

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material empregado para a extração do AH

Foram empregadas amostras de carvão mineral (ROM), composto de linhito, carvão sub betuminoso e betuminoso alto volátil, provenientes da bacia Carbonífera de Santa Catarina na região de Criciúma, no sul de Brasil. A coleta da amostra foi feita do subsolo. Trata-se de um carvão com baixo poder coqueificável e média capacidade energética que admite algum beneficiamento e transporte a curta distância (14) (103).

A Tabela 4-1 apresenta os resultados da análise imediata (umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo) e análise elementar das amostras de carvão mineral em estudo.

Tabela 4-1: Características e Composição Elementar do Carvão Mineral

Análise Imediata (% m/m, bs) ^a				Composição elementar (% m/m, bs) ^a				
Umidade	Cinzas	Matéria Volátil	Carbono Fixo ^b	C	H	N	S	O ^c
3,40	56,44	24,07	19,49	34,20	2,90	0,50	4,00	1,96

^a bs = base seca; ^b Valor calculado por diferença (100-Cz-Mv); ^c calculado por diferença (100- (C+H+N+Cz+S))

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação da amostra de Carvão Bruto

A amostra sólida empregada foi quarteada e seca ao ar, triturada em moído de almofariz com pistilo motorizado e peneirada para malha < 0, 177 mm (mesh 80) com o objetivo de melhorar o contato com as soluções durante a oxidação e

extração do AH (Figura 4-1). Posteriormente a amostra foi seca em estufa a 60°C até peso constante (10 horas).

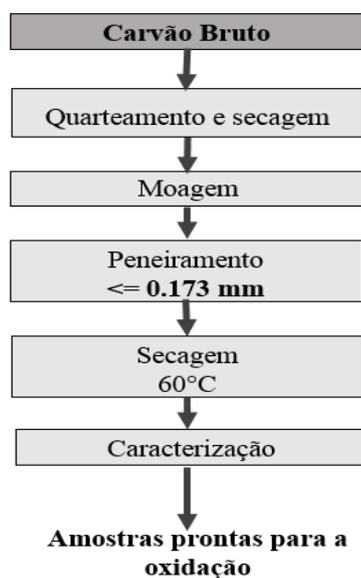


Figura 4-1: Fluxograma das etapas da preparação do carvão bruto

4.2.2. Oxidação do Carvão bruto

A oxidação da amostra foi realizada segundo a metodologia de Trompowsky (104) empregando-se 2g de carvão bruto seco e 20 ml de ácido nítrico (HNO₃) 40% (v/v). A suspensão foi submetida a refluxo durante 4 horas e a seguir foi mantida em temperatura ambiente por 12 horas. Após resfriamento e decantação da amostra carbonosa, o sobrenadante foi separado por centrifugação a 4000 rpm por 10 min e posteriormente descartado.

A concentração de 40% (v/v) para a solução de HNO₃ no processo de oxidação do carvão foi recomendada por Cosme (18), para a obtenção do maior rendimento de AH.

4.2.3. Extração do Ácido Húmico

A extração do AH a partir das amostras de carvão mineral previamente oxidadas foi realizada segundo adaptação do método recomendado pela IHSS (105) e é apresentado na Figura 4-2.

O resíduo sólido de carvão oxidado foi transferido para um frasco *Erlenmeyer* de 500 ml ao qual foram adicionados 25 ml de solução de NaOH 1M, ajustou-se o volume da solução para manter a relação sólido - líquido de 1/10 (m/v) com solução de NaOH 0,01 M. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica por 4 horas à temperatura ambiente e a seguir deixada em repouso durante a noite para decantação da amostra carbonosa. O sobrenadante, contendo a fração de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF), foi separado por centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos.

Este procedimento foi repetido até que o sobrenadante ficasse incolor e límpido (6 extrações) indicando extração exaustiva das SH (AH+AF). Os sobrenadantes da extração alcalina foram coletados em um mesmo recipiente e a seguir o pH da solução foi acidificado até $\text{pH} < 1$ com solução de HCl 6 M. Após 16 horas de repouso o precipitado (AH) foi separado do sobrenadante (AF) por centrifugação a 5500 rpm por 10 minutos.

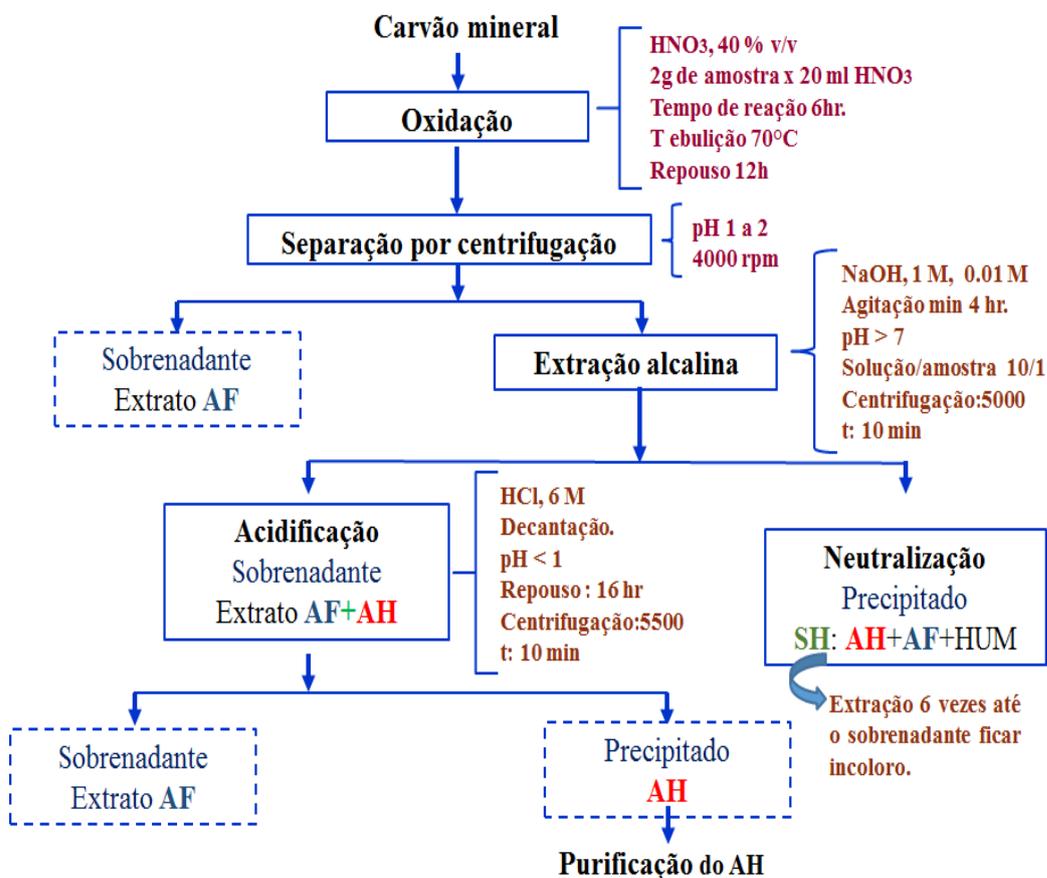


Figura 4-2: Fluxograma da extração dos AH - Procedimento batelada IHSS adaptado.

4.2.4. Purificação do Ácidos Húmico

O AH obtido após separação do AF, foi purificado com solução de HF/HCl (5%/5%, V/V) sob agitação mecânica de 2 horas, repetindo-se três vezes o procedimento (37) (40) (75). O AH purificado foi lavado três vezes com água destilada centrifugado a 5500 rpm por 10 min. O precipitado foi transferido para sacolas de membrana SPECTRA/POR (corte 6,000-8,000 Da) para serem dialisadas em água deionizada até atingir pH neutro (28).

Finalmente o AH dialisado foi congelado -80 °C num ultrafreezzer (LIOTOP UFR30) e depois seco por liofilização a 4×10^{-3} bar (Liofilizador LABCONCO FreeZone 2.5) (Figura 4-3). O processo de secagem via liofilização se estendeu uma semana.

Aa eficiência de extração foi determinada gravimetricamente relacionando-se a massa seca de AH obtido com a inicial do carvão mineral. A amostra purificada de AH foi armazenada em um dessecador com sílica-gel para posterior caracterização e emprego como material adsorvente.



Figura 4-3: a) Fotografia do processo de dialises com água destilada. b) Fotografia do processo de liofilização do AH.

4.3. Caracterização do AH obtido

4.3.1. Determinação da composição elementar

A determinação da composição elementar foi realizada em analisador elementar orgânico automático modelo Perkin Elmer 2.400, com amostras de 4 mg de AH. Os valores obtidos para (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) foram corrigidos para base seca e o teor de oxigênio (O) foi determinado por diferença, descontados os teores de cinzas obtidos com a análise termogravimétrica (28) (104). As razões atômicas C/N, H/C e O/C também foram calculadas. A razão C/N informa sobre a inserção de N na estrutura da amostra e a razão H/C informa sobre o grau de aromaticidade: quanto menor o índice H/C, mais condensada será a estrutura (71) (106).

4.3.2. Determinação do teor de acidez do AH

O total dos grupos ácidos: Carboxílicos e hidroxifenólicos do AH, foram determinados usando procedimentos padrões empregados na literatura (9) (28) (30) (40) (107).

4.3.2.1. Determinação do teor da acidez total

Para determinação da acidez total adicionou-se a um *erlenmeyer* de 100 mL, 0,1 g de AH e 20 mL de solução de Ba (OH)₂ 0,1 M, preparada com água destilada livre de CO₂. Preencheu-se o *erlenmeyer* com gás de N₂, para a remoção do CO₂, e tampou-se. A suspensão foi submetida à agitação magnética por 48 horas e a seguir foi filtrada em filtro whatman grau 42. O resíduo foi lavado com água destilada livre de CO₂ e adicionado ao filtrado. Essa solução foi titulada com solução padrão de HCl 0,5 M, sob atmosfera de N₂, até pH 8,4, com auxílio de um pHmetro digital de bancada (DIGIMED DM22).

Simultaneamente foi realizada uma prova em branco seguindo o mesmo procedimento descrito, sem a adição de AH.

Todos os ensaios foram executados em duplicatas e os resultados são fornecidos em função das médias das análises. A acidez total foi calculada conforme a equação:

$$A_{total} = \frac{(V_{b1} - V_{a1}) * C_{HCl}}{W_{AH}} \quad \text{Eq. 4-1}$$

Onde:

A_{total} é a acidez total da amostra, mmol carga g^{-1} AH.

V_{b1} é o volume de HCl utilizado na titulação pelo branco, mL.

V_{a1} é o volume de HCl utilizado na titulação pelo AH, mL.

C_{HCl} é a concentração do HCl empregado na titulação, gL^{-1} .

W_{AH} é o peso da amostra do AH em g.

Para evitar contaminação por CO_2 atmosférico, todas as titulações foram efetuadas sob atmosfera de N_2 . Os equipamentos empregados neste procedimento são mostrados na Figura 4-4.

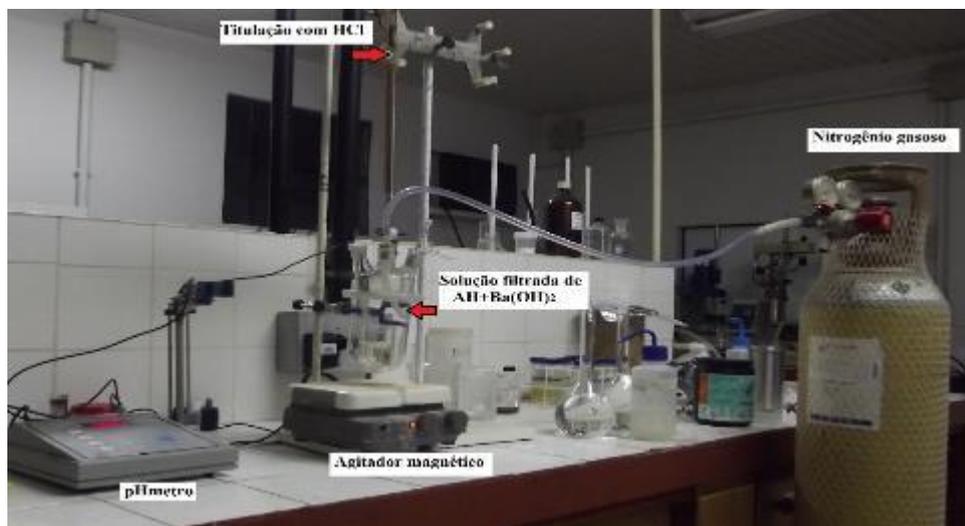


Figura 4-4: Fotografia do sistema batelada implementado no laboratório para a determinação do teor da acidez total e carboxílica

4.3.2.2.

Determinação do teor da acidez carboxílica

A determinação da acidez carboxílica foi realizada, adicionando-se em um *erlenmeyer* de 100 mL, 0,1 g de AH e 50 mL de $Ca(CH_3COO)_2$ 0,2 M, preparada

com água destilada livre de CO₂. Preencheu-se o *erlenmeyer* com gás de N₂, para a remoção do CO₂, e tampou-se. A suspensão foi agitada magneticamente por 48 horas. A solução foi filtrada em filtro whatman grau 42 e o resíduo foi lavado com água livre de CO₂ e adicionado ao filtrado. A solução foi titulada com solução de NaOH 0,1 M até pH 9,8, com auxílio de pHmetro digital de bancada, (DIGIMED DM22).

Simultaneamente foi realizada uma prova em branco, sem adição do AH, seguindo o mesmo procedimento descrito.

Todos os ensaios foram executados em duplicatas e os resultados são fornecidos em função das médias das análises. A acidez carboxílica foi calculada conforme a equação:

$$A_{\text{Carboxilica}} = \frac{(V_{b2} - V_{a2}) * C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{AH}}} \quad \text{Eq. 4-2}$$

Onde:

$A_{\text{carboxilica}}$ é a acidez carboxílica da amostra, mmol carga g⁻¹ AH.

V_{b2} é o volume de NaOH utilizado na titulação pelo branco, mL.

V_{a2} é o volume de NaOH utilizado na titulação pelo AH, mL.

C_{NaOH} é a concentração do NaOH empregado na titulação, g L⁻¹.

W_{AH} é o peso da amostra do AH, g.

4.3.2.3.

Determinação do teor da acidez fenólica

A acidez fenólica foi obtida pela diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica, conforme a equação:

$$A_{\text{Fenolica}} = A_{\text{total}} - A_{\text{carboxilica}} \quad \text{Eq. 4-3}$$

Onde:

A_{fenolica} é a acidez carboxílica da amostra, mmol carga g⁻¹ AH.

4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do AH foi realizada em pastilhas de KBr, empregando-se $1\pm 0,05$ mg de AH e $200\pm 0,5$ mg de KBr. A mistura (KBr: AH) foi submetida à pressão de 10 t cm^{-2} em pastilhador de 14 mm de diâmetro por 5min. Os espectros foram obtidos na região espectral de 400 cm^{-1} a $4\ 000\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 scans.min^{-1} , em um aparelho Perkin Elmer Frontier NIR-MIR.

4.3.4. Análise termogravimétrica

Curvas termogravimétricas do AH foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo STA 6000 da Perkin Elmer. Uma massa de $3.046 \pm 0,02$ mg de amostra foi queimada em ambiente estático exposto ao ar sintético.

Uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} foi aplicada até a temperatura de 800 °C (52). A perda de massa até 110 °C foi considerada como teor de umidade, e o remanescente para $T > 900$ a cinza. A perda por ignição (PPI) foi definida como massa perdida (%) em um dado intervalo de temperatura: PPI 1 corresponde à massa perdida entre 105 °C e 350 °C , PPI 2 a massa perdida no intervalo entre 350 °C e 900 °C (PPI 2). O Índice Termogravimétrico (ITG) foi calculado dividindo-se PPI2 por PPI1 (52) (104) (108).

4.3.5. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de AH foram analisadas por MEV e EDS antes e após adsorção dos cátions de Pb e Cd em um microscópio eletrônico Digital Benchtop TM 3000 acoplada ao EDS SwiftED 3000.

Para a análise após adsorção, foram selecionadas as amostras de AH dos ensaios de adsorção com a maior concentração adicionada de cátions, assim 100 mg L^{-1} para o Pb^{+2} e 40 mg L^{-1} para o Cd^{+2} . Foram escolhidas as concentrações

mais altas para permitir a determinação dos metais, uma vez que a sensibilidade da técnica é baixa.

Após adsorção, as amostras foram lavadas três vezes com água destilada, centrifugadas a 5500 rpm por 15min e secas a 60°C por 12 horas. Para a análise, as amostras não foram metalizadas mas foram trabalhadas em baixo vácuo.

4.4. Ensaio de Adsorção

4.4.1. Preparo das soluções

Foram empregadas soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ de Pb⁺² e Cd⁺² a partir do reagente Pb (NO)₄ e Cd (NO₃)₂ respectivamente, (grau p.a. Merck). A força iônica da solução foi fixada em 0,01M de KCl.

As soluções para os ensaios de adsorção foram preparadas por diluição da solução padrão em água destilada e deionizada no dia da sua utilização.

4.4.2. Avaliação do efeito do pH

Para determinar a influência do pH na capacidade de adsorção foram preparadas soluções na concentração 20 mgL⁻¹ de Pb⁺² e 10 mgL⁻¹ de Cd⁺². O pH desejado foi ajustado com solução de KOH e/ou HCl nas concentrações de 1.0 M, 0.1M e 0.01 M, utilizando-se um pHmetro digital de bancada (DIGIMED DM22) com eletrodo combinado de Ag/AgCl. Os níveis de pH empregados nos ensaios foram escolhidos na faixa onde não ocorre a hidrólise do metal e consequente precipitação (Tabela 4-3).

A um volume de 50 ml de solução contendo o cátion de estudo foram adicionados 50 mg de AH, obtendo-se uma concentração da suspensão de 1 mgL⁻¹. A suspensão foi mantida em agitação em uma incubadora Shaker (Cientec-CT712T) a 175 rpm por 24 hr. A seguir o sobrenadante foi separado por centrifugação a 5500 rpm por 15 min, e a concentração do ion foi determinada em

um espectrofotometro de absorção atômica (Analytikjena contrAA 300) empregando-se chama ar-acetileno, os padrões utilizados para fazer as curvas de calibração e os comprimentos de onda de cada metal são apresentados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Padrões empregados nas curvas de calibração de AA

Elemento	Comprimento de onda (em)	Padrões (mgL ⁻¹)
Cadmio	228,8	0; 0,05; 0,25; 0,5; 0,75; 1
Chumbo	283,3	0; 0,40; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0

Foram feitas duas repetições para cada ponto e os parâmetros experimentais foram variados conforme consta na Tabela 4-3.

Tabela 4-3: Condições empregadas na avaliação do pH nos ensaios de adsorção

PARÂMETRO	Cadmio	Chumbo
Volume da solução (mL)	50	50
Concentração do AH (g L ⁻¹)	1,0	1,0
Concentração dos cátions (mg L ⁻¹)	10	20
Intervalo de pH avaliado	2; 3; 4; 5; 6;7	2; 3; 4; 5; 6;7
Temperatura ± 2 (K)	298	298
Velocidade de agitação (rpm)	175	175
Tempo de equilíbrio (h)	24	24

4.4.3. Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados experimentos de adsorção à temperatura constante. Os experimentos foram conduzidos em batelada, utilizando-se frascos *Erlenmeyers* de 125 ml, empregando-se 50 ml de solução do cátion e 50 mg de AH para obter a relação sólido: solução de 1g de AH:1L de solução (Tabela 4-4). O AH foi previamente triturado em gral de porcelana. A suspensão foi tampada e submetida à agitação mecânica durante 24 h, que é o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio (36) (44) (73) (76) (109).

Ao término do período de contato, o sobrenadante foi separado por centrifugação a 5500 rpm por 15 min e a concentração remanescente do cátion na solução foi determinada por espectrofotometria de adsorção atômica (AA).

Foram realizados três repetições por tratamento e os parâmetros experimentais foram variados conforme consta na Tabela 4-4.

O AH carregado com cátions na suspensão de maior concentração foi lavado três vezes com água destilada, secado a 60°C por 12 horas e armazenado para posterior caracterização no infravermelho e MEV/EDS.

Tabela 4-4: Condições empregadas nas Isotermas de Adsorção dos cátions de Pb⁺² e Cd⁺²

PARÂMETRO	Cadmio	Chumbo
Volume da solução (mL)	50	50
Concentração do AH (g L ⁻¹)	1,0	1,0
Concentração inicial do cátion (mg L ⁻¹)	5; 10; 15; 20; 30; 40	10; 20; 30; 50; 80; 100
Temperatura ± 2 (K)	298	288; 298; 308
pH	5,0	5,0
Velocidade de agitação (rpm)	175	175
Tempo de equilíbrio (h)	24	24

Em adição aos ensaios com AH de carvão, foram realizados testes de adsorção empregando-se como adsorventes: AH padrão tipo II de Leonardita fornecido pela IHSS e o carvão bruto oxidado, e os parâmetros experimentais foram variados conforme consta na Tabela 4-5. As capacidades de adsorção dos três tipos de adsorventes foram comparadas.

Tabela 4-5: Condições empregadas na adsorção com AH (IHSS) e carvão bruto oxidado

PARÂMETRO	Cadmio	Chumbo	
Tipo de adsorvente	AH (IHSS)	AH (IHSS)	Carvão bruto oxidado
Volume da solução (mL)	50	50	
Concentração do adsorvente (g L ⁻¹)	1	1	
Concentração do cátion (mg L ⁻¹)	10; 20; 30; 40	10; 30; 50;100	10; 20; 30;50
Temperatura ± 2 (K)	298	298	
pH	5	5	
Velocidade de agitação (rpm)	175	175	
Tempo de equilíbrio (h)	24	24	

Aos dados experimentais de adsorção foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich Peterson de acordo com as equações: Eq. 3-8, Eq. 3-10 e Eq. 3-12, respectivamente.

4.5. Determinação do modelo cinético de adsorção de Pb⁺² e Cd⁺² em AH

Para determinar a ordem da cinética do processo de adsorção, foram realizados ensaios de adsorção com soluções de Pb⁺² e Cd⁺² em uma determinada concentração, e no valor de pH em que a adsorção manteve-se praticamente constante, determinado nos ensaios descritos no item 4.4.2.

Foram preparadas 7 suspensões por ensaio com a mesma concentração do cátion e um teste em branco, os quais foram submetidos à agitação mecânica. Em intervalos de tempo predeterminados, as suspensões foram centrifugadas a 5500 rpm por 15 min e a concentração do cátion estudado remanescente no sobrenadante foi determinado por AA. As condições empregadas para cada experimento estão descritas na Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Condições empregadas nos ensaios cinéticos para a adsorção dos cátions de Pb^{+2} e Cd^{+2}

PARÂMETRO	Cadmio	Chumbo
Volume da solução (mL)	50	50
Concentração do AH ($g L^{-1}$)	1,0	1,0
Intervalos de tempo (min)	15; 30; 60; 120; 180; 300; 480	15; 30; 60; 120; 180; 300; 480
Concentração do cátion ($mg L^{-1}$)	10	20; 30; 40
Temperatura ± 2 (K)	298	288; 298; 308
pH	5,0	5,0
Velocidade de agitação (rpm)	175	175

Aos dados experimentais foram testados os modelos de cinética de pseudo-primer ordem e de pseudo-segunda ordem, de acordo com as equações: Eq. 3-15, Eq. 3-19 respectivamente.

A energia de ativação para a adsorção do Pb^{+2} em AH foi estimada a partir dos ensaios de cinética realizados em três temperaturas (Tabela 4-6), aplicando-se a equação de Arrhenius (Eq. 3-22).

4.6. Determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb^{+2} em AH

Para avaliar o efeito da temperatura, os experimentos de adsorção de Pb^{+2} no AH foram realizados a três temperaturas diferentes: 15, 12 e 13 ° C, empregando as condições indicadas na Tabela 4-4.

A entalpia de adsorção, ΔH , e a entropia de adsorção, ΔS , foram estimadas, aplicando-se os dados experimentais à Eq. 3-29.