5
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.
Rendimento da extração de AH

A eficiência da obtenção do AH, foi calculada pela relação entre a massa seca (g) de AH obtido e a massa seca (g) do carvão mineral bruto, sendo de 25, 33%, maior do que aquela obtida para o rejeito da concentração do mesmo carvão que foi 18% (18).

Carvões com elevado teor de O tendem para um maior rendimento de extração de AH. Por exemplo, o rendimento de extração para o AH de Leonardita comercial (origem Australiana, 51,1% de C e 42,9% de O) foi de 58,48% (40).

Os valores apresentados na Tabela 4-1 indicam as características do carvão mineral empregado, com altos teores de cinzas (normalmente na faixa 50,2% - 64,2%) e baixos teores de oxigênio (103). Desta forma, o processo de oxidação da amostra carbonosa foi fundamental para incrementar o conteúdo de oxigênio e, assim, aumentar o rendimento de extração de AH, conforme corroborado por Dick *et al*., (24), Mandrova *et al.,* (25) e Cosme (18).

5.2.
Características do AH obtido

5.2.1.
Composição elementar

A composição elementar do AH e as relações atômicas obtidas a partir desses valores são apresentados na Tabela 5-1. Os valores obtidos para o teor de C, N, H e O estão dentro da faixa observada para um grupo diversificado de AH derivados de carvão (40) (110).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

O teor de C de 60,90%, foi superior ao encontrado para os AH de referência da IHSS (53,8 % – 58,7 %) (9). O teor de S foi 1,96% no carvão mineral, o qual geralmente se encontra na forma de enxofre piritoso. No AH obtido, o teor de S foi 1,60%. Segundo Mandrová *et al.,* **(25)** a baixa diminuição do S após a processo de extração é devida as fortes ligações deste elemento com os grupos presentes no AH. O teor de cinzas foi 56,44% no carvão mineral enquanto que o teor de cinzas foi 3,51% no AH o qual evidencia que o processo de purificação foi eficiente, removendo grande parte das impurezas inorgânicas.

A razão C/N é similar aos valores obtidos de AH extraídos dos solos, que podem variam de 10, 6 a 15,6 (39). A razão H/C, que representa o grau de aromaticidade, foi de 0,75 (<1), indicando que predominam estruturas de carbono condensado aromático (9) (16) (25). O grau de oxigenação obtido foi 0,31 (O/C), enquanto no trabalho de Nasir *et al.*, (110) esta razão foi de 0,32 para AH derivado de Linhito Paquistanês.

Tabela 5-1: Composição Elementar e razões atômicas do AH de carvão mineral

(%,bs)	Composição Elementar (%, bs)[a]					Relações atômicas			
Cinzas	**C**	**H**	**N**	**S**	**O[c]**	**C/N**	**H/C**	**O/C**	**O/H**
3,51	60,90	3,80	5,00	1,60	25,19	14,21	0,75	0,31	0,41

[a] bs = base seca; [c] calculado por diferença (100- (C+H+N+Cz+S))

Em relação ao teor de N, observou-se que o valor encontrado de 5,0 %, é superior ao encontrado por Dick *et al.*, (24) que citam valores entre 3,71-3,94 % para AH extraídos de carvão mineral bruto e rejeito de carvão, previamente oxidados com HNO_3 (25% v/v). Esse resultado indica que houve inserção de N na estrutura do AH pelo tratamento em HNO_3 (40 % v/v) originando nitrohumatos (17) (24) (25). A razão C/N foi 14,21 a qual é menor em comparação a razão C/N de AH padrão de turfa (n° IS 103H) da IHSS que é de 18,13 (52).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

A natureza complexa do AH torna difícil a utilização da sua composição elementar para tirar conclusões estruturais. A variação na composição química durante o processo de extração mostrou uma diminuição na relação C/N devido à introdução de grupo -NO_2 durante a oxidação, além disso, houve um aumento considerável na relação C/O devido ao incremento de grupos funcionais contendo O após a oxidação e extração, tornando-o mais funcionalizado.

5.2.2. Teor de acidez do AH

A distribuição da acidez total, carboxílica e fenólica do AH está apresentada na Tabela 5-2.

Tabela 5-2: Tipos de acidez determinada no AH de carvão mineral

Acidez Total mmol carga g^{-1} AH	Acidez Carboxílica mmol carga g^{-1} AH	Acidez Fenólica mmol carga g^{-1} AH	Razão de Acidez (COOH/OH)
6,30 ± 0,20	2,90 ± 0,10	3,40 ± 0,30	0,85

Gao *et al.*, (42) reportaram para AH extraído de turfa Irlandesa valores similares ao do presente estudo: 6,43 mmol carga g^{-1} de acidez total, 2,68 mmol carga g^{-1} de acidez carboxílica e 3,75 mmol carga g^{-1} de acidez fenólica.

Baglieri *et al.*, (43) reportaram para AH de solo valores superiores ao do presente estudo: 4,0 mmol carga g^{-1}, 7,3 mmol carga g^{-1} e 11 mmol carga g^{-1} para acidez carboxílica, acidez fenólica e acidez total respectivamente. O AH de Leonardita (padrão IHSS n° 1S104H) apresentou uma acidez total de 9,77 mmol carga g^{-1}, uma acidez carboxílica de 7,46 e uma acidez fenólica de 2,31 mmol carga g^{-1} (105). Estes valores superiores estão em relação ao maior teor de O de AH de Leonardita (63,81%), por tanto a quantidade de grupos funcionais contendo O foi superior (carboxílicos e fenólicos) (16).

As diferenças no teor da acidez, entre os diversos dados da literatura, tanto carboxílica quanto fenólica, podem ser devido às diferentes origens do AH e do método de extração empregado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

A razão de acidez obtida, no presente estudo foi superior aos valores observados para AH de carvões de diferentes *ranks*, que variaram entre 0,43 a 0,60 (40). Esta diferença, provavelmente seja, devido ao tratamento prévio com ácido nítrico que promoveu a oxidação e, portanto a funcionalização da estrutura carbonosa. Por outro lado, o valor de 0,85 (Tabela 5-2) foi similar ao observado para AH de Leonardita comercial (origem Australiana, alto teor de oxigênio) que foi de 0, 81 (40).

5.2.3. Grupos funcionais determinados por FTIR

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho do AH obtido, foram compatíveis com aquelas encontradas na literatura, para AH de diferentes origens (9) (25) (37) (45) (40) (41) (110). As principais bandas de absorção dos espectros são listadas na Tabela 5-3 e apresentadas na Figura 5-1.

A grande e complexa banda na região 3400-3150 cm^{-1} é devida ao estiramento O-H de grupos alcoólicos e fenólicos; mas, também o conteúdo da água de hidratação, contribui na intensidade desta banda.

Em concordância ao eficiente processo de purificação não são observadas as típicas bandas minerais, (3600- 3700,1100 -1000 cm^{-1}) que, geralmente apresentam estiramento de alumino silicatos e vibrações assimétricas de quartzo. A presença de uma banda discreta em 765 cm^{-1} pode ser atribuída a anéis de benzeno com 2 ou 3 H adjacentes e / ou um H isolado (39) e deformações de alumino silicatos e quartzo, o qual geralmente é observado em AH obtidos a partir de carvão mineral (25).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

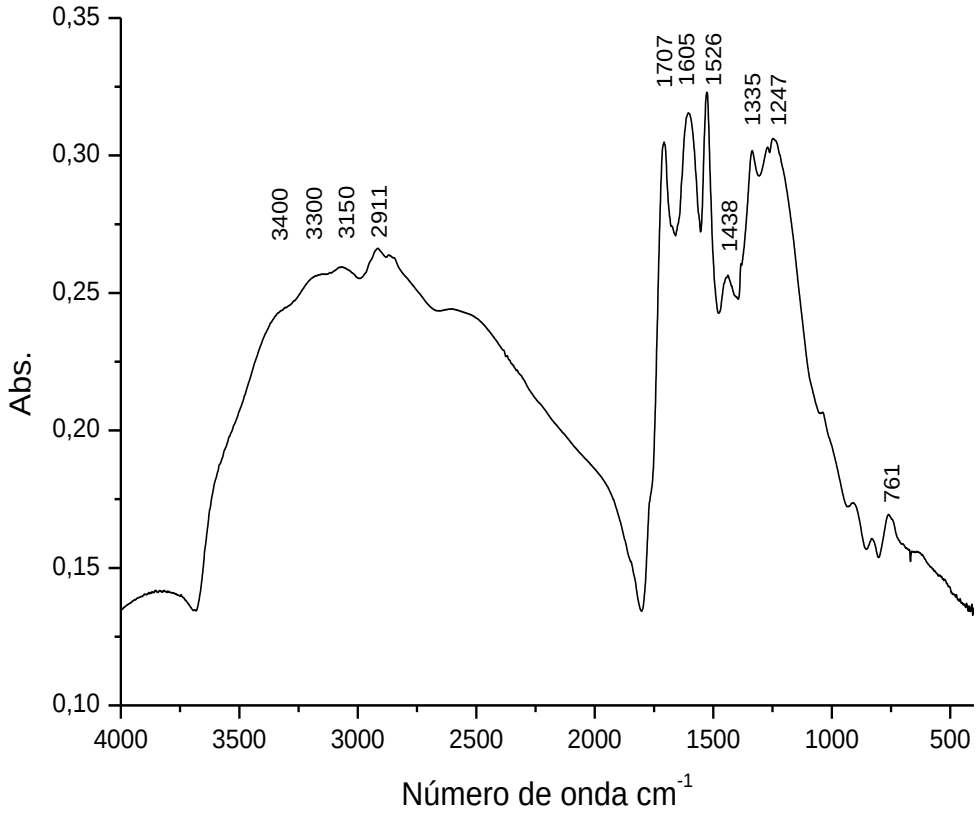


Figura 5-1: Espectro de Infravermelho do AH obtido a partir de carvão mineral.

Tabela 5-3: Principais bandas de adsorção na região do infravermelho observadas nos espectros de ácido húmico extraído do carvão bruto.

Número de onda cm^{-1}	Atribuição
3400-3150	Estiramento OH de álcoois ou fenóis ou ácidos carboxílicos.
2911	Estiramento assimétrico de C-H de alifáticos
1707	Estiramento C=O de grupos carboxílicos e/ou carbonilicos.
1605	Estiramento C=C de anel aromático
1526	Estiramento C=C de anel aromático e estiramento C-N.
1438	Deformação C-H de alifáticos ($-CH_2$, $-CH_3$)
1335	Deformação O-H, deformação C-H, ($-CH_2$,$-CH_3$) Estiramento simétrico N=O.
1247	Estiramento C-O e deformação OH de COOH, estiramento C-O de éteres de arilo.
~765	Deformações fora do plano CH de aromáticos. Impurezas de silicatos (Si-O-Al, Si-O-Si)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

O espectro de AH de leonardita (padrão IHSS n° 1S104H) (77) mostrado na Figura 5-2 , não apresenta as bandas em ~1526 cm^{-1} e ~1335 cm^{-1}, o que demostra que no AH do presente estudo ocorreu incorporação do grupo NO_2 durante o processo de oxidação com solução de HNO_3 conforme já verificado em outros trabalhos (24) (37) (107) (110) (104).

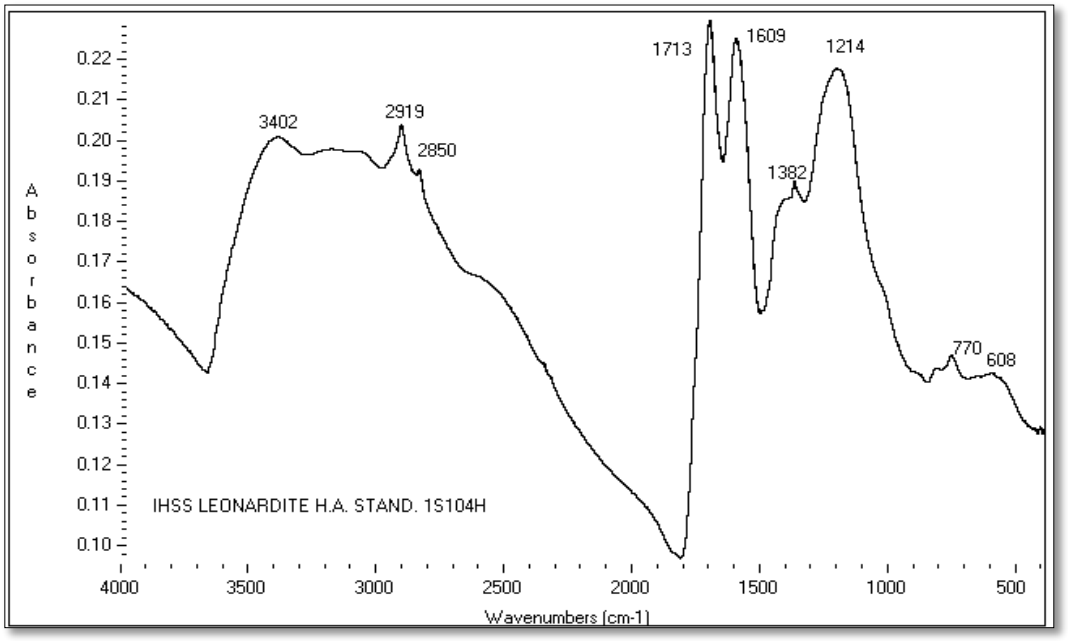


Figura 5-2: Espectro de Infravermelho do AH padrão da Leonardita IHSS((105)

Mandrová *et al.,* (25) observaram nos espectros de infravermelho de AH obtido de carvão e lignite oxidados com HNO_3, uma forte banda em 1540 cm^{-1}, atribuído ao estiramento assimétrico de N=O, também observaram bandas simétricas de ligação N=O na região de 1345 cm^{-1}, de igual maneira mencionaram, que, a oxidação por ácido nítrico produz incrementos significativos de grupos carbonilicos perto de 1700 cm^{-1}. Similar observação foi feita por Dick *et al.*, (37) em AH obtidos de carvões de diferentes ranks, o pico em 1530 cm^{-1} foi um indicativo da reação de nitração.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

5.2.4.
Comportamento térmico do AH

A degradação termo-oxidativa do AH procedeu em vários estágios. A Figura 5-3 mostra a curva termogravimétrica da amostra de AH, suportado pela derivação de peso DTG. As perdas de massa em cada evento, o teor de cinzas e umidades assim como o índice termogravimétrico (ITG) são apresentados na Tabela 5-4.

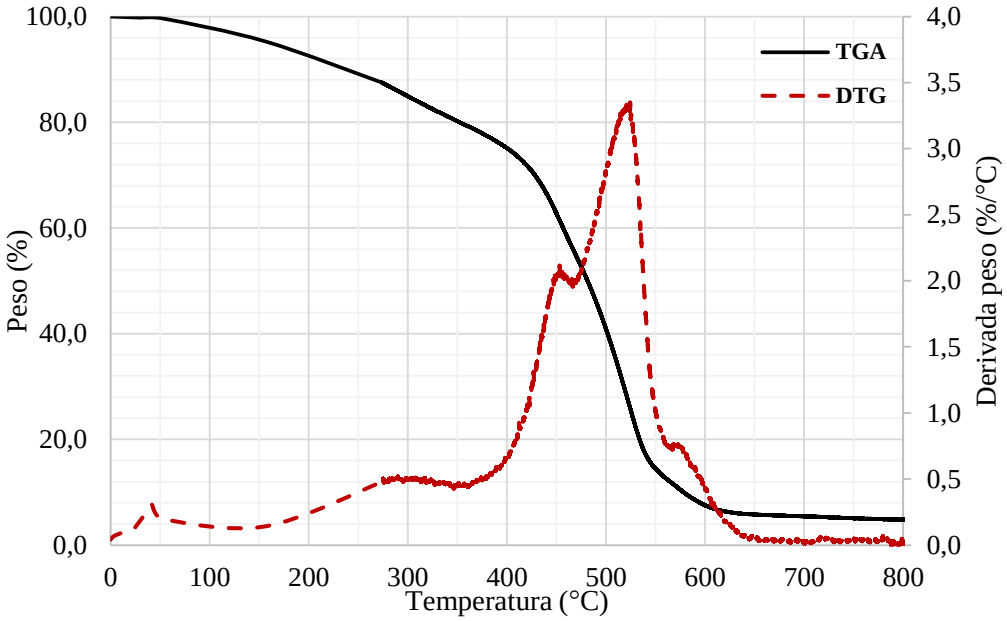


Figura 5-3: Registro de TGA e DTG da amostra de AH.

Como se pode observar na Figura 5-3, a partir do início da experiência, a massa diminuiu lentamente até cerca de 120 ° C com uma perda de massa de 4,1 % que corresponde a perda de massa por umidade (55) (54). Acima de 120 ° C, a diminuição de massa acelera outra vez com duas temperaturas máximas de degradação a 300 ° C com perda de massa 18,8%, e 520 ° C com perda de massa de 73,49 %. A partir de 650° C a massa tende a permanecer constante.

Esses resultados indicam que a proporção de estruturas alifáticas e de grupos funcionais que descompõem até 400 °C é inferior a proporção de estruturas aromáticas que descompõem em temperaturas superiores a 400° C. Francioso *et al.*, (54) evidenciaram similar comportamento para AH de leonardita (padrão da IHSS) com perda de massa de 9,7 % no primeiro pico (308 °C) e 71% no segundo pico

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

(413°C). Além disso, sugeriram que, a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa e os compostos contendo N podem contribuir para reações térmicas acima de 450 °C.

Skhonde *et al.*, (111) investigaram o efeito da exposição térmica na estrutura química do AH (extraído a partir de carvão betuminoso sul africano) com ênfase nos grupos funcionais ácidos (carboxílicos e fenólicos), seus resultados mostraram que os grupos carboxílicos se descompõem na faixa de 200 – 400 °C. Por outro lado, a decomposição dos grupos fenólicos aconteceu a temperaturas muito mais elevadas (perto de 600 °C a mais).

Tabela 5-4: Resultado da Análise termogravimétrica

Umidade (%)	Cinzas (%)	PPI (120-355 °C)	PPI (355-650 °C)	ITG
4,2	3,51	18,8	73,49	3,91

PPI = Perda do peso por ignição nas faixas de temperatura mencionadas (%)
ITG= Índice termogravimétrico.

O valor de ITG obtido foi de 3,91 que foi superior ao valor obtido por Benites *et al.*, (52) para AH de turfa fornecido pela IHSS (n° IS 103H) que foi de 2,74. Este maior valor do ITG apresentado, sugere uma maior resistência à termodegradação, e consequentemente, indica a existência de estruturas aromáticas condensadas, resultado que está em concordância com a razão H/C obtida.

Trompowsky (16) reportou, que, o emprego de HNO_3 concentrado durante a extração de AH de carvão vegetal degradou a maior parte do C alifático do material de origem, de acordo a esta afirmação é possível também afirmar que a baixa proporção de estruturas alifáticas no AH em estudo seja devido a utilização da solução de HNO_3 (40% v/v).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

5.2.5.
Micromorfologia determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microfotografias do AH realizadas com o MEV são apresentadas na Figura 5-4.

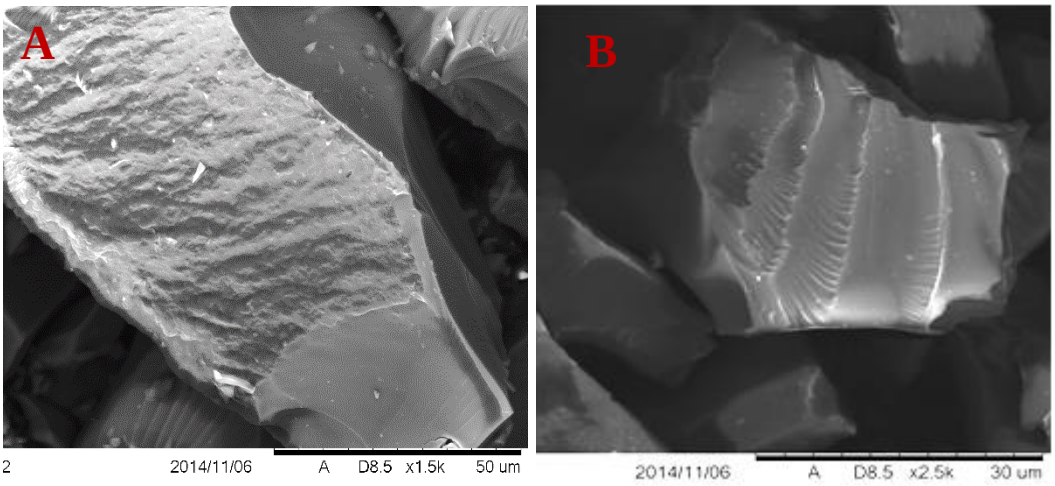
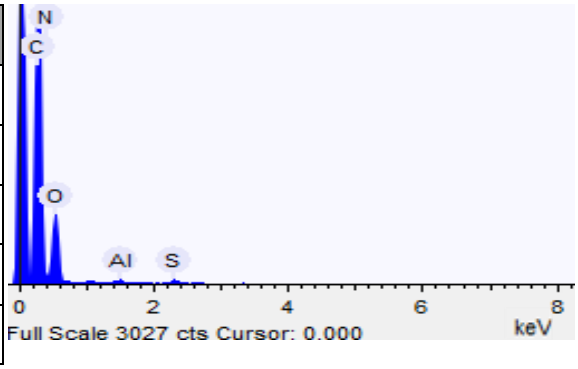


Figura 5-4: Micrografias obtidas do AH. A) Estrutura porosa. B) Estrutura estriada

As imagens de MEV do AH revelaram um material com formas não uniformes, alargados e planos, com uma morfologia porosa e estriada. Na Tabela 5-5 constam os resultados de EDS dos principais elementos detectados nas micrografias apresentadas na Figura 5-4.

Tabela 5-5: Composição elementar do AH obtido pelo método EDS-MEV

Elemento	% Peso
Carbono	55,75
Nitrogênio	14,77
Oxigênio	29,29
Alumínio	0,14
Enxofre	0,03



A análise de EDS feita á micrografia apresentada na Figura 5-4A, mostra as bandas representativas dos elementos C, N e O, as quais, apresentam relação com os resultados da análise elementar. Embora a análise com EDS seja uma técnica

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

semi-quantitativa de caraterização. A ausência de bandas representativas para íons metálicos, confirma a efetiva purificação do AH.

5.3. Ensaios de adsorção

5.3.1. Efeito do pH na capacidade de adsorção

O pH da solução é uma das variáveis mais significativas nos processos de adsorção, afeta tanto os locais de ligação da superfície do AH como a química dos íons metálicos na água (73).

No presente estudo a faixa de pH avaliada foi de 2 a 7 uma vez que a hidrólise de Pb e posterior precipitação ocorre para pH >7,5 e no caso do Cd para pH>9.

A Figura 5-5 e a Figura 5-6 apresentam as curvas de adsorção do AH em função do pH, para Pb^{+2} e Cd^{+2} respectivamente. Os resultados obtidos mostram que a partir de pH 3, o AH apresentou maior capacidade de adsorver Pb^{+2} do que Cd^{+2}.

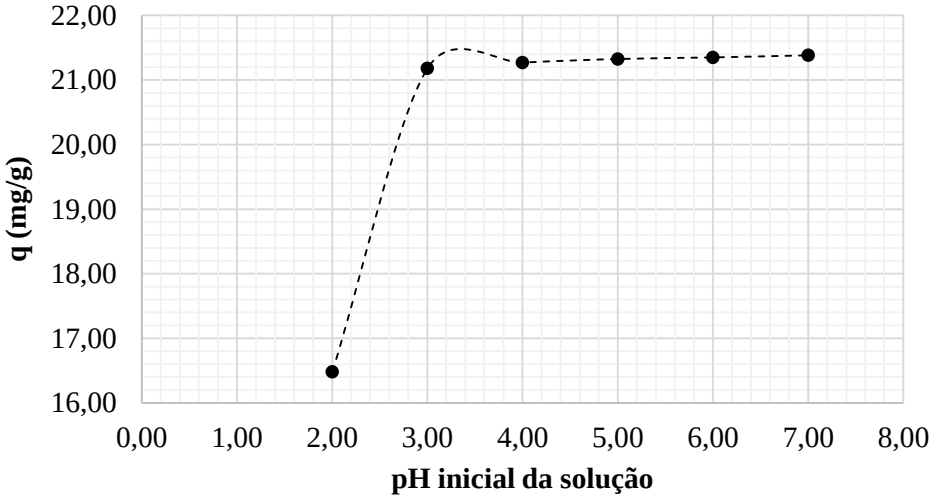


Figura 5-5: Capacidade de adsorção do AH em função do pH para o Pb^{+2} C_o = 21, 85 mg L^{-1}, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}.

Conforme esperado, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH para os dois cátions avaliados, uma vez que, com um aumento de pH os grupos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

presentes no AH sofrem desprotonação e, portanto aumenta os sítios adsortivos para os cátions.

Para o Pb^{+2} a capacidade de adsorção aumentou até pH 3 e manteve-se praticamente constante a partir desse valor, enquanto que para o Cd isso ocorreu em pH 4.

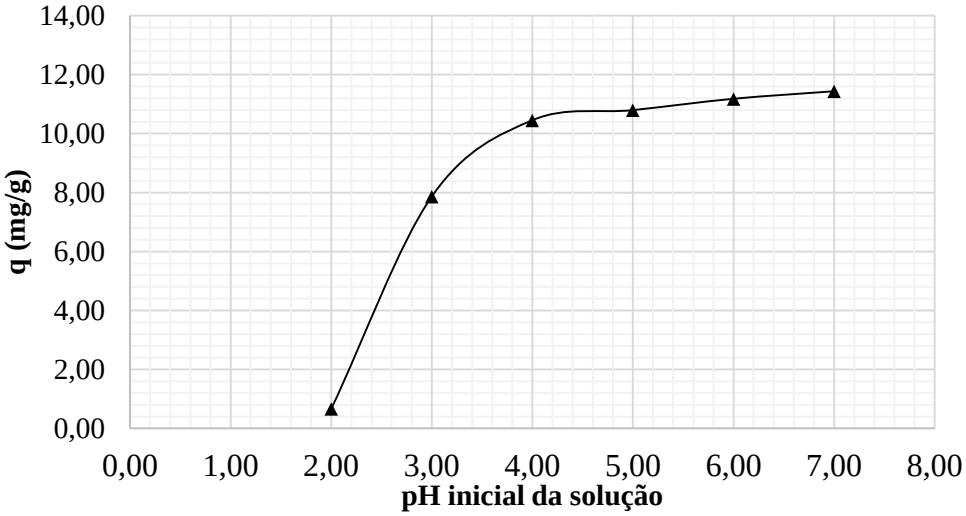


Figura 5-6: Capacidade de adsorção do AH em função do pH para o Cd^{+2}
C_o = 15 mg L^{-1}, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}.

As unidades estruturais básicas dos AH são anéis aromáticos e cadeias alquilo que contêm uma ampla variedade de grupos funcionais (-COOH, -COH, $-NH_2$, etc.). Estes grupos podem ligar-se fortemente aos cátions metálicos e dar ao AH uma alta capacidade de adsorção. A um pH mais elevado, a superfície do AH começa a adquirir uma carga negativa, criando uma situação eletrostaticamente favorável para uma maior adsorção de cátiones, por causa do aumento da concentração de íons hidroxilo. Quanto maior for o pH, maior será a dissociação dos grupos funcionais -COOH e -COH para $-COO^-$ e $-CO^-$ (73).

Em todos os ensaios, o pH da solução ao final da adsorção foi menor do que o pH no início do ensaio (Tabela 5-6). Esse resultado se deve provavelmente à forte interação dos cátions metálicos (Pb e Cd) com sítios que todavia não estavam desprotonados. Ao ocorrer a adsorção, houve um deslocamento do H^+ dos sítios adsortivos para a solução, diminuindo o pH do meio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 5-6: Mudanças do pH da solução após o processo de adsorção

Faixa de pH avaliado 2 - 7						
pH inicial	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
pH final	1,85	2,80	3,67	4,12	4,12	4,25

Segundo Baker e Khalili (26) o aumento da capacidade de adsorção com o aumento de pH é por causa de que a desprotonação dos grupos funcionais leva a um desdobramento e desenrolamento da molécula de AH, por causa da repulsão eletrostática entre as cargas negativas. A configuração mais aberta a maior pH permite a difusão mais rápida dos cátions, permitindo assim, uma rápida quelação para um maior número de sítios de ligação negativos.

A partir dos resultados obtidos nos testes de variação de pH, foi empregado o pH de 5. Este nível de pH foi escolhido porque em pH 5,0 os grupos funcionais do AH estão desprotonados e ainda permanece precipitado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

5.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção obtidas para Pb^{+2} e Cd^{+2} encontram-se nas figuras 5-7 e 5-8, respectivamente.

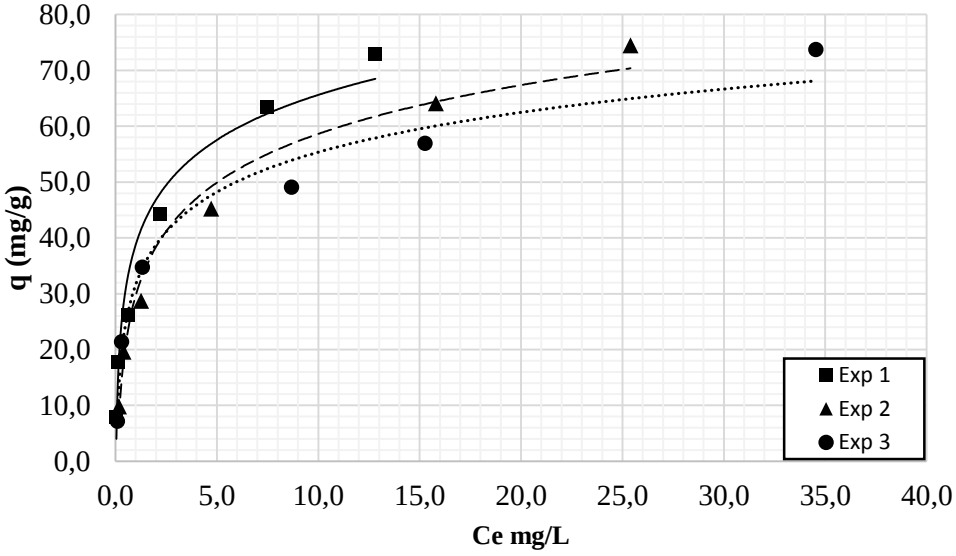


Figura 5-7: Isoterma de adsorção para o Pb, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g/L, T=25°C. Exp.: número de experimento.

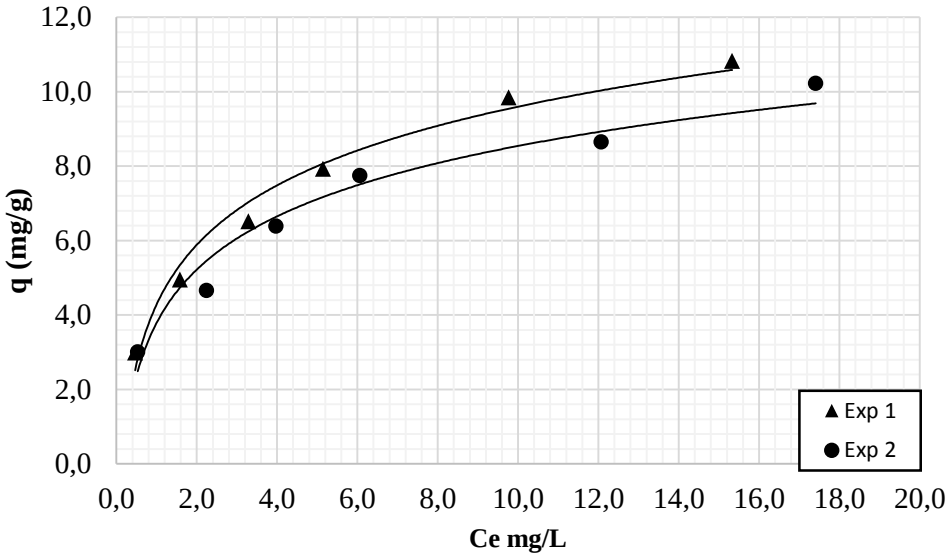


Figura 5-8: Isoterma de adsorção para o Cd, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g/L, T=25°C.Exp: número de experimento.

A forma das isotermas de adsorção de Pb^{+2} e Cd^{+2} pelo AH se aproximam a uma curva do tipo L, caracterizado pela afinidade inicial elevada dos grupos funcionais pelos cations[2]. Quando a concentração inicial dos catións aumenta, os sítios ativos na superfície são saturados rapidamente, portanto, a eficiência na remoção diminui, devido a diminuição do número de sítios livres de ligação no AH.

As constantes dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich Peterson obtidas a partir dos dados experimentais são apresentados na Tabela 5-7 e as respectivas equações linearizadas para cada isoterma são apresentadas; na Figura 5-9, Figura 5-10 e Figura 5-11 para o Pb^{+2} e na Figura 5-12, Figura 5-13 e Figura 5-14 para o Cd^{+2}.

De acordo com sua afinidade para a sua eventual adsorção no AH, os cátions estudados seguem a ordem Pb >> Cd. Isto corresponde com a ordem de afinidade previamente publicado por Manzuna *et al.*, (79) e Gao *et al* (42). Este último reportou que dos três cátions metálicos avaliados (Pb, Zn e Cd), o Pb formou os complexos mais estáveis com o AH extraído de turfa Irlandês.

[2] Tipo L - Segundo a classificação de Giles (Stevenson (9) , pag.431)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

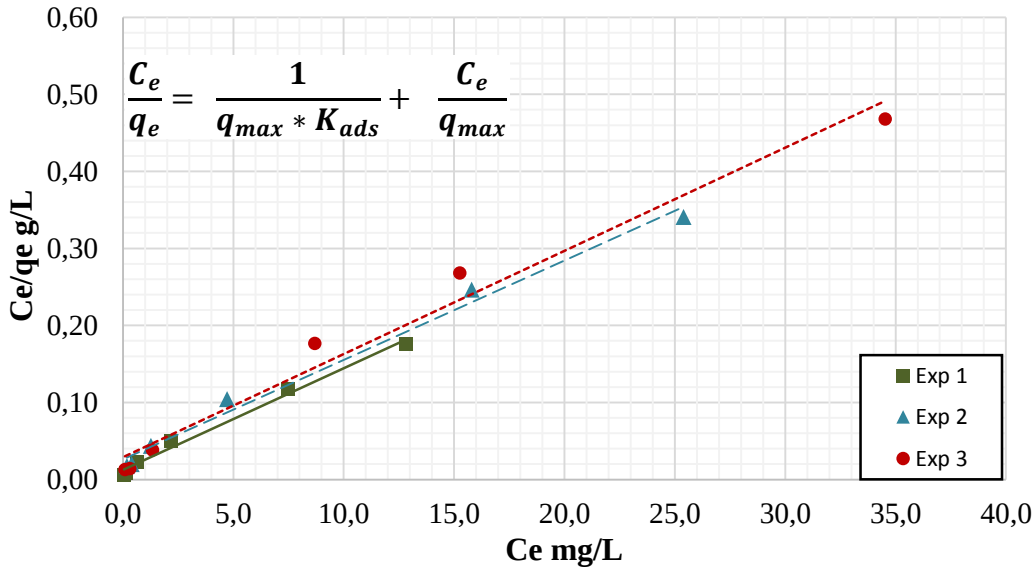


Figura 5-9: Linearização da Isoterma de Langmuir para o Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.Exp: número de experimento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

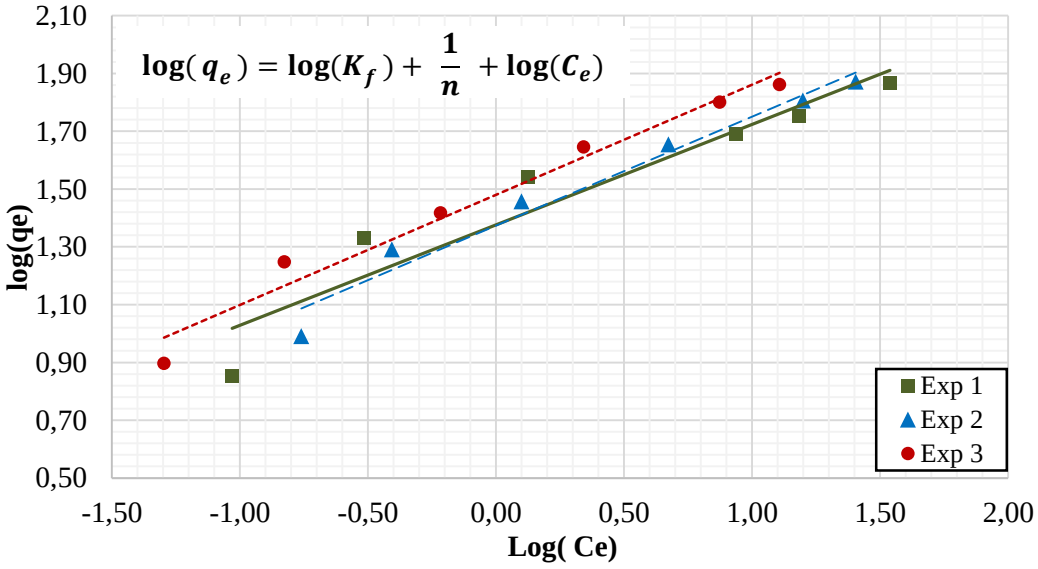


Figura 5-10: Linearização da Isoterma de Freundlich para o Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.Exp: número de experimento.

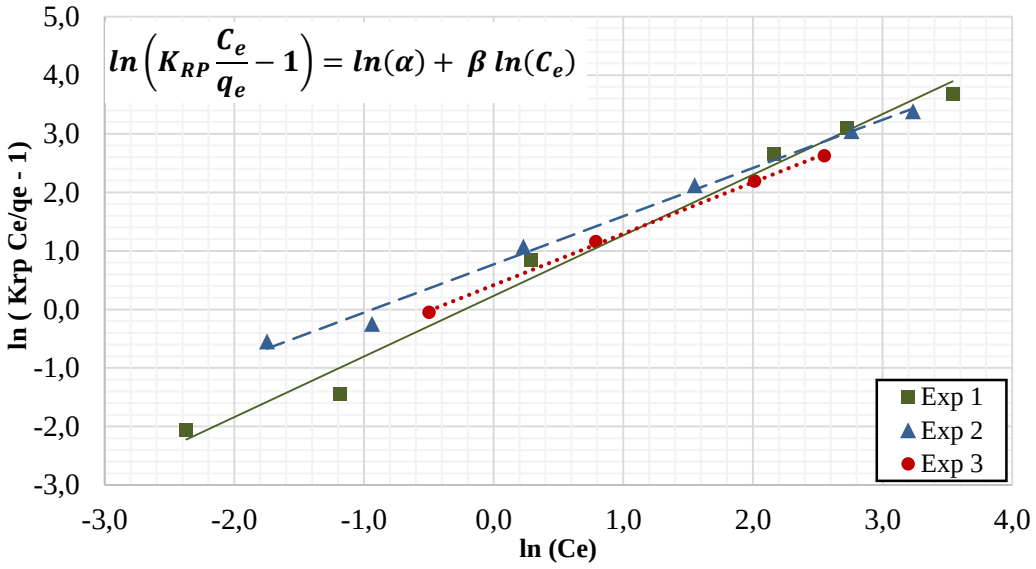


Figura 5-11: Linearização da Isoterma de Redlich-Peterson para o Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.Exp: número de experimento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

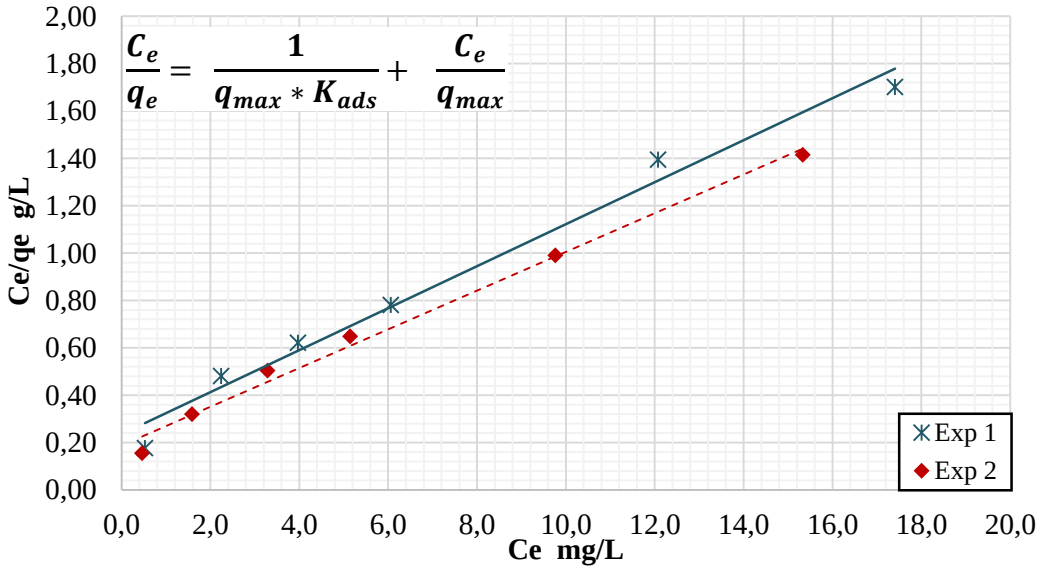


Figura 5-12: Linearização da Isoterma de Langmuir para o Cd^{+2}, pH = 5, w=175rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.Exp: número de experimento

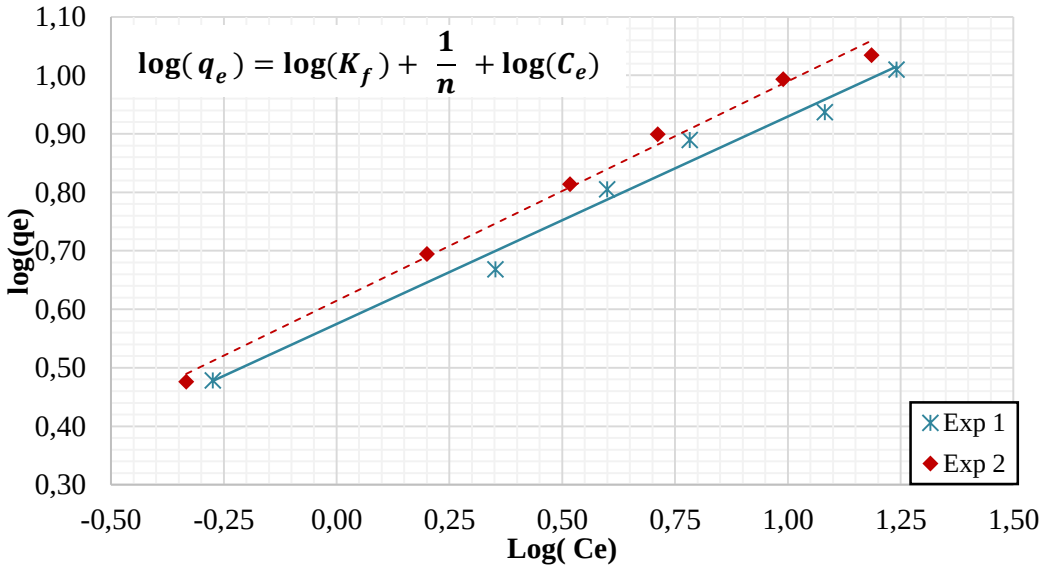


Figura 5-13: Linearização da Isoterma de Freundlich para o Cd^{+2}, pH = 5, w=175rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.Exp: número de experimento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

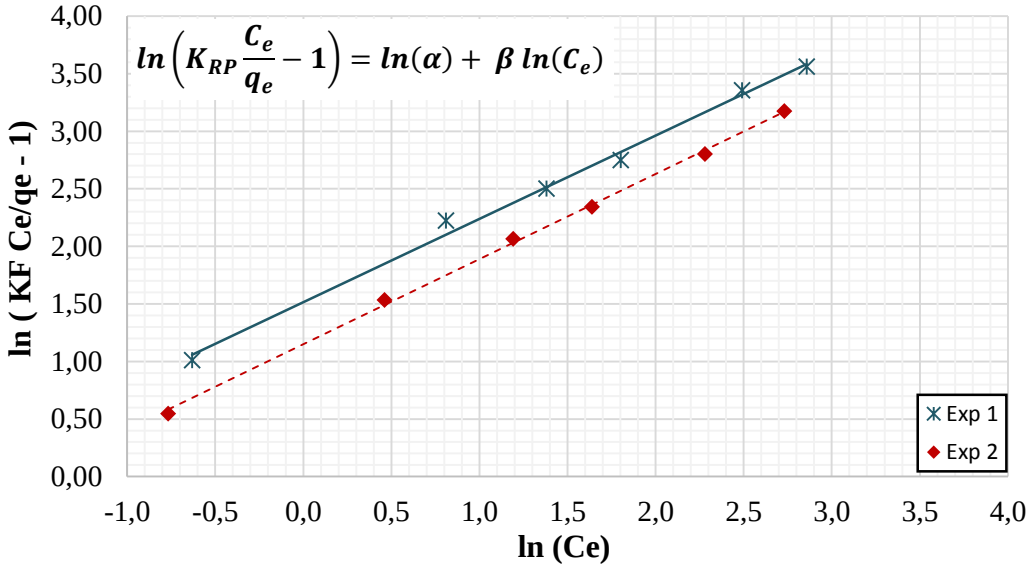


Figura 5-14: Linearização da Isoterma de Redlich-Peterson para o Cd^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.Exp: número de experimento.

Tabela 5-7: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson para a adsorção de Pb^{+2} e Cd^{+2} em AH a pH 5 e a força iónica de 0,01M KCl

Metal	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
	q_{max} mgg^{-1}	K_{ads} Lmg^{-1}	R^2	n	K_f Lmg^{-1}	R^2	K_{RP} Lmg^{-1}	α $L^{\beta} mg^{-\beta}$	β	R^2
Pb^{+2}	75,97 ± 1,55	0,67 ± 0,21	98,60	2,72 ± 0,16	25,87 ± 4,33	94,96	86,35 ± 2,65	2,04 ± 0,43	0,82 ± 0,04	98,81
Cd^{+2}	11,76 ± 0,48	0,41 ± 0,03	98,70 ± 0,41	2,74 ± 0,08	3,94 ± 0,18	98,90 ± 0,54	19,42 ± 1,82	3,97 ± 0,75	0,72 ± 0,02	98,87 ± 0,76

Os valores de correlação linear obtidos, apresentados na Tabela 5-7, mostram que o modelo de Langmuir e Redlich Peterson ajustam-se melhor aos dados experimentais para a adsorção de Pb^{+2}. Enquanto que o modelo de Freundlich, ajustou-se à adsorção de Cd^{+2}. A partir dos valores de **β** do modelo de Redlich-Peterson, pode-se corroborar que a adsorção de Pb^{+2} no AH, foi representado de melhor maneira pelo modelo de Langmuir na faixa de concentração estudada.

Os valores de $\mathbf{q_{max}}$ obtidos pelo modelo de Langmuir para Pb^{+2} e Cd^{+2}, fornecem informação sob a capacidade de adsorção máxima do AH, refletindo uma elevada capacidade de adsorção para o Pb^{+2}, que apresentou um valor de 75,97 mg g^{-1} em contraste com o Cd^{+2} que apresento uma capacidade de adsorção de 11,76 mg g^{-1}.

O parâmetro $\mathbf{K_F}$ da equação de Freundlich, está relacionado com a capacidade de adsorção do AH. Verificou-se que os valores obtidos para $\mathbf{K_F}$, seguem a mesma tendência ($\mathbf{K_{F\,(Pb)} > K_{F\,(Cd)}}$) daquele obtido para a capacidade de adsorção máxima ($\mathbf{q_{max\,(Pb)} > q_{max\,(Cd)}}$). Os valores de **n** obtidos para os dois cátions em estudo foram maiores a um, indicando que os cátiones são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas e a grande heterogeneidade dos sítios de adsorção (95).

Os valores de $\mathbf{K_{RP}}$ do modelo de Redlich-Peterson, também apresentaram a mesma ordem de afinidade $\mathbf{K_{RP\,(AH\text{-}Pb)} > K_{RP\,(AH\text{-}Cd)}}$, obtida, anteriormente pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

As diferenças nas capacidades de adsorção de Pb^{+2} e Cd^{+2} pelo AH, podem, em parte ser explicadas, em relação à configuração eletrônica dos cátions. O átomo de chumbo, [Pb2+: (Xe) 4f145d10 6s2], possui na camada eletrônica mais externa elétrons desemparelhados. O que facilita as ligações pelo compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica presentes nos AH, caracterizado pela formação de ligações covalentes ou parcialmente covalentes. Além, os espaços vazios no orbital deste elemento, permitem a formação de complexos (87) . Por outro lado o íon de cádmio não apresenta esta instabilidade eletrônica, pois não possui elétrons desemparelhados na última camada eletrônica. Assim, a maior parte das interações do cádmio com os AH provavelmente é de caráter eletrostático. Estas diferenças também foram abordadas no estudo de Coles e Young (76).

Pasqualoto *et al.,* (75) observaram diferenças significativas nas capacidades de adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} por AH extraído de resíduos orgânicos e concluíram que a adsorção de Cd^{+2} foi governada por forças eletrostáticas

Por outro lado a constante de taxa para a troca de água para o Cd é $5 \times 10^{8} s^{-1}$ enquanto que para o Pb é $1 \times 10^{9} s^{-1}$; uma taxa mais elevada para a constante de troca de água significa que haverá uma elevada afinidade para as moléculas perderem água e interagir com outro ligante (26) (50), assim existe uma maior afinidade de ligação do Pb sobre o Cd para formar complexos com AH.

Na Figura 5-15, apresenta-se uma comparação de três isotermas para a adsorção do Pb^{+2}, empregando diferentes tipos de adsorventes: AH padrão de Leonardita fornecido pela IHSS (n° 1S104H), AH do carvão mineral e carvão mineral oxidado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

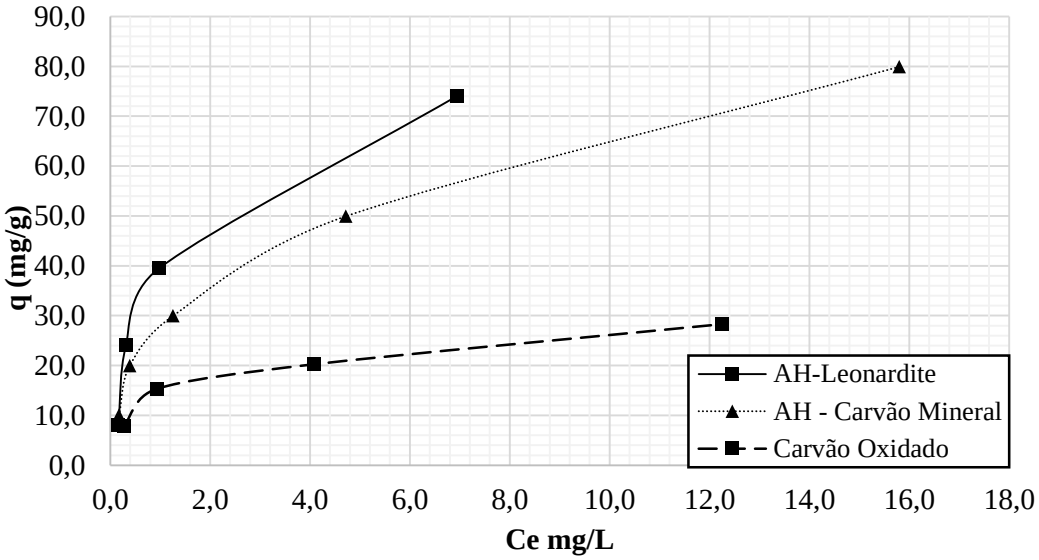


Figura 5-15: Comparação de Isotermas de adsorção para o Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.

Segundo a Tabela 5-8 o AH da Leonardita apresentou uma maior capacidade de adsorção de Pb^{+2} (86,96 mg g^{-1}) do que o AH do carvão mineral (75,97 mg g^{-1}), embora o procedimento de extração tenha sido o mesmo. Esta diferença na capacidade de adsorção pode ser atribuída a menor razão C/O = 2,04 apresentada pelo AH de leonardita (105) daquela apresentada pelo AH de carvão mineral (C/O = 2,41). Esta menor razão, indica um maior conteúdo de grupos funcionais contendo O (grupos carboxílicos e fenólicos), consequentemente tem-se um AH com maior quantidade de grupos de ligação disponíveis.

Tabela 5-8: Constantes de adsorção de acordo com a equação de Langmuir para a adsorção de Pb^{+2} em três diferentes adsorventes

Adsorventes	Langmuir		
	q_{max} mg g^{-1}	K_{ads} L mg^{-1}	R^2
AH-Leonardita	86,96	0,82	99,01
AH-Carvão Mineral	75,97	0,67	98,60
Carvão Mineral Oxidado	30,40	0,87	98,85

O carvão mineral oxidado, apresentou uma capacidade de adsorção de 30,40 mg g^{-1}, sugerindo assim sua viabilidade para o tratamento de efluentes com baixa concentração de metais em solução. A quantidade de Pb^{+2} adsorvido no carvão mineral oxidado foi menor do que o adsorvido no AH obtido do mesmo, mas ainda

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

assim demostrou sua capacidade de complexação com o Pb, pela existência de locais de ligação de alta afinidade, disponíveis na sua estrutura. Trompowsky (16) observou um aumento na adsorção de cátions por carvão vegetal após, oxidação nítrica. Outra vantagem para o emprego de carvão oxidado é que ele sempre se encontra insolúvel (em qualquer intervalo de pH) e, portanto, é facilmente retirado do efluente.

Na Figura 5-16, apresenta-se uma comparação de duas isotermas de adsorção de Cd^{+2}, empregando dois diferentes tipos de adsorventes: AH padrão de Leonardita fornecido pela IHSS (n° 1S104H) e AH do carvão mineral. Observa-se que as duas isotermas de adsorção de Cd^{+2} presentam uma tendencia semelhante, mas a isoterma empregando AH de Leonardite, segundo o modelo de Lagmiur tem uma capacidade de adsorção máxima, maior do que o AH de carvão mineral,como apresentado na Tabela 5-9.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

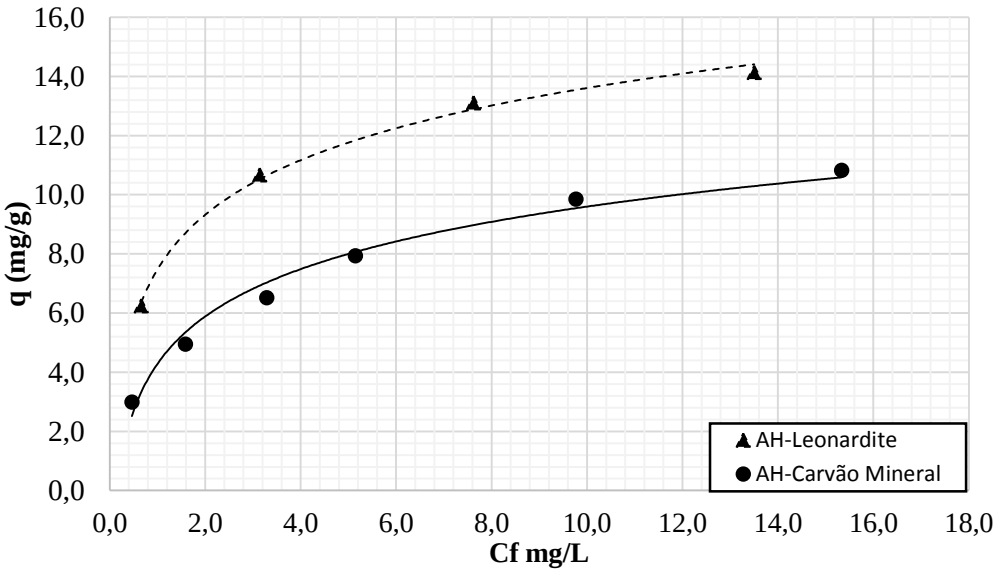


Figura 5-16: Comparação de Isotermas de adsorção para o Cd^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C.

Tabela 5-9: Parâmetros de adsorção de acordo com a equação de Langmuir para a adsorção de Cd^{+2} em AH de carvão mineral e Leonardita

Adsorventes	Langmuir		
	q_{max} mg g^{-1}	K_{ads} L mg^{-1}	R^2
AH-Carvão Bruto	11,76	0,41	98,70
AH-Leonardita	15,24	0,87	99,90

A partir dos dados apresentados pode-se inferir que as capacidades de adsorção dos três adsorventes empregados são bastante variáveis, mas, ainda assim, a capacidade de adsorção de Pb^{+2} continua sendo superior a do o Cd^{+2}.

Na Tabela 5-10, é apresentada uma comparação das capacidades de adsorção máximas obtidas pelo modelo de Langmuir para a remoção de Pb^{+2} e Cd^{+2} relatados na literatura. Embora fazer uma direta comparação entre os adsorventes é difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais, o AH obtido no presente trabalho pode ser considerado como um bom material adsorvente.

Tabela 5-10: Comparação de capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de diferentes adsorventes para adsorção de Pb e Cd

Adsorvente	**Referência**	**Condições**		**Langmuir**	
				Cd	**Pb**
		pH	**T (°C)**	**q_{max} mg g^{-1}**	**q_{max} mg g^{-1}**
AH de carvão mineral	Presente estudo	5,0	25	11,76	75,97
AH de lignite -Beysehir (Turquia)	Pehlivan e Arslan (62)	5,7	25	16,83	
AHI de solo (Azraq Oasis - Jordania)	Baker e Khalili (50)	5,0	25		39,22
Fibra de amêndoa de palma	Ho e Omaja (91)	5,5	36		40,2
Esfanfo musgo de turfa	Ho e Mckay (92)	5,0	25		24,6
Ca-montmorillonite modificado com AH	Wu *et al.*, (94)	5,0	25	14,2	
Argila Kaolinite	Unuabonah *et al.*, (102)	5,5	28	10,75	16,65
Nano tubos de carbono (CNTs)	Fu e Wang (4)	5,0	25		102,4
Casca modificada com solução Fentom	Argun e Dursan (60)	7,0	25	30,21	
Solo Carbonático saprolítico, MTc (Brasil)	Linhares *et al.*, (87)	7,2	25	1,84	1,32

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

5.3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura do AH após adsorção de Pb^{+2} e Cd^{+2}

Com o objetivo de verificar, a presença dos cátions metálicos estudados na superfície do AH após adsorção, foram realizadas análises de MEV e EDS.

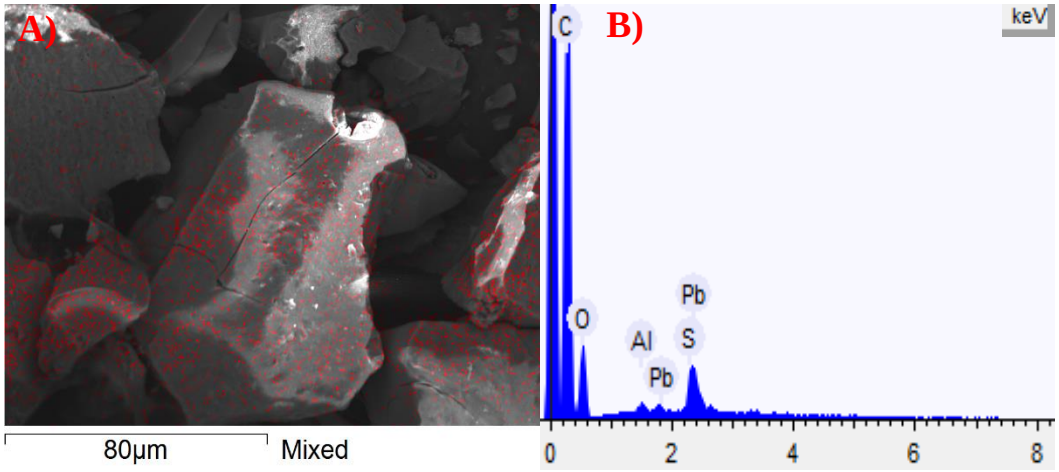


Figura 5-17: Mapeamento (A) e espectro (B) por EDS da superfície do AH após adsorção de Pb^{+2}.

As microfotografias das partículas do AH carregados com os íons de Pb^{+2} e Cd^{+2} são presentadas na Figura 5-17 e Figura 5-18. Pode-se observar em comparação com a Figura 5-4 que, aparentemente, não existe uma diferença significativa entre a superfície do AH, antes e após adsorção.

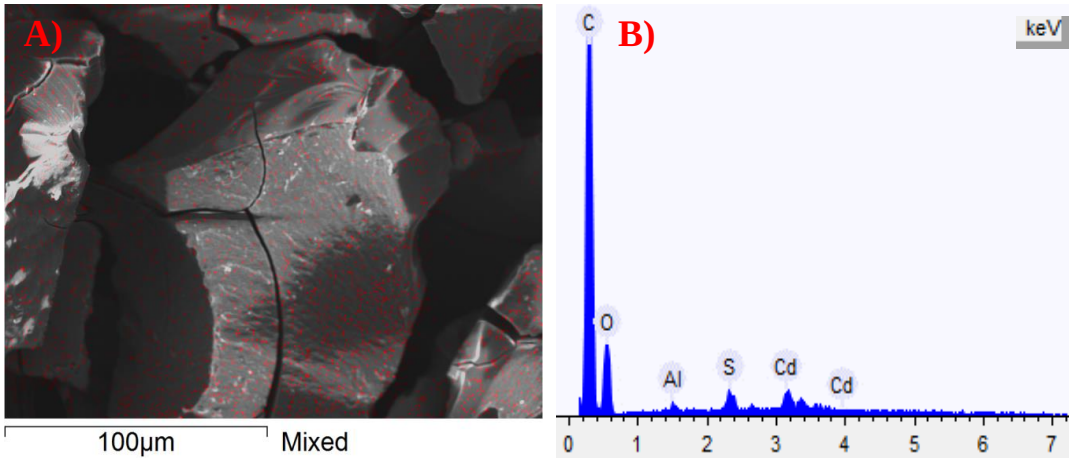


Figura 5-18: Mapeamento (A) e espectro (B) por EDS da superfície do AH após adsorção de Cd^{+2}.

No mapeamento apresentado na Figura 5-17 pode-se notar uma distribuição bem homogênea de Pb por toda a superfície da amostra (pontos vermelhos). Uma

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

observação mais cuidadosa da Figura 5-18, revela pequenas áreas não recobertas pelo Cd, isto concorda com os resultados da baixa afinidade do AH pelo Cd.

Também nos espectros de EDS são observadas bandas representativas dos cátions de Pb e Cd, corroborando assim sua presença no AH após o processo de adsorção.

5.3.2.2. Espectrofotometria na região de Infravermelho -FTIR

A fim de compreender as mudanças nos espectros de FTIR, após adsorção de Pb e Cd no AH e, elucidar o mecanismo de complexação, os espectros FTIR do AH e os complexos AH-Pb e AH-Cd são mostrados na Figura 5-19 e as mudanças nas intensidades relativas após adsorção são apresentadas na Tabela 5-11.

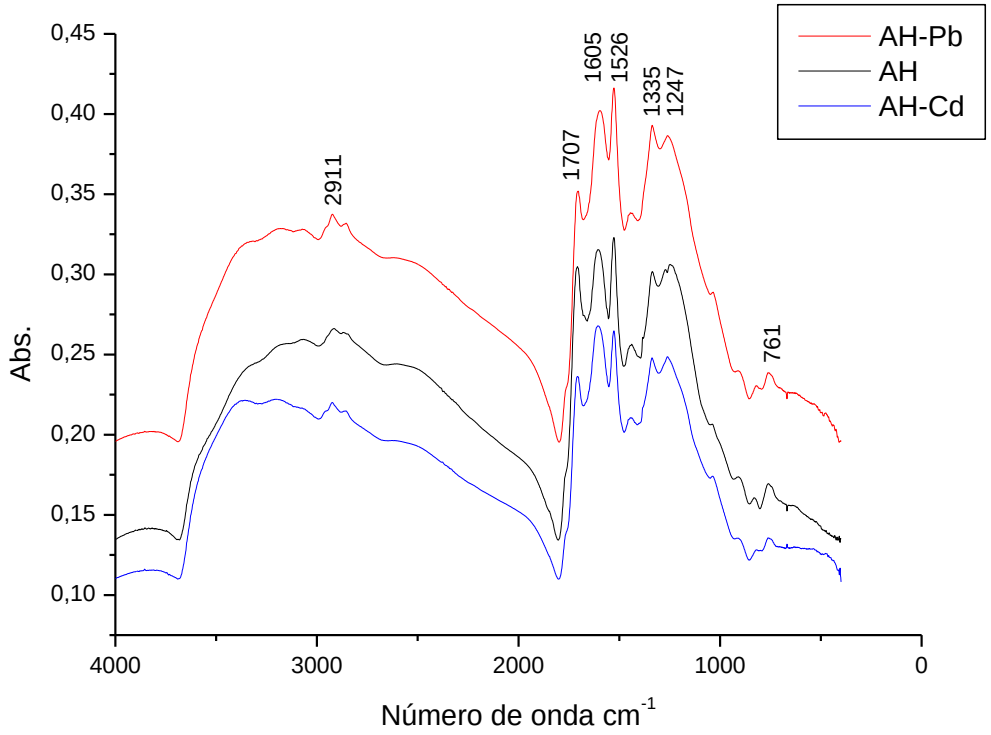


Figura 5-19: Espectro FTRI do AH na ausência e na presença de Pb^{+2} (100 mg/L) e Cd^{+2}(40 mg/L), pH = 5, w=175 rpm, T=25°C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 5-11: Variação da intensidade relativa do AH após adsorção de Chumbo e Cadmio

Banda (cm^{-1})	Variação % $IR_{AH} - IR_{AH-Pb}$	Variação % $IR_{AH} - IR_{AH-Cd}$
2911	-3,64	-0,38
1707	**-17,58**	**-9,87**
1605	**2,82**	**5,55**
1526	**5,84**	**-1,12**
1438	2,16	-3,01
1335	**9,44**	**0,86**
1247	1,03	-1,21

IR: Intensidade relativa

Os espectros dos humatos AH-Pb e AH-Cd foram classificados em função do valor da capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir, assim foram considerados como de alta e baixa capacidade de adsorção, respetivamente.

No caso de baixa capacidade de adsorção (AH-Cd), a banda carboxílica diminuiu (ΔI_{1707}=-9,87%), enquanto que, a banda carboxilato incrementou (ΔI_{1605}=+5,55%). Indicando que os grupos carboxílicos e carboxilato estão envolvidos na ligação. As outras bandas presentes não foram alteradas significativamente. Por outro lado para uma capacidade de adsorção alta (AH-Pb), essas mudanças aparecem reforçadas (ΔI_{1707}=-17,58%, ΔI_{1605}=+5,86%), adicionalmente foi observado um incremento na intensidade em 1335 cm^{-1} (ΔI_{1335}=+9,44%,); o qual segundo Orsetti et al., (112) é um indicativo da maior ionização dos grupos COOH do AH, devido à ligação com Pb^{+2}.

Klucáková e Omelka, (77) observaram, para o AH extraído de lignite um decréscimo da intensidade relativa da banda em 1724cm^{-1} após adsorção de Ni^{+2}, o qual foi atribuído à desprotonação dos grupos carboxílicos. Também indicaram que o incremento relativo da banda em 1383 cm^{-1} refere-se, à complexação dos íons de Ni^{+2}, incremento atribuído às vibrações simétricas e assimétricas de metais coordenados com grupos carboxilato.

Note-se que em comparação entre o espectro AH-Cd e AH, só há uma pequena alteração na intensidade relativa dos picos (houve um ligeiro aumento em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

1605 cm^{-1}), evidenciando a predominância de interação eletrostática entre os grupos funcionais da superfície do AH e o Cd^{+2}.

5.4. Cinética de adsorção

Os resultados apresentados nas figuras 5-20 e 5-21 revelaram que a remoção dos cátions (Pb^{+2} e Cd^{+2}), em função do tempo de contato, parece ocorrer em dois estágios. O primeiro estágio envolve a adsorção rápida do cátion dentro dos primeiros 15 minutos de contato, uma adsorção dinâmica na grande área superficial do AH, ainda descoberta. O segundo estágio compreende a remoção subsequente do cátion que continua por um período mais longo de tempo até que o equilíbrio é atingido, provavelmente controlado pela difusão dos cátions metálicos na estrutura do AH.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

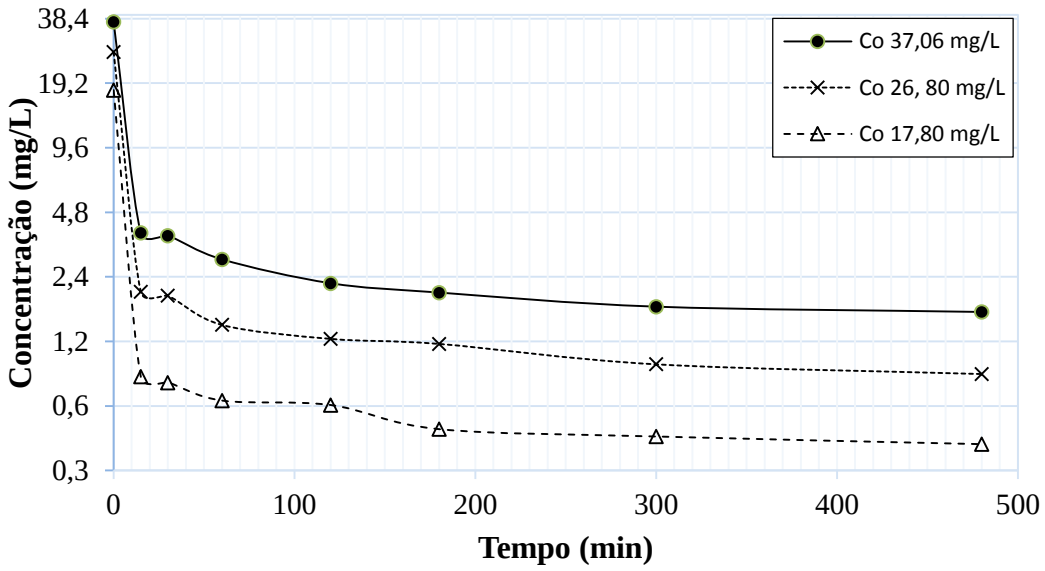


Figura 5-20: Cinética da adsorção do Pb, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C. C_o: Concentração inicial

A capacidade de adsorção do AH em qualquer tempo de contato foi superior para uma maior concentração inicial dos cátions. Segundo Ho e Mckay (96) isto ocorre, porque existe uma maior força motriz, através de um gradiente de concentração mais elevado.

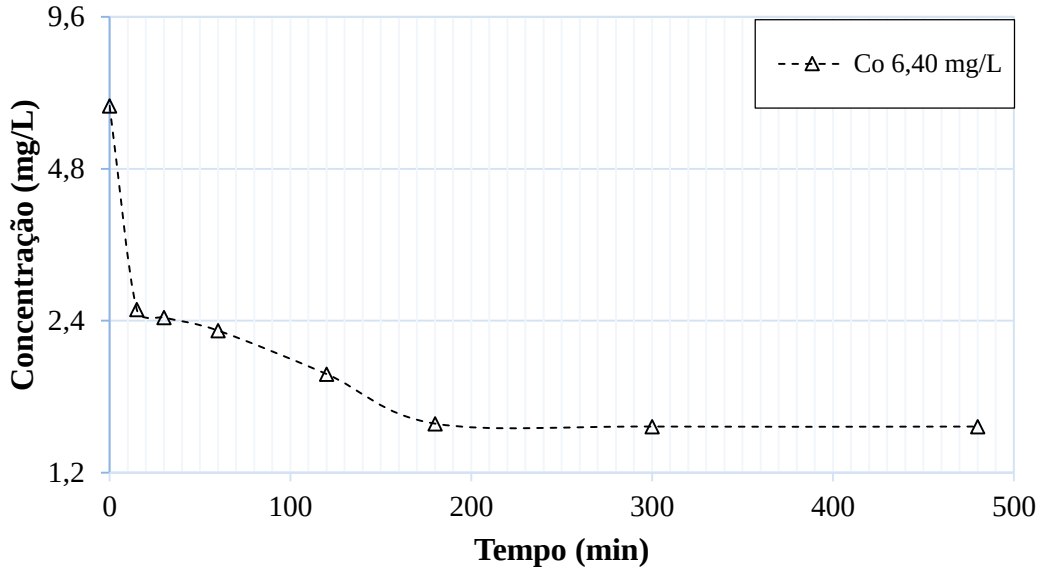


Figura 5-21: Cinética da adsorção do Cd, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C. C_o: Concentração inicial

A Figura 5-22 e Figura 5-22 apresentam a linearização do modelo de pseudo primeira e pseudo segunda ordem para a adsorção de Pb^{+2}, e os resultados obtidos para os parâmetros de **k_1, k_2, h,** e **q_e** são apresentados na Tabela 5-12.

O modelo cinético de adsorção de pseudo-primera ordem avaliado, apresentou um coeficiente de correlação menor (R^2=93,60), em comparação com o obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem (R^2=1). Além disso, os valores teóricos encontrados para a capacidade de adsorção (**$q_{e\text{-teórico}}$**), pelo modelo de pseudo primeira ordem, não apresentaram semelhança com os valores da capacidade de adsorção obtidos experimentalmente (**q_e**). Consequentemente, o processo de adsorção de Pb^{+2} no AH não corresponde ao modelo de pseudo primeira ordem.

Os valores da constante de taxa, **k_2**, para o Pb^{+2}, aumentaram de 0,0138 a 0,0649 mg g^{-1} min^{-1}, para uma diminuição na concentração inicial de 37,06 a 17,80 mg L^{-1}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

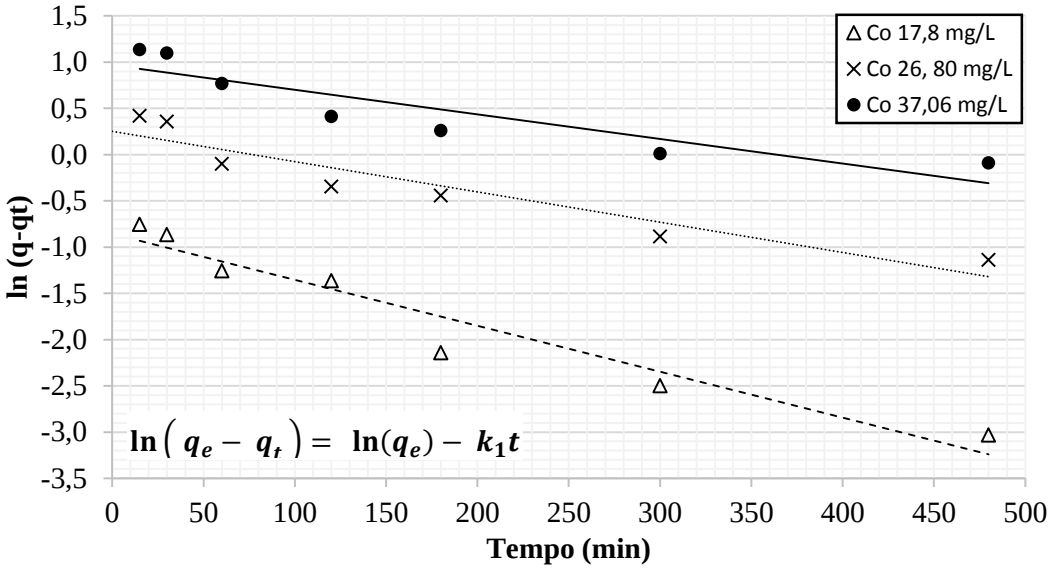


Figura 5-22: Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de adsorção de Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C. C_o: Concentração inicial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

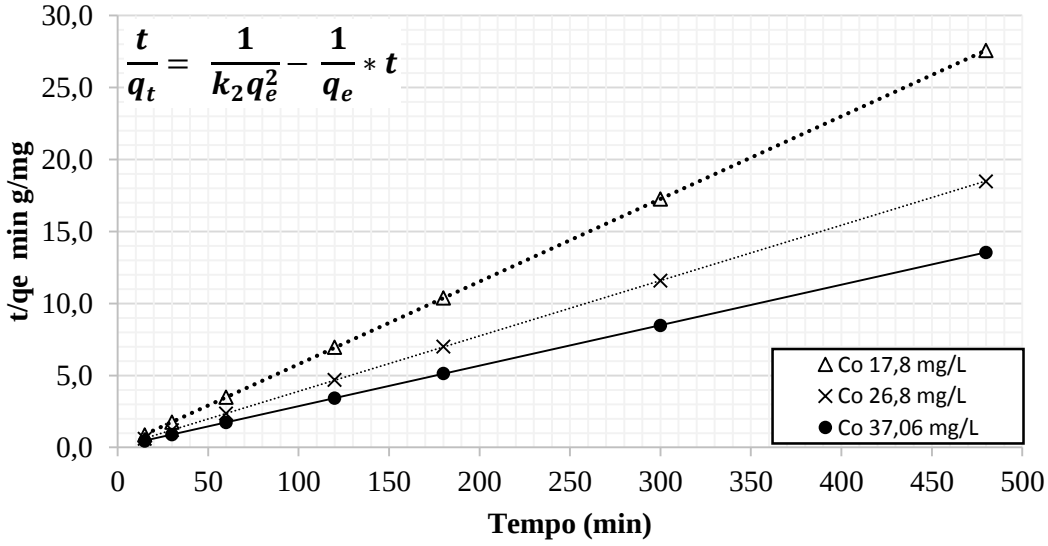


Figura 5-23: Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de adsorção Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, T=25°C. C_o: Concentração inicial.

Tabela 5-12: Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem para adsorção de Pb^{+2} em AH

Co mgL^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			
		$q_{e\text{-teórico}}$ $mg\ g^{-1}$	k_1 min^{-1}	R^2	$q_{e\text{-teórico}}$ $mg\ g^{-1}$	k_2 $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$	h $mg^3\ g^{-3}\ min^{-1}$	R^2
17,80	17,60	0,423	0,0053	93,60	17,422	0,0649	0,0508	1,00
26,80	26,10	1,268	0,0034	89,21	26,042	0,0239	0,0617	1,00
37,06	35,,50	2,626	0,0027	81,71	35,587	0,0138	0,0573	1,00

A Figura 5-24 e Figura 5-25, apresentam a linearização do modelo de pseudo primeira e pseudo segunda ordem para a adsorção do Cd^{+2} e os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos destes modelos são apresentados na Tabela 5-14.

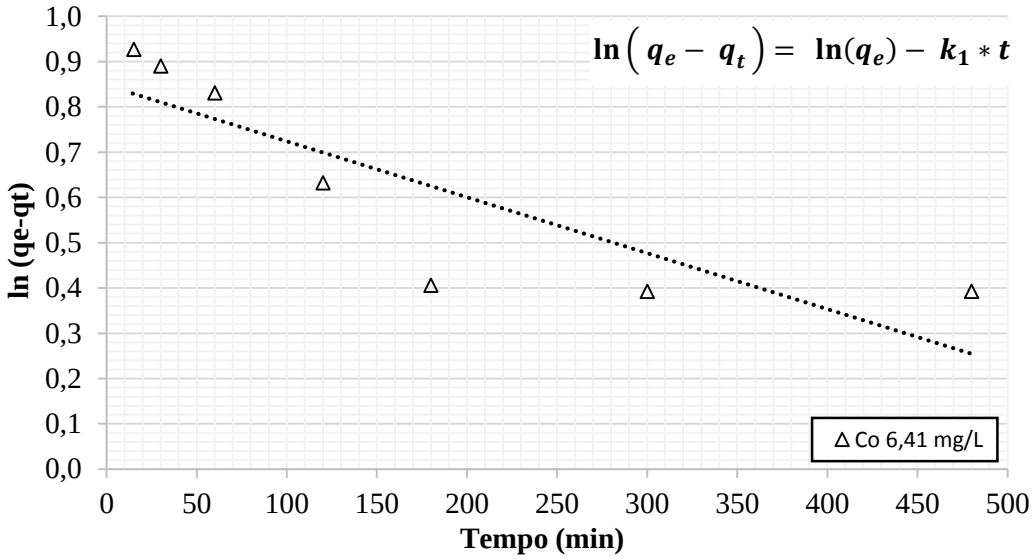


Figura 5-24: Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de adsorção Cd^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 gL^{-1}, T=25°C. C_o: Concentração inicial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

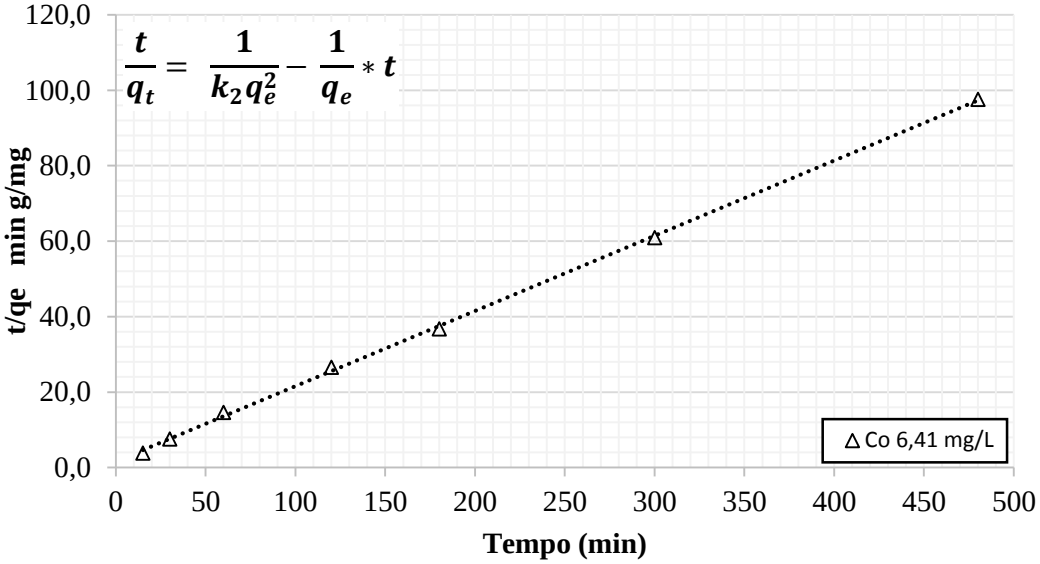


Figura 5-25: Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de adsorção Cd^{+2} empregando AH, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 gL^{-1}, T=25°C. C_o: Concentração inicial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 5-13: Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem para a adsorção de Cd^{+2} em AH

C_O mgL^{-1}	$q_{e\ exp}$ mg g^{-1}	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			
		$q_{e\text{-}teórico}$ mg g^{-1}	k_1 min^{-1}	R^2	$q_{e\ teórico}$ mg g^{-1}	k_2 mg g^{-1} min^{-1}	h mg^3 g^{-3} min^{-1}	R^2
6,41	4,84	2,333	0,0012	72,68	5,02	0,0234	1,70	99,95

Para a cinética de adsorção de Cd^{+2}, o modelo de pseudo segunda ordem apresentou um coeficiente de correlação maior (R^2=99,95) em comparação ao obtido pelo modelo de pseudo primeira ordem (R^2= 72,68) (Tabela 5-13). O valor de $\mathbf{q_{e\ teórico}}$, obtido com o modelo de pseudo segunda ordem (5,02 mg g^{-1}) foi similar ao valor $\mathbf{q_e}$, obtido experimentalmente, (4,84 mg g^{-1}). Estes resultados sugerem que o processo de adsorção do cádmio pelo AH, conforme observado para o chumbo, segue uma cinética de pseudo segunda ordem.

Em resumo o parâmetro que teve maior influência sobre a cinética de adsorção dos dois cátions em estudo, foi a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\mathbf{q_e}$) que é uma função da concentração inicial dos cátions, a dose de AH e a natureza do cátion.

A energia de ativação do processo de adsorção foi determinada só para a adsorção de Pb^{+2}. De acordo aos resultados já obtidos no item 5.3.2 infere-se que, a adsorção de Cd^{+2} em AH é governado por forças eletrostáticas, portanto é um processo físico mais do que químico.

Quando os ensaios cinéticos são repetidos em diferentes temperaturas (15-35 °C), um comportamento semelhante é observado (Figura 5-26).

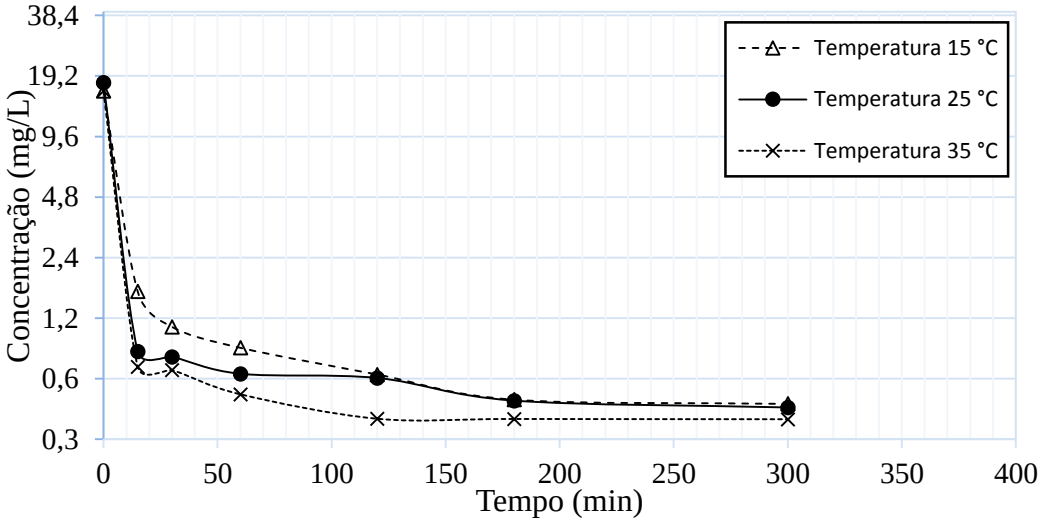


Figura 5-26: Cinética da adsorção do Pb^{+2}, pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g/L, C_o: 16,21 mg L^{-1}.

Os valores de $\mathbf{k_2}$, **h** e $\mathbf{q_e}$ para uma concentração inicial de 16,21 mgL^{-1} de Pb^{+2} a três diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 5-14. Verificou-se que um aumento de temperatura aumenta a taxa de adsorção, assim, com um incremento na temperatura, de 15 a 35 °C, a taxa constante de adsorção aumentou de 0,0401-0,1438 mg g^{-1} min^{-1}, resultando em uma adsorção mais rápida. Além disso um incremento de $\mathbf{q_e}$ indica a natureza endotérmica da adsorção.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

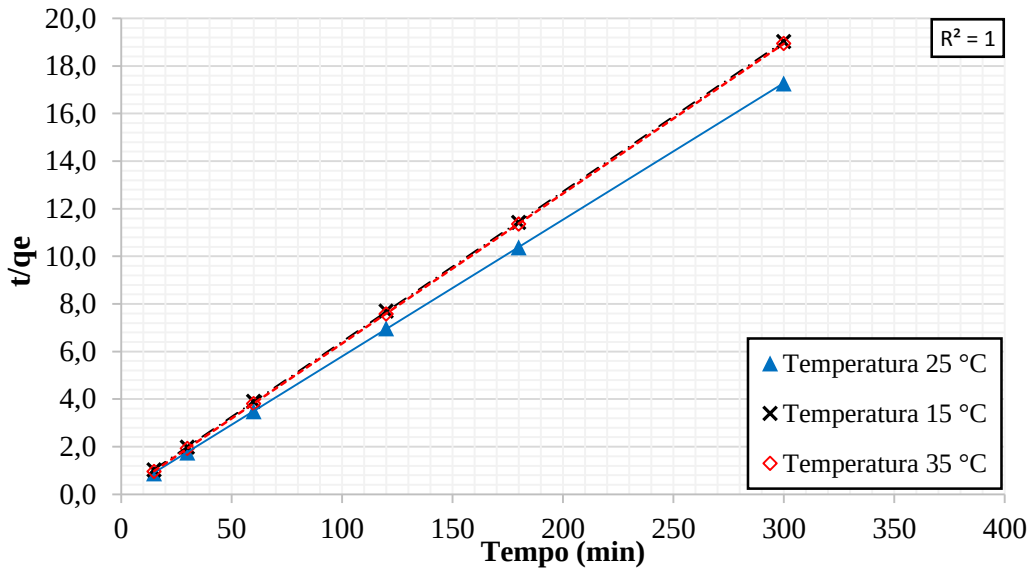


Figura 5-27: Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o Pb^{+2} pH = 5, w=175 rpm, C_{AH}=1 g L^{-1}, C_o: 16,21 mg L^{-1}.

Tabela 5-14: Parâmetros cinéticos de pseudo segundo ordem em função da temperatura para a adsorção de Pb^{+2} em AH

Temperatura °C	k_2 mg $g^{-1}min^{-1}$	h mg^3 g^{-3} min^{-1}	R^2
15	0,0401	0,0993	1,00
25	0,0651	0,0508	1,00
35	0,1438	0,0276	1,00

O valor da energia de ativação (E_a) foi de 47 kJ mol^{-1}, determinado a partir do declive do gráfico linear de ln (k_2) em função de 1/T como mostrado na

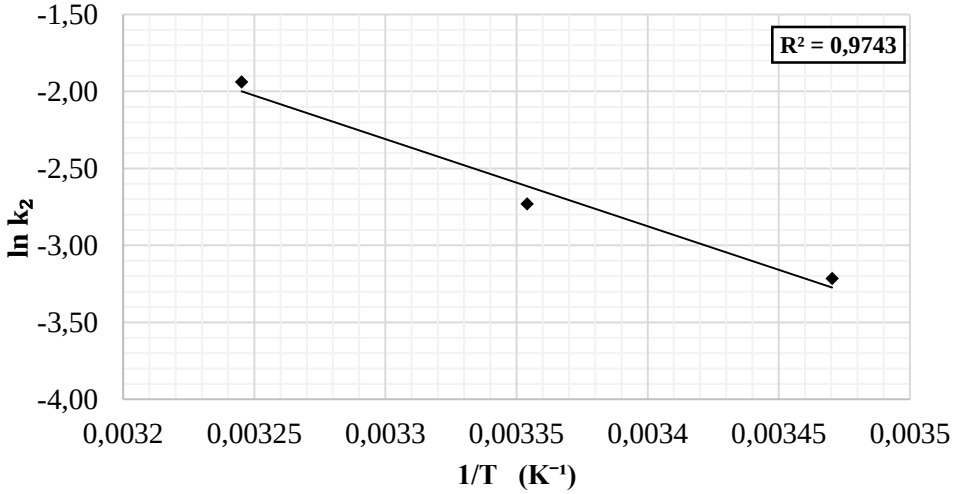


Figura 5-28: Representação da equação de Arrhenius para o sistema AH-Pb

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Argun e Dursun **(60)** e Crini e Badot **(101)** sugeriram que em processos de adsorção, onde a etapa limitante da cinética global de adsorção é a reação química, a E_a está na faixa de 40 a 800 $kJmol^{-1}$, enquanto que, se a etapa limitante é física (difusão) a E_a está na faixa de 5- 40 kJ mol^{-1}.

De acordo como o valor obtido da energia de ativação (47 kJ mol^{-1}), valor que está quase no limite das duas etapas controladoras, o processo de adsorção de Pb^{+2} no AH, possivelmente seja controlado de uma maneira partilhada pela difusão de Pb^{+2} para o adsorvente (AH) e a reação química entre o Pb^{+2} e os grupos reativos do AH.

5.5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb^{+2} em AH

Na presente pesquisa foram determinados os parâmetros termodinâmicos somente para o processo de adsorção de Pb^{+2}, posto que, apresentou uma maior capacidade pelo AH nos estudos anteriores, embora tenham sido observados bons resultados para o Cd^{+2}. Os resultados apresentados na Figura 5-29 mostram que, um aumento na temperatura no processo de adsorção produz um leve incremento na capacidade de adsorção de Pb^{+2} no AH. Comportamento típico para a adsorção da maioria dos cátions metálicos a partir de sua solução (91) (97).

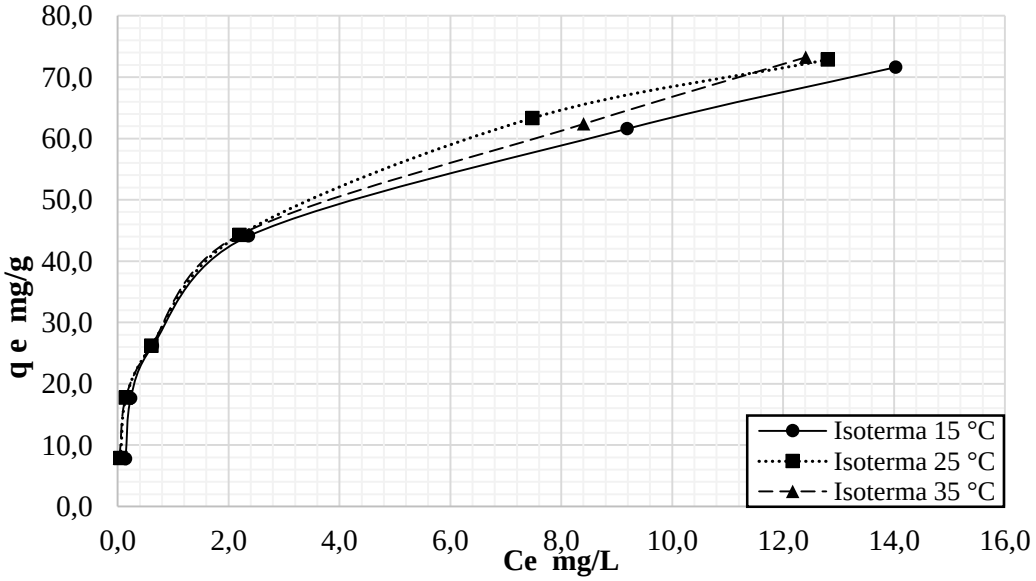


Figura 5-29: Representação do efeito da variação da temperatura na Isoterma de adsorção de Pb^{+2} no AH.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Na Tabela 5-15, são apresentados os valores da constante do modelo de Langmuir (K_{ads}), de acordo a estes resultados, na faixa de temperaturas estudadas, a variação de temperatura não foi muito significativa no processo de adsorção de Pb^{+2} em AH. Assim para uma variação de temperatura de 15 a 35°C, a capacidade de adsorção máxima incrementou de 75,19 a 77,31 mg g^{-1}. Note-se também que o valor de ΔG° tornar-se mais negativo, com o aumento da temperatura, o que pode indicar que a reação é mais favorável a temperaturas elevadas, assim observou-se uma diminuição de -15,3 a -17,0 kJ mol^{-1}, para um incremento de temperatura de 15 a 35°C.

Tabela 5-15: Determinação da variação da capacidade de adsorção e da constante de Langmuir com a temperatura para o Pb^{+2}

Temperatura °C	q_{max} mg g^{-1}	K_{ads} L g^{-1}	Ln (K_{ads})	ΔG° kJ mol^{-1}
15	75,19 ± 1,20	606	6,41	-15,3
25	75,97 ± 1,55	674	6,51	-16,1
35	77,31 ± 1,43	750	6,62	-17,0

Os valores de ΔH° e ΔS° foram obtidos a partir dos coeficientes angular e linear da reta ln K_{ads} versus 1/T (Figura 5-30) e são mostrados na Tabela 5-16.

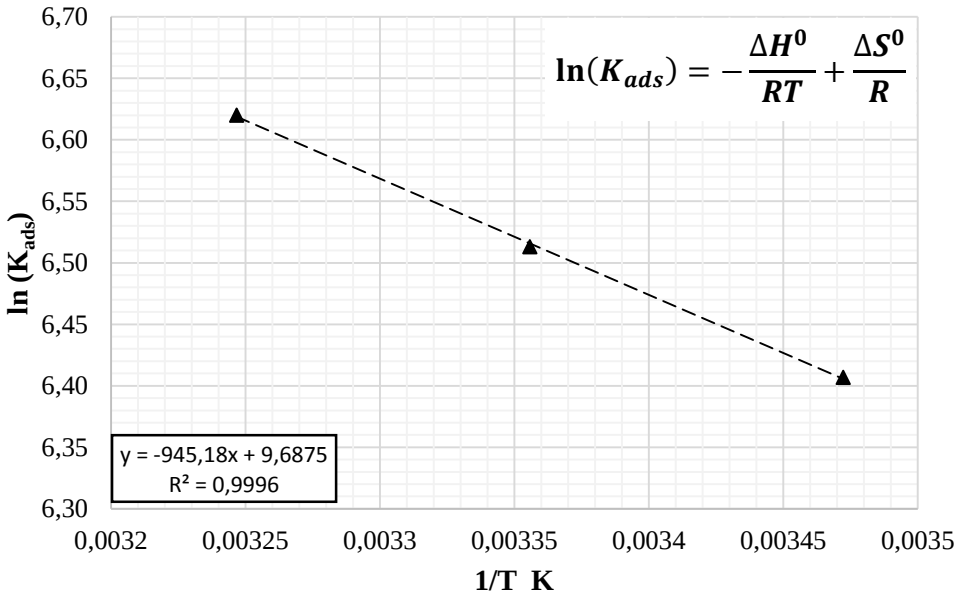


Figura 5-30: Determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° empregando o parâmetro K_{ads} de Langmuir.

.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 5-16: Parâmetros termodinâmicos para a remoção de Pb^{+2} determinados utilizando o parâmetro K_{ads}

ΔH° kJ mol^{-1}	ΔS° J mol^{-1} K^{-1}	R^2
7,86	80,54	99,96

O valor da ΔH° foi positivo, o que indica que a reação de adsorção é endotérmica, este valor foi suportado pelo leve aumento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura e, consequentemente, a adsorção do Pb^{+2} no AH é conduzido pela entropia. O valor positivo de ΔS° reflete o aumento da aleatoriedade na interface sólido / líquido durante adsorção de Pb^{+2} no AH.

Segundo Baker e Kalhili, é assumido que há três reações elementares para a complexação de cátions com o AH, por exemplo para o Pb^{+2}, tem-se:

$$\boldsymbol{AH \cdot n\,H_2O \;\rightleftarrows\; AH + nH_2O} \qquad (\boldsymbol{I})$$

$$\boldsymbol{Pb^{+2} \cdot m\,H_2O \;\rightleftarrows\; Pb^{+2} + mH_2O} \qquad (\boldsymbol{II})$$

$$\boldsymbol{Pb^{+2} + AH \rightleftarrows AH \cdot Pb} \qquad (\boldsymbol{III})$$

A reação de complexação entre Pb^{+2} e AH pode ser explicada por estas reações: (I) envolve a desidratação da camada do AH, (II) mostra o processo de desidratação do cátion de chumbo e (III) representa a ligação dos cátions de Pb^{+2} desidratadas com os ligandos de AH desidratados. As duas primeiras reações (I e II), são endotérmicas com entropia positiva, enquanto que a interação entre o Pb^{+2} e o AH ambos desidratados na reação (III) é exotérmica com variação de entropia negativa.

O valor positivo da entropia e da entalpia padrão da complexação do humato (AH-Pb) indicaram a importância da desidratação dos cátions de Pb^{+2} e dos íons de AH, antes da complexação. Mudanças de entropia positivos nas reações de desidratação são suficientemente grandes para compensar a variação negativa da reação (III), e como resultado a entropia total de complexação foi positiva. Da

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

mesma maneira a liberação de um ou mais prótons durante o processo de interação entre AH e Pb^{+2} contribui ao valor positivo da entropia.

Além disso, o Pb^{+2} tem baixa energia de hidratação (-1481 kJ mol^{-1}) (50), o que significa que não há forte interação entre as moléculas de água e os cátions, o que levaria a uma baixa entalpia de solvatação.

Unuabonah *et al.,* (102), segundo seus cálculos termodinâmicos da adsorção de cátions de chumbo em argila modificada (empregando Kads de Langmuir), para uma variação de temperatura na faixa de 15 a 52 °C. Indicaram, que o processo de adsorção foi endotérmico (ΔH° 4,35 kJ mol^{-1}), com um valor de entropia padrão, ΔS°, negativo (-21,73 J mol^{-1} K^{-1}).

Sari *et al.,* (113) e Dawodu *et al.,* (114) no fim de determinar os parâmetros termodinâmicos, empregaram no lugar da constante de Langmuir, K_{ads}, uma constante de equilíbrio aparente, K_d, a qual corresponde à relação entre a quantidade adsorvida do cátion por unidade do adsorvente (q_e) e a concentração do cátion no equilíbrio (Ce); assim tem-se (Eq. 5-1):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \qquad \textbf{Eq. 5-1}$$

Substituindo-se a eq. 5-1 na Eq. 3-28, obtém-se:

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \qquad \textbf{Eq. 5-2}$$

A partir dos dados experimentais das isotermas apresentadas na Figura 5-29, empregando-se três concentrações diferentes para cada temperatura testada e, empregando as equações 5-1 e 5-2, foram determinados os valores de K_d e °ΔG, apresentados na Tabela 5-17.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 5-17: Determinação da variação da constante de equilíbrio aparente e da energia padrão de Gibbs com a temperatura

T °C	C_o Pb^{+2} mg L^{-1}	Ce Pb^{+2} mg L^{-1}	q_e mg g^{-1}	K_d L g^{-1}	°ΔG kJ mol^{-1}	Adsorção* %
15	26,82	0,629	26,19	41,63	-8,93	97,65
25	26,82	0,608	26,21	43,11	-9,33	97,73
35	26,82	0,607	26,21	43,20	-9,64	97,74
15	46,46	2,357	44,10	18,71	-7,01	94,93
25	46,46	2,200	44,26	20,12	-7,44	95,26
35	46,46	2,190	44,27	20,21	-7,70	95,29
15	85,67	14,030	71,64	5,11	-3,90	83,62
25	85,67	12,810	72,86	5,69	-4,31	85,05
35	85,67	12,410	73,26	5,90	-4,55	85,51

* Dose de AH empregado, 1gL^{-1}.

Da tabela 5-18, observa-se que para a faixa de temperaturas testada, os valores K_d, ao igual que os valores de K_{ads} de Langmuir, aumentaram ligeiramente com um incremento na temperatura; por outro lado a diminuição de K_d com um incremento na concentração inicial de Pb^{+2} (C_o) foi mais significativa. Assim para a temperatura de 25°C, Kd, diminuiu de 43,11 a 5,69 L g^{-1} para um incremento de quase três vezes o valor da C_o. Note-se também, que os valores de ΔG° foram negativos indicando que o processo de adsorção foi espontâneo, estes valores têm relação com os valores das percentagens de adsorção obtidos, diminuem com um incremento na C_o, devido à saturação progressiva dos locais de ligação.

Os valores de ΔH° e ΔS° foram obtidos a partir dos coeficientes angular e linear da reta ln K_d versus 1/T (Figura 5-31) e são mostrados na Tabela 5-18.

Observa-se na Tabela 5-18 que ao igual que na determinação anterior (utilizando Kads), o parâmetro da ΔH° foi positivo indicando a natureza endotérmica do processo de adsorção enquanto que entropia também foi positiva. Note-se que o valor da ΔH° diminuí com um incremento na C_o. Segundo a teoria da dupla camada elétrica, modelo de Debye-Hückel (115), ao incrementar-se a concentração de cátions, a espessura da camada de solvatação é menor, e consequentemente a energia requerida para a dessolvatação também é menor.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

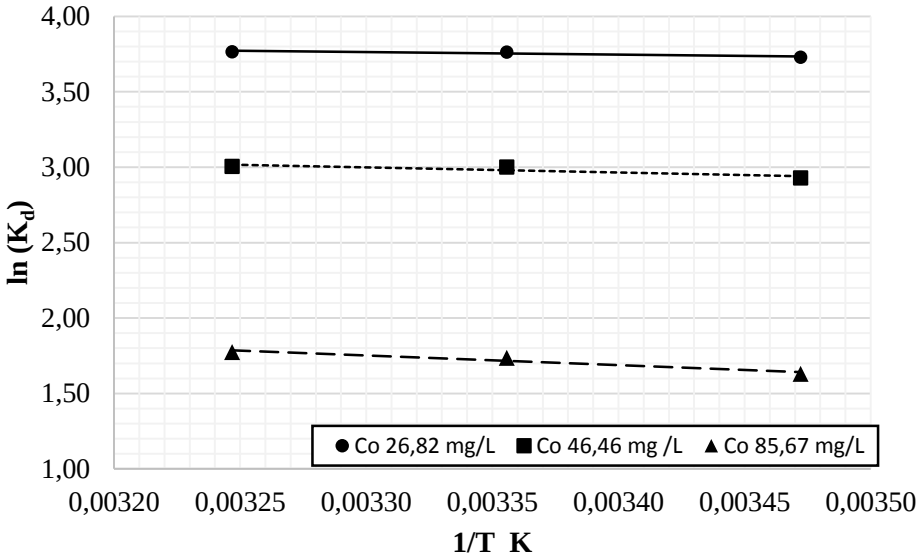


Figura 5-31: Determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° empregando a constante aparente de adsorção, K_d.

Tabela 5-18: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb^{+2} em AH a pH 5 determinados utilizando K_d

C_o Pb^{+2} mg L^{-1}	ΔH° KJ mol^{-1}	ΔS° J mol^{-1} K^{-1}	R^2
26,82	5,38	32,31	80,63
46,46	2,88	34,43	81,16
85,67	1,38	35,84	93,65

As diferenças entre os dois métodos empregados para a determinação da constante de equilíbrio: constante de Langmuir (K_{ads}) e constante de equilíbrio aparente (K_d); podem ser justificados, devido a que o modelo de Langmuir considera um só mecanismo de adsorção, no entanto devido à complexidade da estrutura do AH, a adsorção de Pb^{+2}, ocorre por diferentes mecanismos, exemplo troca iônica, atração eletrostáticas, enlaces covalentes, Van der Waals, etc.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB