



## ADSORÇÃO DO IÃO COBALTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS PELOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

*Estudou-se a adsorção do ião cobalto de soluções aquosas contendo amoníaco por hidróxidos de alumínio recentemente preparados e envelhecidos, em vários valores de pH. A capacidade de adsorção é elevada para os dois hidróxidos sendo maior para os hidróxidos recentes do que para os envelhecidos, sendo no entanto para qualquer deles muito superior à da alumina  $\alpha$ . Os resultados levam à conclusão de que o  $\text{Co(II)}$  é adsorvido pelos hidróxidos de alumínio na forma de complexos com  $\text{NH}_3$ , admitindo-se que a ligação dos complexos com os grupos OH da superfície tenha lugar através do  $\text{NH}_3$  da esfera de coordenação do catião. A energia de Gibbs correspondente à adsorção das formas complexadas, calculada a partir das isotérmicas de adsorção, é igual a  $-10,9 \text{ KJM}^{-1}$ .*

## 1 — INTRODUÇÃO

O estudo das interfaces dos óxidos metálicos com gases ou com soluções tem o maior interesse prático na interpretação de muitos processos laboratoriais ou industriais.

Muitos têm sido os trabalhos dedicados ao estudo da adsorção de gases por óxidos, com vista a caracterizar química e fisicamente as superfícies ou a determinar a actividade catalítica destas, sendo também numerosos os trabalhos sobre a adsorção pelos óxidos de iões ou moléculas em soluções.

A interpretação dos resultados obtidos para a adsorção é, por vezes, bastante difícil, em particular os da adsorção em solução, uma vez que precisamos de conhecer nestes sistemas a estrutura da superfície, as suas modificações com o tempo, variações do meio e a composição da solução. Muitos são ainda os pontos a esclarecer nos mecanismos de adsorção.

Em trabalho anterior (1) estudou-se a coprecipitação do ião cobalto com os hidróxidos de alumínio e de ferro, tendo-se chegado a algumas conclusões interessantes, sendo de destacar as seguintes:

a) O arrastamento do cobalto por qualquer daqueles hidróxidos era fortemente influenciado pelo pH do meio, verificando-se que dentro de cerca de duas unidades de pH a fracção do cobalto arrastado passava dum valor muito baixo para um valor próximo da unidade; b) O cobalto era praticamente todo coprecipitado, mesmo nos casos em que a sua relação para o alumínio ou o ferro era bastante elevada; c) a coprecipitação tinha lugar mesmo para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero daqueles hidróxidos.

No sentido de interpretar os resultados obtidos fez-se um estudo mais pormenorizado da adsorção do cobalto em solução pelo hidróxido de alumínio; como alguns autores (2, 3, 4) têm admitido que, em certos casos, as espécies adsorvidas pelos óxidos sólidos não são os catiões mas antes as espécies resultantes da hidrólise destes, utilizámos no presente trabalho soluções de  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$  de modo a que, em solução, o cobalto existisse complexado com amoníaco e não com o ião hidróxido.

## Quadro I

*Adsorção do  $\text{Co}^{2+}$  pelo hidróxido de alumínio recentemente precipitado. Volume = 50 ml. Tempo: 7 h*

mg de $\text{Al}_2\text{O}_3$	milimoles de $\text{NH}_4^+$ adicionadas	milimoles de $\text{Co}^{2+}$ na solução de equilíbrio	milimoles de $\text{Co}^{2+}$ no precipitado	pH equilíbrio	F = $\text{Co}^{2+}$ pp./ $\text{Co}^{2+}$ total
377,25	17,3	0,67	0,91	6,80	0,573
188,62	14,5	0,48	1,10	6,78	0,697
188,62	16,7	1,36	1,81	6,76	0,571
188,62	18,5	2,51	2,25	6,80	0,475
188,62	19,0	2,14	2,62	6,92	0,551
188,62	13,7	0,27	0,53	6,95	0,655
188,62	10,0	2,68	2,08	7,00	0,437
188,62	10,0	1,39	1,77	7,02	0,560
377,25	21,3	0,014	0,78	7,64	0,980
188,62	23,5	0,066	3,10	7,93	0,981
188,62	18,5	0,003	1,58	8,15	0,991
377,25	22,7	0,007	1,58	8,22	0,995
377,25	19,8	0,004	0,314	8,23	0,987

Apresentam-se neste trabalho alguns resultados que permitem esclarecer certos aspectos da adsorção de catiões pelos óxidos sólidos.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

No presente trabalho utilizámos principalmente dois hidróxidos de alumínio, um obtido por pre-

cipitação recente (hidróxido de alumínio recente) e um outro isento de solução de electrólito, por diálise durante alguns dias após a sua precipitação (hidróxido de alumínio dialisado).

A alumina  $\alpha$  utilizada em algumas determinações foi fabricada pela Union Carbide U. S. A. e é do tipo Lynde A.

O hidróxido recente foi obtido adicionando lentamente amoníaco a uma solução de alumínio con-

tendo acetato ou nitrato de amónio até levar o pH ao valor desejado. O hidróxido destinado às determinações de adsorção em  $\text{pH} \simeq 7$  foi precipitado em soluções de acetato de amónio, enquanto que o destinado às determinações em  $\text{pH} \simeq 8$  foi precipitado de soluções de nitrato.

O hidróxido de alumínio dialisado foi preparado por diálise, em sacos de celulose «Visking», do hidróxido de alumínio precipitado nas condições de preparação atrás descritas para o hidróxido recente. A diálise foi prolongada por vários dias com substituição periódica de água até esta apresentar uma condutibilidade sensivelmente igual à da água destilada. O hidróxido foi depois seco em banho de água e, em seguida, na estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante várias horas.

O exame de raios X revelou que o hidróxido de alumínio recente era completamente amorfo e o dialisado era também fundamentalmente amorfo mas revelando, no entanto, uma pequena fracção cristalina.

Nas experiências de adsorção com o hidróxido de alumínio recente, a solução de cobalto foi adicionada ao precipitado algumas horas depois da sua obtenção. As experiências foram realizadas em vasos de vidro de dupla parede, mantidos à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  por meio de circulação de água dum termostato.

A suspensão de hidróxido em solução foi agitada com um agitador magnético durante 7 a 10 horas e mantida numa atmosfera de azoto purificado e humedecido por passagem sucessiva através de frascos de lavagem contendo solução de hidróxido de sódio, algodão em rama e água destilada.

Depois deste tempo de equilíbrio retirava-se uma amostra da solução para análise do cobalto, a partir do resultado da qual se calculava a quantidade de cobalto adsorvida pelo precipitado.

As experiências com o hidróxido de alumínio dialisado foram conduzidas de forma análoga adicionando-se, a um dado peso do hidróxido, água, solução do sal de amónio e amoníaco e,

## Quadro II

*Adsorção do  $\text{Co}^{2+}$  pelo hidróxido de alumínio dialisado. Volume de solução = 50 ml. Tempo: 7 h*

mg de hidróxido de alumínio	milimoles de $\text{NH}_4^+$ adicionadas	milimoles de $\text{Co}^{2+}$ na solução de equilíbrio	milimoles de $\text{Co}^{2+}$ no precipitado	pH	$F = \text{Co}^{2+} \text{ pp.} / \text{Co}^{2+} \text{ total}$
101,4	10,7	0,68	0,109	6,80	0,138
100,0	10,3	1,37	0,21	6,84	0,134
101,0	10,0	0,29	0,029	6,89	0,091
100,4	10,0	2,85	0,32	6,90	0,102
100,1	12,8	2,29	0,78	7,68	0,278
111,9	12,8	1,08	0,50	7,80	0,318
101,2	11,7	0,50	0,295	7,82	0,372
100,4	10,9	0,18	0,156	7,75	0,46

depois de algumas horas de equilíbrio, a solução de cobalto.

As titulações dos hidróxidos e do óxido de alumínio foram realizadas em vasos de vidro iguais aos usados no estudo de adsorção, nas mesmas condições experimentais, à temperatura de 25° C e em atmosfera de azoto. À suspensão dos sólidos, contendo uma certa quantidade de nitrato de potássio como electrólito inerte, adicionou-se de cada vez um certo número de  $\mu\text{l}$  de ácido nítrico ou de hidróxido de potássio, sendo o pH medido ao fim duma hora, tempo que se verificou ser suficiente para se estabelecer o equilíbrio.

As medidas foram feitas com um medidor de pH digital Orion. Para cada caso foi realizado um ensaio em branco de titulação duma solução contendo igual quantidade do electrólito indiferente e a curva de titulação obtida foi subtraída da da amostra.

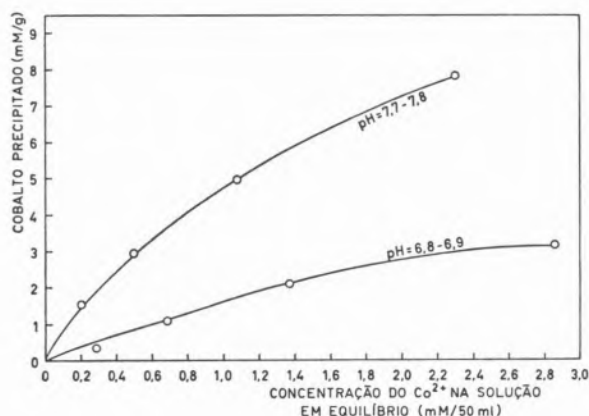


Fig. 1

*Adsorção do cobalto pelo hidróxido de alumínio dialisado.*

O potencial electrocinético foi determinado por microelectroforese com um aparelho Zetameter.

As áreas das superfícies foram determinadas pelo método do fluxo contínuo com um sorçómetro Perkin-Elmer Shell modelo 212 D.

A água utilizada em todas as experiências foi obtida a partir da água destilada em aparelho de Pyrex por bidestilação em aparelho de quartzo. Os resultados obtidos para a adsorção do cobalto pelo hidróxido de alumínio recente são apresentados no Quadro I e os correspondentes ao hidróxido dialisado figuram no Quadro II. Na última coluna

de cada um destes quadros são indicados os valores da fracção do cobalto adsorvido, isto é, a relação entre o cobalto no precipitado e o cobalto total adicionado.

Como se vê, os resultados acusam, tal como já fora verificado anteriormente (1) para a coprecipitação, uma forte variação da quantidade de cobalto arrastado com o pH do meio nos dois hidróxidos estudados.

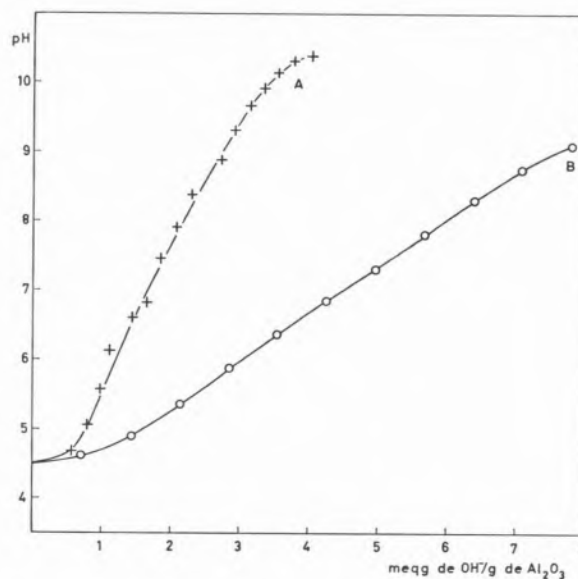


Fig. 2

*Titulação do hidróxido de alumínio dialisado (A) e recente (B)*

No hidróxido de alumínio recente, para  $\text{pH} \approx 6,8$  a fracção do cobalto adsorvido é cerca de 50 % do total adicionado à solução. Para pH próximo de 8, o cobalto era praticamente todo adsorvido para qualquer valor da relação entre o cobalto e o hidróxido de alumínio. Tais resultados indicam que a capacidade máxima de adsorção tem valor bastante elevado, porque, em todas as experiências, a parte ocupada pelo cobalto deve representar uma fracção pequena, e que a adsorção não depende só da carga do hidróxido mas também da concentração das formas de cobalto existentes em solução e capazes de serem adsorvidas. Este último efeito é, como adiante se explica, talvez o factor mais importante no controlo da adsorção.

O hidróxido de alumínio dialisado apresenta um comportamento idêntico ao do hidróxido recente

no que respeita ao pH, embora manifeste uma menor capacidade de adsorção.

Na fig. 1 estão representadas as quantidades de cobalto arrastado pelo hidróxido de alumínio dialisado em função da concentração do cobalto na solução de equilíbrio. Verifica-se que as quantidades adsorvidas tendem para um limite de saturação que, para  $\text{pH} \simeq 6,8$ , é de cerca de 3 mm de cobalto por grama do hidróxido, passando para  $\text{pH} \simeq 7,8$  para um valor cerca de três vezes superior.

Resultados preliminares obtidos para a alumina  $\alpha$  indicam que a adsorção de cobalto pelos hidróxidos atrás considerados é muito superior à verificada para aquele óxido.

Na fig. 2 apresentam-se os resultados da titulação dos hidróxidos de alumínio recente e dialisado com hidróxido de potássio, na presença de nitrato de potássio 0,2 M, e na fig. 3 os correspondentes valores para a alumina  $\alpha$  em meio de igual composição; todos os valores estão referidos ao grama de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

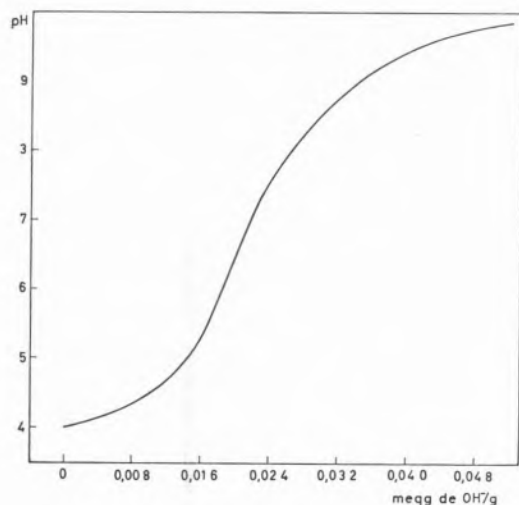


Fig. 3  
Titulação da alumina  $\alpha$ .

O número de grupos com comportamento ácido-base do hidróxido recente passa para cerca de metade no hidróxido dialisado e para cerca de 300 vezes menos na alumina  $\alpha$ . Estes valores dão uma ideia das capacidades de adsorção e das

diferenças entre os três óxidos de alumínio estudados.

Manifestam ainda as curvas de titulação apresentadas diferenças consideráveis no que respeita à variação de pH com a quantidade de base adicionada. Com efeito, os valores de  $\text{dpH/db}$  na parte média das curvas de titulação, que é a que mais nos interessa no presente estudo, são aproximadamente constantes e iguais a  $4 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^3$  e  $6,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{g}$ , respectivamente, para a alumina  $\alpha$ , para o hidróxido dialisado e para o hidróxido recente, o que indica que as forças dos grupos ácidos diferem consideravelmente duma amostra para as outras.

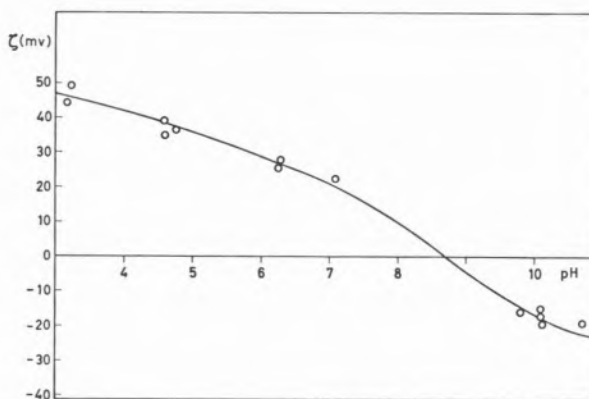


Fig. 4  
Potencial zeta da alumina  $\alpha$  para vários valores de pH.

Um ponto importante para o esclarecimento do mecanismo de adsorção é a relação entre esta e a carga da partícula adsorvida. Seria naturalmente de esperar que a adsorção de iões positivos só devesse ter lugar quando as partículas do sólido se apresentassem carregadas negativamente. Como a capacidade de adsorção dos hidróxidos de alumínio é já elevada em  $\text{pH} > 7$  e se verifica que os valores determinados para os pontos de carga zero dos óxidos de alumínio se situam, na maior parte dos casos, para valores de pH superiores (5, 6, 7, 8), é natural que a adsorção tenha lugar antes de se atingir o ponto de carga zero.

Como se admite que este ponto possa variar de acordo com a estrutura dos óxidos, procurou-se determinar o seu valor para os hidróxidos estudados.



O valor determinado para o hidróxido dialisado por medida do potencial zeta em vários valores de pH é 8,7 (fig. 4), resultado próximo do encontrado por outros autores para os óxidos de alumínio (5, 6). Algumas medidas da mobilidade do hidróxido recente deram valores semelhantes aos obtidos para o dialisado e, portanto, o ponto da carga zero do primeiro não deve ser muito diferente deste último.

Os valores encontrados para as áreas do hidróxido dialisado e da alumina  $\alpha$  foram, respectivamente, 10 e 14 m<sup>2</sup>/g.

### 3 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A adsorção de catiões pelos óxidos sólidos é de difícil interpretação e, apesar do número de trabalhos dedicados a este assunto ser elevado, há ainda muito para esclarecer sobre o mecanismo da adsorção.

A adsorção do cobalto por vários óxidos tem sido recentemente estudada por vários autores. HEALY e col. (9) estudaram a adsorção do cobalto pela sílica distinguindo na interpretação dos resultados três situações diferentes definidas pelo pH da solução e pela concentração do cobalto: a primeira correspondia a soluções de pH cerca de 6 e concentrações baixas de cobalto e, neste caso, este catião fazia parte da dupla camada difusa; uma segunda região era definida para pH > 6,5 e concentrações de cobalto inferiores à precipitação do Co(OH)<sub>2</sub> sendo então o catião especificamente adsorvido pela sílica na forma de CoOH<sup>+</sup>; finalmente, uma terceira situação era verificada quando o pH e a concentração do cobalto tinham valores próximos das condições de precipitação do Co(OH)<sub>2</sub> e em que o catião era adsorvido na forma do complexo polimérico com OH<sup>-</sup>.

Noutros trabalhos (10 e 11) os respectivos autores admitem que a adsorção do cobalto é fundamentalmente devida à oxidação a Co(III).

Os resultados obtidos para os hidróxidos do tipo dos usados no presente trabalho são ainda mais difíceis de interpretar porquanto a estrutura não é bem conhecida e ainda estão sujeitos a evolução durante o tempo das experiências. Com efeito,

nos hidróxidos, mormente no recente, a superfície deve estar sujeita a variações, em virtude da estabilidade aumentar com o aumento das dimensões das partículas, assim como pode haver uma tendência para uma evolução no aspecto estrutural. Estas possíveis transformações prejudicam a reprodutibilidade dos resultados obtidos e fazem com que o conceito de equilíbrio não tenha nestes sistemas um significado tão rigoroso como o que tem usualmente.

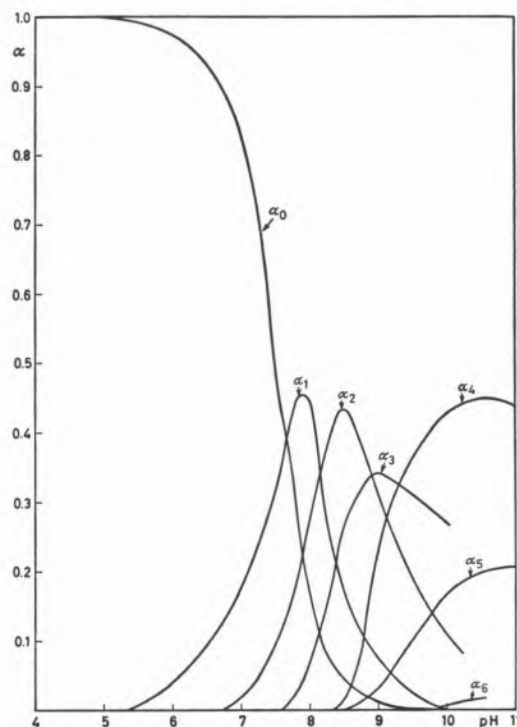


Fig. 5  
Fracções molares dos complexos aminicos decobalto(II) em função do pH.

$\alpha_0, \alpha_1, \dots$  são as fracções molares de  $\text{Co}^{2+}, \text{Co-NH}_3^{2+}, \dots$ ;  
log K dos complexos cobalto-amoniaco (12) = 2,1; 1,6; 1,0; 0,8;  
0,2; 0,6; log K dos complexos cobalto-hidróxido (12, 13) =  
= 4,4; 4,8

O facto do cobalto ser adsorvido antes do ponto de carga zero exclui a possibilidade da adsorção ser devida a forças electrostáticas.

Também não será lógico admitir que as espécies adsorvidas sejam as formas complexadas do cobalto com o hidróxido, uma vez que predominam largamente os aminocomplexos.

Na fig. 5 estão representadas as fracções molares dos vários aminocomplexos em função do pH numa solução em que a quantidade total do ião amónio é 0,3 M. Nestas condições as concentrações dos complexos com  $\text{OH}^-$  são inapreciáveis relativamente às dos aminocomplexos.

O valor máximo da fracção molar do  $\text{CoOH}^+$  é da ordem de grandeza de  $10^{-3}$  e é atingido em  $\text{pH} = 6-8$ .

É interessante notar que a adsorção começa a ter lugar de forma sensível quando a concentração do ião cobalto começa a diminuir e assim como a fracção deste ião decai muito rapidamente entre os valores de  $\text{pH}$  6 e 8, assim também a adsorção aumenta muito rapidamente neste intervalo.

Deste comportamento parece poder deduzir-se que não é o ião cobalto que é adsorvido mas antes as espécies complexas, não interessando tanto a carga das partículas como a concentração daquelas espécies na solução.

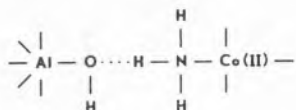
É claro que a carga tem, como não podia deixar de ser, influência na extensão da adsorção. Esta influência é manifesta nos resultados obtidos para o hidróxido dialisado onde se verifica que a capacidade máxima aumenta com o  $\text{pH}$  e se porventura esta dependesse só da composição da solução o aumento de concentração devia ter o mesmo efeito que o aumento do  $\text{pH}$ .

Com a variação do  $\text{pH}$  do meio os grupos activos de superfície estão sujeitos aos seguintes equilíbrios:



Naturalmente só os grupos sem carga ou com carga negativa devem constituir os sítios activos de adsorção.

É de admitir que a ligação do cobalto com a superfície se dê através da molécula de amoníaco, possivelmente da seguinte forma:



Um tipo de ligação análoga permite explicar a adsorção do cobalto na forma de complexo com o hidróxido que ocorrerá quando a adsorção tenha lugar em soluções aquosas sem amoníaco.

A ligação dos complexos de cobalto com os grupos aluminol da superfície facilitam a libertação do protão deste grupo, o que foi verificado experimentalmente pois a adsorção era sempre acompanhada dum abaixamento do  $\text{pH}$  da solução.

É possível calcular o valor aproximado da energia de Gibbs correspondente à adsorção dos complexos amínicos do cobalto, supondo que qualquer destas espécies é igualmente adsorvida.

Com efeito, o equilíbrio entre as espécies adsorvidas e a solução pode ser representado pela equação seguinte:



Sendo  $\theta$  a fracção dos sítios de adsorção ocupados e  $\text{MeX}$  representa todos os complexos de cobalto com o amoníaco na solução.

A adsorção pode ser representada pela isotérmica de LANGMUIR seguinte:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \beta a_{\text{MeX}}$$

onde  $a_{\text{MeX}}$  é a actividade dos complexos do cobalto com amoníaco e  $\beta$  o coeficiente de adsorção.

A energia de Gibbs padrão de adsorção é dada por

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

O valor de  $\beta$  pode ser determinado representando graficamente os valores de  $\theta$  em função das concentrações das espécies  $\text{MeX}$ , pois, para valores baixos de  $\theta$ , a função é linear dando uma recta de coeficiente angular igual a  $\beta$ . Um tal gráfico pode ser calculado à custa dos dados das figs. 1 e 5.

Limitando o cálculo aos dados da adsorção a  $\text{pH}$  7,7-7,8 da fig. 1, uma vez que são consideravelmente mais elevados do que a  $\text{pH} = 6,8$ , determina-se para a capacidade máxima de adsorção o valor de  $9 \text{ mMg}^{-1}$ . Por outro lado, a fig. 5 dá, para estes valores de  $\text{pH}$ ,  $\alpha_0$  cerca de 0,325 ou seja  $\alpha_{\text{MeX}}$  aproximadamente igual a 0,675.

Com estes resultados é possível construir, com os dados da isotérmica indicada na fig. 1, um

gráfico de  $\theta$  em função da concentração de MeX e, a partir dele, determinar  $\beta$ .

Assim se obteve para  $\beta$  o valor de  $82 \pm 4 \text{ M}^{-1}$ , vindo  $\Delta G^\circ = -10,9 \pm 0,5 \text{ KJM}^{-1}$ .

A imprecisão de  $\Delta G^\circ$  é naturalmente maior do que o valor que acima lhe atribuímos, uma vez que, por falta de dados, não é possível fazer a estimativa do erro correspondente às fracções molares dos complexos do cobalto com o amoníaco.

9. Healy, T. W., James, R. O. e Cooper, R., in «Adsorption from Aqueous Solution», Advan. Chem. Ser., Advan. Chem. Ser., n.º 79, American Chemical Society, Washington D. C., 1968, p. 62.
10. Murray, J., Healy, T. W. Fuerstenau, D. W., in «Adsorption from Aqueous Solution», Advan. Chem. Ser., n.º 79, American Chemical Society, Washington D. C., 1968, p. 74.
11. Burns, R. G., *Nature*, 205, 999 (1965).
12. «Handbook of Analytical Chemistry», Ed. L. Meites, McGraw-Hill, London, 1963, p. 1-39.
13. «Stability Constants», Special Publication n.º 17, Chemical Society, London, 1964.

## BIBLIOGRAFIA

1. Redinha, J. S., Veiga, A. S. e Pereira, P. F., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 135 (1970)
2. Ottewill R. H., *J. Chem. Soc.*, 5034 (1964).
3. Stryker, L. J. e Matijevic, E., in «Adsorption from Aqueous Solution», Advan. Chem. Ser., n.º 79, American Chemical Society, Washington D. C., 1968, p. 44.
4. James, R. C. e Healy, T. W., *J. Colloid Interf. Sci.*, **40**, 65 (1972).
5. Yopps, S. A. e Fuerstenau, D. W., *J. Colloid Interf. Sci.*, **19**, 61 (1964).
6. Parks, G. A., *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965).
7. Fuerstenau, D. W., *Pure Appl. Chem.*, **24**, 135 (1970).
8. Stumm, W., Huang, C. P. e Jenkins, S. R., *Croat. Chem. Acta*, Special Publication n.º 1, 143 (1971).

## ABSTRACT

*The adsorption of the cobalt ion from aqueous solutions containing ammonium ion by recently prepared and aged aluminium hydroxides was studied for several values of pH. The adsorption capacity is high for both hydroxides. It is larger for the recent than for the aged one, for both being however much higher than for the  $\alpha$  alumina. The results lead to the conclusion that the Co (II) is adsorbed by the aluminium hydroxides as ammonia complexes. It is assumed that interaction of the OH groups of the surface with cobalt-ammonia complexes takes place through the coordinated  $\text{NH}_3$ . The estimated value for the standard Gibbs energy of adsorption of the complexes is about  $-10,9 \text{ KJM}^{-1}$ .*