

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100011>

HIDROGENEOFALATO DE POTÁSSIO COMO MOLÉCULA MODELO PARA ESTUDOS DE ADSORÇÃO SOBRE TiO₂

José Pedro Serra VALENTE*

Dorotéia de Fátima BOZANO*

Ciniro COSTA JUNIOR*

Ariovaldo de Oliveira FLORENTINO*

RESUMO: Este trabalho teve por objetivo utilizar o hidrogenofofalo de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção em TiO₂. Os resultados de adsorção do hidrogenofofalo sobre TiO₂ se ajustaram aos modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo de Freundlich descreveu melhor o fenômeno. A adsorção foi função da temperatura e a capacidade de adsorção aumentou de 2,4 para 4,5 mg.g⁻¹ quando se elevou a temperatura de 20 para 30°C.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Isotermas de Langmuir, Isotermas de Freundlich, hidrogenofofalo de potássio, TiO₂.

Introdução

A fotocatalise heterogênea vem se firmando como a principal ferramenta para degradação de contaminantes orgânicos persistentes de corpos de águas residuais e naturais^{1-5,8,12}. O mecanismo da fotocatalise se baseia na ativação de um semicondutor pela luz. A interação da luz com o semicondutor excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, produzindo lacunas (h⁺) na banda de valência, que atuarão como sítios oxidantes, e os elétrons (e⁻) foto-gerados que combinam com o oxigênio dissolvido diminuindo a taxa de recombinação do par elétron buraco^{1,3,5,12}. Neste mecanismo, a água adsorvida (molecular ou dissociada) no semicondutor atua

no processo catalítico reagindo com as lacunas h^+ fotogeradas para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8V$)^{3,5}. Uma vez que a fotocatalise é um fenômeno de superfície, um passo crítico para intervir na eficiência da fotodegradação de um determinado poluente é entender o processo de adsorção desse poluente na superfície do catalisador. O estudo da adsorção do substrato orgânico permite prever o mecanismo de adsorção e a cinética da reação que promove a fotooxidação do poluente.

Por outro lado, o hidrogenoftalato é um padrão primário e agente quelante, e por ser representativo de um grande número de moléculas que são oxidadas quimicamente em condições energéticas, é utilizado como padrão para medidas de DQO⁶ (Demanda Química de Oxigênio) e TOC⁹ (Carbono Orgânico Total). Estas características físico-químicas lhe permitem ser usado como molécula modelo para estudos de adsorção e em estudos de reações fotocatalisadas. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo utilizar o hidrogenoftalato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção em TiO_2 .

Materiais e Métodos

Os experimentos de adsorção de hidrogenoftalato de potássio em TiO_2 foram realizados em um reator de vidro termostático (Ultratermostato da Quimis) e com agitação magnética. Todos os reagentes foram de pureza analítica e o adsorvente TiO_2 foi o P25 da Degussa com área específica de $51,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. As massas de hidrogenoftalato de potássio foram expressas em termos de demanda química de oxigênio. Nos estudos de adsorção em função do tempo foram utilizados sempre $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 em concentrações variadas de hidrogenoftalato de potássio. Para obter as isotermas de adsorção foram utilizadas concentrações fixas de hidrogenoftalato e variado a concentração de TiO_2 numa faixa de $0,5$ a $6,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. A variação da concentração de adsorvato na solução foi acompanhada por espectrofotometria no UV-Vis. Alíquotas, em triplicatas, foram retiradas em tempos pré-estabelecidos, filtradas em um manifold (Quimis) com membranas filtrantes de $0,22 \text{ mm}$ (Millipore). Estabeleceu-se 60 min como tempo mínimo necessário para garantir o equilíbrio.

Resultados e Discussão

A [figura 1](#) mostra os resultados da adsorção do hidrogenoftalato de potássio sobre o TiO_2 em função do tempo de contato para a temperatura de 20°C . A adsorção é rápida sendo que o equilíbrio de adsorção se estabelece após 30 min de contato para ambas as concentrações, $5,0$ e $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

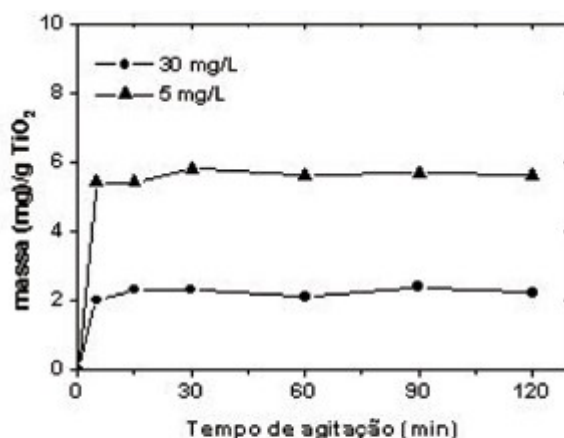


Figura 1. Efeito do tempo de agitação sobre o equilíbrio de adsorção do hidrogeneftalato de potássio, temperatura de 20°C.

A habilidade de adsorção de uma superfície pode ser medida por meio da isoterma de adsorção, que em condições de equilíbrio é caracterizada pelo número de mol (ou massa) (C_s) adsorvido por grama de suporte. Neste trabalho, este valor foi calculado a partir da diferença da concentração inicial (C_i) e a concentração final no equilíbrio (C) dividido pela massa de suporte e multiplicado pelo volume (V), em litros, da solução utilizada, conforme expressão abaixo:

$$C_s = [(C_i - C) \times V] / m$$

Os perfis das isotermas obtidas para as duas temperaturas estão mostrados na [figura 2](#). As curvas revelam que a adsorção é função da temperatura e que os máximos de adsorção ocorrem para ambas temperaturas, porém a capacidade máxima de adsorção em temperaturas próximas de 30°C é praticamente duas vezes superior à capacidade de adsorção em 20°C.

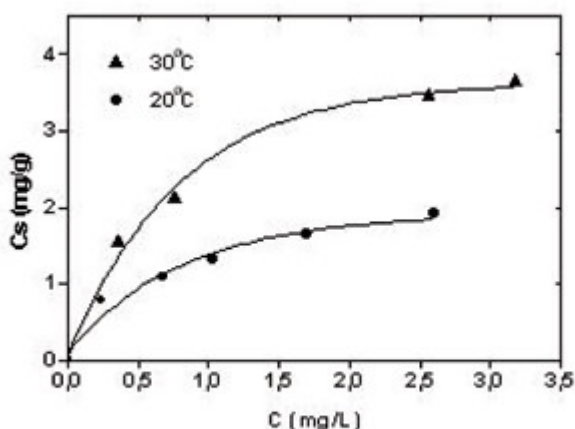


Figura 2. Isotermas de equilíbrio de adsorção do hidrogeneftalato de potássio sobre o TiO₂, temperaturas 20°C e 30°C.

Os dois modelos mais comumente usados para descrever os processos de adsorção em soluções aquosas são os modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich⁸.

O modelo de Langmuir estabelece que a adsorção em substratos sólidos pode ser descrita pela seguinte equação¹⁰:

$$C_s = K_L C_{s_{\max}} C / (1 + K_L C) \quad (1)$$

onde C_s é a quantidade por grama de adsorvente, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir e $C_{s_{\max}}$ é a capacidade máxima de adsorção do soluto no adsorvente. Invertendo os termos da equação (1), temos:

$$1/C_s = 1/K_L C_{s_{\max}} + 1/C_{s_{\max}} \quad (2)$$

Multiplicando a equação (2) por C , tem-se a equação (3) que é a forma linearizada da equação (1):

$$C/C_s = 1/K_L C_{s_{\max}} + C/C_{s_{\max}} \quad (3)$$

onde C/C_s é uma variável dependente, C uma variável independente, $1/K_L C_{s_{\max}}$ é o coeficiente linear, e $1/C_{s_{\max}}$ o coeficiente angular da reta. Desta forma, construindo um gráfico de C versus C/C_s pode-se determinar capacidade máxima de adsorção, $C_{s_{\max}}$, e a constante de equilíbrio de Langmuir, K_L respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta.

O modelo de Freundlich supõe que a adsorção em substratos sólidos pode ser descrita pela seguinte equação:

$$C_s = K_F C^{1/n} \quad (4)$$

Onde C_s é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, $1/n$ é o coeficiente (ou grau) de linearidade, K_F é a constante de adsorção de Freundlich e C a concentração de equilíbrio na solução.

Aplicando-se o logaritmo na equação (4) temos a equação (5):

$$\log C_s = \log K_F + 1/n \log C \quad (5)$$

onde $\log C_s$ é a variável dependente, $\log C$ a variável independente, $\log K$ é o coeficiente linear e $1/n$ o coeficiente angular da reta. Como no modelo anterior, construindo um gráfico $\log C_s$ versus $\log C$ pode-se determinar n , e a constante de equilíbrio de Freundlich, K_F , respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta.

As curvas obtidas após este tratamento estão mostradas nas [figuras 3 e 4](#) respectivamente, enquanto que os valores de K_L , $C_{s_{\max}}$, K_F , n e R , retirados das curvas das [figuras 3 e 4](#), estão listados na [tabela 1](#).

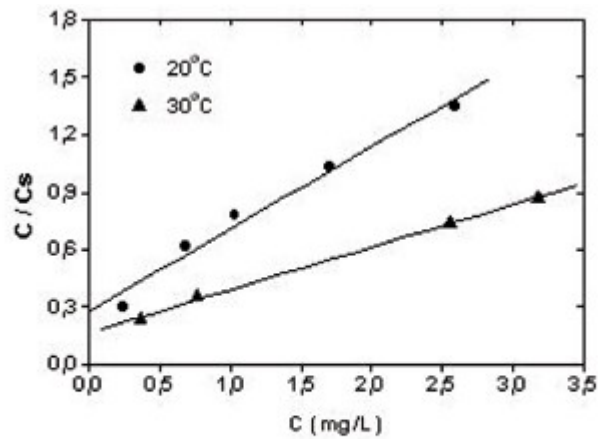


Figura 3. Linearização da equação de Langmuir para o hidrogenoftalato de potássio sobre o TiO_2 a 20°C ($R=0,98811$) e 30°C ($R=0,9984$).

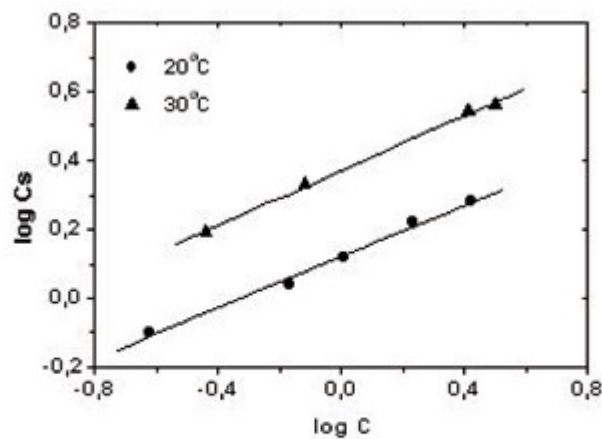


Figura 4. Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do hidrogenoftalato de potássio sobre o TiO_2 , 20°C ($R=0,99595$) e 30°C ($R=0,99888$).

Tabela 1. Parâmetros empíricos das equações de Langmuir-Hinshelwood e Freundlich para adsorção do hidrogenoftalato de potássio sobre o TiO_2 nas temperaturas de 20°C e 30°C .

	Langmuir			Freundlich		
	K_L	$C_{s_{\max}}$	R	K_F	n	R
20°C	1,5	2,4	0,98811	1,3	2,7	0,99595
30°C	1,3	4,5	0,99840	2,4	2,5	0,99888

Os elevados coeficientes de correlação (**R**) obtidos através das linearizações das equações de Langmuir e Freundlich indicam que os dois modelos são adequados para avaliar a adsorção do hidrogeneoftalato de potássio sobre TiO_2 , porém, os resultados ajustaram-se ligeiramente melhor ao modelo de Freundlich, nas duas temperaturas estudadas. Possivelmente o melhor ajuste da isoterma de Freundlich se deve à heterogeneidade da superfície do TiO_2 . Os sítios ativos, na superfície do TiO_2 , estão tetracoordenados com átomos de oxigênio de grupos hidroxilas e/ou moléculas de água não dissociadas^{7,11}. Quando um soluto orgânico polidentado forma quelatos com o titânio, que atua como ácido de Lewis, este substitui os ligantes originais e a adsorção é favorecida pela diminuição da energia livre e aumento da entropia¹¹. No caso do hidrogeneoftalato, para cada molécula quelante adsorvida há liberação de duas moléculas de águas aumentando a entropia. Isso justifica o melhor ajuste ao modelo de Freundlich do que ao modelo de Langmuir.

O parâmetro **n** de Freundlich está relacionado com a energia média de adsorção. Quanto maior o valor de **n** maior é a afinidade do adsorbato pelo adsorvente⁷. Para valores de **n** inferiores a um, tem-se uma interação adsorvente/adsorbato muito fraca, enquanto que valores superiores a um sugerem uma forte interação adsorvente/adsorbato⁷. Para valores de **n** iguais a um supõe-se que todos os sítios se equivalem energeticamente e desta forma, os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo teórico de Langmuir¹⁰.

No caso do hidrogeneoftalato sobre o TiO_2 os valores de **n** iguais a 2,7 e 2,5, para as temperaturas de 20 e 30°C respectivamente, indicam uma forte interação adsorvente/adsorbato e conseqüentemente uma grande heterogeneidade na energias dos sítios de adsorção. Essa premissa é confirmada pelos valores da constante de Freundlich, **K_F**, que também está relacionada com a capacidade de adsorção, ou seja, quanto maior o valor de **K_F**, maior é a adsorção.

Os resultados também são convergentes quando se compara os parâmetros **C_{s,max}** e **K_L** obtidos pelo modelo de Langmuir, [tabela 1](#). A capacidade de adsorção (**C_{s,max}**) aumenta de 2,4 para 4,5 mg.g⁻¹ quando se aumenta a temperatura de 20 para 30°C. O valor de **K_L**, que está relacionado com a energia de ligação, diminui de 1,5 para 1,3 para o mesmo aumento de temperatura.

Embora a energia de ligação diminua com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção aumenta. Isso pode ser explicado pelo fato de que para cada molécula hidrogeneoftalato adsorvida dois ligantes monodentados são liberados para a solução, aumentando assim a entropia do sistema. Além disso, os altos valores dos parâmetros descritos na [tabela 1](#) sugerem que a adsorção do hidrogeneoftalato em TiO_2 é uma adsorção química. Em estudos de adsorção, Tunesi & Anderson¹¹ sugeriram que o ânion da dissociação do ácido ftálico (estrutura similar ao hidrogeneoftalato), adsorve nos sítios mais energéticos do TiO_2 formando uma estrutura em que predomina um anel de sete membros conforme quelato da [figura 5](#). Por ser uma estrutura parecida o mesmo comportamento é esperado para o hidrogeneoftalato.

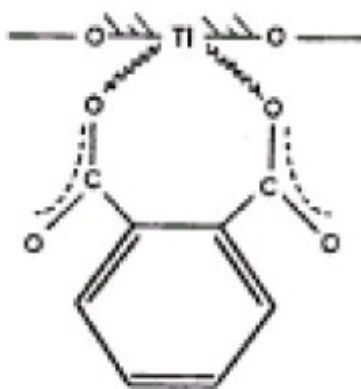


Figura 5. Sugestão de estrutura adsorvida nos sítios mais energéticos da superfície do TiO_2 (P25 Degussa).

Conclusão

Os resultados de adsorção do hidrogeneoftalato sobre TiO_2 se ajustam aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo de Freundlich se ajusta ligeiramente melhor. A adsorção do hidrogeneoftalato de potássio sobre o TiO_2 é função da temperatura e indica que a mesma é provavelmente química. O equilíbrio de adsorção é atingido rapidamente o que facilita no processo da fotodegradação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FUNDBIO e à FAPESP pelos auxílios recebido.

VALENTE, J.P.S., BOZANO, D.F., COSTA JUNIOR, C., FLORENTINO, A.O. Potassium hydrogenphthalate as molecule model for adsorption studies on TiO_2 . *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *The aim of the work was to use the potassium hydrogenphthalate as molecule model for adsorption studies on TiO_2 . The results of adsorption of the hydrogenphthalate on TiO_2 were fitted to the models proposed by Langmuir and Freundlich, but the model of Freundlich described better the phenomenon. The adsorption was a function of the temperature and the capacity of adsorption increased from 2,4 to 4,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ when the temperature was increased from 20 to 30 °C.*

KEYWORDS: *Adsorption, Langmuir Isotherms, Freundlich Isotherms, Potassium hydrogenphthalate, TiO_2 .*

Referências bibliográficas

- 1 DIONYSIOU, D.D.; KHODADOUST, A.P.; KERN, A.M.; SUIDAN, M.T.; BUDIN, I.; LAÎNÉ, J-M. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. *App. Catal.*, v.24, p.139-155, 2000. [[Links](#)]
- 2 HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, v.53, p.115-129, 1999. [[Links](#)]
- 3 LINSEBIGLER, A.L.; GUANGQUAN, LU; YATES Jr., J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, v.95, p.735-758, 1995. [[Links](#)]
- 4 MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Photochem. Photobiol. A*, v.108, p.1-35, 1997. [[Links](#)]
- 5 NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. Nova*, v.21, p.69-72, 1998 [[Links](#)]
- 6 RAND, M. C.; GREEMBERG, A.G.;TARAJ, M.J.(Eds). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 20.ed. Washington: American Public Health Association. American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. 1998. [[Links](#)]
- 7 ROBERT, D.; PARRA, S.; PULGARIN, C.; KRZTON, A.; WEBER, J.V. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *App. Surf. Sc.*, v.167, p.51-58, 2000. [[Links](#)]
- 8 RODRIGUEZ. S.M.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J.B.; VINCENT, M. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy*, v.56, p.401-410, 1996. [[Links](#)]
- 9 SHIMADZU CORPORATION, TOC-VCPH/CPN Total Organic Carbon Analyzer. *User's Manual*, 2001.
- 10 SODRÉ, F. F.; LENZI, E. Utilização de modelos físicos-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quím. Nova*, v.24, p.324-330, 2001. [[Links](#)]
- 11 TUNESI, S.; ANDERSON, M.A. Surface effects in photochemistry: an in situ cylindrical internal reflection-fourier transform infrared investigation of the effect of ring substituents on chemisorption onto TiO₂ ceramic membranes. *Langmuir*, v.8, p.487-495, 1992. [[Links](#)]
- 12 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. Mecanismo de Fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quím. Nova*, v.21, p.319-325, 1998. [[Links](#)]

Recebido em 07.01.2002.
Aceito em 05.02.2002.