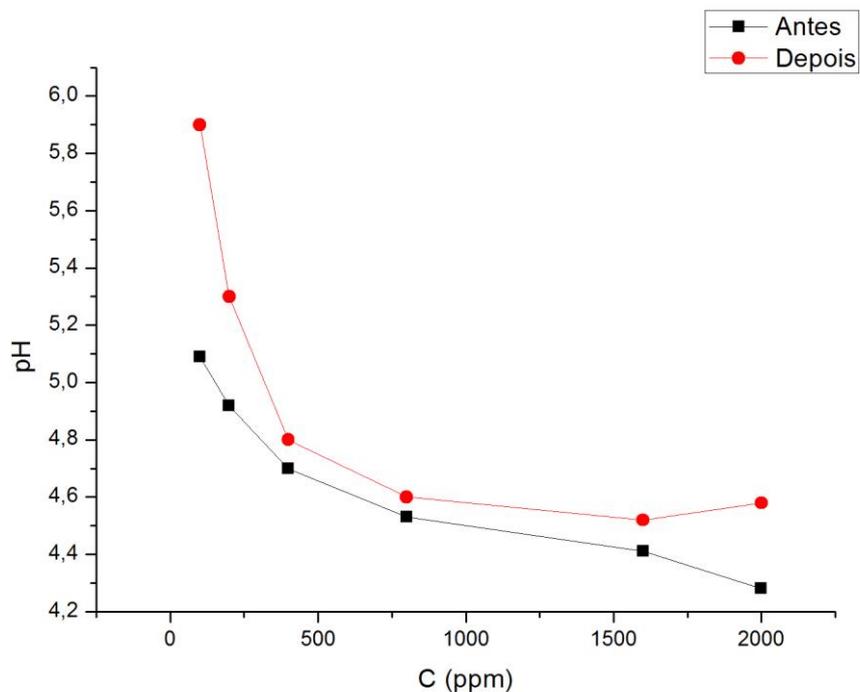


Figura 17. Variação do pH antes e depois do ensaio de adsorção a 50 °C.

Na tabela 7 e na tabela 8 estão mostrados os valores do pH obtidos antes e depois do teste de adsorção e os valores obtidos por Neves (2001) a 30 °C e 50 °C respectivamente.

Tabela 7. Comparação dos dados obtidos a 30 °C.

Mistura calcinada ppm de Cu ²⁺ (CuSO ₄ .5H ₂ O)	Dados obtidos no experimento		Neves (2001)	
	antes do ensaio pH	após o ensaio pH	antes do ensaio pH	após o ensaio pH
100	5,09	4,24	5,4	5,39
200	4,92	4,21	5,1	5,0
400	4,7	4,18	4,9	4,7
800	4,53	4,15	4,7	4,6
1600	4,41	4,03	4,3	4,2
2000	4,28	3,98	-	-

Tabela 8. Comparação dos dados obtidos a 50 °C.

Mistura calcinada	Dados obtidos no experimento		Neves (2001)	
	antes do ensaio	após o ensaio	antes do ensaio	após o ensaio
ppm de Cu ²⁺ (CuSO ₄ .5H ₂ O)	pH	pH	pH	pH
100	5,09	5,9	5,4	5,9
200	4,92	5,3	5,1	5,4
400	4,7	4,8	4,9	4,9
800	4,53	4,6	4,7	4,7
1600	4,41	4,52	4,3	4,6
2000	4,28	4,58	-	-

Pelos resultados apresentados nas tabelas 7 e 8 nota-se que de acordo com o aumento da concentração da solução de Cu⁺² houve um decréscimo no pH antes e após da adsorção para ambas as temperaturas trabalhadas (30°C e 50°C). Porém, a comparação entre os valores de pH obtidos (antes e após do teste de adsorção) com o aumento da concentração da solução de Cu⁺² para 30°C, houve diminuição no pH, enquanto que para 50°C houve aumento nos valores de pH.

Este comportamento do pH pode ser explicado pelo fato das variações das cargas superficiais da alumina durante o processo de adsorção, pois a superfície da alumina é carregada positivamente com íons H⁺, a partir do momento em que a adsorção começa há uma troca dos íons em solução com os íons H⁺, onde os íons em solução (Cu²⁺) ocupam os sítios desocupados pelo íon H⁺, conseqüentemente quanto maior a concentração de íon H⁺, em solução menor será o pH da mesma após o teste de adsorção, quando comparadas ao pH inicial.

Com o aumento da temperatura há um comportamento inverso em relação ao pH inicial (antes da adsorção). Enquanto que para a temperatura de 30 °C o pH final (após a adsorção) é menor que o inicial, para a temperatura de 50 °C o pH final aumenta, este comportamento explica-se pelo fato de que com o aumento da temperatura há um favorecimento da difusão dos íons Cobre para sítios na superfície da alumina não necessariamente havendo troca iônica com os íons H⁺, portanto, se não há uma disposição de íons H⁺ em solução o pH comporta-se de modo contrário, ou seja, o pH aumenta em relação ao pH inicial.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem a transferência de massa e reações químicas (para alguns casos), modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais do sistema adsorativo formado pela solução de sulfato de cobre e pela alumina de transição. Os modelos cinéticos testados foram o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Os parâmetros dos modelos assim como o coeficiente de regressão estão mostrados na tabela 9. A avaliação dos resultados foi realizada por meio de comparação entre os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos modelos ajustados. A figura 18 mostra o resultado para o melhor ajuste.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos

Modelos cinéticos	Parâmetros	Solução de Cu^{2+}
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg/g)	0,456
	k_1 (min^{-1})	0,0324
	R^2	0,308
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	4,05
	k_2 (mg.g/min)	0,19
	R^2	0,998

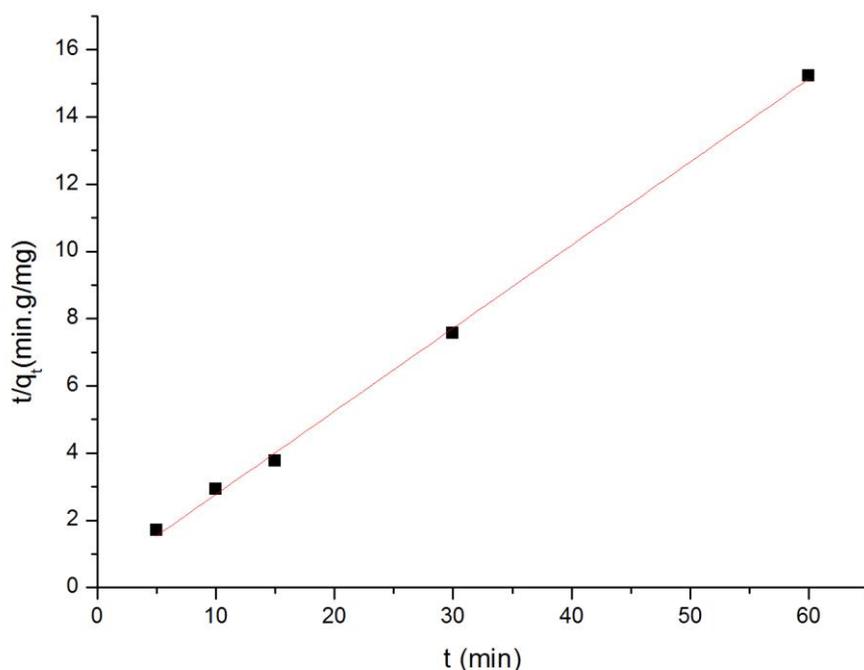


Figura 18. Gráfico da cinética de adsorção de Cu²⁺ ajustado ao modelo cinético linearizado de pseudo-segunda ordem.

De acordo com os resultados demonstrados na tabela 8 o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não se ajustou aos dados experimentais, pois foi encontrado um valor para o coeficiente de correlação de $R^2 = 0,308$. De acordo com Ho e Mackay (1999), este modelo cinético não se ajusta para faixa de tempos abaixo de 30 min, portanto como os dados de cinética desta pesquisa foram coletados abaixo desse tempo o modelo não se ajustou.

O modelo cinético que apresentou valores de coeficiente de correlação satisfatório foi obtido a partir do ajuste do modelo linearizado de pseudo-segunda ordem, de acordo com a figura 18 e tabela 8 ($R^2 = 0,998$).

Este ajuste mostrou que os dados experimentais do sistema adsorptivo podem ser representados pelo referido modelo cinético.

A figura 19 mostra graficamente o comportamento cinético em relação a quantidade adsorvida e o tempo.

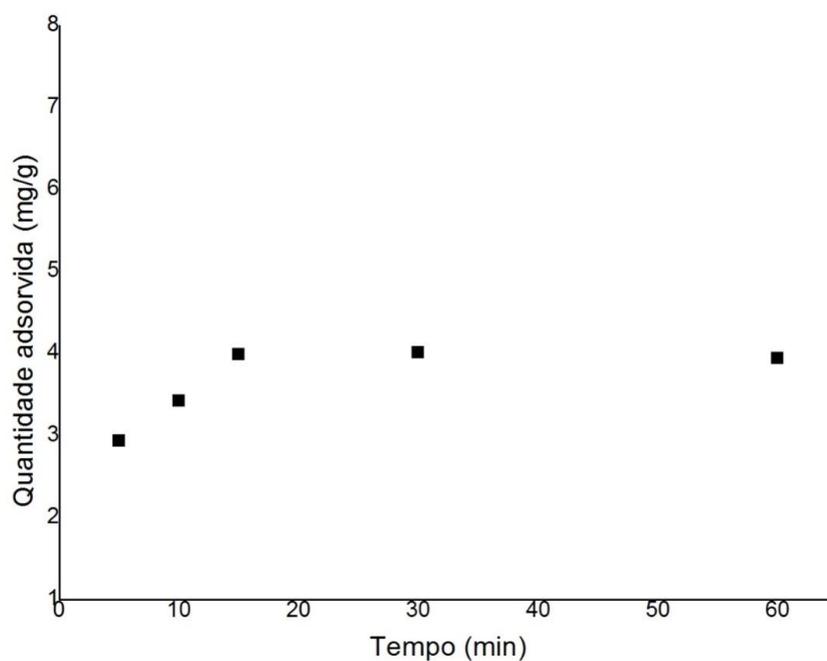


Figura 19. Comportamento da adsorção com o tempo

Observa-se que no tempo de 15 minutos há o alcance do equilíbrio, sendo, portanto, este o tempo otimizado para os demais experimentos.

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS ALUMINAS PRODUZIDAS

A alumina produzida foi submetida a ensaios de adsorção com soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 30 e 50 °C com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura no comportamento de suas capacidades de adsorção.

Nas figuras 20 e 21 são mostrados o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para temperatura de 30°C, de acordo com os dados experimentais no equilíbrio da alumina obtida.

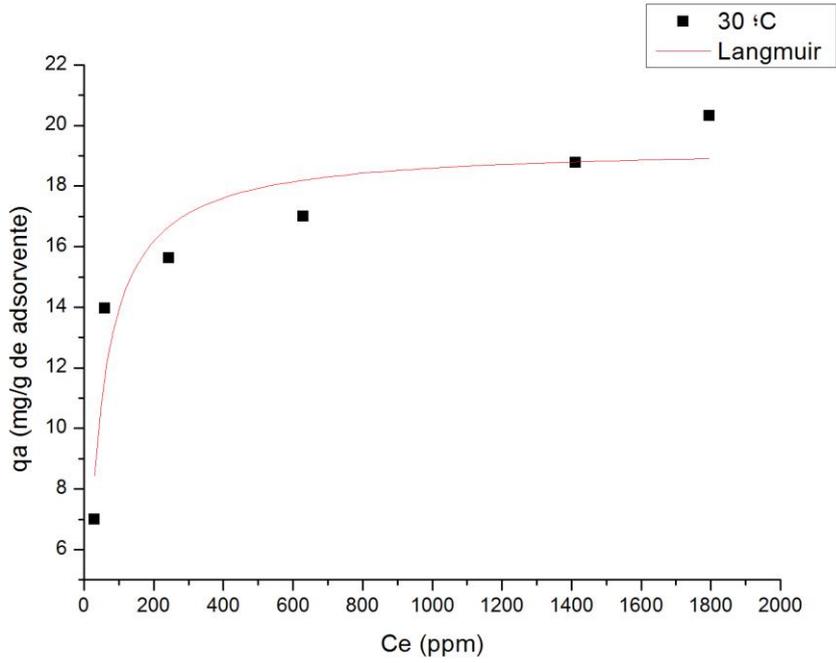


Figura 20. Isothermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Langmuir à 30 °C.

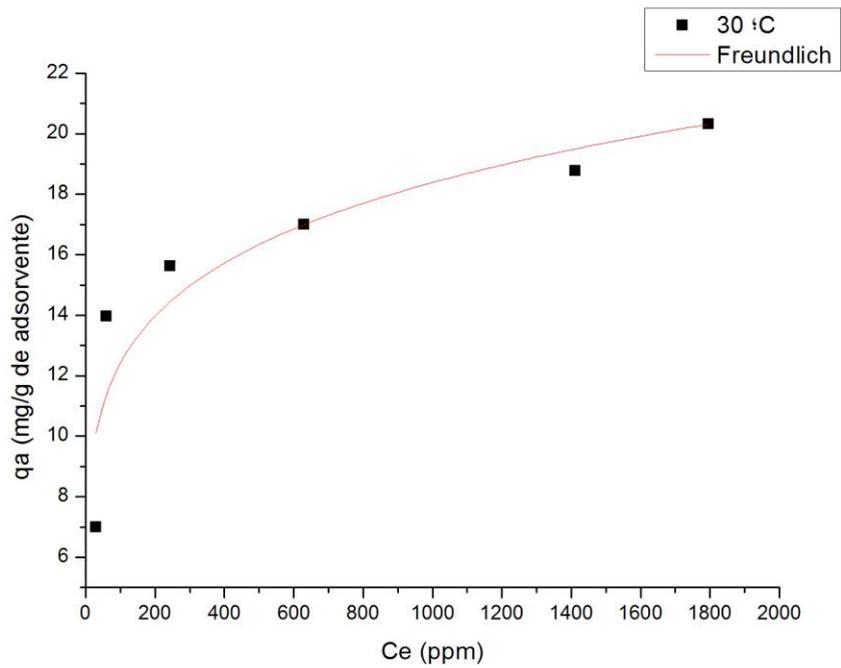


Figura 21. Isothermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Freundlich à 30 °C.

Pode-se observar também que as isotermas de Langmuir e Freundlich para as temperaturas de 30 °C (figuras 20 e 21) ajustaram-se dados experimentais obtidos.

Na tabela 10 estão os dados de equilíbrio obtidos no experimento de adsorção.

Tabela 10. Dados no equilíbrio obtidos a temperatura de 30 °C, com a solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Adsorção a 30 °C	
Ce (ppm)	qa (mg Cu/g Al_2O_3)
30,08	6,992
60,45	13,955
243,8	15,62
630,1	16,99
1412,3	18,77
1796,9	20,31

Nas figuras 22 e 23 são mostrados o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para temperatura de 50°C, de acordo com os dados experimentais no equilíbrio da alumina obtida.

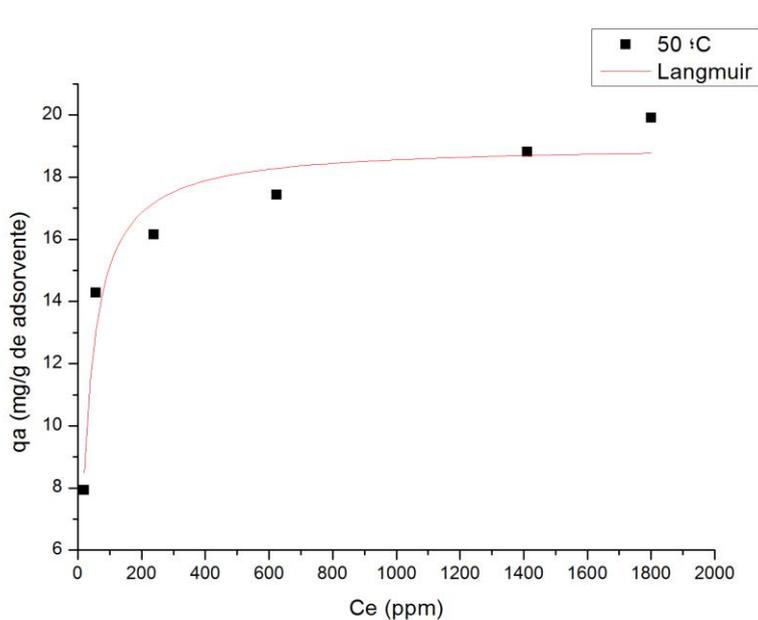


Figura 22. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Langmuir à 50 °C.

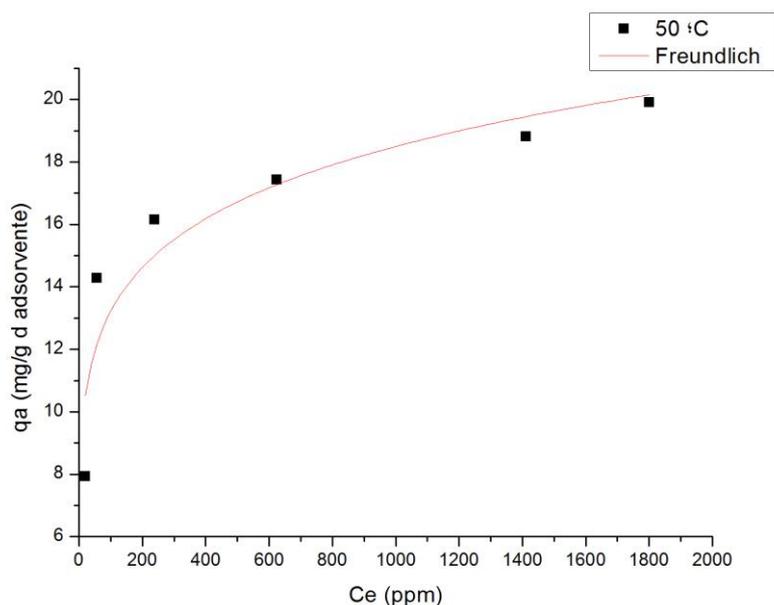


Figura 23. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} obtidas pelo modelo de Freundlich à 50 °C.

Pode-se observar também que as isotermas de Langmuir e Freundlich para as temperaturas de 50 °C (figuras 22 e 23) ajustaram-se dados experimentais obtidos.

Na tabela 11 estão os dados de equilíbrio obtidos no experimento de adsorção a 50 °C.

Tabela 11. Dados no equilíbrio obtidos a temperatura de 50 °C, com a solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Adsorção a 50 °C	
Ce (ppm)	qa (mg Cu/g Al_2O_3)
20,8	7,92
57,3	14,27
238,6	16,14
625,7	17,43
1412	18,8
1801	19,9

A isoterma de adsorção para solução pode ser classificada em quatro principais classes, relacionadas de acordo com suas formas como S, L, H e C, de subgrupos 1, 2,

3, 4 ou máx. A isoterma do tipo S sugere —adsorção cooperativa, que ocorre se a interação adsorbato-adsorbato é mais forte que a interação adsorbato-adsorvente; a do tipo L (Langmuir) reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente. A isoterma do tipo H indica forte interação entre o adsorbato e o adsorvente (isto é, quimissorção) e ocorre em casos extremos da isoterma do tipo L. A isoterma do tipo C (constante de partição) sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorbato com o adsorvente (GILES et al., 1974).

Para as isotermas obtidas neste trabalho a classificação segundo Giles et al. (1974) indica que todas são do tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação do adsorvente.

O formato das curvas das isotermas de adsorção evidencia que o material apresentou comportamento favorável ao processo de adsorção para o íon cobre, de acordo com McCabe et al. (1993) como demonstrado na figura 1.

Observa-se um aumento na capacidade de adsorção do Cu^{2+} , com o aumento da temperatura do processo de adsorção tanto analisando para o modelo de Langmuir quanto para o modelo Freundlich. Estes comportamentos também foram observados por Neves (2001). Estes desempenhos serão melhores avaliados a seguir na análise do ajuste matemático.

4.5 AJUSTE MATEMÁTICO

Na Tabela 12 são apresentados os valores dos coeficientes de regressão (R) das constantes da isoterma de Langmuir (Q, K), onde Q é massa de adsorbato para cobrir uma monocamada e K_L é uma constante.

Tabela 12. Valores das constantes da isoterma de Langmuir (Q, K)

Coefficientes do modelo de langmuir			
[$q_a = (Q K_L C_e)/(1+ K_L C_e)$]			
Temperatura (°C)	Q	K_L	R^2
30	19,31	0,026	0,871
50	19,52	0,039	0,936

Observando os valores dos coeficientes de regressão apresentados pelo ajuste do modelo de Langmuir, nota-se que para a temperatura de 50 °C se encontra acima do valor de 0,9 enquanto que para a temperatura de 30 °C o valor do coeficiente de regressão está abaixo de 0,9, mostrando uma menor concordância entre os dados experimentais e o modelo para a temperatura de 50 °C.

Avaliando as constantes de Langmuir, pode-se observar que Q exibe maior valor que K_L indicando adsorção favorável segundo Hines e Maddox (1985). Este resultado para a constante de equilíbrio de Langmuir indica adsorção favorável, pois encontra-se no intervalo entre 0 a 1.

A Tabela 13 mostra as constantes de Freundlich, obtidos à temperatura de adsorção de 30 e 50 °C.

Tabela 13. Dados do ajuste do modelo de Freundlich aos dados de adsorção a 30 e 50 °C

Coefficientes da isoterma de Freundlich			
($q_a = K_F C_e^{1/n}$)			
Temperatura (°C)	n	K_F	R^2
30	5,86	5,66	0,795
50	6,85	6,75	0,827

Os valores de n encontram-se no intervalo de 5 a 7, dentro da faixa de 2 – 10 que indica adsorção favorável, segundo Peruch (1997).

4.7 ENTALPIA DE ADSORÇÃO (ΔH)

Quando um gás ou um líquido é adsorvido sobre uma superfície, uma quantidade de calor definida como calor de adsorção é liberada. O calor de adsorção (entalpia de adsorção) depende não somente das condições adsorbato-adsorvente, mas também das condições sob as quais as determinações experimentais são realizadas.

Na Tabela 14 são apresentados os valores utilizados para o cálculo da entalpia de adsorção (ΔH), pelo inverso da temperatura do processo ($1/T$) e pelo valor de $\ln K_l$, onde K_l (constante de Langmuir) é o produto de Q (massa do adsorbato para cobrir uma monocamada) por K (uma constante do modelo).

Tabela 14. Dados de obtenção da entalpia de adsorção (ΔH)

Constante de equilíbrio de Langmuir	
1/T	$\ln K_l$, onde $K_l = QK$
K⁻ (Kelvin⁻¹)	Material calcinado
0,0033	-0,68916
0,0031	-0,27312
Entalpia de Adsorção, J/mol	
ΔH	- 3,31
Entropia, J/mol.K	
ΔS	0,015

A alumina apresentou valor negativo para a entalpia indicando que há transferência de calor do sistema para as vizinhanças durante o processo de adsorção, ou seja, trata-se de um processo exotérmico.

Observou-se valor positivo para a entropia indicando um aumento da entropia na interface sólido/líquido. Valores positivos de entropia e positivo para entalpia resultam em valor negativo para a energia livre de Gibbs, indicando adsorção espontânea e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato.

Segundo CIOLA (1981) a adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com diminuição da energia livre superficial (ΔG), diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e portanto, há uma diminuição de entropia, ΔS . A entalpia (ΔH) dos sistemas também deve diminuir, isto é, a adsorção é um processo exotérmico. Moreira et al. (1998) em um estudo envolvendo

corantes têxteis sobre alumina ativada relata ter encontrado valores negativos para a entalpia de adsorção, o que vem concordar com o valor obtido neste trabalho.

O baixo valor apresentado para a entalpia de adsorção e os valores de ΔS estão de acordo com os trabalhos de Peruch (1997) e Neves (2001). Estes autores juntamente com Ciola (1981) encontraram valores baixos para a entalpia. Estes valores vêm ratificar o curto período de tempo (15 minutos) apresentado para o processo de adsorção deste estudo, haja vista, que a adsorção física ocorre muito mais rápida que a química.

5 CONCLUSÕES

A metodologia empregada para obtenção da alumina de transição a partir da mistura de gibbsita com hidróxido de alumínio gel foi satisfatória sendo comprovada pelas análises de caracterização do material e de adsorção. A mistura calcinada foi caracterizada como sendo alumina de transição gama de acordo com o difratograma obtido por DRX.

A alumina produzida neste estudo apresentou capacidade de adsorção em relação ao cátion Cu^{2+} . A partir dos dados obtidos na adsorção conclui-se que a alumina produzida pode ser utilizada em processos que necessitem reduzir a concentração de Cu^{2+} através da adsorção deste cátion em solução.

Houve uma redução no pH das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ após se proceder o ensaio de adsorção à 30 °C e um aumento do pH após a adsorção à 50 °C estando de acordo com o observado por Neves (2001). O aumento do pH a 50 °C pode ser explicado pelo fato de que, o aumento da temperatura favorece a difusão dos íons cobre para sítios na superfície da alumina, não necessariamente havendo troca iônica com os íons H^+ da superfície do adsorvente.

O material apresentou área superficial, volume de poro e tamanho de poros satisfatórios. As isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio foram caracterizadas como sendo isotermas do tipo IV e histerese do tipo H3, de acordo com a IUPAC onde se empregou alumina de transição gama. Estes resultados classificam o material como um material mesoporoso.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich apresentaram uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais produzindo isotermas que indicam adsorção favorável. Porém, modelo de Langmuir foi o que teve a melhor reprodutibilidade dos dados experimentais, confirmado pelo coeficiente de regressão.

O baixo valor da entalpia de adsorção (ΔH), apresentado pela alumina produzida indica que a adsorção predominante seja física. O valor de entropia (ΔS) mostrou que aumentou a desordem na interface sólido/solução durante o processo de adsorção em todo o sistema. Os valores da entalpia negativo e entropia positivo geram valor negativo para ΔG que indica adsorção espontânea.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar o pH para obter melhores resultados de adsorção através da reação do hidróxido de amônio com sulfato de alumínio para a produção do gel de hidróxido de alumínio.
- Estudar mais valores de variação de temperatura para os ensaios de adsorção.
- Estudar a influência da quantidade de adsorvente com a capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997.

AGENCY FOR TÓXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATDSR. Public health statement. Atlanta – Georgia – USA. 1999.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v. 48, p. 34–37, 2002.

ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 179 f. tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

ALVES, A. K. Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

AMGARTEN, D. R. Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação de mestrado. Campinas, SP. 2006.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 276, p. 47–52, 2004.

BIRRINGER, R. Nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A*, v. 117, p. 33-43, 1989.

BLAKE,R.E., WALTER, L.M., Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6, *Chemical Geology*, n.132 pp. 91-102, 1996.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *The Journal of the American Chemical Society*. v. 60, p. 309 - 319, February, 1938.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, v. 83, p. 145-177, 1989.

CARVALHO, T. E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 2010

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Editora Moderna – U SP, 1981.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONSTANTINO, V. R. L., ARAK I, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W., Preparação De Compostos De Alumínio A Partir Da Bauxita: Considerações Sobre Alguns Aspectos Envolvidos Em Um Experimento Didático, *Química Nova*, V.25, n. 3, São Paulo, 2002.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001.

FLEMING, H.L.; GOODBOY, K.P. Selective adsorption processes. In: Hart, L.D. Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society Inc, 1990. p. 251-262.

FONSECA, S. T. Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. Dissertação de mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). 2008

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; ALMEIDA, R.S. Avaliação do uso de zeólita preparada com cinzas de carvão como adsorvedor de compostos tóxicos em água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, ICTR, Florianópolis, 2004, p. 3062-3070.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption - Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. London, p. 3973-3993, 1960.

GOMES, F.G.; MINELLI, M. F.; ANDRADE, M. C.; GOMES, L. N. L. Utilização de biossorventes no Tratamento de Efluentes Contendo Metais Pesados. Metalurgia e Materiais, v. 51, n. 446, p. 892 – 893, out 1995.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do autor, 1980

GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. Nanoparticulate materials densification. NanoStructured Materials, v. 7, n. 7, p. 749-768, maio 1996.

HAHN, H.; PADMANABHAN, K. A. Mechanical response of nanostructured materials. NanoStructured Materials, v. 6, n. 1-4, p. 191-200, 1995.

HERNÁNDEZ, T.; BAUTISTA, C. E MARTÍN, P. Synthesis and thermal evolution of Mn-doped alumina nanoparticles by homogeneous precipitation with urea. Materials Chemistry

and Physics, v. 92, p. 366-372, jan. 2005.

HINES, A.L.; MADDIX, R.N. Mass transfer - fundamentals and applications. New Jersey (USA): Printice-Hall Inc, 1985. p. 455 - 500.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. Can. J. Chem. Eng., v. 76, p. 822-827, 1998a.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J., v.70, p. 115–124, 1998b.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Trans IChemE, v. 76, part B, p. 183-191, 1998c.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. Water, Air, & Soil Pollution, v. 141, p. 1-33, 2002

JENKINS, R. Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker. Nova Iorque, p.48-58 (1981).

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. Química nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

KELLER II, G.E.; ANDERSON, R.A.; YON, C.M. Adsorption - handbook of separation process technology. c. 12, p. 645 - 696. USA: A Wiley - Interscience Publication. John Wiley and Sons. Inc., 1987.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. Adsorption Science & Technology, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.

LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. Química Nova, v. 21, n. 5, p. 608-613, fev. 1998.

MACZURA, G., GOODBOY, K.P., KOENIG, J.J., em: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3a ed., Wiley-Interscience, New York, vol. 2, 1978, p. 218.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Units operations of chemical engineering*. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993.

MISRA, C. Industrial alumina chemicals. Washington, DC: American Chemical Society, 1986. (ACS Monograph, 184).

MOREIRA, R.F.P.M.; PERUCH, M.G.; NUHNEN, N.C. Adsorption of textile dyes on alumina equilibrium studies and contact time effects. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 15, n. 01, p. 21 –28, march 1998.

MOSQUETTA, R. Remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível utilizando amêndoas de baru (*Dypterix alata*). Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2010.

NASCIMENTO, R. F. LIMA, A. C. A. L. VIDAL, C. B. MELO, D. Q. M. RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEVES, A. S. S. Estudo da adsorção do cobre (II), utilizando aluminas adsorventes obtidas a partir da gibbsita proveniente do processo Bayer. 2001. 108 f. Dissertação (Mestrado).

NEUBECKER, T.A.; ALLEN, H.E.; “The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters – A review”, *Water Research*, 17, 1-14, 1983.

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva - Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. 2001

PANDOLFELLI, V.C.; DOMINGUEZ, S.F. Técnicas para detecção de fases de transição em alumina calcinada. *Cerâmica*, 33 (204).São Paulo: ABC, Jan., 1987.

PERUCH, M.G.B. Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. 126p.. Dissertação (mestrado em engenharia química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 1997

RING, T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. San Diego, EUA: 1996. Academia Press Inc. 961 p.

RUPP, M. T. C., RUSSO, C., SOUSA-AGUIAR, E. F., MARTINS, A. L. R., Determinação da seletividade das zeólitas na remoção de metais pesados, in: *Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, UF C, Fortaleza, CE, pág. 188-195, 1997.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHVARTZMAN, M. M., VASCONCELOS, V. Caracterização de zeólitas de leitos adsorvedores, *Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, UFC, Fortaleza, CE, pág. 62-69, 1997.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A.,

ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 54 (1985) 2201-2218.

SOUZA E SILVA, J.M. Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel. Dissertação de mestrado.- Campinas, SP, 2005.

SOUZA SANTOS, H. e SOUZA SANTOS, P., Pseudomorphic formation of aluminas from fibrillar pseudoboehmite, *Materials Letters*, 13, pp. 175- 179, 1992.

SPIRO, T.G.; “Copper proteins – Metal ions biology”, Krieger Pub Co, 1981.

VIEIRA, R. S. Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada. Tese de doutorado. UNICAMP. Cmpinas. 2008.

WEBB, P.A., ORR, C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Technical Paper No. 19, Revised. Alcoa Laboratories: Alcoa Centre, 1987.

WOOSLEY, R.D. Actived Alumina Desiccants. In: Hart, L.D. *Alumina chemicals: science and technology handbook*. The American Ceramic Society Inc, 1990.p. 241-261.

YAN, L., YIFEI, Z., FANGFANG, C., CHAO, Y., YI, Z. Polymorphic Transformation of Aluminum Hydroxide Precipitated from Reactive $\text{NaAl(OH)}_4 - \text{NaHCO}_3$ Solution. *Crystal Growth & Design*, Beijing, China, p. 1208-1214, Nov. 2011.