3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.
Carvão mineral

O carvão inicia como turfa, a qual consiste de camadas fracamente consolidadas de várias misturas de plantas e matéria mineral. A turfa se acumula em terras úmidas (*wetlands*) denominadas de "pântanos de turfa". Os pântanos formadores da turfa precisam ter condições apropriadas para o acúmulo de turfa, tais como umidade abundante, um estável e lento afundamento da superfície e proteção contra forças de erosão rápidas tais como a ação de rios e de ondas do mar. Com o passar de milhões de anos, o soterramento, a compressão por sedimentos inorgânicos sobrejacentes e os efeitos do aquecimento (devido à profundidade da terra ou proximidade de fontes vulcânicas) transformam a turfa em carvão. O carvão resultante é uma rocha sedimentar extremamente complexa, predominantemente orgânica e geralmente bem estratificada (11).

As reservas brasileiras são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso. As maiores jazidas situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. As menores, no Paraná e São Paulo. As reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no ranking mundial, mas totalizam 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% das reservas totais. A Associação Brasileira do Carvão Mineral (ABCM) calcula que as reservas conhecidas poderiam gerar hoje 17 mil megawatts (MW) (12) Deste total, o estado do Rio Grande do Sul possui 89,25%, Santa Catarina 10,41%, Paraná 0,32% e São Paulo 0,02%. Somente a Jazida de Candiota, situada no sudoeste do estado do Rio Grande do Sul, possui 38% de todo o carvão nacional, distribuído sob a forma de 17 camadas de carvão. A mais importante destas é a camada Candiota, com 4,5 metros de espessura, em média, composta por dois bancos de carvão (13). Mas o minério é pobre do ponto de vista energético e não admite beneficiamento nem transporte, em função do elevado teor de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

impurezas. Isto faz com que sua utilização seja feita sem beneficiamento e na boca da mina (12).

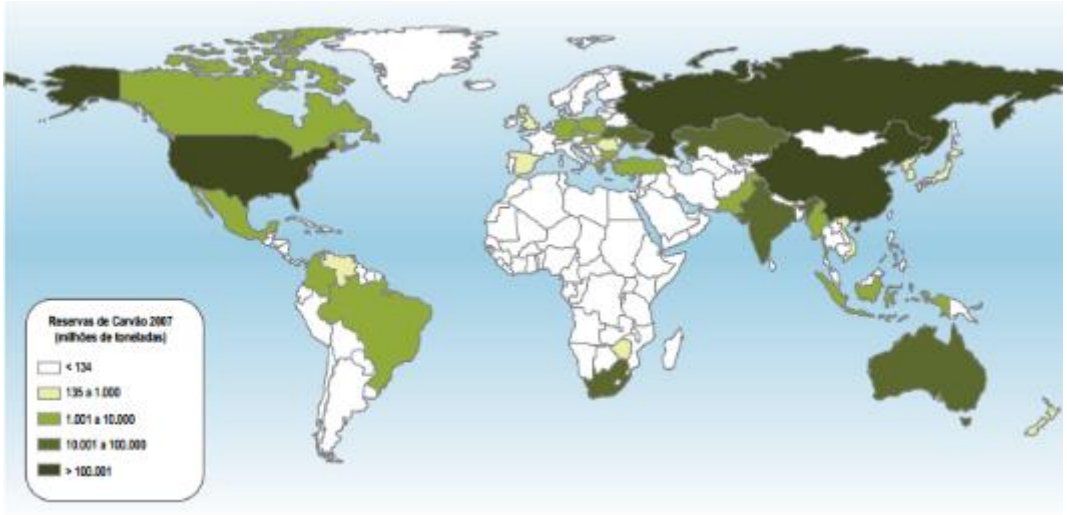


Figura 3-1: Reservas mundiais de carvão mineral - 2008 (em milhões de toneladas)

Fonte: ANEEL-2008

Atualmente, 85% do carvão utilizado no Brasil é consumido na produção de termoeletricidade, 6% na indústria cimenteira, 4% na indústria de papel celulose e os restantes 5% nas indústrias de cerâmica, de alimentos e secagem de grãos (14) (15).

3.1.1.
Oxidação do Carvão

O principal objetivo da oxidação de uma superfície carbonácea é obter uma estrutura superficial mais hidrofílica com um número relativamente elevado de grupos funcionais contendo oxigênio (16). A oxidação química de material carbonáceo é um método frequentemente usado na preparação de trocadores iônicos a base de C. Dentre os tratamentos oxidantes, o uso do ácido nítrico é um método mais amplamente empregado (17) (18) (19).

Segundo Biniak *et al.*, (20) e Jia *et al.*, (21) a oxidação com ácido nítrico causou uma fixação de grandes quantidades de O e N na superfície carbonácea do carvão. Grupos ácidos (principalmente carboxílicos) foram predominantes nas amostras oxidadas (20), o que gerou um aumento na quantidade de base necessária

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

para neutralizá-los (22). Chingombe *et al.*, (23) concluíram que, de maneira geral, a oxidação por ácido nítrico introduziu pequenas quantidades de N, havendo a formação de grupos funcionais fracamente ácidos, como demonstrado por FTIR.

No entanto, a área superficial pode diminuir por causa da modificação química. A estabilidade dos planos basais grafíticos é alta, portanto grupos superficiais contendo oxigênio são localizados nas bordas dos planos basais, que são as estruturas mais fracas estruturalmente no carvão, e a oxidação progride lentamente para dentro dos planos basais (19) (22) (23).

No trabalho de Dick *et al.*, (24) o enriquecimento em SH após nitração foi de 15 vezes para o carvão ROM proveniente da jazida carbonífera de Santa Catarina na região de Criciúma no sul de Brasil, o aumento no teor de SH ocasionado pela nitração se manifestou nas duas frações analisadas (AF e AH) sendo, porém, mais pronunciado na fração de AH. Segundo Mandrová *et al.*, (25) os substratos oxidados, incrementam a quantidade de material extraível, o conteúdo de grupos –COOH em amostras de carvão após a oxidação incrementou 22 vezes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

3.2. Sustâncias Húmicas

A matéria orgânica no ambiente (solo, sedimentos e água natural) pode ser dividido em duas classes de compostos: substâncias não-húmicas (compostos bioquímicos identificáveis tais como amino ácidos, carboidratos, gorduras, ceras, resinas, ácidos orgânicos de baixo peso molecular) e substâncias húmicas (9) (26) (27).

As Substâncias húmicas (SH), são macromoléculas coloidais heterogêneas, têm uma aparência amarelo a preta e são formados a partir de resíduos vegetais e animais pela atividade microbiana (9) (27), no entanto, ainda na atualidade são pouco compreendidos (28), estão constituídas por uma série de moléculas de alto peso molecular; podem ser geralmente caraterizados como moléculas com grupos funcionais com elevado conteúdo de oxigênio, tais como carboxilas COOH, fenólicos e enolicos OH, Alcoólicos OH, e quinonas C=O. São constituintes da

matéria orgânica do solo, turfa, águas superficiais, sedimentos marinhos e lacustres, rochas sedimentares, carvões, etc. (25). Representam a maior fração (60-70%) de matéria orgânica do solo e 30-50% de matéria orgânica da superfície terrestre, e é possivelmente, a mais abundante macromolécula que ocorrem naturalmente na Terra (27).

As propostas mais recentes para a estrutura de SH consideram que são supra moléculas ou micelas formadas por moléculas menores, que orientam as estruturas hidrofóbicas para o interior da micela e a parte hidrofílica para fora (24).

SH primeiro ganharam destaque na agricultura, por causa de sua influência positiva sobre as propriedades de retenção de água, e estado nutricional dos solos, etc. (17) (29). Mais negativamente, eles apresentam problemas para o setor de abastecimento de água, devido a que podem reagir com cloro, durante o tratamento da água e produzir trihalometanos que afetam a saúde humana (30) (31) (32).

Há um particular interesse em utilizar substâncias húmicas para a remediação de aguas e solos contaminados com pesticidas, íons de metais pesados, hidrocarbonetos de petróleo e radionuclideos (8) (26) (27) (33) (34) (35). SH são reconhecidos por serem importantes em uma série de questões como se descreve na Tabela 3-1 e, consequentemente, existe um considerável esforço de pesquisa em todo o mundo que tem como objetivo caracterizara-los e compreender seu potencial uso na remedição ambiental (8) (30).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 3-1: Questões ambientais que envolvem substâncias húmicas

Questões	Role das substâncias húmicas
Ciclo do carbono	Maior quantidade de carbono, transformações, transporte e acumulação.
Penetração da luz em águas	Absorção e atenuação da luz por cromóforos húmicos.
Aquecimento do solo	Absorção da radiação solar pela matéria húmica do solo.
Acidificação da agua e o solo*	Ligação de prótons, cátions de alumínio e bases em solos e água.
Fonte de nutrientes	Reservatório de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre.
Controle de nutrientes*	Ligação de ferro e fosfato.
Metabolismo microbiano	Substrato para micróbios.
Intemperismo*	Aumento da velocidade de dissolução de minerais.
Formação do solo* (Podzolidação[1])	Translocação das substâncias húmica dissolvidos e metais associados (Al, Fe).
Propriedades de sedimentos finos*	Adsorção em superfícies e alteração das propriedades coloidais.
Estrutura do solo	Agregando efeito sobre os sólidos minerais do solo.
Fotoquímica	Mediação de reações de luz conduzida.
Metais Pesados*	Ligações, transporte, influencia na biodisponibilidade, reações de redução.
Pesticidas, xenobióticos*	Ligações, transporte, influencia na biodisponibilidade.
Eliminação de resíduos radioativos	Ligação e transporte de íons de radionuclideos em águas subterrâneas
Ecossistema de tamponamento	Controle da persistência da concentração de protões e íons metálicos.

*Aqueles para os quais a ligação de cátions é reconhecida como um fator importante. Tipping (30) (Pag.2).

[1] É a redução da fertilidade das camadas superiores do solo de forma natural. Em geral esse é um processo que acontece em solos ácidos e está ligado a ação do Intemperismo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

3.2.1.
Extração de Sustâncias Húmicas

O principal reservatório dos grupos funcionais nos carvões de baixo e alto *rank* são as SH as quais podem ser fraccionadas em: ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) extraíveis com álcali forte, e huminas como um resíduo sólido remanescente após a extração alcalina, que estão fortemente associadas com a matriz mineral de carvão (8) (36) (25). Por outro lado, as quantidades extraíveis de AH em carvões de alto *rank*, como betuminosos, é baixa. Como os aumentos de *rank* do carvão, o teor de carbono aumenta gradualmente (de cerca de 700 g/kg em carvões de baixo *rank* a cerca de 950 g/kg em carvões de alto *rank*), com uma correspondente diminuição do teor de oxigênio (37).

Ainda não existe uma metodologia para extração de SH, oficialmente adotada, alguns autores têm utilizado extratores mais brandos como piro fosfato de sódio, agentes complexantes, ácido fórmico, misturas ácidas e solventes orgânicos (38) (39) (40) (41) (42). Em geral, estes métodos são bem sucedidos e dão resultados aceitáveis.

O processo de extração influi nas características do AH, particularmente na sua composição elementar (24) (25) (43), mesmo havendo risco de alterações estruturais, a maioria dos autores preferem a extração mais completa das SH utilizando álcalis (25) (29) (44), sendo o mais utilizado o procedimento recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (17) (33) (38) (45) (46) (43). A extração de SH por meio deste método é verificada primordialmente por dois mecanismos: a) rompimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas orgânicas entre si e com a superfície do mineral, e b) reação de troca de ligantes entre as hidroxilas do meio e os grupos carboxílicos e fenólicos da molécula da substância húmica, pelos quais a substância húmica está coordenada na superfície hidroxilada do mineral (9).

De acordo com Clapp *et al* (47) e Swift (48) o processo de extração alcalina compreende a ionização dos grupos ácidos, causando repulsão de cargas e expansão da macromolécula húmica resultando na transferência das SH da fase sólida para a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

solução. Tempos de extração de várias horas são necessárias por causa da despolimerização lenta de complexos de peso molecular elevado (29).

3.2.2.
Propriedades e caracterização de ácidos húmicos

Tradicionalmente, as substancias húmicas são consideradas por compreender 3 principais frações, distinguidas entre si por sua solubilidade e propriedades de adsorção. Ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (HUM) (30) (9) (27) (25) (43).

Os ácidos húmicos (AH), são definidos como associações nas quais predominam compostos hidrofóbicos (cadeias polimetilênicas, ácidos graxos, esteroides) estabilizados em pH neutro por forças hidrofóbicas dispersivas. A conformação dos AH cresce progressivamente de tamanho quando as forças oriundas das ligações hidrogênio são progressivamente aumentadas até um valor baixo de pH na qual floculam (49). Não é possível definir uma estrutura molecular detalhada para o AH pois é constituída por uma distribuição não-uniforme de grupos funcionais unidos por uma variedade de unidades alifáticas e aromáticas. (50) (27).

Na Figura 3-2 se apresenta uma estrutura esquemática de AH com base em C-RMN, pirólise analítica, e dados de degradação oxidativa, com massa molecular de 5539,7 g/ mol e uma fórmula empírica de $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$. A estrutura consiste de anéis aromáticos ligados por estruturas de alquilo de cadeia longa, de modo a formar uma rede flexível contendo espaços vazios que podem capturar e ligar-se a outros componentes orgânicos e inorgânicos (9). Ambos os grupos COOH e OH estão presente em abundância e ocupam posições tanto no anel aromático e cadeias laterais alifáticas, os quais apresentam certo número de possibilidades para a ligação de cátions, também pode prever-se que a dobragem das moléculas poderia trazer esses grupos em proximidade e gerar locais multidentados, permitindo que os íons metálicos possam interagir com mais de um agrupamento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

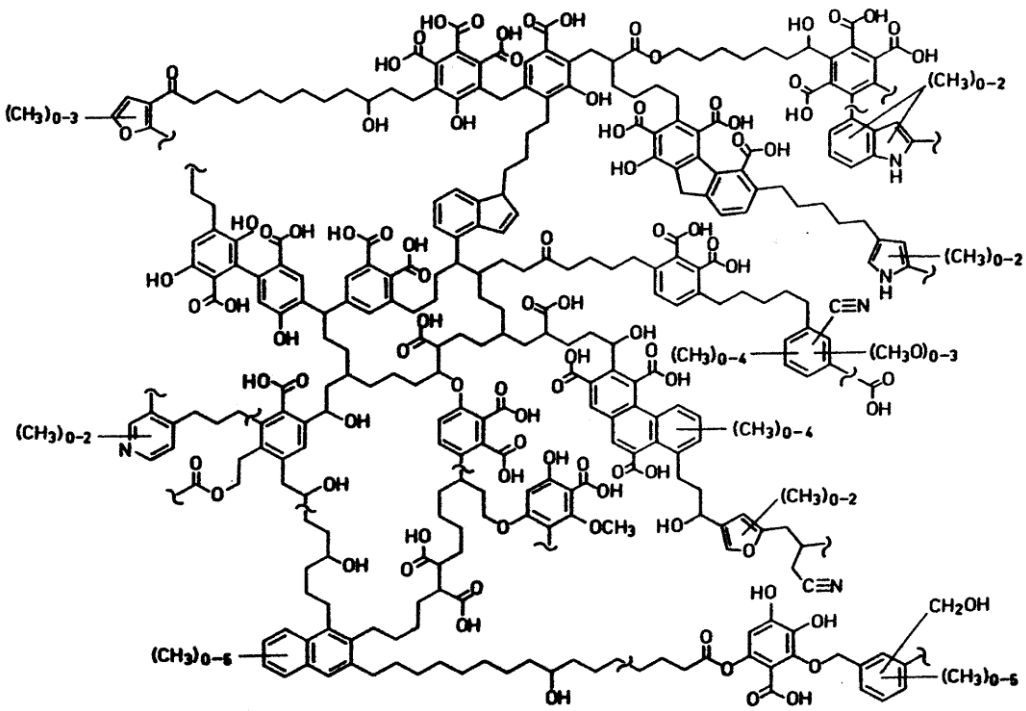


Figura 3-2: Estrutura proposta para o AH. Adaptado de Schulten e Schnitzer. (27)

A determinação de características estruturais do AH é essencial para o entendimento do comportamento da química de superfície. As características dependem dos fatores de formação do material de origem e são intensamente modificadas pelos procedimentos de extração (51).

Razões molares como H/C, N/C e O/C podem fornecer informações estruturais. Os valores baixos (<1), para a razão H/C sugerem estruturas de anéis aromáticos condensados, enquanto um alto valor da razão O/C pode ser indicativo do grau de substituição de oxigénio nesta estrutura (25). Embora a análise elementar não fornece nenhuma informação sobre a forma de cada ligação na molécula de AH, a informação é útil, especialmente em conjunto com a análise espectral.

Típicos picos de absorção encontrados em espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) de AH são: uma banda em 3300 cm^{-1} atribuído a estiramentos O-H; uma banda em 2900 cm^{-1} atribuída ao estiramento alifático C-H; faixas entre 1700 e 1650 cm^{-1} provenientes de C=O de cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos; bandas em 1600 – 1630 cm^{-1} devido ao estiramento C=C de grupos aromáticos; faixas entre 1400 e 1300 cm^{-1} atribuídas a C–O de grupos fenólicos,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

deformação de OH e estiramento antissimétrico de COO-, 1250 cm^{-1} estiramento C-O e deformação OH de COOH (9) (52) (53) (Figura 3-3).

Figura 3-3

Figura 3-3: Espectros de FTIR de AH extraídos de solo (39)

As técnicas de análise térmica, especialmente análise termogravimétrica (TGA) foram já aplicadas com êxito na pesquisa de substâncias húmicas, lignites e matéria orgânica natural (25).

No trabalho de Francioso *et al.*, (54), se apresentam três termogramas de AH extraído de diferentes fontes (Figura 3-4). O termograma da amostra de AH de turfa (P) apresenta um primeiro pico em 298°C em comparação ao segundo 403 ºC, indicando um maior teor de grupos menos termo resistentes em relação a grupos aromáticos. Na amostra de AH de leonardita (Le) ocorreu um primeiro efeito exotérmico em 299°C com uma perda de massa entre 9,5 e 16,8%, e um segundo a 470 ºC com uma perda de massa entre 13,9% e 71%. Já nos termogramas de AH de linhito observou-se que apresenta três picos de degradação; um primeiro pico exotérmico entre 275 e 289 ºC com uma perda de massa entre 6,2 e 12,5 %, um segundo pico por volta de 377 e 449 ºC com uma perda de massa entre 10,2 e 23,0%, e um terceiro pico por volta de 580 - 721 ºC com uma perda de massa entre 8,5 e 31,5%. Segundo estes termogramas o AH de linihto apresentou uma maior estabilidade estrutural, com predominância de estruturas aromáticas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

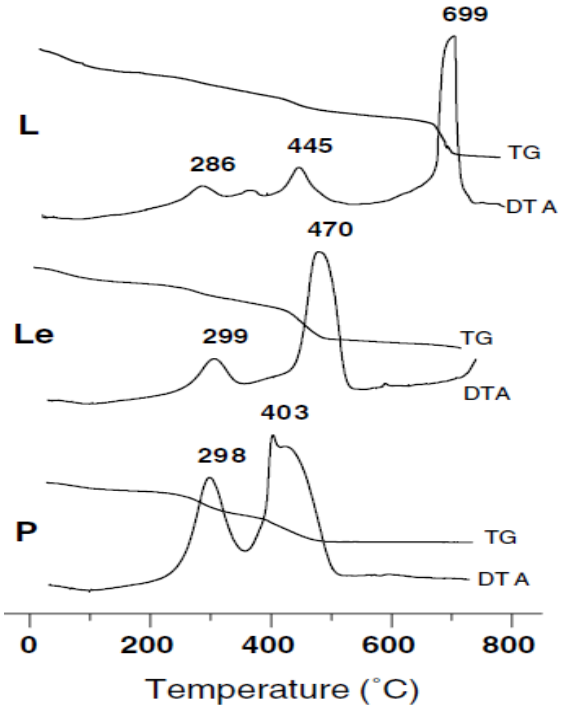


Figura 3-4: Curvas TG-DTA em atmosfera de ar de três ácidos húmicas extraídas de turfa (P), Leonardita (Le) e lenhite (L) (54).

Propriedades termogravimétricas de SH estão relacionados com as suas características estruturais. Além disso, as diferenças de forma das curvas de termogravimétrica e seus derivados podem dar pistas importantes sobre a origem, assim como fornecer informações importantes sobre a estabilidade térmica (55).

3.3. Poluição ambiental por metais pesados

Os metais pesados são os elementos possuindo pesos atómicos entre 63,5 e 200,6 g mol^{-1} e uma gravidade específica maior do que 5,0 g cm^{-3} (4). As formas mais tóxicas destes metais nas suas espécies iónicas são os estados de oxidação mais estáveis, por exemplo Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{2+}, As^{3+}, os quais podem reagir com moléculas biológicas do corpo para formar compostos bio-tóxicos extremamente estáveis (56).

Uns dois maiores problemas ambientais que afronta a humanidade estão relacionados com as atividades industrias, foi reportado que nas últimas duas décadas uma quantidade cada vez maior de resíduos industriais está sendo derramada em lagos, rios e mares (2) (3).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

No Brasil, aproximadamente 17% da vazão retirada total da água que atende à demanda para usos consuntivos, é destinado para o setor industrial, como é apresentado na Figura 3-5 (57).

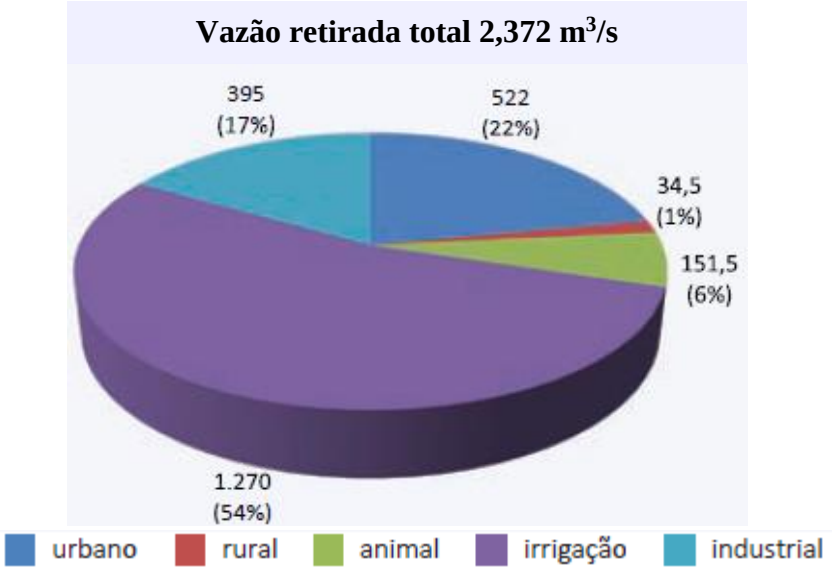


Figura 3-5: Distribuição das vazões de retirada para diferentes usos consecutivos
Informe de Conjuntura de Recursos hídricos 2013.

Com o rápido desenvolvimento das indústrias, tais como instalações de metalização, operações de mineração, indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, indústrias de papel e pesticidas, etc., grandes quantidades de metais pesados, são lançados direta ou indiretamente no ambiente, podem ser adsorvidos por plantas e animais e uma vez que entram na cadeia alimentar acumulam-se no corpo humano ocasionando efeitos graves para a saúde, incluindo a redução do crescimento e desenvolvimento, o câncer, danos em órgãos, danos no sistema nervoso e, em casos extremos, à morte (5) (58).

Através de rios e córregos, os metais pesados são transportados, tanto como espécies dissolvidas na água quanto como parte integrante de sedimentos em suspensão, as espécies dissolvidas na água têm maior potencial de causar efeitos mais deletérios (56).

A Tabela 3-2 lista os principais setores industriais que geram as maiores descargas de efluentes contendo metais pesados (7) (59).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 3-2: Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes

Industria	Metais
Operações de mineração	Cátions: Cu, Zn, Pb, Mn, U, ... Aníons: Cr, As, Se, V, ...
Operações de galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento de metais	Pb, Cu, Zn, Mn,Te, Cd,..
Geração de energia a partir de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn, . . .
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am, . . .
Operações especiais	Hg, Au e metais preciosos

As regulamentações ambientais tornaram-se cada vez mais rigorosas; consequentemente uma ampla gama de tecnologias de tratamento, tais como precipitação química, coagulação-floculação, flotação, troca iônica, adsorção, filtração por membrana (ultra filtração, osmose inversa, nano filtração e eletrodiálise), métodos eletroquímicos, e fotocatálise, têm sido desenvolvidos para a remoção de metais pesados a partir de águas residuais (4) (60) (61) .

A precipitação química é de longe o processo mais amplamente utilizado na indústria, porque é relativamente barato e simples de operar. Embora amplamente utilizada, a precipitação química tem algumas limitações. Em primeiro lugar, gera grandes volumes de lodo de densidade relativamente baixa, em segundo lugar a presença de uma mistura de metais no efluente gera um problema, uma vez que o pH para precipitar um metal pode colocar outro na solução e em terceiro lugar eles só são eficazes em efluentes contendo metais pesados em uma concentração > 1000 mg L^{-1} (4) (5) (7).

Adsorção por adsorventes de baixo custo e bioadsorventes, tais como; zeólitas, óxidos metálicos, SH, cinzas volantes, argila, carvão, musgo de turfa, resíduos de biomassa e quitosana; é reconhecido como um método eficaz e econômico para tratamento de águas residuais contendo baixa concentração de metais pesados, além de que estes adsorventes podem trabalhar em amplos intervalos de pH (4) (5) (36) (50) (62).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Embora muitas técnicas podem ser empregues para o tratamento de águas residuais carregadas de metais pesados, é importante notar que a escolha do tratamento mais adequado depende de alguns parâmetros básicos, tais como pH, concentração inicial do metal, o desempenho do tratamento global em comparação com outras tecnologias, impacto ambiental, o investimento de capital e custos operacionais, bem como a economia do processo.

3.3.1.Chumbo e Cadmio

Agentes tóxicos tais como asbestos, pesticidas, Pb, Cd, Cr, As, são os principais responsáveis pelos canceres humanos. A água encontra-se entre as principais fontes portadoras de poluição e cerca de 80% das doenças estão relacionadas com a água (3).

Na atualidade, dentre os usos e fontes industriais de exposição ao chumbo mais comuns, estão as atividades de mineração e fundição, exaustões de automóveis (combustíveis tratados com antidetonante tetraetilchumbo), a produção de ligas (bronze, latão), fabricação e recuperação de baterias, esmaltação de cerâmicas, fabricação de pigmentos, PVC e outros plásticos, borrachas, vidros, cabos elétricos, soldas de peças e de chapas metálicas, encanamentos, soldas, torneira (56) (63) (64).

O chumbo é um dos elementos mais tóxicos e é de interesse particular devido à sua toxicidade e a sua presença difundida no ambiente, e as formas inorgânicas são adsorvidos através da ingestão de alimentos e água, e inalação; um efeito especialmente grave de intoxicação por chumbo é o seu efeito teratogênico (64). Pode causar danos ao sistema nervoso central, danificar o rim, fígado e sistema reprodutivo, processos celulares básicos e funções cerebrais, inibe a síntese de hemoglobina. Os sintomas de intoxicação são anemia, insônia, dor de cabeça, tontura, irritabilidade, fraqueza dos músculos, alucinação e danos renais (50) (56).

Níveis ambientais elevados de cádmio em água, podem vir de uma variedade de fontes tais como indústrias mineradoras e de fundição, como uma impureza nos tubos de zinco galvanizados ou soldas contendo Cd em acessórios, aquecedores de água, refrigeradores de água e torneiras, estabilizantes para PVC, pigmentos em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

plásticos e vidro, assim como impurezas existentes nos produtos químicos agrícolas, lodo de esgoto, e de desgaste de pneus dos automóveis (1) (65) (66).

O cádmio foi classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como um dos contaminantes ambientais prioritários e como carcinógeno humano. Ingestão excessiva de Cd leva a danos dos rins e sistema renal, deformação esquelética (Itai-Itai), doenças cardiovasculares e hipertensão. Os sintomas frequentes de intoxicação por cadmio são: irritação gastrointestinal grave, dor muscular, anemia, descoloração dos dentes, perda de olfato e necrose no fígado e no rim (56) (60) (65).

Na Tabela 3-3 são apresentados os limites máximos permissíveis para lançamento de chumbo e cadmio em efluentes em corpos de água, segundo as Diretrizes de Qualidade Ambiental de Efluentes Industriais – EU EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), a resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução número 430 de 2011) (67) (68).

Tabela 3-3: Limites máximos permissíveis para o lançamento de efluentes industrias contendo chumbo e cadmio

Elemento	US EPA Mineração e processamento mineral	BRASIL CONAMA Resolução N° 430
Chumbo	0,10 mg L^{-1}	0,50 mg L^{-1}
Cadmio	0,10 mg L^{-1}	0,20 mg L^{-1}

3.4. Uso potencial de ácidos húmicos como adsorventes no tratamento de efluentes

Em geral, um adsorvente pode ser assumido como adsorvente de “baixo custo” se exige pouco processamento, é abundante na natureza, ou é um material de subprodutos ou resíduos de uma outra indústria. É claro que uma melhor capacidade de adsorção pode compensar o custo de processamento adicional (69).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

O mérito especial das fontes carbonosas (lignite, leonardita, exihumolita, carvões de baixo *rank*, etc.) é seu elevado teor de grupos funcionais que o torna um meio eficaz para a remoção de metais pesados de águas residuais (70). O principal reservatório dos grupos funcionais nestas fontes carbonosas são as substâncias húmicas (SH): ácidos húmicos, fúlvicos e huminas.

Numerosos estudos demonstraram uma capacidade significativa de ácidos húmicos para ligar-se com diferentes cátions metálicos. A capacidade de adsorção de cátions metálicos depende da origem dos AH e o seu pré-tratamento (extração) (71).

Houve estudos de adsorção de íons metálicos em lignite, em turfa, assim como os ácidos húmicos extraídos de carvão de diferentes *ranks* como de outras fontes de carbono (8) (26) (36) (42) (44) (50) (51) (62) (72) (73) (74) (75) (76) (77).

Os principais locais de ligação em AH e AF são geralmente atribuídas aos grupos carboxílicos e fenólicos presentes, embora outros grupos funcionais menos abundantes (por exemplo, grupos contendo N- e S-) podem também contribuir para a ligação dos cátions metálicos (62) (77).

As SH se ligam virtualmente a todas os metais de transição, incluindo os lantanídeos e actinídeos, e os metais alcalino-terrosos, embora a força da ligação depende muito fortemente da identidade química do cátion; a ligação é favorecida com metais mais moles tais como Pb e Cu sobre os metais mais duros tais como Cd ou Zn (27).

Interações SH-cátions (Al^{+3}, Ca^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}, etc.) exercem um controle sobre a reatividade dos cátions, incluindo a sua biodisponibilidade (30) (27) (51) (78) (71). Quando os AH e AF são dissolvidos na agua, a dissociação dos grupos funcionais ocorre, **($R\text{-}COOH = R\text{-}COO^- + H^+$)** e a molécula assume uma configuração esticada devido à repulsão dos grupos carregados. Após a adição de cátions de metais, a carga é reduzida através da formação de sais e a molécula entra em colapso, reduzindo assim sua solubilidade, sua estrutura se comprime por causa da ausência da repulsão eletrostática, adquirindo uma forma enovelada e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

compactada (9) (16). O ponto em que a precipitação ocorre será influenciada por fatores tais como força iónica, pH, concentração de ácido húmico e do tipo de cátion metálico.

Segundo Stevenson (9) existem quatro possibilidades de ligação de AH com metais. A ligação de cobre, por exemplo, pode ocorrer por meio de: 1) uma ponte de hidrogênio (**I**), 2) atração eletrostática a um grupo **COO**$^-$ carregado (**II**), 3) a formação de uma ligação coordenada com um único grupo doador **(III),** 4) e a formação de uma estrutura de quelato (anel), pela combinação dos sítios ativos de um grupo carboxílico e fenólico (**IV**).

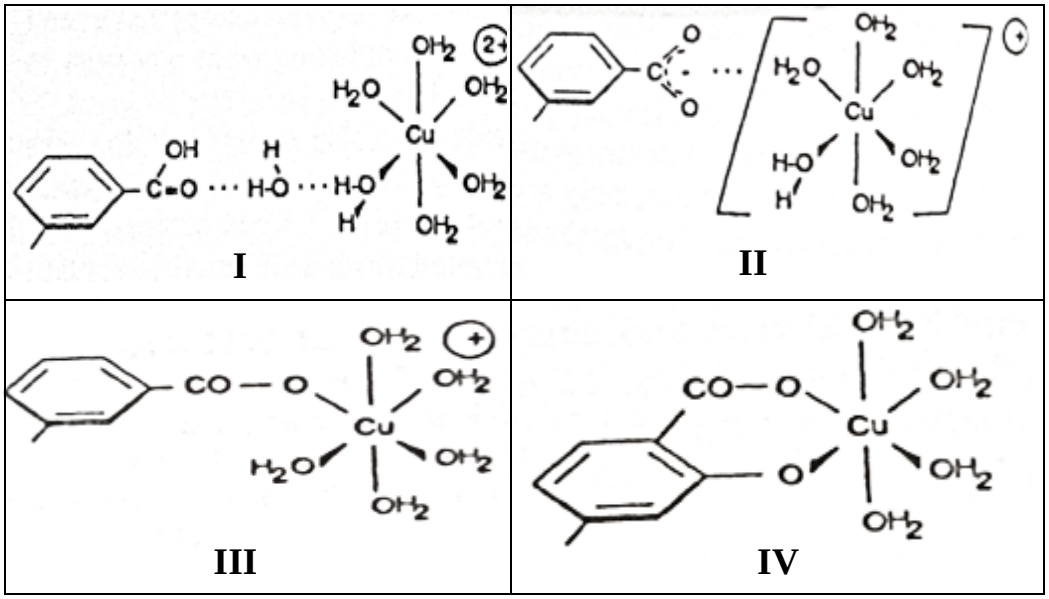


Figura 3-6: Sítios reativos com afinidades de ligação de forças fracas de atração e formação de ligações de coordenação altamente estáveis (9).

Primeiro se formam os complexos mais estáveis, assim as estruturas tipo III e IV representam as formas predominantes quando as SH estão presentes em abundancia, a ligação nos locais mais fracos (I e II) torna-se cada vez mais importante enquanto os sítios mais fortes se tornam saturados.

Manunza *et al.*, (79) mostraram que diferentes classes de sítios nos AH estão envolvidos na ligação de cátions metálicos, a afinidade para a matriz húmica seguiu a ordem: Cu> Pb> Mn >>Cd, os grupos fenólicos dos AH desempenharam um papel relevante na ligação de Cu enquanto Cd ligou-se exclusivamente a grupos carboxílicos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Segundo Landonin e Margolina (80), a afinidade considerável dos íons Pb para AH é atribuída a sua fácil formação de complexos. A adsorção de Cu e Pb não foi dependente de forças iónicas da solução, mas um aumento da força iónica resulta em uma redução da adsorção dos íons Cd e Zn.

Havelcová *et al.*, (36) estudaram a adsorção de cátions metálicos (Pb, Zn, Cu e Cd) em AH extraídos a partir de lignite, seus resultados mostram uma alta capacidade de adsorção para os cátions de Pb^{+2} e Cd^{+2}.

Erdogan *et al.*, (71) verificaram que a interação de AH derivado do carvão oxidado com cátions metálicos aumenta com o pH, decresce com a concentração de íons metálicos, e aumenta com a concentração de AH. As diferenças na capacidade de sorção de determinados íons metálicos sobre o AH foram ilustradas pela série: Fe> Pb> Cu≥ Al> Zn, Fe> Pb> Al> Cu> Zn a pH 2,5 e 3,5.

Orsetti *et al.*, (81) observaram a partir de técnicas espectroscópicas, que a ligação inicial do metal (ligação de alta afinidade), correspondem a uma complexação bi ou multidentada com os íons carboxilato do AH, incluindo a ligação entre grupos de diferentes moléculas húmicas, promovendo a agregação; os outros íons metálicos remanescentes (ligação de baixa afinidade) se ligaram a grupos ligantes individuais (Figura 3-7).

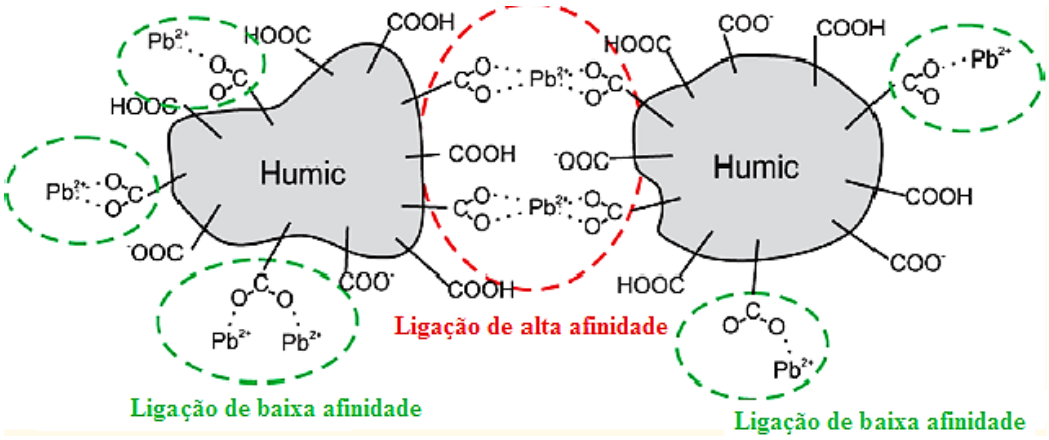


Figura 3-7: Grupos de ligação disponíveis na molécula de AH (81).

Da literatura apresentada pode-se resumir que existem opiniões diferentes sobre as ligações AH-metal devido a que as funciones dos determinados grupos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

funcionais dos AH não são claramente explicados; também as diferentes condições experimentais (pH, temperatura, força iônica, etc.) afeitam a intensidade e o modo de ligação AH-metal.

3.5. Mecanismos de adsorção

O processo de adsorção, é um fenómeno de superfície, através do qual uma mistura de fluidos multicomponente (gás ou líquido) é atraído para a superfície de um adsorvente sólido e, através de ligações físicas ou químicas é aderido à superfície do adsorvente; é reconhecido como o mais eficaz e promissor abordagem amplamente utilizado em processos de tratamento de águas residuais contendo metais pesados (50) (61).

A adsorção oferece flexibilidade no projeto e funcionamento e, em muitos casos, produzem efluentes tratados de alta qualidade. Além disso, por causa de adsorção é por vezes reversível, adsorventes podem ser regenerados por um processo de dessorção adequado (4).

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química; as principais diferencias são apresentadas na Tabela 3-4 (82).

A adsorção física não possui sítios específicos, não envolve o compartilhamento ou transferência de elétrons, o que mantém a individualidade das espécies que interagem. As interações são reversíveis e o adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças do tipo van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), cujos níveis de energia são próximos aos níveis de energia de condensação.

A adsorção química é específica e existe o compartilhamento ou transferência de elétrons. O adsorvato encontrasse ligado (por exemplo, ligação covalente) à superfície, por forças cujos níveis de energia se aproximam aos de ligações químicas (83).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Tabela 3-4: Comparação entre fisissorção e quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Calor de adsorção inferior a 20 kJ mol^{-1}	Calor de adsorção superior a 20 kJ mol^{-1}
As forças de atração são as forças de Van der Waal´s.	As forças de atração são as forças de ligação química.
Usualmente toma lugar a baixas temperaturas e decresce com o incremento da temperatura.	Toma lugar a temperaturas elevadas
Não é muito especifica	É grandemente especifica
Se forma em multicamadas moleculares	Se forma em monocamadas moleculares
Não requere nenhuma energia de ativação	Requere de energia de ativação.
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fatores importantes devem ser considerados durante o processo de adsorção, tais como: a natureza da interação entre adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão da adsorção (monocamada ou multicamada), interação do solvente com superfície sólida (efeito solvatação) e os efeitos da temperatura e pH.

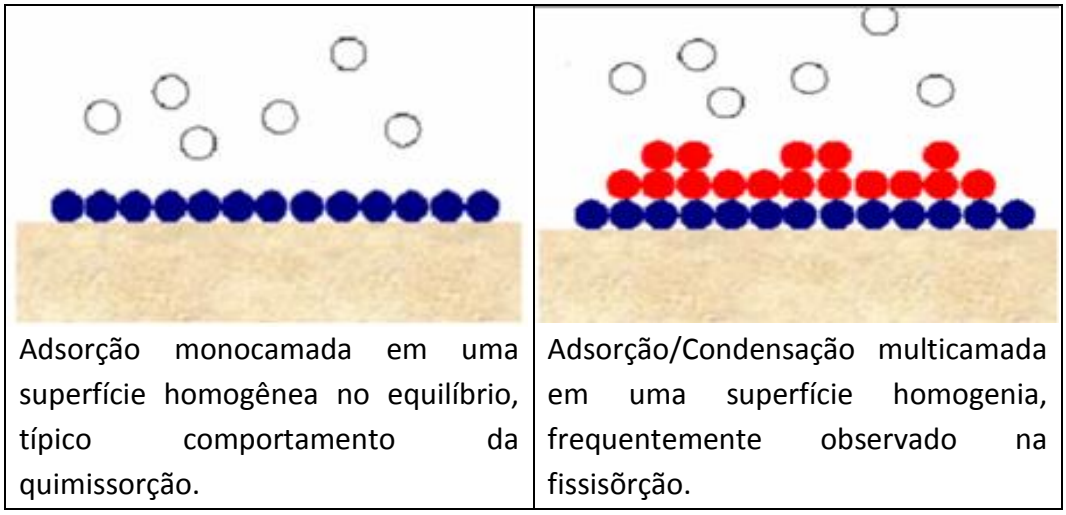


Figura 3-8: Tipos de adsorção (84).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

3.5.1.
Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção, são relações de equilíbrio, as quais descrevem como os adsorvatos interagem com os adsorventes (relação entre a quantidade adsorvida e quantidade remanescente na solução) a temperatura constante, e, portanto, são críticos para descrever a adsorção em termos quantitativos. Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno que regula a retenção (ou liberação) de uma substancia a partir da superfície do adsorvente, a forma da isoterma fornece uma série de informações de primeira vista sobre as propriedades químicas e físicas do material adsorvente e sobre os rendimentos do processo de adsorção (61) (85) (84).

Ao longo dos anos, uma grande variedade de modelos de isotermas foram aplicadas para descrever os dados experimentais de adsorção, visando avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente; entre as modelos mais conhecidos tem-se: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins e Radke-Prausnitz entre outros (61).

Por uma questão de conveniência, os modelos explícitos e simples são preferidos para serem empregados; estes incluem vários modelos de dois e três parâmetros. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson são os modelos mais empregados em pesquisas sobre adsorção de cátions em ácidos húmicos (36) (77) (86) (87) (88).

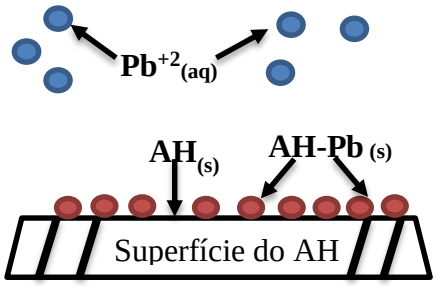
3.5.1.1.
Modelo da isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma das isotermas mais empregadas para descrever fenômenos de adsorção, se baseia em quatro suposições: 1) a adsorção é limitada a uma cobertura monocamada, 2) todos os sítios da superfície são iguais e só se pode acomodar uma molécula adsorvida, 3) toda a adsorção ocorre através do mesmo mecanismo e 4) a capacidade de uma molécula para ser adsorvido sobre um determinado local é independente da ocupação dos sítios vizinhos (85). Dentro do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção máxima (**q_{max}**) é suposta coincidir com a saturação de um número fixo de sítios na superfície idênticos.

Uma maneira de chegar à isoterma de adsorção é a de considerar o equilíbrio adsorção – dessorção (84) (61) , por exemplo no caso da adsorção do cátion Pb^{+2} no AH:



$$\mathbf{AH}_{(s)} + Pb^{+2}_{(aq)} \leftrightarrows AH - Pb_{(s)} \qquad \textbf{Eq. 3-1}$$

$$\mathbf{K}_{ads} = \frac{\{AH - Pb_{(s)}\}}{\{\mathbf{AH}_{(s)}\}\{Pb^{+2}_{(aq)}\}} \qquad \textbf{Eq. 3-2}$$

K_{ads} é desenvolvida assumindo que existe um número fixo de sítios de adsorção na superfície.

Tem-se:

θ = fração relativa a quantidade de sítios ativos do AH ocupados.

$$0<\theta<1$$

{AH-Pb $_{(s)}$} = Proporcional à fração dos sítios ativos do AH ocupados pelos cátions de Pb^{+2} no equilíbrio.

{$Pb^{+2}_{(aq)}$} = C_e, é a concentração dos cátions Pb^{+2} remanescentes na solução no equilíbrio, mg L^{-1}.

{AH $_{(S)}$} = Proporcional à fração de sítios ativos não ocupados no AH no equilíbrio.

$$\frac{\{AH - Pb_{(s)}\}}{\{\mathbf{AH}_{(s)}\}} = \frac{\theta}{1-\theta} \qquad \textbf{Eq. 3-3}$$

Substituindo a Eq. 3-3 na Eq. 3-2:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

$$\mathbf{K}_{ads} = \frac{\boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{C_e}(\mathbf{1} - \boldsymbol{\theta})} \qquad \textbf{Eq. 3-4}$$

Rearranjando a eq. 3-4, obtém-se:

$$\boldsymbol{\theta} = \frac{\mathbf{K}_{ads} * \boldsymbol{C_e}}{\mathbf{1} - \mathbf{K}_{ads} * \boldsymbol{C_e}} \qquad \textbf{Eq. 3-5}$$

É possível definir θ, como a razão entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção máxima, assim tem-se:

$$\boldsymbol{\theta} = \frac{\boldsymbol{q_e}}{\boldsymbol{q_{max}}} \qquad \textbf{Eq. 3-6}$$

Substituindo a Eq. 3-6 na Eq. 3-5, obtém-se o modelo da isoterma de Langmuir:

$$\boldsymbol{q_e} = \frac{\boldsymbol{q_{max}} * \mathbf{K}_{ads} * \boldsymbol{C_e}}{\mathbf{1} + \mathbf{K}_{ads} * \boldsymbol{C_e}} \qquad \textbf{Eq. 3-7}$$

Onde:

q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio, mg g^{-1} (mg do cátion adsorvido por unidade de massa do AH).

q_{max} é a capacidade de adsorção máxima, mg g^{-1}.

C_e é a concentração do cátion remanescente na solução no equilíbrio, mg L^{-1}.

K_{ads} é a constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção L mg^{-1}.

A forma linearizada da equação de Langmuir é:

$$\frac{\boldsymbol{C_e}}{\boldsymbol{q_e}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{K}_{ads} * \boldsymbol{q_{max}}} + \frac{\boldsymbol{C_e}}{\boldsymbol{q_{max}}} \qquad \textbf{Eq. 3-8}$$

As constantes de Langmuir, q_{max} e K_{ads} , podem ser obtidas a partir dos coeficientes angular e linear da reta C_e/q_e versus C_e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

3.5.1.2.
Modelo da isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica e é adequada para uma superfície altamente heterogénea e considera a adsorção multicamada. É representado pela equação (85) :

$$q_e = K_f\, C_e^{\,1/n} \qquad \textbf{Eq. 3-9}$$

Onde:

q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio, mg g^{-1}.

C_e é a concentração do cátion remanescente na solução no equilíbrio, mg L^{-1}.

***K_f* é** a Constante de Freundlich, relativo à capacidade de adsorção, L g^{-1}.

1/***n*** representa a intensidade de adsorção (adimensional)

A Eq. 3-9 é frequentemente é utilizada na forma linear, aplicando logaritmos a ambos lados da equação, tem-se:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \qquad \textbf{Eq. 3-10}$$

A representação gráfica de **log q_e** versus **log C_e** é uma função linear, cuja inclinação é igual a **1/n** e a interseção como o eixo **log q** é igual **log K_f**.

Quanto maior o valor de **n** maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção (87).

No momento, a isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas de carvão ativado (61).

3.5.1.3.
Modelo da isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é um híbrido dos modelos de Langmuir e Freundlich, que incorporam três parâmetros em uma equação empírica. O modelo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

tem uma dependência linear sobre a concentração no numerador e uma função exponencial no denominador; consequentemente pode representar o equilíbrio da adsorção sobre uma vasta gama de concentrações, e pode ser aplicada tanto em sistemas homogéneos ou heterogéneos devido à sua versatilidade (89) (61).

O modelo é representado pela equação:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^{\beta}} \qquad \textbf{Eq. 3-11}$$

Onde:

$\mathbf{q_e}$ é capacidade de adsorção no equilíbrio, mg g^{-1}.

$\mathbf{C_e}$ é a concentração do cátion remanescente na solução no equilíbrio, mg L^{-1}.

K_{RP} é a constante de Redlich-Peterson, L g^{-1}.

α é a constante de Redlich-Peterson, L^{β} $mg^{-\beta}$.

β é o expoente que se encontra na faixa de 0 e 1.

Quando o expoente β é igual a 0, a Eq. 3-11 transforma-se na lei de Henry. Enquanto se o expoente β = 1, a Eq. 3-11 converte-se para a forma de Langmuir (50) (73).

Aplicando logaritmos a ambos lados da eq. 3-11, tem-se:

$$\ln\left(K_{RP}\frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln(\alpha) + \beta \ln(C_e) \qquad \textbf{Eq. 3-12}$$

Normalmente, um procedimento de minimização é adotado para resolver esta equação, maximizando o coeficiente de correlação entre os pontos de dados experimentais e previsões do modelo teórico com suplemento Solver função do Microsoft Excel.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

3.5.2.
Cinética de adsorção

Adsorção é um processo dependente do tempo, para uma ótima interpretação precisa-se entender dois princípios básicos: equilíbrio e cinética. Os dados termodinâmicos só fornecem informações sobre estado final de um sistema, mas cinética trata de alterações nas propriedades químicas no tempo e se preocupa especialmente com taxas de variação ao longo do tempo (90).

A previsão da taxa à qual ocorre a adsorção para um dado sistema é provavelmente o fator mais importante no projeto do sistema de adsorção, com o tempo de residência do adsorvato controlado pela cinética do sistema (86) (91) (92).

Numerosos modelos cinéticos têm descrito a ordem de reação dos sistemas de adsorção com base na concentração da solução; estes incluem primeira ordem e de segunda ordem reversíveis e os de primeira ordem e de segunda ordem irreversíveis. Por outro lado, as ordens de reação com base na capacidade do adsorvente também foram apresentadas, tais como a equação de pseudo primeira ordem de Lagergren e a expressão de pseudo segunda ordem de Ho (86) (90) (92).

Geralmente, a adsorção dos íons metálicos aumenta com tempo até atingir o equilíbrio entre a quantidade de íons adsorvidos e a quantidade de íons remanentes na solução. Na maioria dos artigos publicados as reações de adsorção ocorrem rapidamente em estágios iniciais e gradualmente diminuiu até alcançar seu estado de equilíbrio (93) (94).

Numerosos experimentos de cinética de adsorção de íons metálicos em AH foram estudados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (92) (95).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

3.5.2.1.
Modelo de Pseudo Primeira Ordem

O modelo de Lagergren (1989) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção de um sistema solido-liquido com base nas capacidades de adsorção dos sólidos (91) (86) (90). É representado pela seguinte equação:

$$\frac{\mathbf{dq_t}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k_1}(\mathbf{q}_e - \mathbf{q_t}) \qquad \textbf{Eq. 3-13}$$

Integrando a Eq. 3-13 para as condições de contorno de t=0 até t=t e q_t=0 até q_t=q_t, obtém-se:

$$\mathbf{log}\left(\frac{\mathbf{q}_e}{\mathbf{q}_e - \mathbf{q_t}}\right) = \frac{\mathbf{k_1}}{\mathbf{2,303}}\mathbf{t} \qquad \textbf{Eq. 3-14}$$

Esta equação representa a taxa de uma reação de pseudo primeira ordem.

Onde:

$\mathbf{q_e}$ é a capacidade de adsorção no equilíbrio, mg g^{-1}.

$\mathbf{q_t}$ é a capacidade de adsorção no tempo t, mg g^{-1}.

$\mathbf{k_1}$ é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, min^{-1}.

Segundo Azizian (90) é necessário salientar que a constante de velocidade de reação ($\mathbf{k_1}$) na Eq. 3-13 é uma combinação das constantes de velocidade adsorção (**ka**) e dessorção (**kd**) e não é a constante de velocidade intrínseca, a qual é erroneamente relatado na literatura.

A Eq. 3-14 pode ser reorganizada para obter uma forma linear:

$$\mathbf{log}(\mathbf{q}_e - \mathbf{q_t}) = \mathbf{log}(\mathbf{q}_e) - \frac{\mathbf{k}}{\mathbf{2,303}}\mathbf{t} \qquad \textbf{Eq. 3-15}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

A formação de uma linha reta no gráfico **log (q_e-q_t)** contra **t**, sugere a possível aplicação deste modelo cinético aos dados experimentais. Para relacionar esta equação como os dados obtidos experimentalmente o termo $\mathbf{q_e}$ deve ser conhecido.

3.5.2.2.
Modelo de Pseudo Segunda Ordem

Uma expressão de velocidade de segunda ordem com base na capacidade sólido foi também apresentada para a cinética de adsorção de íons metálicos (96) (97). A vantagem da utilização deste modelo é que não há nenhuma necessidade de se conhecer a capacidade de equilíbrio a partir das experiências, uma vez que pode ser calculado a partir do modelo, ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção. Além disso, a taxa de adsorção inicial também pode ser obtida a partir deste modelo.

Este modelo assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados, a lei de taxa de reação pode ser escrita assim

$$\frac{\mathbf{d(\theta)_t}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k_2[(\theta)_e - (\theta)_t]^2} \qquad \textbf{Eq. 3-16}$$

Onde:

$\mathbf{(\theta)_t}$ é o número de sítios ativos do adsorvente ocupados em qualquer tempo, t;

$\mathbf{(\theta)_e}$ é o número de sítios ativos do adsorvente ocupados no equilíbrio.

O número de sítios ativos do adsorvente e proporcional à capacidade de adsorção, a Eq. 3-16 pode ser escrita:

$$\frac{\mathbf{dq_t}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k_2(q_e - q_t)^2} \qquad \textbf{Eq. 3-17}$$

Onde:

$\mathbf{q_e}$ é a capacidade de adsorção no equilíbrio, mg g^{-1}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

$\mathbf{q_t}$ é a capacidade de adsorção no tempo t, mg g^{-1}.

$\mathbf{k_2}$ é a constante de taxa de adsorção de pseudo segunda ordem, g $mg^{-1}min^{-1}$

É preciso salientar que a constante de taxa do modelo de pseudo-segunda-ordem $\boldsymbol{k_2}$ é uma função complexa da concentração inicial do soluto (90).

Integrando a Eq. 3-17 para as condições de contorno t = 0 para t = t e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se:

$$\mathbf{q_t} = \frac{\mathbf{k_2 q_e^2 t}}{\mathbf{1 + k_2 q_e t}} \qquad \textbf{Eq. 3-18}$$

A Eq. 3-18 pode ser reorganizada para obter uma forma linear:

$$\frac{\boldsymbol{t}}{\boldsymbol{q_t}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{k_2 q_e^2}} - \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{q_e}}\boldsymbol{t} \qquad \textbf{Eq. 3-19}$$

A taxa inicial de adsorção é representada por h (mg g^{-1} min^{-1}):

$$\mathbf{h} = \mathbf{k_2}\boldsymbol{q_e^2} \qquad \textbf{Eq. 3-20}$$

As constantes do modelo de pseudo-segunda ordem podem ser determinadas experimentalmente por plotar $\mathbf{t/q_t}$ contra **t**. Embora existam muitos fatores que influenciam a capacidade de adsorção, incluindo a concentração inicial do adsorvente, a temperatura de reação, o valor do pH da solução, o tamanho das partículas de adsorvente e a natureza do soluto, o modelo cinético visa unicamente avaliar os efeitos dos parâmetros observáveis sobre a taxa global (96).

Este modelo tem sido aplicado com sucesso para a adsorção de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas (86) (98) (99) (96).

3.5.2.3.
Energia de ativação

Outra consideração importante no processo de adsorção, é poder determinar desde o ponto de vista cinético qual é a etapa determinante deste processo de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

transferência de massa com reação química. Para isto é preciso determinar a energia de ativação, E_a, do processo. Arrhenius demostrou empiricamente que a constante de taxa ***k*** está relacionada com a temperatura absoluta T, pela equação:

$$\mathbf{k = A_0 * e^{\frac{-Ea}{RT}}} \qquad \textbf{Eq. 3-21}$$

Onde:

k corresponde a constante de taxa de adsorção.

Ea é a energia de ativação expressada em kJ mol^{-1}.

$\mathbf{A_0}$ é a constante de Arrhenius, g mg^{-1} min^{-1}.

R a constante dos gases, 8,314 J mol^{-1} K^{-1}.

T temperatura, K.

Está equação é válida tanto para as etapas de difusão quanto para a reação química, uma vez que ambas dependem da temperatura.

Rearranjando a Eq. 3-21, é obtida a seguinte expressão:

$$\mathbf{\ln k = \ln(A_0) - \frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{Eq. 3-22}$$

As possíveis etapas determinantes da cinética global da adsorção de íons metálicos em diferentes adsorventes podem ser: I) o fenómeno de difusão das espécies metálicas da solução aquosa que os contém e / ou a difusão intrapartícular no interior do adsorvente II) eventual reação química entre os íons e o adsorvente, III) Um mecanismo comum entre estas etapas (60).

3.5.3.
Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção

Outra maneira de caracterizar o processo de adsorção é através da determinação dos parâmetros termodinâmicos; foi relatado na literatura que a temperatura afeita na capacidade de adsorção, quando a capacidade de adsorção

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

incrementa com um aumento da temperatura, afirma-se que o processo é endotérmico, enquanto se diminui é exotérmico.

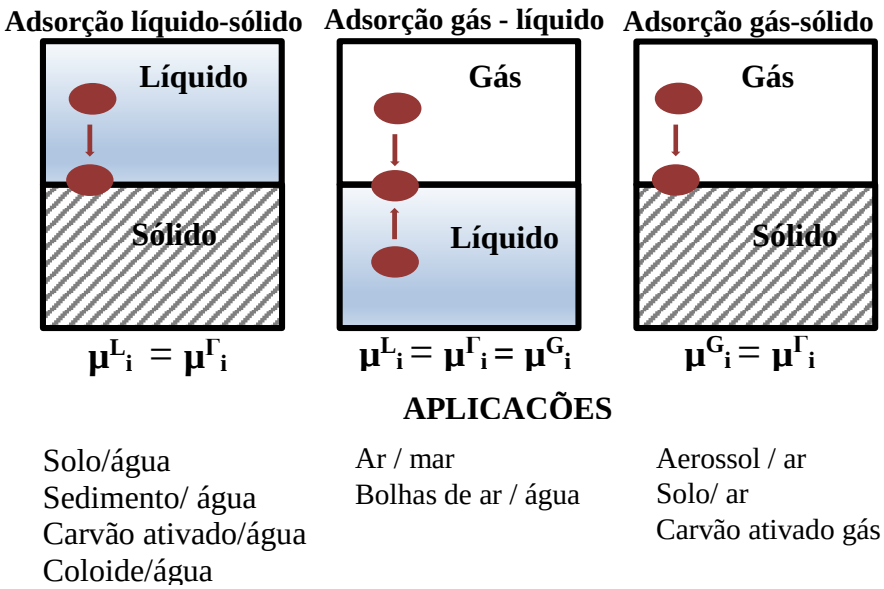


Figura 3-9: Exemplos de equilíbrio da adsorção encontradas em sistemas ambientais naturais e artificiais (100).

Em base ao princípio de equidade de potencial químico, no equilíbrio, se pode escrever $\mu^\Gamma_i = \mu^L_i$, onde o subscrito Γ, representa a interfase solido-liquido, *i* representa o componente (cátion) adsorvido. Em síntese, isto dá uma relação entre a concentração do cátion na superfície do AH, e a concentração do cátion remanescente na solução no equilíbrio, C_e.

Assim:

$$\mu^L_i = \mu^\Gamma_i \qquad \textbf{Eq. 3-23}$$

Mediante a definição de potencial químico, obtém-se a seguinte equação:

$$\mu_i^{L0} + RT \ln a_{iL} = \mu_i^{\Gamma 0} + RT \ln a_{i\Gamma} \qquad \textbf{Eq. 3-24}$$

Onde:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

μ^{L0}_i é o potencial químico padrão do componente i, na fase líquida.

R é constante universal dos gases 8,314 J mol K^{-1}

T é a temperatura em K

α_{iL} é a atividade do componente i, na fase liquida.

$\mu^{\Gamma 0}_i$ é o potencial químico padrão do componente i, na interfase.

α_{ir} é a atividade do componente i, na interfase.

Rearranjando a Eq. 3-22, obtém-se:

$$ln(\frac{a_{i\Gamma}}{a_{iL}}) = \left[-\frac{\mu_i^{\Gamma 0} - \mu_i^{L0}}{RT}\right] = ln(K_{eq}) \qquad \textbf{Eq. 3-25}$$

$$ln(K_{eq}) = \left[-\frac{\Delta G^o}{RT}\right] \qquad \textbf{Eq. 3-26}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o \qquad \textbf{Eq. 3-27}$$

Onde:

ΔG° é a variação da energia padrão de Gibbs, kJ mol^{-1}

ΔH° é a variação de entalpia padrão, kJ mol^{-1}.

ΔS° é a variação de entropia padrão, J mol K^{-1}.

K_{eq} é a constante de equilíbrio.

R é constante universal dos gases, 8,314 J mol K^{-1}.

Substituindo a Eq.3-27 na Eq. 3-26, obtém-se:

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \qquad \textbf{Eq. 3-28}$$

Na literatura têm sido relatados diversos estudos conduzidos para determinar os parâmetros termodinâmicos em processos de adsorção de cátions em diferentes adsorventes. As estimativas foram feitas através da variação do parâmetro termodinâmico de Langmuir (K_{ads}), relativo à energia de adsorção, com a temperatura (101) (50) (73) (102).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB

Substituindo o valor do parâmetro K_{ads} pelo valor da constante de equilíbrio, obtém-se:

$$\ln(K_{ads}) = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \qquad \textbf{Eq. 3-29}$$

Vários fatores podem contribuir para o processo de adsorção, tais como: atração eletrostática, ligação covalente, ligação de hidrogênio ou interação apolar e polar entre o adsorvato e adsorvente. A dessolvatação das espécies a partir da interface, devido à adsorção de moléculas e a solvatação das espécies em solução, também contribui para energia total do sistema (50) (61).

Um resultado comum a partir de estudos realizados para adsorção de íons metálicos em AH é, que as entalpias das reações de complexação são pequenos, mesmo quando são exotérmicos ou endotérmicos (27).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312981/CB