

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Efeito do pH

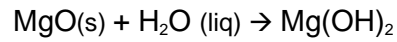
Os estudos de adsorção em relação ao pH foram realizados variando-se os valores de pH de 1 a 14. Os experimentos foram realizados em béquer de 1 L, com agitador magnético, a uma velocidade de 150 rpm a temperatura ambiente (25°C), durante um tempo de 60 min. O volume de solução utilizado foi de 500 mL e a concentração da suspensão de MgO foi de 40 g.L⁻¹. Alíquotas foram retiradas após um tempo de repouso de 120 min para análise da concentração de boro na solução por Plasma Indutivamente Acoplado a Espectrometria de Emissão Ótica (IC-POES).

Os resultados das experiências em função do pH estão apresentados na forma gráfica na Figura 6.2 e os valores Tabela 6.1. Pode-se observar que nas condições estudadas os valores máximos da eficiência de remoção do boro encontram-se na faixa estreita de pH de 9,5 a 10,0.

Para valores de pH na faixa de 9,5 a 10,5, observa-se no diagrama de predominância do sistema B-H₂O a 25°C (Figura 6.1), que a espécie predominante é o íon B(OH)₄⁻. Foi nesta faixa de pH onde se alcançaram os valores máximos de remoção do boro, mostrando que esta espécie tem maior afinidade que o H₃BO₃ para ser adsorvido na superfície do MgO em decorrência da sua carga negativa.

Esta afinidade pelo íon borato, se deve que nesta faixa de pH a superfície do adsorvente, seja na forma de MgO ou na sua forma hidrolisada de Mg(OH)₂ é positiva e portanto capaz de adsorver o B(OH)₄⁻.

Como explicado anteriormente, o MgO sólido reage com a água para formar Mg(OH)₂, como a seguir:



Como o Mg(OH)_2 apresenta um $K_{ps} = 1 \times 10^{-11}$ e precipita a partir de $\text{pH} = 8,5$, é de se esperar, que a superfície das partículas de MgO se encontre na sua forma hidrolisada. Este fato poderia causar alguma mudança no rendimento do processo de adsorção, devido à possibilidade do Mg(OH)_2 apresentar características físico-químicas diferentes do MgO .

No entanto, encontra-se na literatura que o Potencial Isoelétrico (PIE) ou o ponto de carga zero ser de 12,5, para o MgO ou para o Mg(OH)_2 e portanto, ambos apresentam carga positiva nas suas superfícies no $\text{pH} = 10$, onde foi alcançada a máxima eficiência de remoção de 78 %.

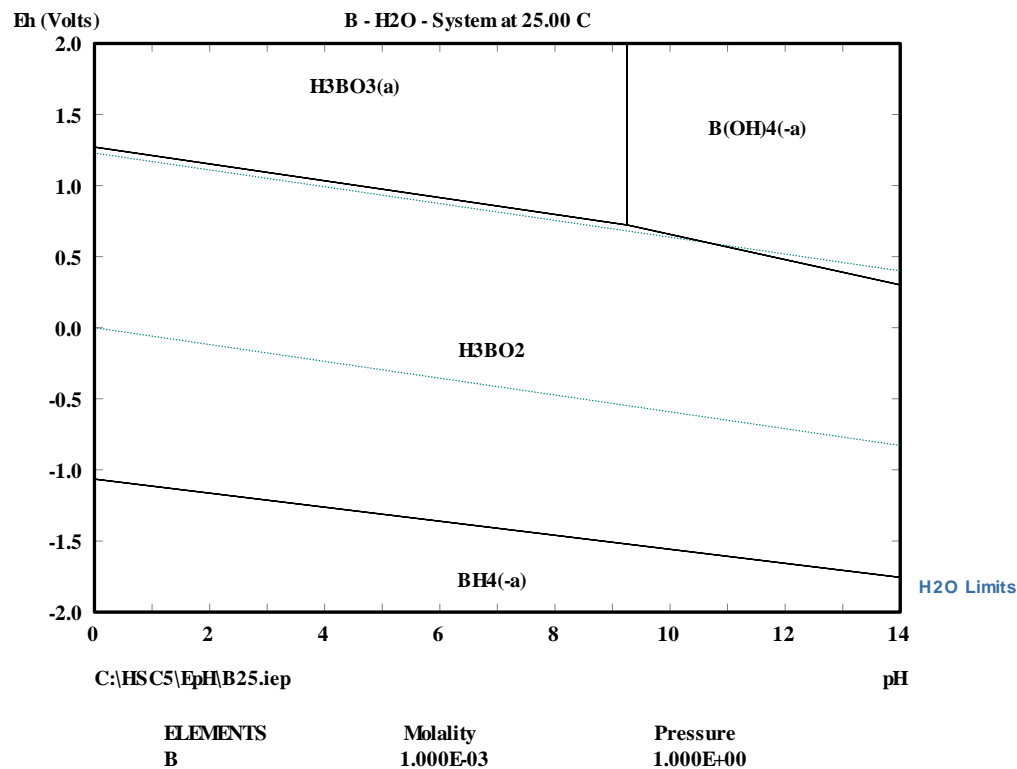


Figura 6.1 – Diagrama de predominância do sistema B-H₂O a 25°C, 0,001M.

Ribeiro *et. al.* 2006), estudaram as diferenças na remoção de Ni, Fe, Cu e Zn por adsorção com MgO e Mg(OH)_2 , encontrando eficiências de remoção de 99% para ambos adsorventes, o que confirma que ambos compostos são similares nas suas propriedades e, portanto, no seu desempenho na remoção de metais ou íons como o B(OH)_4^- , por adsorção.

O diagrama mostra também a necessidade de assegurar que o boro em solução esteja em seu estado de oxidação mais elevado, onde predomina a espécie $B(OH)_4^-$. No entanto, pode-se observar do diagrama de predominância que em um estado reduzido a espécie neutra H_3BO_2 predomina na solução em toda a faixa de pH, a qual, suposta e analogamente ao H_3BO_3 , teria pouca afinidade para ser adsorvida na superfície do MgO.

Para pHs < 8 se observa da Figura 6.2, que a eficiência de remoção do boro é muito baixa (34 – 14 %). Nestes valores de pH, observa-se a partir do diagrama de predominância do sistema B-H₂O a 25°C (Figura 6.1) que a espécie predominante é a espécie neutra H_3BO_3 , a qual por não ter carga elétrica ou polaridade suficiente, deve apresentar pouca afinidade para ser adsorvida na superfície do adsorvente

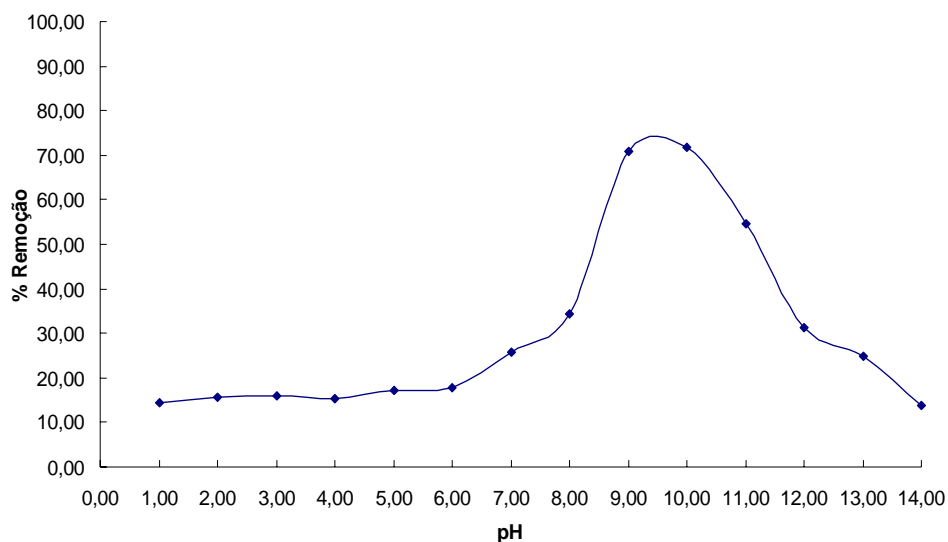


Figura 6.1 - Remoção de boro com respeito ao pH. (Variáveis: $[MgO] = 40gL^{-1}$; agitação = 150 rpm, 60 min; temperatura = 25°C, volume da solução = 500mL.; pH = 1 a 14)

Tabela 6.1 - Remoção de boro com respeito ao pH (Variáveis: $[MgO] = 40gL^{-1}$; agitação = 150 rpm, 60 min; temperatura = 25°C, volume da solução = 500mL.; pH = 1 a 14)

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % Remoção | 14,3 | 15,7 | 16,0 | 15,4 | 17,1 | 17,7 | 25,7 | 34,3 | 70,9 | 71,7 | 54,6 | 31,1 | 24,9 | 13,7 |

Para valores de pH maiores do que 10,0, a eficiência da remoção do boro começa a diminuir, e a medida em que os valores aumentam, a eficiência diminui, apesar do boro estar quase em sua totalidade na forma de $B(OH)_4^-$ como se observa da Figura 6.1, e o adsorvente ainda apresentar uma carga superficial positiva (PIE = 12,5).

Por outro lado, em valores altos de pH a concentração de íons hidroxila aumenta em valores maiores do que a concentração dos íons borato, ocorrendo então uma competição entre estas duas espécies pelos sítios ativos do adsorvente, provocando um decréscimo na adsorção de boro.

O pH ótimo de adsorção depende do tipo de adsorvente e da composição da solução. As características da solução podem mudar a distribuição das espécies do boro, como pode ser visualizado na Figura (6.3) para soluções aquosas de forças iônicas de 0,1 e 1,0 M as diferenças nas eficiências de adsorção.

Por exemplo, Choi e Chen (1979), obtiveram valores de pH ótimos de 8,2, 8,6, e 8,9 e eficiências de remoção de 52, 49 e 47%, para soluções com salinidades, de 0% , 10% e 40% respectivamente, em um processo de remoção de boro com alumina ativada.

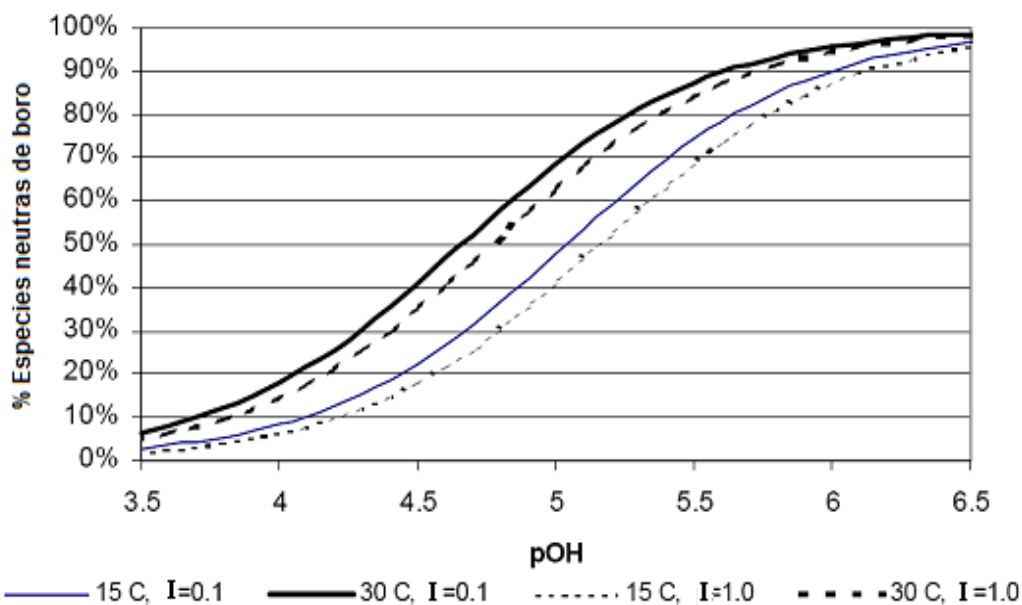


Figura 6.3 – Porcentagem de boro total na sua forma neutra como função do pH e força iônica (Bush *et. al*, 2003)

Por outro lado, ao contrário do processo de remoção de boro com MgO, em processos de remoção por sorção com N-metilglucamina do tipo natural e sintético o pH ótimo se encontra na faixa de 6 - 10, e para remoção com carvão ativado na faixa de 7,5 a 8,5 (Choi e Chen, 1979, Okay1985, Simonnot 2000, Kabay 2003, Inukai 2004, Kaftan 2005, Portanto, Ozturk 2008). Nesse caso, a remoção do boro seria na sua forma neutra H_3BO_3 , a qual predomina na solução nessas faixas de pH.

Segundo Hingston, (1978), a adsorção de boro na forma de ácido bórico é improvável devido a que este concorre diretamente com a água por sítios ativos na superfície do adsorvente, sendo a água a espécie predominante na solução. Ele afirma que inicialmente o ácido bórico se ligaria fracamente aos prótons produto da dissociação da água, na superfície do adsorvente. Seguidamente os prótons dissociados se ligariam aos grupos hidroxila dos sítios neutros da superfície, para formar água, e por tanto o ácido bórico seria substituído facilmente pelos íons hidroxila.

No entanto, segundo o comentado anteriormente, a adsorção de boro por carvão ativado e N-metilglutamina, não aconteceria pela adsorção dos íons borato, senão pela adsorção do ácido bórico não dissociado. Embora seja importante ressaltar que as características e mecanismos de adsorção de cada adsorvente possam ser completamente diferentes, como no caso do carvão ativado e MgO, que apresentam PIs de 2,2 e 12,5, respectivamente, e portanto diferentes cargas das suas superfícies nos seus pHs ótimos de remoção..

A conclusão final desta seção é que existe um valor de pH =9,2 acima do qual predomina o íon negativo $B(OH)_4^-$ sobre a espécie neutra H_3BO_3 , e outro valor de pH = 12,5, abaixo do qual o potencial de superfície do MgO/Mg(OH)₂ é positivo. A interseção dessas duas faixas define a janela de operação para a adsorção do íon borato na superfície do MgO, que se encontraria em pHs de 9,2 a 10,5. Dessa forma, a faixa favorável para adsorção do íon borato pelo par MgO/Mg(OH)₂, seria até um pH = 12,5 e não até um pH = 10,5. No entanto, acima de valores de pH_s > 10,5 a competição do íon $B(OH)_4^-$ com o íon $(OH)^-$ possivelmente afeta a eficiência de remoção, como pode ser visto na Figura 6.2.

6.2. Efeito da área superficial

.A concentração de MgO em suspensão, para uma dada distribuição de tamanho de partículas, corresponde diretamente a uma área superficial, a qual representa um parâmetro significativo no processo. Em termos operacionais, pode-se evitar o uso de um excesso desnecessário do adsorvente, e assim evitar afetar negativamente a economia do processo e uma excessiva produção de lodo para descarte – ou aproveitamento para outros fins.

O efeito da área superficial foi estudado para conhecer a área superficial adequada de MgO ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) na qual se obtém a máxima adsorção dos ions borato.

Para isso, foram realizados ensaios com diferentes concentrações de MgO (g.L^{-1}) e portanto diferentes áreas superficiais na faixa de 252 m^2 a 2014 m^2 . em pH 10 e temperatura ambiente, de forma similar às condições apresentadas no item 1.2.

No presente trabalho optou-se por relacionar os valores de concentração do MgO às suas respectivas áreas superficiais ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), visto que o termo “concentração de MgO ou razão mássica MgO/B” apesar de conveniente como parâmetro operacional, não afeta diretamente a eficiência ou velocidade de adsorção, devido às diferentes características morfológicas que podem apresentar os diversos tipos de MgO disponíveis para uso industrial.

Os resultados do processo de adsorção são apresentados na forma gráfica na Figura 6.4 e os valores nas Tabelas 6.2 e 6.3.

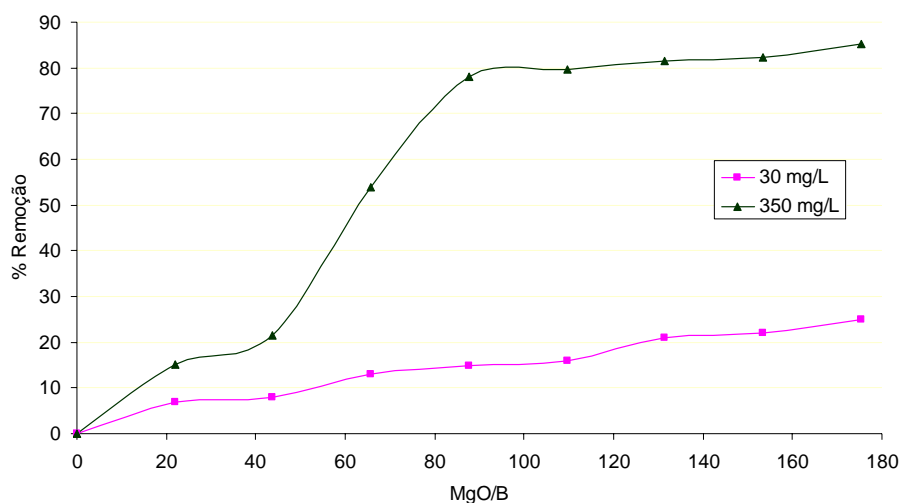


Figura 6.4 - Remoção de boro com respeito à concentração do adsorvente. (Variáveis: pH = 10; agitação = 150 rpm, 60 min; temperatura = 25°C; volume da solução = 500mL.; baixa concentração inicial de boro (30mgL⁻¹) = [MgO] de 0,5 a 5 gL⁻¹, concentração inicial media de boro (350mgL⁻¹) = [MgO] de 8 a 64 gL⁻¹.

Tabela 6.2 – Remoção de boro com respeito à área superficial (B = 30mg L⁻¹).

| | | | | | | | | | |
|---|------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| [B] inicial: 30 mgL⁻¹ | SBET (m²) | 252 | 503 | 755 | 1007 | 1259 | 1510 | 1762 | 2014 |
| | MgO (gL⁻¹) | 0,7 | 1,4 | 2,1 | 2,7 | 3,4 | 4,1 | 4,8 | 5,4 |
| | MgO/B | 22 | 44 | 66 | 88 | 110 | 132 | 153 | 175 |
| | % Remoção | 6,9 | 9,1 | 12,1 | 15,2 | 15,2 | 21,2 | 27,3 | 30,3 |

Tabela 6.3 - Remoção de boro com respeito à área superficial (B = 350mg L⁻¹).

| | | | | | | | | | |
|--|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| [B] inicial: 350 mgL⁻¹ | SBET (m²) | 252 | 503 | 755 | 1007 | 1259 | 1510 | 1762 | 2014 |
| | MgO (gL⁻¹) | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 |
| | MgO/B | 22 | 44 | 66 | 88 | 110 | 132 | 153 | 175 |
| | % Remoção | 15,2 | 21,6 | 35,9 | 67,7 | 80,2 | 81,6 | 82,2 | 84,3 |

A Figura 6.4 apresenta os resultados de eficiência de remoção de boro em função das áreas superficiais do produto industrial disponível, MgO-A. Pode-se observar para a curva com concentração inicial de boro de 350 mgL⁻¹, que a eficiência de remoção incrementa-se significativamente até uma área superficial de MgO de 1259 m² ([MgO] = 40 gL⁻¹; MgO/B = 110). A partir deste valor, observa-se que a variação na eficiência de remoção não se altera de

maneira significativa. A partir de valores, $> 1529 \text{ m}^2$ a melhora na eficiência de remoção vai de 78% para 85%, sendo que para conseguir este incremento utilizou-se 64 gL^{-1} (2014 m^2), sendo este valor quase o dobro da concentração de MgO (40 gL^{-1}) na qual o processo de remoção alcança um valor relativamente estável.

Para concentrações iniciais menores de boro (30 mgL^{-1}) se observa que a curva não apresenta o mesmo comportamento para alcançar um valor de área superficial a partir do qual o processo alcança uma relativa estabilidade, isto devido a uma concentração bem menor de ions B(OH)_4^- presentes na solução e portanto uma menor interação entre estes e os sítios ativos do adsorvente.

Como resumo dos resultados apresentados anteriormente, conclui-se que o processo de adsorção é heterogêneo, ou seja, sua eficiência depende da área superficial do adsorvente em contacto com a solução.

6.3. Efeito da concentração inicial de boro

Foram realizadas experiências para várias concentrações iniciais de boro na faixa de 30 a 700 mgL^{-1} em três tipos diferentes de soluções na sua composição como, água destilada (0% de salinidade), água do mar sintética (33% de salinidade) e água geotermal sintética (37% salinidade). Os ensaios foram realizados de forma similar às condições apresentadas no item 1.3.

Na Tabela 6.4 e na Figura 6.5. são apresentados os resultados das experiências em função da concentração inicial.

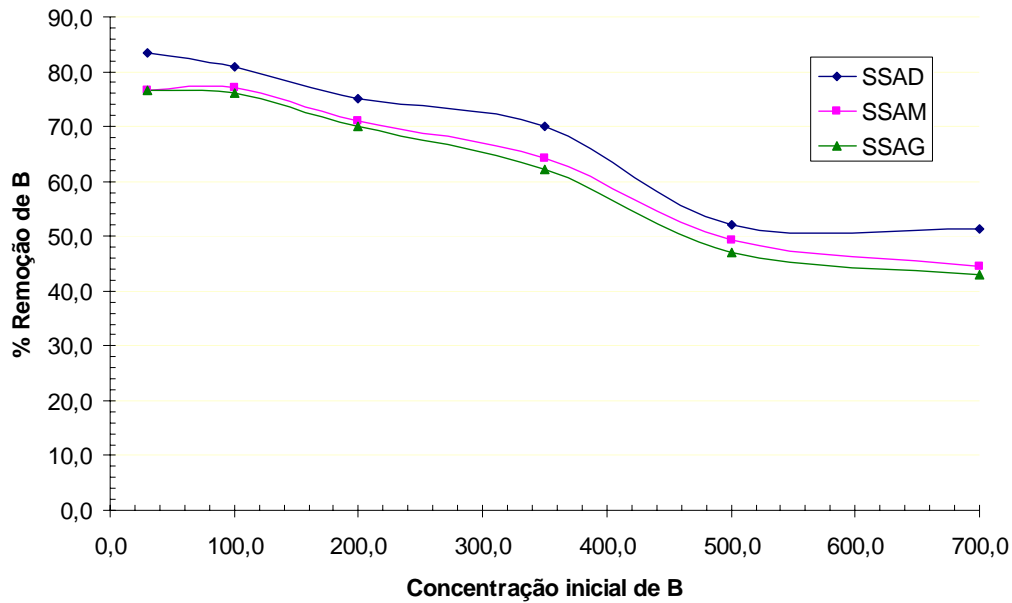


Figura 6.5 - Remoção de boro com respeito à concentração inicial. (Variáveis: $[MgO] = 40 \text{ gL}^{-1}$; $\text{pH} = 10$; agitação = 150 rpm, 60 min; temperatura = 25°C ; volume da solução = 500mL; concentração inicial de B = 30 a 700 mgL^{-1} (SSAD: solução sintética de água destilada, SSAM: solução sintética de água de mar, SSAG: solução sintética de água geotermal)

Tabela 6.4 - Remoção de boro para diferentes concentrações iniciais. (SSAD: solução sintética de água destilada, SSAM: solução sintética de água de mar, SSAG: solução sintética de água geotermal).

| $[B]_i = \text{mgL}^{-1}$ | % Remoção | | | | | |
|---------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | 30 | 100 | 200 | 350 | 500 | 700 |
| SSAD | 83,3 | 81,0 | 75,0 | 70,0 | 52,2 | 51,4 |
| SSAM | 76,7 | 77,0 | 71,0 | 64,3 | 49,2 | 44,4 |
| SSAG | 76,7 | 76,0 | 70,0 | 62,3 | 47,0 | 42,9 |

Observa-se da Figura 6.5 que para os três tipos de solução (SSAD, SSAM e SSAG) utilizadas, existe um significativo decréscimo na eficiência de remoção quando a concentração inicial de boro aumenta.

Observa-se também que a salinidade afeta negativamente no processo de adsorção, desde que os valores de salinidade para SSAD, SSAM e SSAG são 0%, 33% e 37% respectivamente. O efeito da salinidade será estudado com mais detalhe posteriormente.

6.4. Efeito do tamanho de partícula do MgO

Foi estudado o efeito de tamanho de partícula na eficiência de remoção de boro para três tipos de MgO, MgO-500, MgO-325 e MgO-200. A distribuição do tamanho de partícula para estes três tipos de MgO é mostrada nas Figuras 6.7, 6.8 e 6.9.

Os ensaios foram realizados de forma similar aos itens 6.3 e 6.4. Finalmente, alíquotas foram retiradas após um tempo de repouso de 120 min para análise da concentração de boro na solução por IC-POES.

Os resultados do processo de adsorção estão apresentados na Tabela 6.5 e na Figura 6.6.

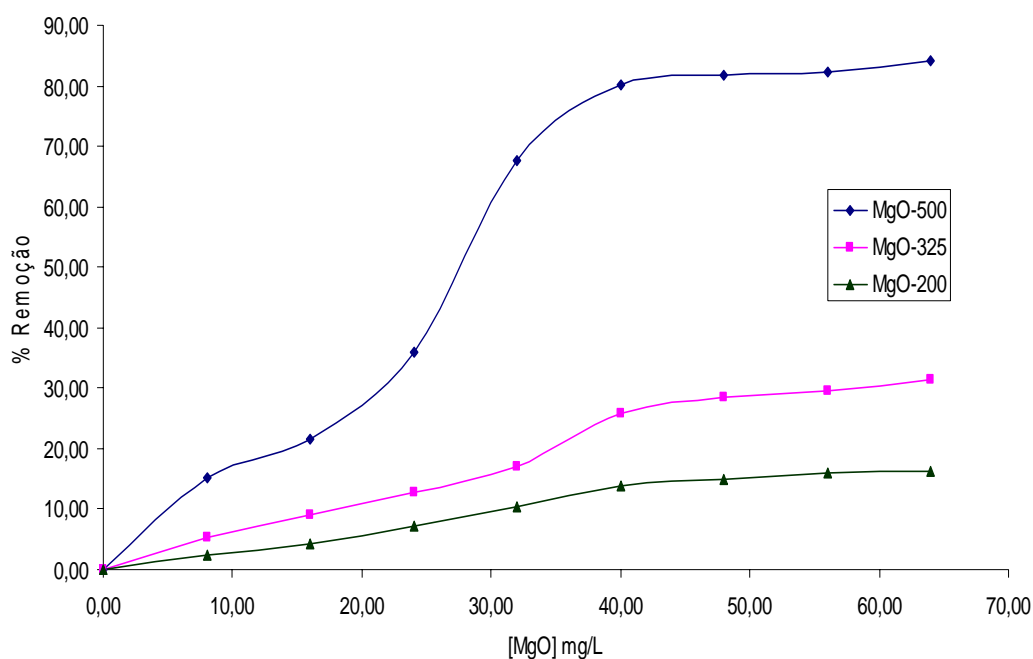


Figura 6.6 - Remoção de boro com respeito a diferentes tamanhos de partícula (Variáveis: [MgO] = 8 a 64gL⁻¹; pH = 10; agitação = 150 rpm, 60 min; temperatura = 25°C; volume da solução = 500mL; concentração inicial de B = 350 mgL⁻¹). Diâmetro de partícula ao 90%: 11,85 μ m, 21,87 μ m e 54,65 μ m para o MgO-500, MgO-325 e MgO-200 respectivamente.

Tabela 6.5 – Remoção de boro para diferentes tamanhos de partícula

| Massa de MgO (g) | % Remoção | | | | | | | |
|------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 |
| MgO - A (%) | 15,2 | 21,6 | 35,9 | 67,6 | 80,2 | 81,7 | 82,2 | 84,3 |
| MgO - B (%) | 5,4 | 9,1 | 12,9 | 17,1 | 25,7 | 28,6 | 29,4 | 31,4 |
| MgO - C (%) | 2,4 | 4,3 | 7,1 | 10,3 | 13,7 | 14,9 | 16,1 | 16,3 |

A figura 6.6 mostra o efeito da concentração dos três tipos de MgO na remoção de boro para uma solução de concentração média de boro de 350 mgL⁻¹. Observa-se que o MgO-500 apresentou eficiências de remoção bem melhores em comparação ao MgO- 325 e MgO-200.

Para uma concentração de MgO de 64 gL⁻¹, foram alcançadas eficiências de 84, 31 e 16 % para o MgO-500, MgO-325 e MgO-200 respectivamente. Há uma queda aproximadamente de 50% e 70% das eficiências do MgO-325 e MgO-200 com respeito à eficiência do MgO-500.

Esta grande diferença na eficiência de remoção está baseada na grande diferença que existe entre as áreas superficiais do MgO-500 (31,7 m²g⁻¹) e os demais tipos de Mg-325 (17 m²g⁻¹) e MgO-200 (14 m²g⁻¹) o que afeta da proporção de sítios ativos na superfície do adsorvente . Pode-se observar também das Figuras 6.7, 6.8 e 6.9 que há uma grande diferença no tamanho de partícula dos tres tipos de MgO, desde que o diâmetro ao 90% foi de 11,85 μ m, 21,87 μ m e 54,65 μ m para o MgO-500, MgO-325 e mgO-200 respetivamente.

A melhor qualidade do MgO como adsorvente, está relacionada diretamente com tamanhos de partículas mais finas por estas apresentarem por unidade de massa maiores áreas superficiais e por tanto maior disponibilidade de sítios ativos.

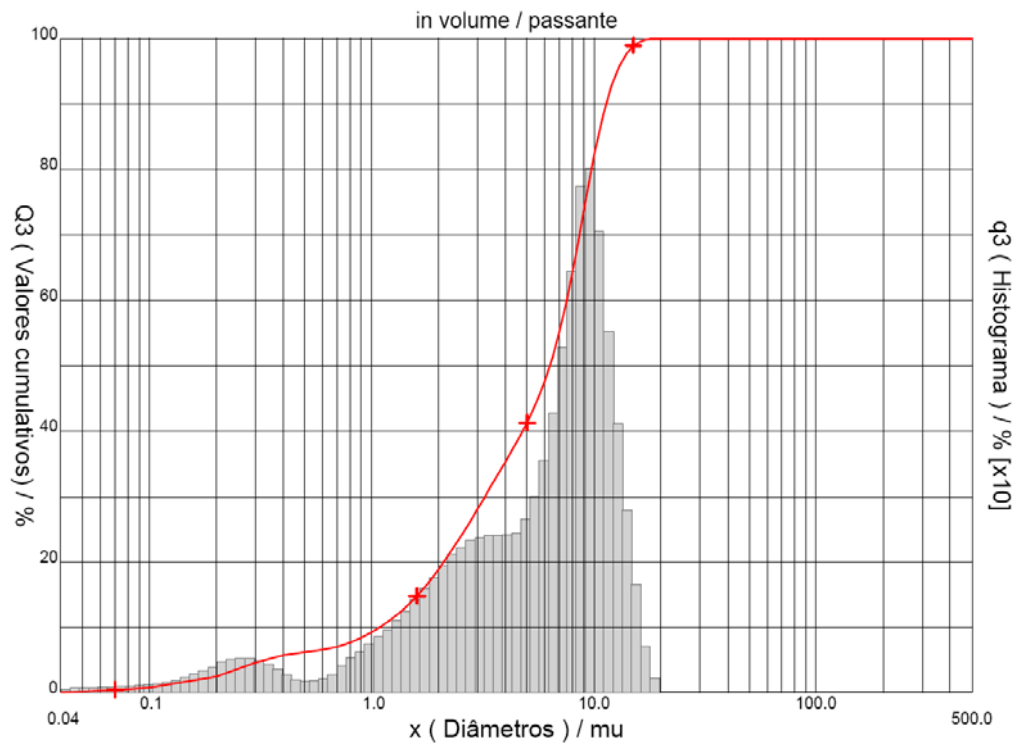


Figura 6.7 – Distribuição granulométrica do MgO-500.

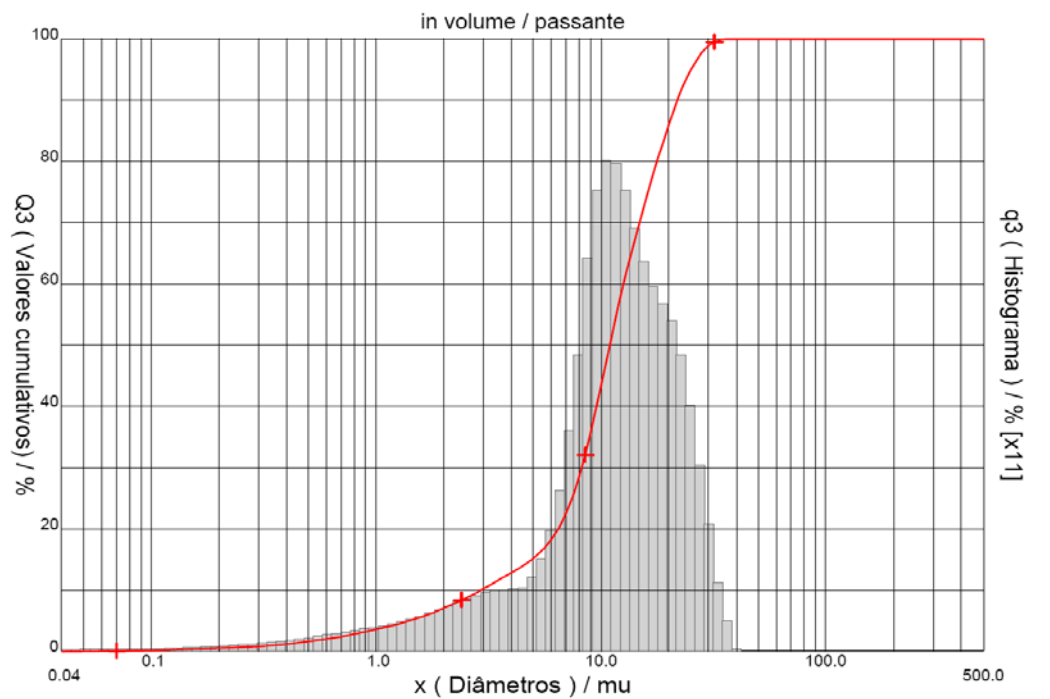


Figura 6.8 - Distribuição granulométrica do MgO-325.

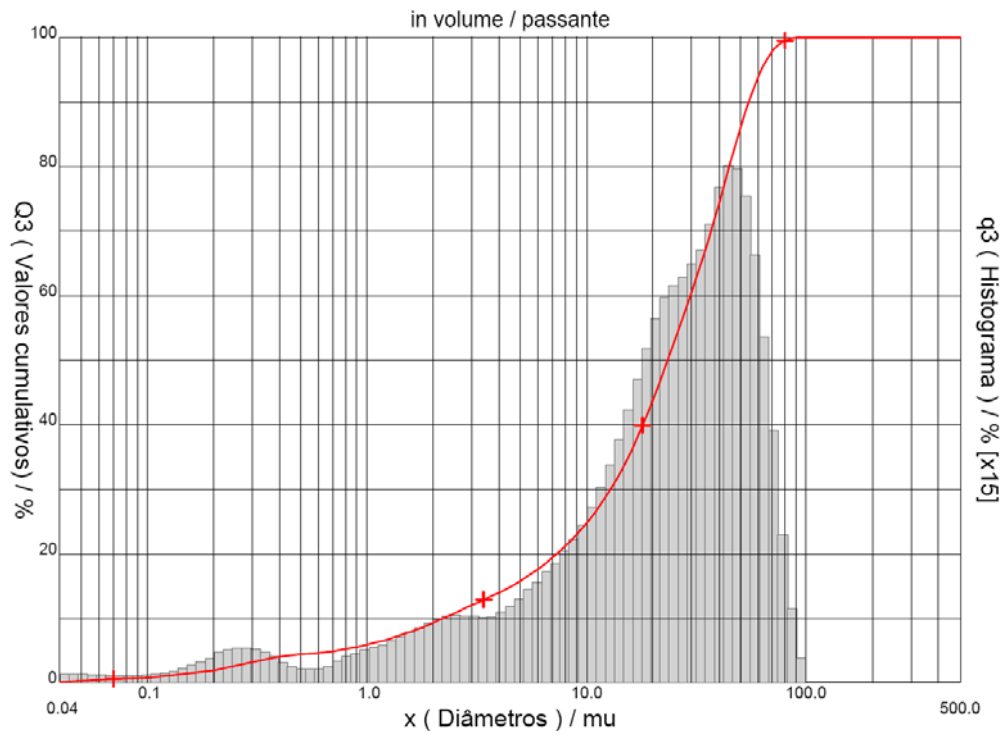


Figura 6.9 - Distribuição granulométrica do MgO-200.

6.5. Efeito da temperatura

Foi estudado o efeito da temperatura na faixa de 5 a 50°C, conforme as condições do item 1.5. Fixando-se as demais variáveis, pode-se obter parâmetros de comparação para o efeito da temperatura.

Os resultados do processo de adsorção são mostrados na Tabela 6.6 e na Figura 6.10.

Pode-se observar da Figura 6.10 que para as duas concentrações iniciais de boro, sendo elas concentração média (350 mg.L⁻¹) e concentração alta (700 mg.L⁻¹), o incremento da temperatura tem um efeito positivo na eficiência de remoção do boro.

Observa-se também que ambas as curvas de remoção alcançam certa estabilidade na faixa de 40°C a 50°C, o que pode levar a pensar que para temperaturas maiores 50°C o efeito na eficiência de remoção de boro mantenha o perfil de pouca ou nenhuma mudança positiva no processo de remoção. No entanto, maiores temperaturas não foram testadas no presente trabalho. Os resultados obtidos são similares aos apresentados por (OKAY, 1984), que observou que a partir de uma temperatura de 55°C a eficiência máxima de

remoção de boro melhora quase insignificamente, obtendo-se eficiências de remoção máximas de 92 % a 55°C para 95% a 72°C.

Okay 1984, mostrou também que a temperatura afeta também fortemente na velocidade inicial do processo de remoção. Ele observou que para uma temperatura de 72°C, a eficiência máxima do processo foi alcançada em um tempo de 10 min e para uma temperatura de 40°C a mesma eficiência de remoção (85 %) foi alcançada, mas em um tempo de 120 min.

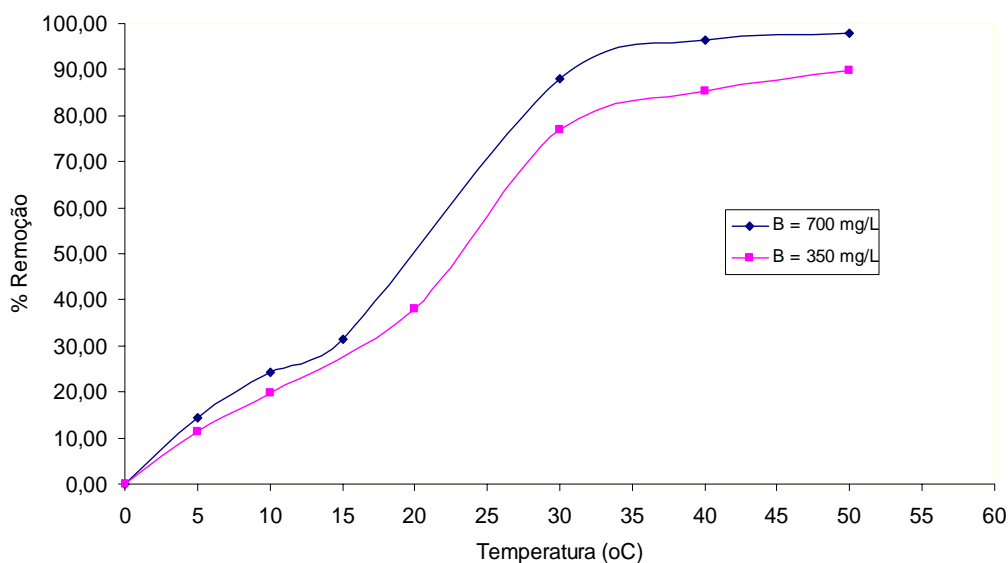


Figura 6.10 – Remoção de boro com respeito a Temperatura (Variáveis: pH = 10; agitação = 150 rpm, 60 min; volume da solução = 500mL; concentração inicial media boro (350 mgL⁻¹) = [MgO] 40 gL⁻¹, Alta concentração inicial de boro (700mgL⁻¹) = [MgO] 96 gL⁻¹; temperatura = 5 a 50°C)

Tabela 6.6 – Remoção de boro para diferentes temperaturas.

| Temperatura (°C) | % Remoção | | | | | | |
|-----------------------------|-----------|------|------|----|------|------|------|
| | 5 | 10 | 15 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| [B] = 350 mgL ⁻¹ | 11,4 | 19,7 | 38,2 | | 76,9 | 85,4 | 89,7 |
| [B] = 700 mgL ⁻¹ | 14,3 | 24,3 | 31,4 | | 88,2 | 96,3 | 98,1 |

Como já citado anteriormente, o boro está usualmente presente em águas na forma de ácido bórico ou íon borato. No entanto, em temperaturas acima de 35°C, espécies poliméricas de boro como B₃O₃(OH)₄⁻, B₅O₆(OH)₄⁻, B₃O₃(OH)₅²⁻,

$B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B_3(OH)_7^-$ e $B_3(OH)_{10}^-$ são formadas (Mesmer, 1971, Power e Woods, 1997, Busch 2003, Parks 2005).

Este comportamento é devido à constante de dissociação do H_3BO_3 que varia com a pressão, temperatura e força iônica, e portanto, as taxas de formação de algumas espécies, como observado na Figura 6.11 a seguir:

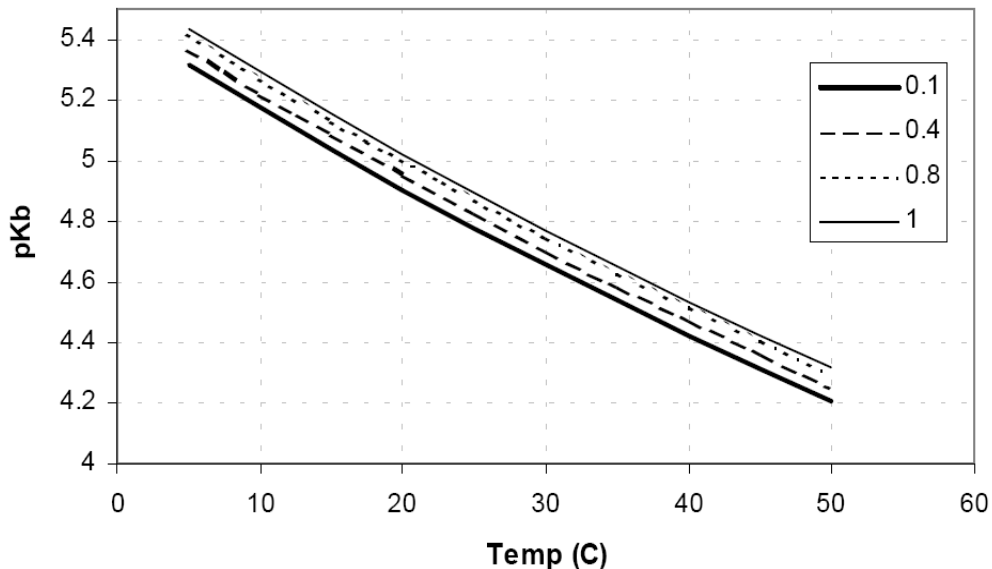


Figura 6.11 - pK_b do boro vs temperatura em diferentes forças iônicas (Bush, 2003)



A Figura 6.11 mostra que o pK_b (constante de dissociação da base conjugada da equação 7.1) muda sobre uma faixa de temperatura de $5^\circ C$ a $50^\circ C$, aproximadamente de um valor de 4,93 até 4,30 e para uma faixa de forças iônicas de 0,1 a 1,2, ocorrendo a variação do pK_b em aproximadamente 0,2 décimos do seu valor, onde:

$$pK_w = pK_a + pK_b \quad 6.2$$

Portanto, pode-se observar que a um $pH = 10$, no qual avaliou-se o efeito da temperatura para o processo de adsorção de boro, ter-se-ia as seguintes condições.

Primeiro, o incremento da temperatura de $10^\circ C$ a $55^\circ C$ mudaria o pK_a do processo de 9,07 a 9,38, no entanto, essa variação não afetaria a concentração

de $B(OH)_4^-$ na solução, desde que a um pH = 10, no qual foram realizadas as experiências, a presença do íon borato é predominante para as duas condições.

Pode-se observar também da Figura 6.12 que o pK_w da água varia com a temperatura, de 7,27 a 10°C a 6,57 a 55°C. O que indica que a condição de neutralidade da água a 55°C acontece em um pH de 6,57, em tanto que a um pH = 7, onde geralmente encontra-se a neutralidade da água para a temperatura ambiente, a condição da solução a 55°C seria básica e portanto haveria uma maior atividade dos íons hidroxila e conseqüentemente maior competição com os íons borato pelos sítios ativos do adsorvente.

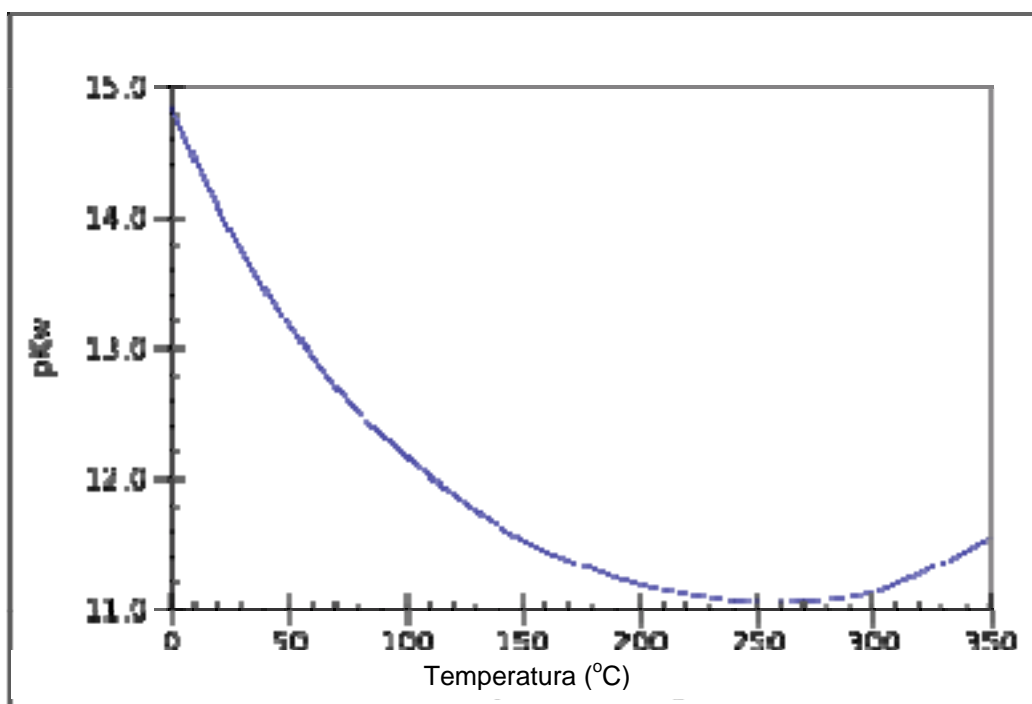


Figura 6.12 – Dependência do pK_w da água com respeito a temperatura. (Butler, 1998).

Conforme os resultados da Figura 6.10, os quais mostram que um aumento da temperatura tem um efeito positivo na eficiência de remoção, supõe-se que esta condição não tem relevância no processo devido à pouca variação na concentração de íons hidroxila.

Finalmente, supõe-se então, que o incremento na eficiência de remoção de boro com o incremento da temperatura é devido à formação de espécies poliméricas de boro, o que provocaria uma maior ocupação de sítios na

superfície do adsorvente e a formação de agregados de forma similar ao processo de coagulação de $Al_2(SO_4)_3$.

6.6. Efeito da salinidade

O efeito da salinidade na remoção de boro foi estudado para três valores diferentes de salinidade, solução sintética contendo boro (0%), solução sintética de água de mar (33 %) e solução sintética de água geotermal (37%), em pH 10 e temperatura ambiente. As condições experimentais foram similares ao item 1.3

Os resultados do processo de adsorção são mostrados, na Figura 6.13 e na Tabela 6.7

Observa-se da Figura 6.13, que conforme a salinidade aumenta, ocorre uma queda na eficiência de remoção do processo, para todos os valores de concentração de MgO.

Pode-se observar também que para as três salinidades, o processo alcança uma relativa estabilidade ao redor de uma concentração de MgO de 40 gL^{-1} (1259 m^2), com eficiências máximas de remoção de boro de 80%, 70% e 67% para salinidades de 0%, 33% e 37% respectivamente.

Observa-se também que um aumento na concentração do MgO de 40 gL^{-1} (1259 m^2) para 64 gL^{-1} (2014 m^2) não altera significativamente a eficiência máxima de remoção de boro, indo de valores de 80% a 84% (0% de salinidade), de 70% a 74% (33% de salinidade) e 67% a 72% (37% de salinidade). Isso demonstra que um excesso de adsorvente não necessariamente seria positivo, devido ao pouco efeito na eficiência de remoção, além de corresponder em um aumento nos custos e geração de lodo no processo.

Esta queda do rendimento, apesar do MgO-500 ter uma área superficial muito elevada em comparação com outros adsorventes, deve-se à competição direta do $B(OH)_4^-$ com os outros íons presentes na solução, que aumentam em concentração conforme a salinidade se incrementa, como pode ser observado na Tabela 5.1 que representa a composição das soluções estudadas.

Valores parecidos foram encontrados por Choi e Chen (1979), para adsorção de boro com vários tipos de carvão ativado e alumina ativada, onde as eficiências de remoção de boro caíram conforme a salinidade foi incrementada de 0% a 40%, para valores de eficiência máxima de remoção de 59% a 50% no caso do carvão ativado e de 52% a 47 % no caso da alumina ativada.

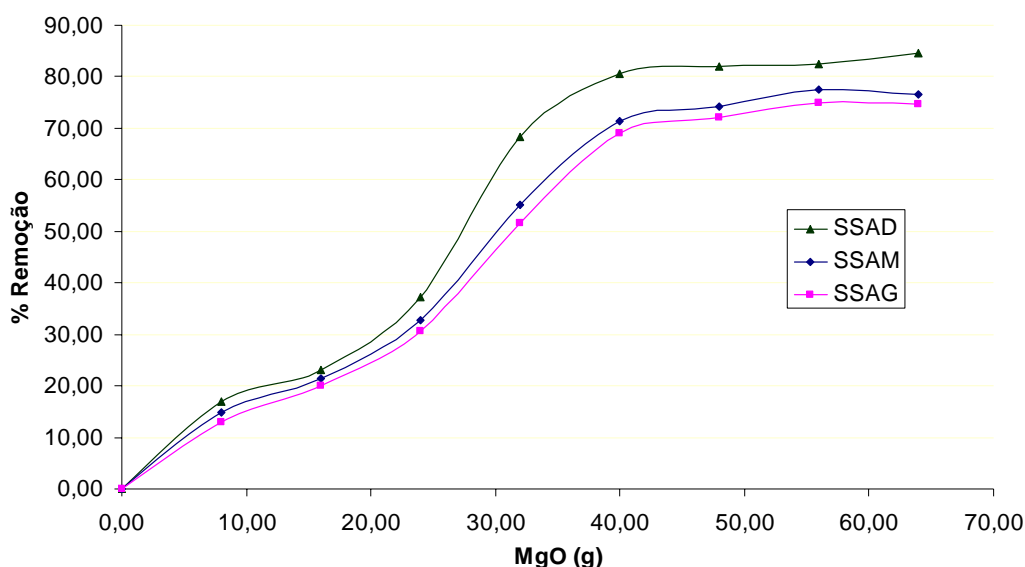


Figura 6.12 - Remoção de boro com respeito à salinidade. (Variáveis: $[MgO] = 40 \text{ gL}^{-1}$; $pH = 10$; agitação = 150 rpm, 60 min; temperatura = 25°C ; volume da solução = 500mL; concentração inicial de B = 30 mgL^{-1} (SSAD: solução sintética de água destilada, SSAM: solução sintética de água de mar, SSAG: solução sintética de água geotermal)

Tabela 6.7 – Remoção de boro com respeito à salinidade.

| Massa de MgO (g) | % Remoção | | | | | | | |
|------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 44 | 48 | 52 |
| SSAD | 16,8 | 23,2 | 37,2 | 68,3 | 80,6 | 82,0 | 82,6 | 84,6 |
| SSAM | 14,9 | 21,4 | 32,9 | 55,1 | 71,4 | 74,3 | 77,4 | 76,6 |
| SSVG | 12,9 | 20,0 | 30,6 | 51,7 | 69,1 | 72,0 | 74,9 | 74,6 |

Choi e Chen (1979) sugerem que os sítios onde o boro é adsorvido pelos solos, são relativamente específicos. No entanto, foi reportado que a remoção de boro por óxido de ferro e óxido de alumínio decresce na presença de ácido monossilico (H_4SiO_4). Outro estudo mostra que a remoção de boro na presença de KH_2PO_4 não sofre nenhum efeito, mas na presença de K_2SO_4 acontece uma redução na eficiência de remoção. Portanto, é possível que o íon borato compita diretamente com outras espécies químicas por alguns sítios ativos. No entanto, que para outro tipo de sítios ativos o H_3BO_3 ou $\text{B}(\text{OH})_4^-$ seja preferencialmente adsorvido.

6.7. Isotermas de adsorção

Para descrever a distribuição do soluto na fase sólida e na fase líquida na condição de equilíbrio, expressa-se a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de sorvente (q_e) em função da concentração residual do soluto remanescente na solução no equilíbrio (C_e). A expressão desta relação é chamada de isoterma de adsorção (Masel, 1996; Cherenminisoff, 2002; Metcalf, 2003; Baldisarelli, 2006).

Os estudos para determinar as isotermas de adsorção foram realizados em condições previamente determinadas. A solução foi agitada a uma velocidade de 150 rpm, pH = 10 e temperatura ambiente (25°C) durante um tempo de 240 min, para uma série de diferentes massas de MgO na faixa de 8 a 64 g.L⁻¹. Finalmente, alíquotas foram retiradas após um tempo de repouso de 120 min para análise da concentração de boro na solução por ICPOES.

A Figura 6.14 apresenta os resultados para as isotermas de adsorção do boro em MgO em temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C, respectivamente.

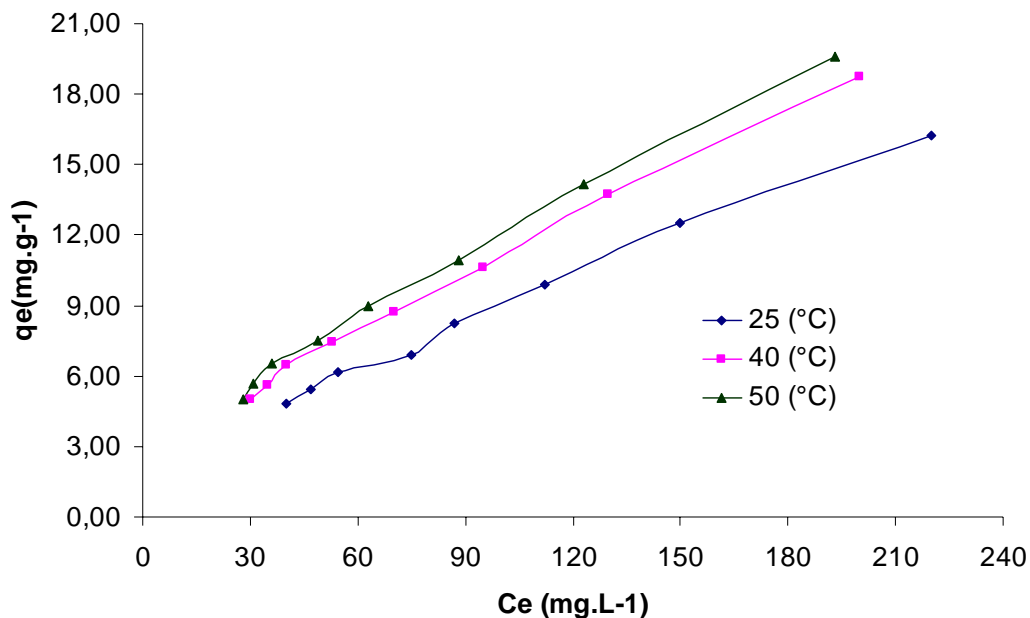


Figura 6.14 – Isotermas de adsorção para a adsorção de boro com MgO a 25°C, 40°C e 50°C.

Observa-se na Figura 6.14 que a isoterma de adsorção para 25°C, pode ser classificada como uma isoterma do tipo S, segundo a classificação de Giles. Este tipo de isoterma sugere uma adsorção cooperativa, desde que a interação adsorvato-adsorvato é mais forte que a interação adsorvato-adsorvente. A nucleação das moléculas do adsorvato é favorecida devido a uma ligação mais forte entre elas que com a superfície.

No caso das isotermas nas temperaturas de 40°C e 50°C, observa-se que enquadram-se dentro das isotermas do tipo L segundo a classificação feita por Giles.

Este tipo de isoterma assume a existência de uma grande afinidade entre o íon $B(OH)_4^-$ e o MgO, e define também, que quantos mais sítios do adsorvente são preenchidos maior será a dificuldade de preencher os sítios vagos por outras moléculas de soluto. Em suma, esse tipo de isoterma aparece quando uma das seguintes condições ocorre: (1) as moléculas são adsorvidas em camadas, isto é, a adsorção ocorre horizontalmente, e (2) há competição pelos sítios ativos na superfície do adsorvente, entre as moléculas do adsorvato e as moléculas do solvente (Masel, 1996, Goldberg, 1997, Seki, 2006).

Finalmente, deve-se notar que as isotermas podem fornecer uma idéia da efetividade do sistema metal-adsorvente, mas não fornecer informação dos aspectos mecanísticos da adsorção, tendo em vista que os modelos utilizados são modelos empíricos.

6.7.1. Modelos de isotermas de adsorção

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorvato. A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais

em que o processo é submetido (Masel, 1996; Brunch, 1996; Eckenfelder, 2002; Metcalf, 2003).

Em geral, as isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção. Estes modelos relatam os dados experimentais com equações simples e parâmetros empíricos e podem ser utilizados para prever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais.

No presente trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, que são os modelos mais aceitos e utilizados para descrever um processo de adsorção, e também o modelo de Dubinin-Radushkevich.

As Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e Tabela 6.8, apresentam os resultados da aplicação dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin - Radushkevich para temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C, segundo as equações correspondentes para cada isoterma apresentadas na seção 4.2.1, 4.2.2, e 4.2.3, respectivamente.

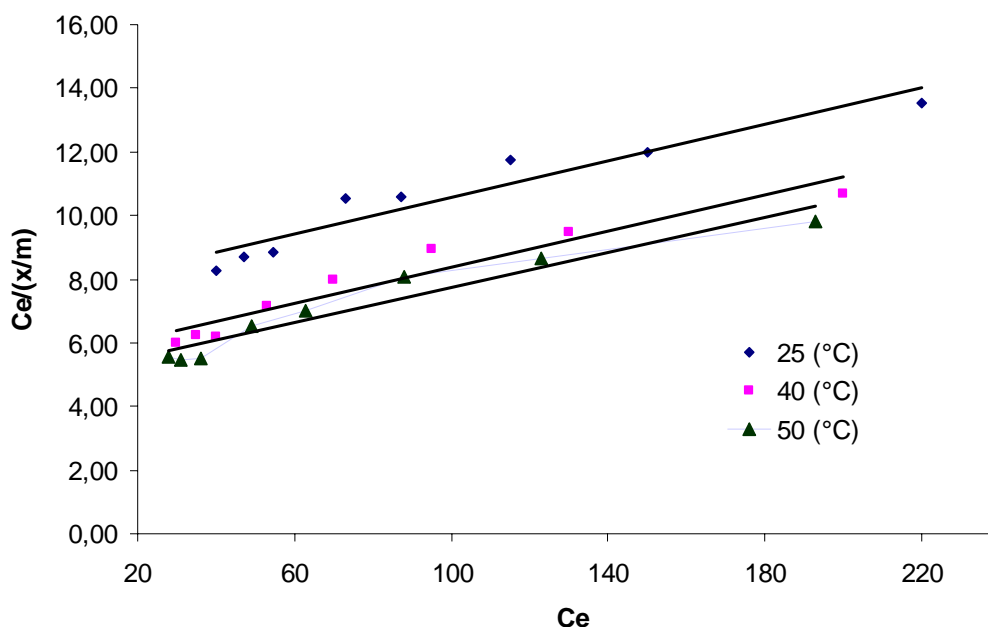


Figura 6.15 – Ajuste dos dados das isotermas de adsorção para o modelo de Langmuir, a temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C. Concentração inicial de boro = 350 mg.L⁻¹, velocidade de agitação = 150 rpm, pH = 10, t = 240 min.

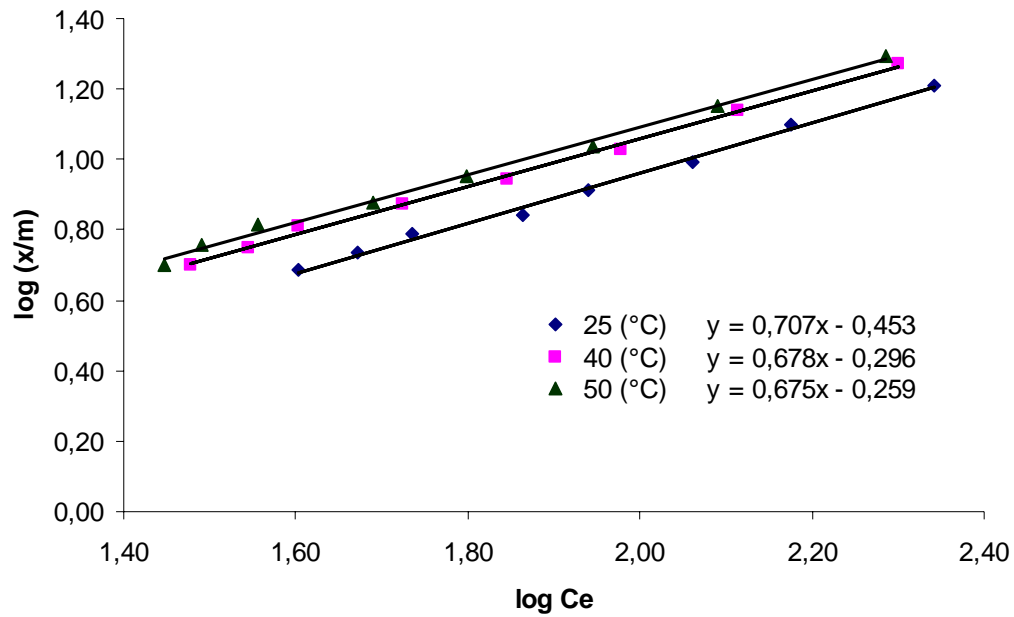


Figura 6.16 - Ajuste dos dados das isotermas de adsorção para o modelo de Freundlich, a temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C. Concentração inicial de boro = 350 mg.L⁻¹, velocidade de agitação = 150 rpm, pH = 10, t = 240 min.

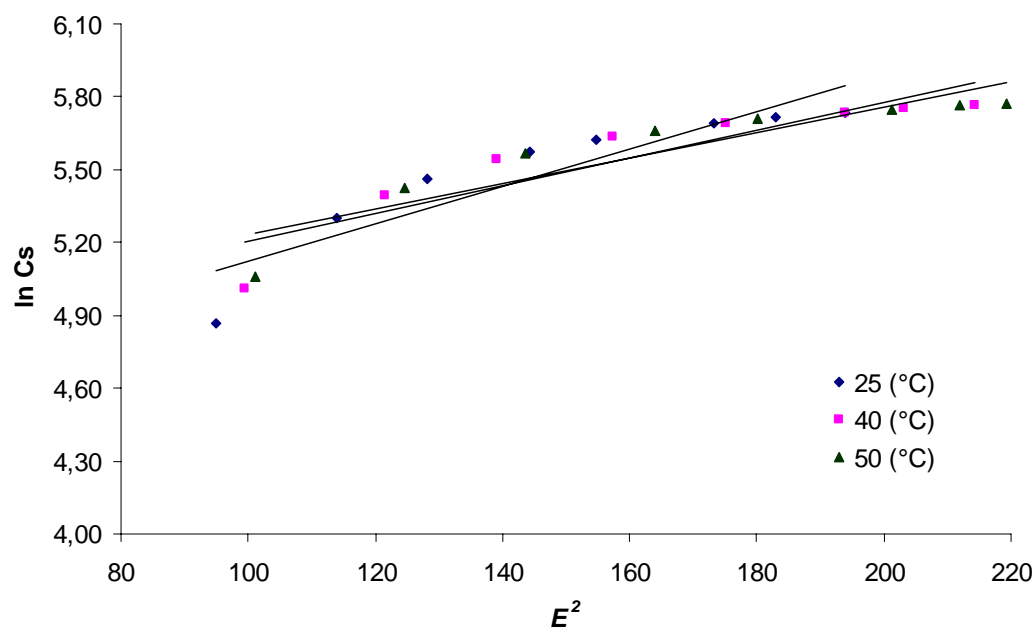


Figura 6.17 - Ajuste dos dados das isotermas de adsorção para o modelo de Dubinin e Radushkevich, a temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C. Concentração inicial de boro = 350 mg.L⁻¹, velocidade de agitação = 150 rpm, pH = 10, t = 240 min.

Tabela 6.8 – Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin - Radushkevich nas temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C, respectivamente. Concentração inicial de boro = 350 mg.L⁻¹, velocidade de agitação = 150 rpm, pH = 10, t = 240 min.

| Temperatura (°C) | Langmuir | | | Freundlich | | | D - R |
|---------------------|---|----------------------------|----------------|------------|---|----------------|----------------|
| | q _{max} (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | R ² | 1/n | K _{ad} (L.g ⁻¹) | R ² | R ² |
| 25 | 34,72 | 0,004 | 0,91 | 1,392 | 0,33 | 0,99 | 0,84 |
| 40 | 35,08 | 0,005 | 0,93 | 1,476 | 0,51 | 0,99 | 0,83 |
| 50 | 36,11 | 0,006 | 0,93 | 1,481 | 0,57 | 0,99 | 0,83 |

Segundo a análise dos resultados apresentados na Tabela 6.8, observa-se que o modelo que representa com melhor ajuste os dados experimentais é o modelo da isoterma de Freundlich, para as três isotermas a 25°C, 40°C e 50°C.

A equação de Freundlich sugere um sistema heterogêneo e um processo de adsorção reversível, o qual não necessariamente está restrito à formação de monocamadas. Porém, a adsorção do íon B(OH)₄⁻, pode envolver diferentes mecanismos, como troca iônica, microprecipitação, complexão / quelação e atração eletrostática (Masel, 1996; Goldberg, 1997; Pino, 2004; Baldisarelli, 2006; Cengeloglu, 2007).

Das isotermas de Freundlich foram obtidos valores de K_{ad} de 0,33; 0,51; 0,57 para temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C, respectivamente. Os valores de n que são relativos à distribuição do íon B(OH)₄⁻ ligado aos sítios ativos no adsorvente foram de 1,392; 1,476 e 1,481.

O valor n, é uma constante que indica a intensidade de adsorção e também é conhecido como uma medida da linearidade desde que: se n é igual à unidade, o processo de adsorção é linear, e por tanto os sítios de adsorção são homogêneos em energia e não haveria nenhuma interação entre as espécies adsorvidas. Para valores de n menores que a unidade, a ligação entre o adsorvato e o adsorvente é muito fraca e por tanto o processo de adsorção não é favorável e a capacidade de adsorção decresce.

No entanto, para valores de n maiores que a unidade, o processo de adsorção é favorável, conseqüentemente a capacidade de adsorção incrementa-se, indicando que os íons das espécies presentes são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas. (Sivaraj, 2001; Pino, 2004; Seki, 2006; Cengeloglu, 2007)

No presente trabalho, verifica-se da Tabela 6.8, que todos os valores de n são maiores que a unidade, e aumentam com o incremento da temperatura de 25°C a 40°C e de 40°C a 50°C, indicando que o processo é favorável para a adsorção de boro com MgO e a remoção de boro tem um efeito positivo com a elevação da temperatura.

Tabela 6.9 – Constantes da isoterma de Freundlich (K_{ad} , n) para a adsorção de boro em diferentes adsorventes

| Adsorvente | $K_{ad}(\text{m}g\text{g}^{-1})$ | n | Referencia |
|--|----------------------------------|-----|---------------------------|
| Rejeito da mineração (Crowedge) | 0,002 | 1,9 | Cengeloglu, 2006 |
| Rejeito da mineração(Wooley Edge) | 0,004 | 1,4 | Cengeloglu, 2006 |
| Rejeito da mineração (Hoyland common) | 0,005 | 1,6 | Cengeloglu, 2006 |
| Pural (Al_2O_3 76%) | 0,031 | 0,6 | Seki <i>et al.</i> , 2006 |
| Siral (SiO_2 28%, Al_2O_3 72%) | 0,057 | 1,3 | Seki <i>et al.</i> , 2006 |
| Carvão ativado | 0,190 | 2,5 | Cengeloglu, 2006 |
| Alumina ativada | 0,440 | 1,4 | Cengeloglu, 2006 |
| MgO | 0,57 | 1,4 | Presente trabalho |
| Lama vermelha neutralizada | 5.996 | 2,2 | Cengeloglu, 2006 |

Pode-se observar também da Tabela 6.9, que todas as constantes de adsorção de Freundlich (K_{ad}) para o processo de remoção de boro a diferentes temperaturas, são maiores que as constantes obtidas para processos de remoção do boro com carvão ativado, alumina ativada, Pural (Al_2O_3 76%), Siral (SiO_2 28%, Al_2O_3 72%) e rejeitos minerais, a exceção da lama vermelha. Este fato, verifica que a capacidade de adsorção do boro por MgO, é maior com respeito a os outros adsorventes, como foi demonstrado nas eficiências de remoção alcançadas no presente trabalho.

Microfotografias no MEV/EDS foram obtidas do MgO-500 antes e após a adsorção de boro na solução e são apresentadas na Figuras 6.18 e 6.19 respectivamente. Nas fotomicrografias foi observada uma mudança na

morfologia do MgO-500 após o processo de adsorção de uma morfologia granular de superfície lisa, para um superfície fibrosa, esta mudança deve-se a hidratação do MgO para $\text{Mg}(\text{OH})_2$, desde que as pequenas agulhas da superfície fibrosa geralmente representam moléculas de água.

As análises de EDS são apresentadas na Figura 6.20 e não confirmaram a presença de boro no adsorvente, desde que no espectro não apareceu o elemento boro, isto deve-se ao fato do boro ser um elemento muito leve, com peso atômico de 10,8 e estar embaixo do carbono de peso atômico 12 que é o limite de detecção para análise de EDS. A presença de boro no adsorvente deveria ser confirmada por DRX.

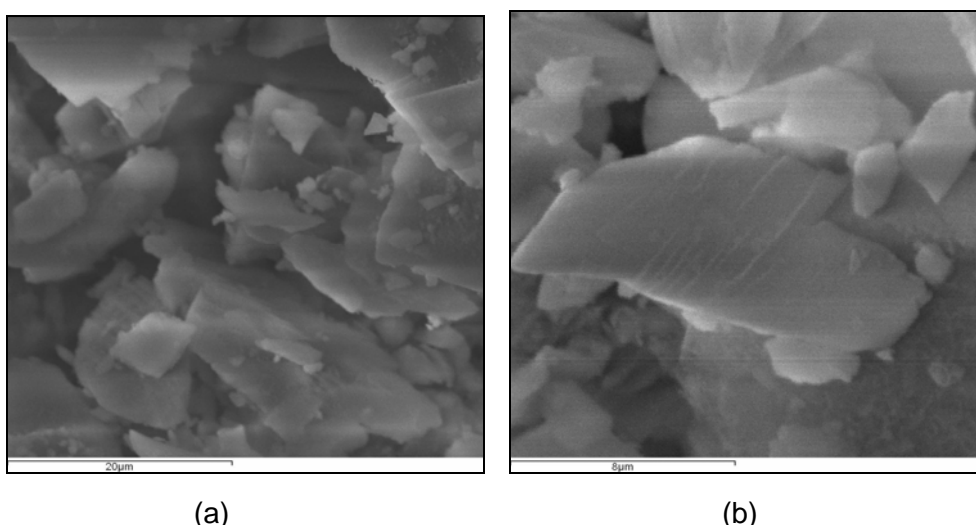


Figura 6.18 – Microfotografias do Microscópio Eletrônico de Varredura do MgO-500 antes do processo de adsorção. (a) 20 μm e (b) 8 μm

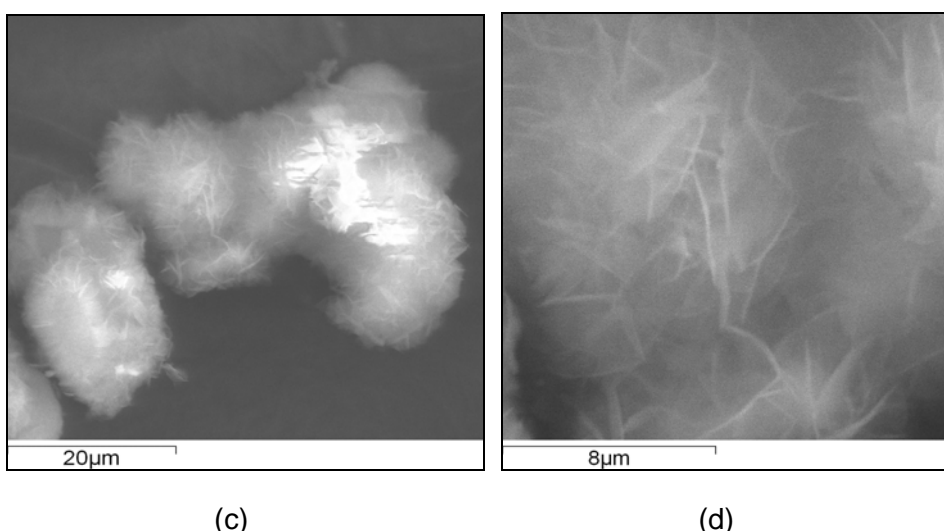
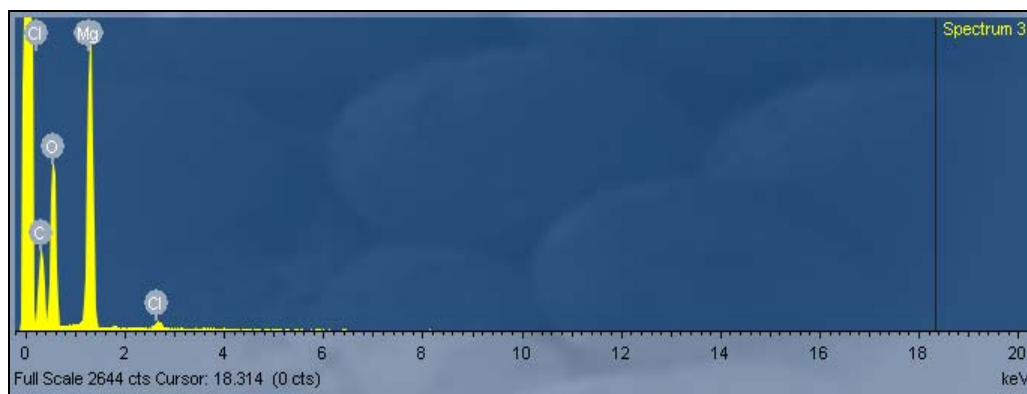
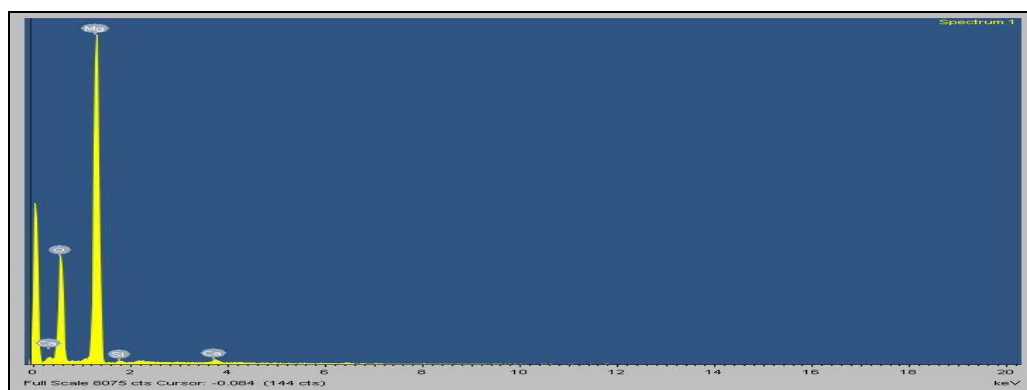


Figura 6.19 - Microfotografias do Microscópio Eletrônico de Varredura do MgO-500 após o processo de adsorção. (c) 20 μm e (d) 8 μm .



(A)



(B)

Figura 6.20 - Composição elemental do adsorvente (A) antes e (B) após o contato com o boro na solução. pH do meio aquoso: 10, concentração do MgO-500: 40 g.L^{-1} , tempo de contato de 240 min.

6.8. Análise Cinética

A cinética do processo remoção de boro por adsorção com MgO também foi estudada no presente trabalho. A taxa na qual o boro é removido por adsorção é da maior importância para o desenho de um sistema de adsorção contínuo ou em batelada em uma planta de tratamento de efluentes. Portanto, é importante estabelecer a dependência do tempo no processo de adsorção para diferentes condições de operação.

A cinética de adsorção depende da interação adsorvato-adsorvente e das condições do sistema. A taxa de remoção do adsorvato determina o tempo de residência requerido para completar o processo de adsorção e pode ser calculado a partir de uma análise cinética. (Masel, 1996).

A forma da equação de taxa do processo de adsorção pode ser definida já seja baseado no volume da solução ou em unidades de massa de sorvente, como a seguir:

$$r = \frac{1}{m} \frac{dM_i}{dt} = \frac{dq}{dt} \quad (6.3)$$

Onde:

r : taxa de sorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

M_i : quantidade de soluto i adsorvido (mg)

C_i : concentração de soluto i (mg.L^{-1})

V : unidade de volume da solução (mL)

t : tempo (min)

m : unidade de massa de sorvente (g)

q : capturação de metal pelo sorvente (mg.g^{-1})

Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção, os resultados obtidos dos ensaios de concentração versus tempo de contato foram aplicados a alguns modelos cinéticos simples e usuais, para desta forma verificar a(s) etapa(s) (controladora(s) do processo.

A cinética de adsorção pode ser controlada por várias etapas:

- a) Difusão do soluto desde a solução para o filme líquido que circunda a partícula do adsorvente;
- b) Difusão do soluto através do filme líquido (camada limite) para a superfície da partícula (difusão externa);
- c) Difusão do soluto desde a superfície da partícula para as regiões intraparticulares (difusão interna);
- d) Acumulação envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção físico-química, troca iônica, precipitação, complexão.

Com a finalidade de simplificar as resoluções matemáticas das equações constituintes dos modelos que descrevem os processos de cinética química e

transferência de massa do adsorvato, é comum considerar uma das etapas do processo como sendo dominante (ou lenta) e que as demais etapas envolvidas sejam muito mais rápidas. Com estas simplificações, as equações são reduzidas a poucos termos e suas resoluções facilitadas.

A difusão no seio do líquido (a) em geral não é limitante quando a agitação empregada é suficiente para evitar gradientes de concentração na solução e, por tanto, as etapas (b), (c) ou (d) são geralmente etapas controladoras de processos.

6.8.1. Determinação do tempo de equilíbrio

Durante um processo de adsorção, o soluto sorvido tende a desorver e voltar para a solução e vice versa, até que em um tempo determinado as taxas de adsorção e dessorção atingirão um estado de equilíbrio. Em esse estado, por tanto não ocorrerá adsorção adicional do poluente da solução. (Cheremisinoff, 2002; Ho e McKay, 2002; Metcalf, 2003).

Os testes para determinar o tempo de equilíbrio foram desenvolvidos nas seguintes condições: Foi preparada uma solução de 500 mL a uma concentração de 350 mg.L^{-1} de boro, posteriormente foi adicionada uma concentração de suspensão de MgO de 40 g.L^{-1} , mantido um $\text{pH} = 10$ e agitada a 150 rpm. Foram coletadas amostras para diferentes períodos de tempo (5, 10, 15, 20 ,25 ,30, 40, 50, 60, 90, 140, 190, 240 min).

O incremento no equilíbrio de adsorção do boro com a temperatura, indica que a temperaturas mais elevadas que a ambiente, o processo de remoção do boro com MgO é favorecido, como pode ser visto da Figura 6.21.

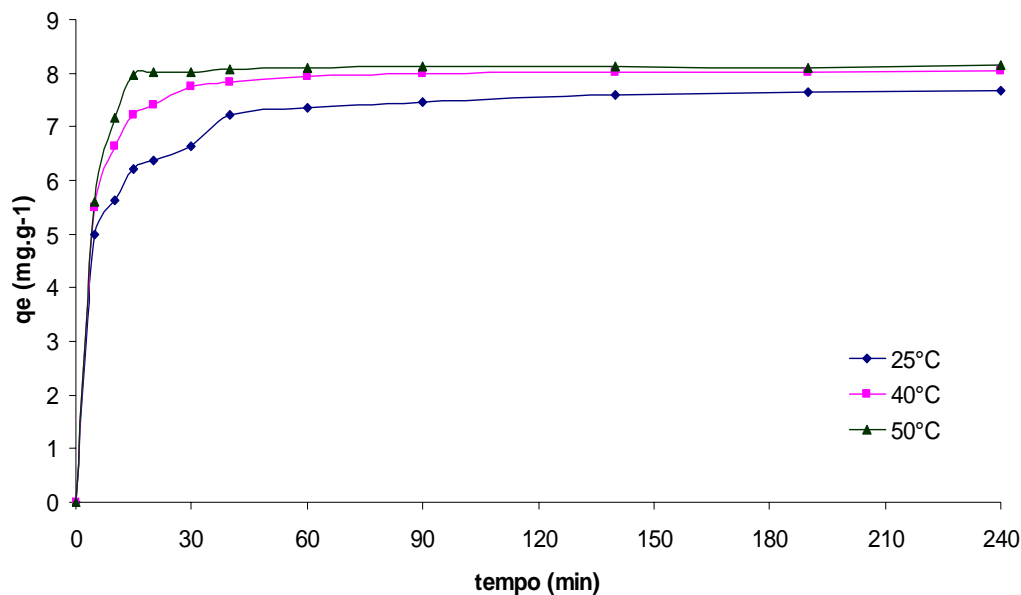


Figura 6.21 – Perfil do tempo de adsorção do boro em função da temperatura. Concentração de boro = 350 mg.L^{-1} , pH = 10, concentração do MgO = 40 g.L^{-1} , agitação 150 rpm.

As máximas capacidades de adsorção foram de 7,2; 7,7 e $8,0 \text{ mg.g}^{-1}$, para temperaturas de 25°C , 40°C e 50°C respectivamente.

Pode-se afirmar também segundo a Figura 6.21, que a velocidade do processo é afetada fortemente pelo incremento da temperatura, desde que para temperaturas de 25°C , 40°C e 50°C o equilíbrio foi alcançado em tempos aproximados de 40 min, 30 min e 15min respectivamente, a partir dos quais a variação nas capacidades de adsorção foram insignificantes. O efeito da temperatura foi discutido com maior detalhe no item (6.5).

A Figura 6.21 mostra também que os tempos para alcançar o equilíbrio, nas temperaturas de 40°C e 50°C são relativamente curtos, o que poderia ser uma vantagem para uma futura aplicação industrial.

6.8.2. Modelos cinéticos

No passado, tentativas foram feitas para formular uma expressão geral que descreva a cinética de adsorção de um poluente em uma superfície sólida para sistemas líquido-sólido. Em 1898, Lagergren, apresentou o modelo cinético

conhecido como “*equação de taxa de pseudo primeiro ordem*” para um sistema líquido-sólido baseado na capacidade de adsorção do sólido.

Posteriormente, Ho e Mckay, apresentaram uma modificação do modelo de Lagergren baseada na concentração do poluente na solução, conhecido como “*equação de taxa pseudo segundo ordem*”.

A seguir será apresentada uma análise cinética baseada nestes modelos, os quais são os mais utilizados e estabelecidos, para este tipo de processos de adsorção.

Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem:

O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. Na equação (4.17) vemos a forma como geralmente é expressado este modelo, sendo um dos mais utilizados para estudar a cinética dos processos de adsorção.

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{k}{2.303} t \quad (6.4)$$

A seguir são apresentadas as Figuras 6.22 e 6.23 que representam a aplicação dos dados experimentais ao modelo de pseudo primeira ordem para temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C, respectivamente.

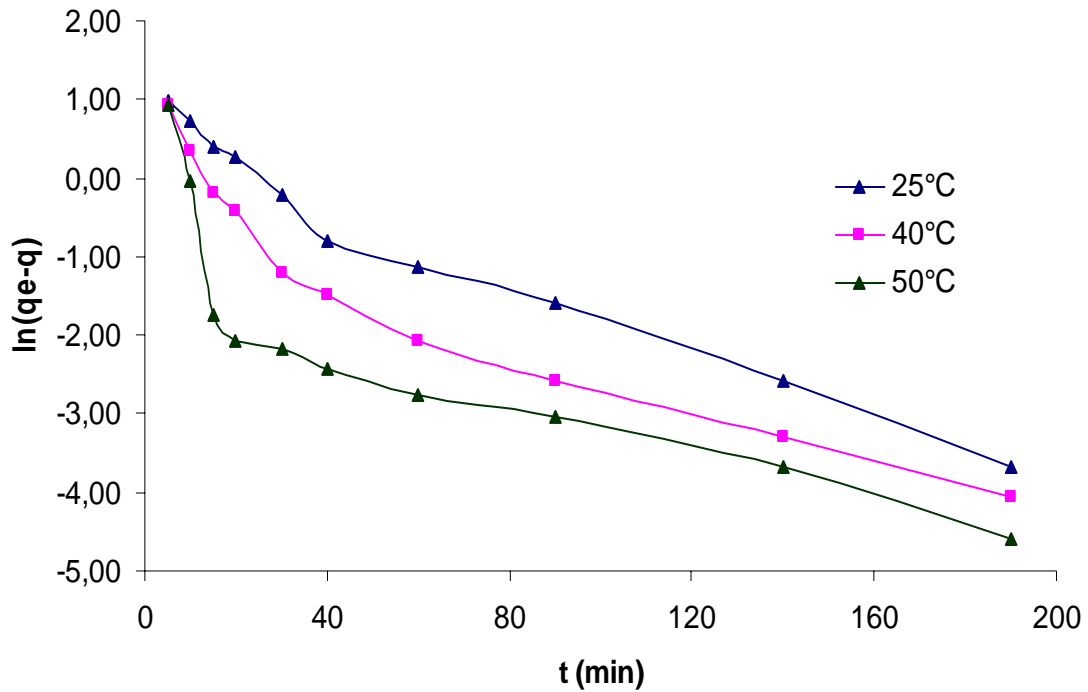


Figura 6.22 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo de pseudo primeira ordem para as temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C. Concentração de boro = 350 mg.L⁻¹, pH = 10, concentração do MgO = 40g.L⁻¹, agitação 150 rpm.

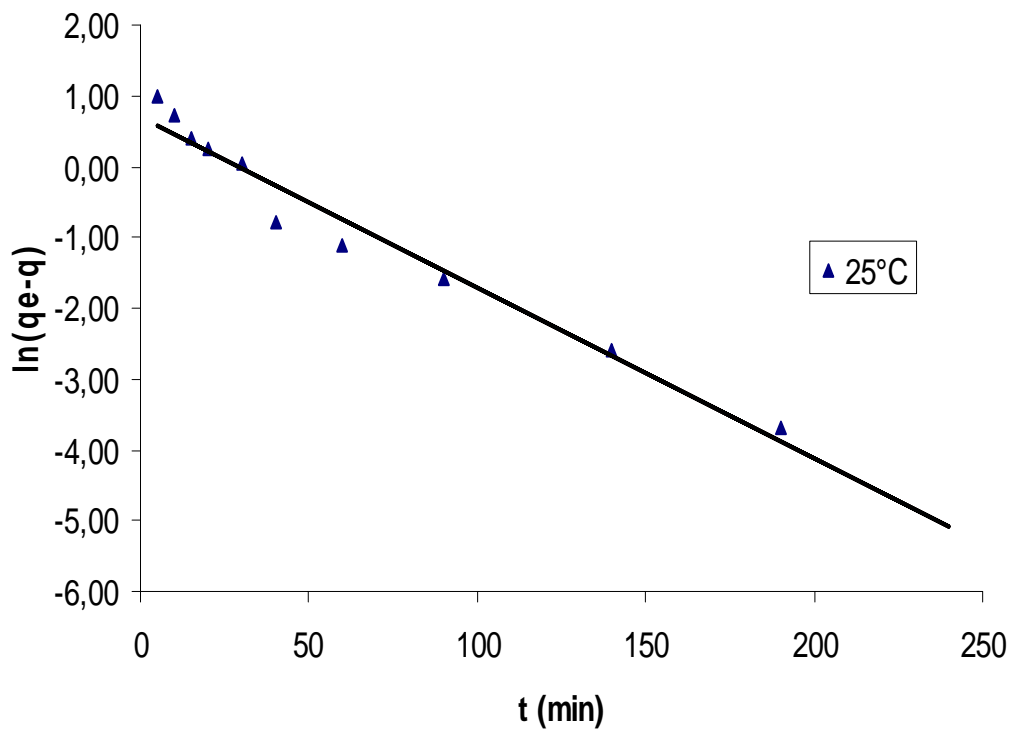


Figura 6.23 - Ajuste dos dados de adsorção ao modelo de pseudo primeira ordem a 25°C. Concentração de boro = 350 mg.L⁻¹, pH = 10, concentração do MgO = 40g.L⁻¹, agitação 150 rpm.

Observa-se da Figuras 6.22 que há uma aparente multilinearidade das curvas cinéticas, o que pode levar a pensar que o processo acontece em duas etapas. A Figura 6.23 apresenta o ajuste dos dados cinéticos a 25°C, para o modelo de pseudo primeira ordem com um R^2 de 0,96.

Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem:

O modelo de pseudo segunda ordem baseia-se na concentração do poluente na solução, e a equação de taxa de adsorção pode ser escrita como apresentada anteriormente como a seguir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (6.5)$$

Onde k é a constante de taxa de adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e é a concentração de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t é a concentração de íons metálicos na superfície do adsorvente em um tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). As constantes podem ser determinadas experimentalmente fazendo uma plotagem de t/q_t vs t .

A Figura 6.24 ilustra a aplicação dos resultados ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, e a Tabela 7.10 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos da aplicação dos modelos mencionados anteriormente.

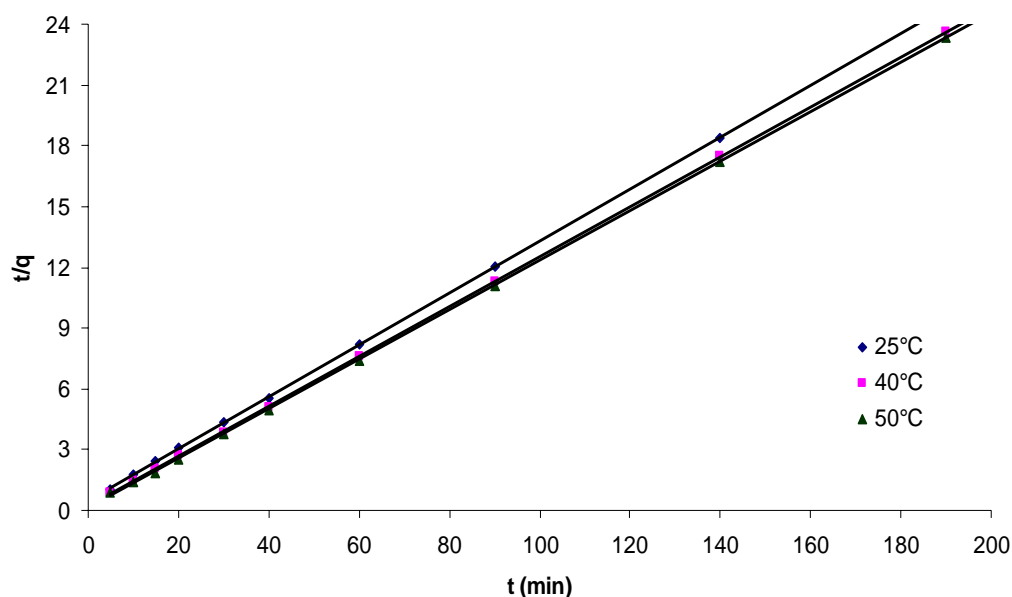


Figura 6.24 - Ajuste dos dados de adsorção ao modelo de pseudo segunda ordem a 25°C, 40°C e 50°C. Concentração de boro = 350 mg.L⁻¹, pH = 10, concentração do MgO = 40 g.L⁻¹, agitação 150 rpm.

Tabela 6.10 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de boro com MgO a 25°C, 40°C e 50°C. Concentração de boro = 350 mg.L⁻¹, pH = 10, concentração do MgO = 40g.L⁻¹, agitação 150 rpm.

| Temperatura | Modelo de pseudo primeira ordem | | | Modelo de pseudo segunda ordem | | | |
|-------------|---|---------------------------|----------------|---|--------------------------------|---|----------------|
| | q _e (mg.g ⁻¹) | k (min ⁻¹) | R ² | q _e (mg.g ⁻¹) | k (g.mg.min ⁻¹) | V _o (g.mg.min ⁻¹) | R ² |
| 25°C | 5,158 | 0,056 | 0,96 | 7,81 | 0,033 | 2,012 | 0,99 |
| 40°C | - | - | 0,83 | 8,12 | 0,067 | 4,409 | 0,99 |
| 50°C | - | - | 0,46 | 8,17 | 0,141 | 9,381 | 0,99 |

Observa-se dos valores apresentados na Tabela 6.10, que o modelo de pseudo segunda ordem é o que melhor se ajusta a os dados experimentais do processo de adsorção, desde que foram obtidos para este modelo valores de R² de 0,99, para as três temperaturas estudadas 25°C, 40°C e 50°C em comparação a os valores de R² obtidos para o modelo de pseudo primeira ordem de 0,96, 0,83 e 0,43 para as mesmas temperaturas, respectivamente.

Os valores de q_e obtidos para as temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C pelo modelo de pseudo segunda ordem foram de 7,81 mg.g⁻¹, 8,12 mg.g⁻¹, e 8,17 mg.g⁻¹, em tanto que para os valores de q_e experimentais obtidos para as mesmas temperaturas foram de 7,23 mg.g⁻¹, 7,75 mg.g⁻¹, e 7,98 mg.g⁻¹. Verifica-se da comparação dos valores de q_e obtidos experimentalmente e pelo modelo de pseudo segunda ordem que os valores de q_e , são muito próximos, o que confirma que o processo de remoção de boro por adsorção em MgO segue uma cinética de pseudo segunda ordem.

Estudos disponíveis na literatura mostram que muitos modelos promovem uma explicação simples e satisfatória para o processo global de adsorção. No entanto, em muitos casos, isso não é possível se os gráficos são multilineares (Yang, X. 2005).

Para resolver esse problema, é comum segmentar o gráfico em duas ou mais linhas retas e sugerir que o mecanismo de adsorção é controlado por cada linha reta. Embora esse recurso possa ajudar a entender o mecanismo de adsorção até certo ponto, o significado de tal prática de aproximação está bastante limitado. (Yang, X. 2005, Baldisarelli, 2006).

Da Figura 6.22 que representa a aplicação dos dados experimentais a modelo cinético de pseudo primeira ordem, se observa que o processo de adsorção para as três temperaturas, parece ocorrer em duas etapas devido às duas inclinações de reta obtidas com a aplicação do modelo, o que é confirmado pelo ajuste dos resultados ao modelo de pseudo segunda ordem, o qual descreve uma reação em duas etapas ocorrendo consecutivamente.

Energia de ativação aparente

Foi calculada a energia de ativação aparente do processo de adsorção. A variação da constante de taxa com o incremento da temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius (6.18)

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (6.6)$$

Onde k é a constante de taxa da sorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_0 é o fator independente da temperatura ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), E_A é a energia de ativação da adsorção (KJ.mol^{-1}), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura da solução (K).

A equação (6.18) pode ser expressa na forma linear, como a seguir:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{EA}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.7)$$

Como é observado na Figura (6.25) se tem uma correlação linear entre a constante de taxa do modelo de pseudo segunda ordem e o sua temperatura absoluta correspondente, com um coeficiente de correlação de 0,98. Do gráfico (6.25) a relação entre k e T pode ser representada na forma da equação de Arrhenius como:

$$k = 3,02 \times 10^6 \exp \left(\frac{-45,54}{8,314T} \right) \quad (6.8)$$

Da equação (6.20) podemos observar que, o fator de freqüência A é $3,02 \times 10^6 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e a energia de ativação é $45,54 \text{ KJ.mol}^{-1}$, a qual está fora da faixa normal ($8\text{-}22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) dos processos controlados por difusão (Glasston et al., 1941).

O valor de energia de ativação é maior que a faixa correspondente a um processo típico de adsorção física. Os resultados do efeito da temperatura na taxa de reação sugerem que a etapa controladora da taxa de adsorção de boro por MgO é de natureza química.

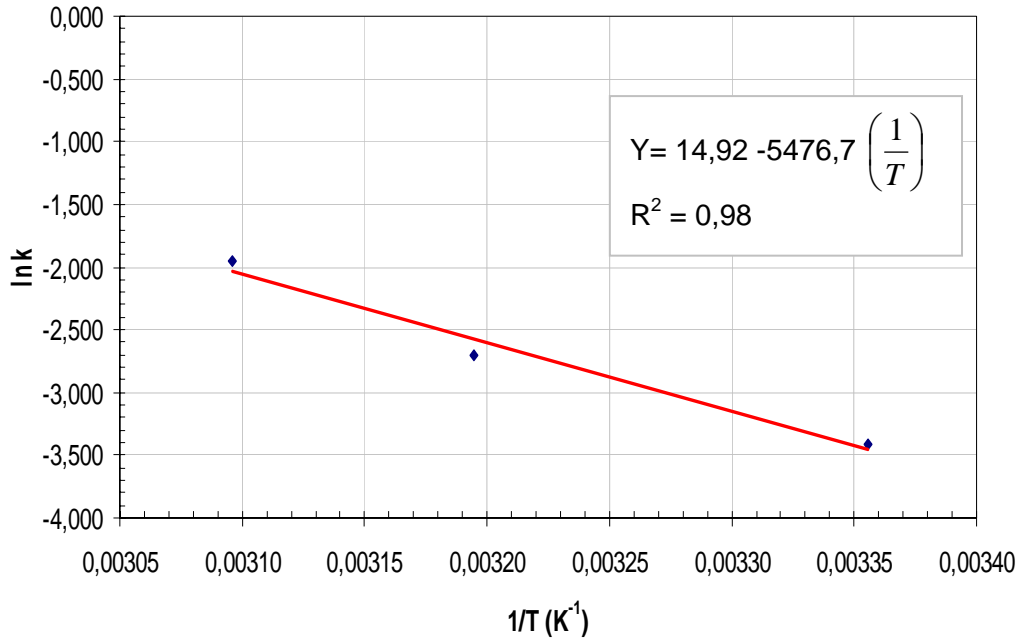


Figura 6.25 - Variação de $\ln k$ vs $1/T$

6.9. Termodinâmica do processo

Para compreender a termodinâmica do processo de remoção de boro por adsorção com MgO, devem ser determinados os respectivos parâmetros termodinâmicos. Assim, ensaios de adsorção em diferentes temperaturas foram realizados utilizando um banho termostático, nas condições: concentração inicial de boro = 350 mg.L^{-1} , pH = 10, concentração do MgO de 40 g.L^{-1} e uma velocidade de agitação de 150 rpm.

As temperaturas estudadas foram de 25°C , 40°C , e 50°C e os parâmetros calculados foram, variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), variação de entalpia padrão (ΔH°) e variação de entropia padrão (ΔS°).

A variação da energia livre padrão no processo de adsorção está relacionado a constante de equilíbrio (K_c) e pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6.9)$$

Onde:

R = Constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Temperatura absoluta

K_c = Constante de equilíbrio, e pode ser estimada a partir de:

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (6.10)$$

Onde:

C_e = Concentração do boro no equilíbrio na solução (mg L^{-1})

C_s = Concentração do boro no equilíbrio no adsorvente (mg L^{-1})

A variação de entalpia padrão (ΔH°) e variação de entropia padrão (ΔS°), podem ser calculadas a partir da equação de Van't Hoff a seguir:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6.11)$$

A Figura 6.25 representa a plotagem de $\ln K_c$ versus $1/T$ da equação de Van't Hoff, onde a pendiente da reta é $-\Delta H^\circ/R$ e o intercepto é $\Delta S^\circ/R$, dos quais podem ser obtidos os respectivo parâmetros termodinâmicos que são apresentados na Tabela 7.11.

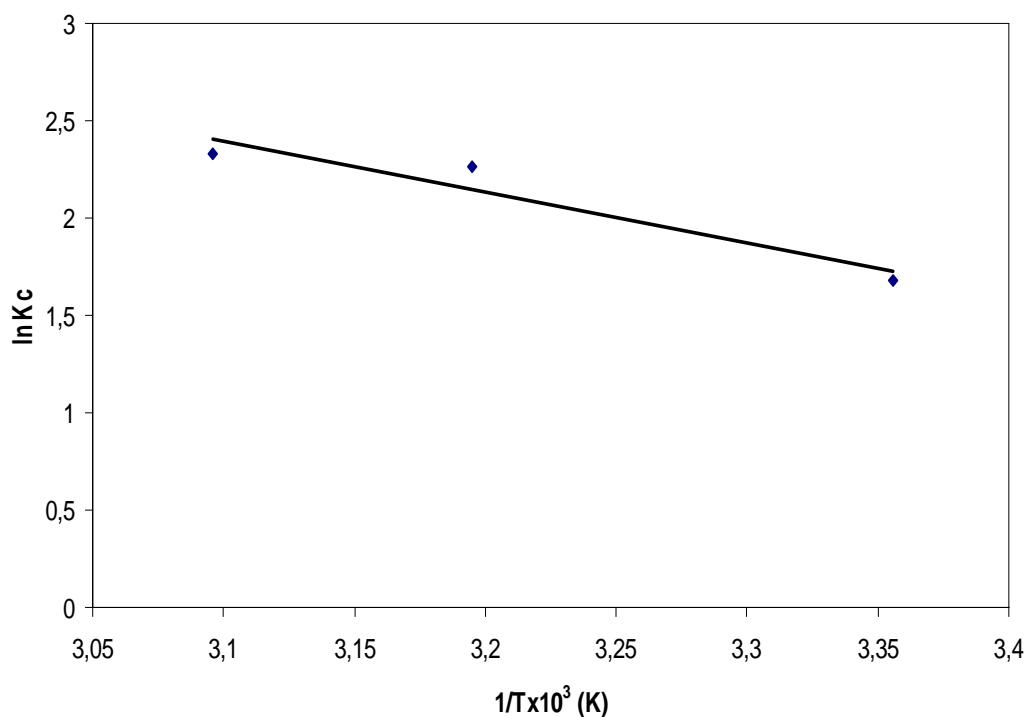


Figura 6.26 - Equação de Van't Hoff para a adsorção de boro em MgO.

Da Tabela 6.11 pode-se observar que quando a temperatura do processo de adsorção se incrementa de 25°C a 40°C e de 40°C a 50°C, os valores de ΔG° vão de -4161,43 kJ.mol⁻¹ a -5887,39 kJ.mol⁻¹ e de -5887,39 kJ.mol⁻¹ a -6260,27 kJ.mol⁻¹, respectivamente e portanto, se fazem cada vês mais negativos. Isto quer dizer que o processo é espontâneo para todas as temperaturas devido ao valor negativo de ΔG° e que conforme a temperatura se incrementa o íon B(OH)₄⁻ tem maior afinidade para ser adsorvido pelo MgO.

Tabela 6.11 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de boro em MgO a 25°C, 40°C e 50°C. Concentração de boro = 350 mg.L⁻¹, pH = 10, concentração do MgO = 40 g.L⁻¹, agitação 150 rpm, tempo 240 min.

| Temperatura | Kc | ΔG° (kJ.mol ⁻¹) | ΔH° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | ΔS° (kJ.mol ⁻¹) |
|-------------|--------|---|--|---|
| 25°C | 5,363 | -4161,43 | 21,752 | 87,331 |
| 40°C | 9,606 | -5887,39 | - | - |
| 50°C | 10,290 | -6260,27 | - | - |

O valor positivo da entalpia padrão ($\Delta H^\circ = 21,752$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) para a adsorção de boro em MgO mostra a natureza endotérmica do processo de adsorção.

A entalpia de adsorção é também um parâmetro utilizado para indicar a intensidade da interação entre o adsorvato e o adsorvente. No fenômeno de fisissorção esse parâmetro possui valores baixos (até cerca de 20 kJ.mol⁻¹), já que este é caracterizado por um baixo grau de interação, tendo as forças envolvidas da ordem de grandeza das forças de Van der Waals. O fenômeno de quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo a entalpia de adsorção, neste caso, da ordem de grandeza da energia de ativação da reação química. (Bueno, 2007).

Por tanto, o processo aconteceria pela reação química entre o íon B(OH)₄⁻ e os íons H⁺ da superfície do MgO, para formar uma camada de H₃BO₃ na superfície do adsorvente.

Pode-se observar também que o valor da entropia padrão (ΔS°) é positivo, o que indica uma alteração da estrutura do adsorvente, pela deposição dos íons borato na superfície do MgO.

6.10. Considerações Mecanísticas

Finalmente, em resumo, pela anterior discussão dos resultados, pode-se concluir que o processo de adsorção do boro em soluções aquosas em superfícies de óxido de magnésio requer que o boro esteja em sua forma de íon negativo borato $B(OH)_4^-$ (em $pH > 9.2$) e que a superfície do MgO se apresente carregada positivamente devido_à adsorção de íons H^+ da solução, o que ocorre em pH menor do que o do PIE ($pH < 12.5$).

É possível que o processo adsorptivo passe simplesmente pela formação de espécie H_3BO_3 na superfície, resultante da reação química entre o íon borato e o íon H^+ adsorvido. E essa espécie H_3BO_3 (ads) só consiga ser estável até pH 10.5, que foi o valor de pH máximo em que se conseguiu adsorção eficiente. É possível que desde esse pH até o pH do PIE (12.5), o excesso de íons OH^- na solução vá tomando o lugar do íon borato nos sítios de H^+ e simplesmente ir formando H_2O nesses sítios.

O mecanismo envolve uma etapa controladora de reação química, superficial de segunda ordem, a qual no equilíbrio é adequadamente descrita pela isoterma de Freundlich. Isso é consistente com as observações acima, e com os valores medidos de entalpia de adsorção ($\Delta H^\circ = 21,752 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$) e energia de ativação aparente ($E_A = 45,54 \text{ KJ.mol}^{-1}$). E a equação cinética de segunda ordem pode sugerir uma reação do tipo:

