



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**TESE DE DOUTORADO**

**CARVÃO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ATIVADO  
QUIMICAMENTE COM  $ZnCl_2$  E FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA:  
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, MODIFICAÇÕES QUÍMICAS E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ÍON CLORETO**

**Fabiana Lopes Fernandes**

**SAPIENTIA ÆDIFICAT**

João Pessoa – PB - Brasil

Novembro - 2008



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

## TESE DE DOUTORADO

# CARVÃO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ATIVADO QUIMICAMENTE COM $ZnCl_2$ E FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, MODIFICAÇÕES QUÍMICAS E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ÍON CLORETO

Fabiana Lopes Fernandes \*

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química (Analítica).

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria da Conceição Silva Barreto

\*Bolsista: CAPES

João Pessoa – PB

Novembro - 2008

F363c Fernandes, Fabiana Lopes.

Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto / Fabiana Lopes Fernandes.- João Pessoa, 2008.

92p.

Orientadora: Maria da Conceição Silva Barreto  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN


1. Química. 2. Carvão ativado. 3. Adsorção. 4. Cloreto. 5. Ativação química e física.

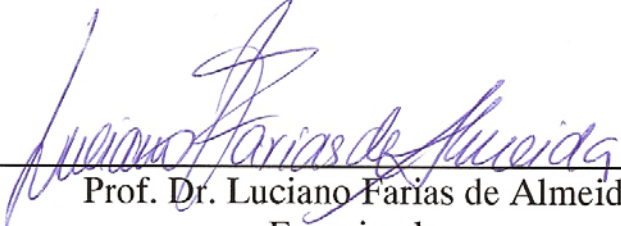
UFPB/BC

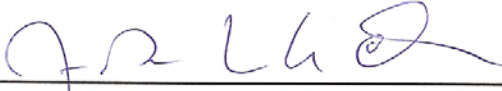
CDU: 54(043)

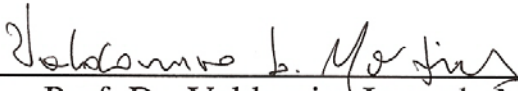
**Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com  $ZnCl_2$  e Fisicamente com Vapor D'água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação na Adsorção de Íon Cloreto.**

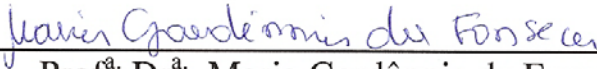
Aprovada pela banca examinadora:

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Maria da Conceição Silva Barreto  
Orientadora/Presidente

  
Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida  
Examinador

  
Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira  
Examinador

  
Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Maria Gardênia da Fonseca  
Examinadora

## **DEDICO:**

**Em especial, ao meu esposo Jorge, pelo  
companheirismo, apoio e incentivo.**

**Aos meus amados pais, Enildo e Fátima  
pelo amor, dedicação e apoio que sempre  
me proporcionaram.**

**Aos queridos irmãos, Enildo e Fábio pelo  
carinho e incentivo.**

## **Agradecimentos**

- ✓ A Deus, por tudo que sou e tenho na minha vida e por mais uma conquista.
- ✓ À toda minha família pelo carinho e incentivo dados aos meus ideais.
- ✓ À querida professora orientadora Dr<sup>a</sup> Maria da Conceição Silva Barreto pela amizade, carinho, incentivo e apoio incondicional na realização deste trabalho.
- ✓ À grande amiga Ivanete, pelo companheirismo, carinho e incentivo.
- ✓ À querida amiga Sara Regina, pelos momentos de descontração, carinho, amizade e incentivo.
- ✓ Ao amigo Joseneto por sua amizade e valiosa ajuda na realização de alguns experimentos.
- ✓ Aos amigos, Marcos, Roberlúcia, Soraya pela amizade e carinho.
- ✓ À amiga Luciana, pelo incentivo e pela grande ajuda na realização das análises da área BET.
- ✓ À minha sogra e ao meu sogro, pelo profundo carinho e admiração que têm por mim.
- ✓ A minha querida madrinha Betinha, pelo carinho e incentivo.
- ✓ Ao professor José Rodrigues por sua contribuição na tradução do resumo.
- ✓ A Alexandro (LTF) pela realização das análises de infravermelho.
- ✓ À coordenação de Pós-Graduação em Química.
- ✓ A Marcos Pequeno por sua colaboração em vários momentos.
- ✓ À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

**Título:** Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com  $ZnCl_2$  e Fisicamente com Vapor d' Água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação na Adsorção de Íon Cloreto.

**Autora:** Fabiana Lopes Fernandes

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria da Conceição Silva Barreto

## RESUMO

Neste trabalho foi investigada a capacidade de adsorção de íon  $Cl^-$  pelo carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água. O carvão ativado (CA) foi produzido e suas propriedades físico-químicas foram determinadas (área superficial específica de BET, volume total do poro, volume de microporos, diâmetro médio do poro, área de microporos, densidade aparente, pH, cinzas, pH do ponto de carga zero, quantidade e tipos de grupos ácidos e básicos). O CA foi submetido a tratamentos químicos com soluções de  $HNO_3$  0,1 ou 1 mol  $L^{-1}$  ou ainda  $H_3PO_4$  concentrado, e as modificações em suas propriedades físico-químicas foram investigadas. O CA possui área BET alta ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), pH quase neutro (6,8) e teor de cinzas baixo ( $< 1\%$ ). Os três tratamentos ácidos reduzem pouco a  $S_{BET}$  do CA, mas os tratamentos com  $HNO_3$  o tornam mais microporoso, enquanto que o tratamento com  $H_3PO_4$  aumenta a mesoporosidade. O carvão tratado com  $H_3PO_4$ , EQFP, apresentou boa capacidade de adsorção de  $Cl^-$  de soluções padrão de NaCl (até 64 %  $\text{g}^{-1}$ ), mas perde lentamente esta capacidade com o tempo. A adsorção segue o modelo de Langmuir e aumenta com a redução na concentração inicial da solução. O processo obedece à lei cinética de pseudo segunda ordem; é espontâneo e exotérmico apresentando:  $\Delta G^\circ = - 5,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ = - 8,40 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ = - 8,12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ . A remoção de  $Cl^-$  diminui com o aumento da temperatura. Todos esses resultados indicam que a adsorção de  $Cl^-$  pelo CA EQFP é adsorção física. Experiência de adsorção em coluna indicou desempenho semelhante ao observado nas experiências em batelada. A remoção de  $Cl^-$  de amostras reais de águas salobras, foi bem menor do que na solução padrão de NaCl, sinalizando interferência de matéria orgânica dissolvida ou outros tipos de interferentes.

**Palavras Chave:** carvão ativado, adsorção, cloreto, ativação química e física.

**Title:** Carbon of Coconut Shell Chemically Activated with  $\text{ZnCl}_2$  and Physically with Steam: Production, Characterization, Chemical Modifications and Application in Chloride Ion Adsorption.

**Author:** Fabiana Lopes Fernandes

**Supervisor:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria da Conceição Silva Barreto

## ABSTRACT

It was investigated in this work the adsorption of  $\text{Cl}^-$  ion capacity by carbon of coconut shell chemically activated with  $\text{ZnCl}_2$  and physically activated with steam. The activated carbon (AC) was produced and its physicochemical properties were determined (BET specific surface area, pore of the total volume, volume of micropores, average pore diameter, area of micropores, apparent density, pH, ashes, pH of the point of zero charge, quantity and types of acidic and basic groups). The carbon was subject to chemical treatments with 0.1 or 1.0 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  solutions or concentrated  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and changes in physical and chemical properties were investigated. This AC has high BET area ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), almost neutral pH (6.8) and low ash content ( $< 1\%$ ). All acidic treatments poorly reduce the  $S_{\text{BET}}$  of the AC, but the treatment with  $\text{HNO}_3$  increases the microporosity of the AC while treatment with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  increases the mesoporosity. The AC treated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , EQFP, presented high adsorption capacity for  $\text{Cl}^-$  from NaCl standard solutions (up to 64%  $\text{g}^{-1}$ ), but slowly loses this capacity over time. The adsorption follows the Langmuir model and  $Q_e$  increases with the reduction in the initial concentration of the solution. The adsorption follows the pseudo second order kinetics law. It is a spontaneous and exothermic process with:  $\Delta G^0 = - 5.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^0 = - 8.40 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta S^0 = - 8.12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . The removal of  $\text{Cl}^-$  decreases with increasing temperature. All these results indicate that the adsorption of  $\text{Cl}^-$  by AC EQFP is a physical process. Experiment on adsorption column shows similar performance to that experiments in batch. Removal of  $\text{Cl}^-$  from natural samples of brackish water was lower as NaCl solution which indicate some interference of dissolved organic matter or another types of interferents.

**Keywords:** activated carbon, adsorption, chloride, chemical and physical activation



## SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
SUMÁRIO.....	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
SÍMBOLOS.....	IX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. TRATAMENTO DE ÁGUA.....	2
1.2. CLORETO NA ÁGUA.....	3
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	5
2.1. ADSORÇÃO.....	5
2.2. CARVÃO ATIVADO.....	7
2.2.1. ESTRUTURA CRISTALINA.....	8
2.2.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES ATIVADOS.....	9
2.2.2.1. Porosidade.....	9
2.2.2.2. Distribuição do tamanho do poro.....	10
2.2.2.3. Estrutura Química.....	12
2.2.2.4. Modificações químicas da superfície de carvões ativados.....	14
2.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	15
2.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	16
2.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	18
2.3.3. ISOTERMA BET.....	19
2.4. MODELOS CINÉTICOS.....	20
2.4.1. CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM.....	20
2.4.2. CINÉTICA DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM.....	20
2.5. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO.....	21
2.6. EXPERIÊNCIAS EM COLUNA.....	23
2.7. CARVÕES ATIVADOS COM $ZnCl_2$ .....	25
2.8. ADSORÇÃO DE ÂNIONS COM CARVÃO ATIVADO.....	27
3. OBJETIVOS.....	29
3.1. OBJETIVO GERAL:.....	29

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4. EXPERIMENTAL.....	30
4.1. EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	30
4.1.1 EQUIPAMENTOS.....	30
4.1.2. REAGENTES.....	30
4.2. MATÉRIA PRIMA.....	31
4.3. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	31
4.3.1. ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.....	31
4.4. CARVÕES ATIVADOS UTILIZADOS.....	31
4.5. TRATAMENTOS QUÍMICOS.....	32
4.5.1. HNO <sub>3</sub> 0,10 OU 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	33
4.5.2. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CONCENTRADO.....	33
4.5.3. REPRESENTAÇÃO ABREVIADA DOS TRATAMENTOS .....	33
4.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	33
4.6.1. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA .....	33
4.6.2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	34
4.6.2.1. Cinzas .....	34
4.6.2.2. pH.....	35
4.6.2.3. Densidade aparente .....	35
4.6.2.4. Número de iodo.....	35
4.6.2.5. Titulação de Boehm .....	36
4.6.2.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR .....	38
4.6.2.7. pH do ponto de carga zero.....	38
4.6.2.8. Microscopia eletrônica de varredura .....	38
4.7. ADSORÇÃO DE Cl <sup>-</sup> .....	39
4.7.1.1. Curva cinética .....	40
4.7.1.2. Efeito da massa do adsorvente.....	40
4.7.1.3. Efeito da concentração da solução .....	40
4.7.2. CÁLCULOS DE MODELOS.....	41
4.7.2.1. Cálculos cinéticos de adsorção.....	41
4.7.2.2. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	41
4.7.2.3. Parâmetros termodinâmicos .....	41
4.7.3. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS SALOBRAS.....	41

4.7.4. INTERFERÊNCIAS NA ADSORÇÃO DE $\text{Cl}^-$ .....	42
4.7.4.1. Dureza.....	42
4.7.4.2. Efeito do pH .....	43
4.7.4.2.1. Águas subterrâneas .....	43
4.8. EXPERIÊNCIAS EM COLUNA.....	43
4.8.1. PARÂMETROS DE ADSORÇÃO EM COLUNA.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1. CARACTERIZAÇÕES POR MEDIDAS DE ADSORÇÃO DE $\text{N}_2$ .....	45
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52
5.3. DENSIDADE APARENTE, PH, CINZAS E NÚMERO DE IODO.....	52
5.4. DETERMINAÇÃO DO $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .....	54
5.5. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS .....	55
5.6. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	57
5.7. ADSORÇÃO DE $\text{Cl}^-$ .....	58
5.7.1. EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO .....	58
5.7.2. CURVA CINÉTICA.....	59
5.7.3. EFEITO DA MASSA DO CARVÃO.....	62
5.7.4. EQUILÍBRIOS DE ADSORÇÃO.....	63
5.7.4.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	63
5.7.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	70
5.7.6. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO.....	75
5.7.7. EFEITO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DO CARVÃO .....	76
5.7.8. ADSORÇÃO DE $\text{Cl}^-$ DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	77
5.7.9. EXPERIÊNCIAS EM COLUNA.....	78
6. CONCLUSÕES.....	80
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Fator de separação e tipo de isoterma.....	18
Tabela 4.1. Carvões ativados utilizados e seus respectivos símbolos.....	32
Tabela 4.2. Representação simplificada dos tratamentos químicos.....	33
Tabela 4.3. Algumas propriedades físico-químicas das águas subterrâneas salobras utilizadas.....	42
Tabela 5.1. Parâmetros estruturais dos carvões utilizados neste estudo.....	50
Tabela 5.2. Propriedades físico-químicas dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP.....	52
Tabela 5.3. Grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP de acordo com o método de Boehm.....	55
Tabela 5.4. Resumo dos resultados das experiências de adsorção de Cl <sup>-</sup> com vários carvões.....	59
Tabela 5.5. Resultados das experiências cinéticas de adsorção de Cl <sup>-</sup> com o carvão EQFP. C <sub>i</sub> = 0,006836 mol L <sup>-1</sup> .....	60
Tabela 5.6 Resultados das experiências cinéticas de adsorção de Cl <sup>-</sup> com o carvão EQFP. C <sub>i</sub> = 0,01712 mol L <sup>-1</sup> .....	60
Tabela 5.7. Efeito da massa do CA sobre a % de adsorção de Cl <sup>-</sup> .....	62
Tabela 5.8. Dados da isoterma de adsorção a 298 K e cálculos dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	64
Tabela 5.9. Dados da isoterma de adsorção de Cl <sup>-</sup> a 308 K e cálculos dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	64
Tabela 5.10. Dados da isoterma de adsorção de Cl <sup>-</sup> a 318 K e cálculos dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	64
Tabela 5.11. Constantes das isotermas de Langmuir e de Freundlich para as três diferentes temperaturas.....	69
Tabela 5.12. Dados dos modelos cinéticos. C <sub>i</sub> = 0,01712 mol L <sup>-1</sup> .....	71
Tabela 5.13. Dados dos modelos cinéticos. C <sub>i</sub> = 0,006836 mol L <sup>-1</sup> .....	71
Tabela 5.14. Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.....	74
Tabela 5.15. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de íon Cl <sup>-</sup> .....	75
Tabela 5.16. Efeito do tempo de produção do CA.....	76
Tabela 5.17. Adsorção de Cl <sup>-</sup> pelo carvão EQFP da solução estoque de NaCl e nas águas A e B.....	77
Tabela 5.18. Efeito do pH sobre a adsorção de Cl <sup>-</sup> na solução estoque de NaCl a 298K.....	78
Tabela 5.19. Parâmetros da coluna.....	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Comparação da rede cristalina tridimensional da grafite (a) e estrutura turboestrática (b).....	8
Figura 2.2. Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma.....	10
Figura 2.3. Principais tipos de grupos funcionais ácidos da superfície de carvões ativados.....	13
Figura 2.4. Cargas de superfícies do CA de acordo com o $pH_{PCZ}$ .....	14
Figura 2.5. Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer.....	15
Figura 2.6. Tipos de histerese.....	16
Figura 2.7. Curva de ruptura.....	24
Figura 5.1. Isoterma de adsorção-dessorção de $N_2$ a 77 K do carvão EQF.....	46
Figura 5.2. Isoterma de adsorção-dessorção de $N_2$ a 77 K do carvão EQF0,1...	46
Figura 5.3. Isoterma de adsorção-dessorção de $N_2$ a 77 K do carvão EQF1.....	47
Figura 5.4. Isoterma de adsorção-dessorção de $N_2$ a 77 K do carvão EQFP.....	47
Figura 5.5. Distribuição do tamanho do poro do carvão EQF.....	48
Figura 5.6. Distribuição do tamanho do poro do carvão EQF0,1.....	48
Figura 5.7. Distribuição do tamanho do poro do carvão EQF1.....	49
Figura 5.8. Distribuição do tamanho do poro do carvão EQFP.....	49
Figura 5.9. Fotomicrografia do carvão EQF. Condições: ampliação 500 X.....	53
Figura 5.10. Fotomicrografia do carvão EQFP. Condições: ampliação 500 X.....	53
Figura 5.11. Curvas do $pH_{PCZ}$ dos carvões EQF e EQFP.....	55
Figura 5.12. Espectros FTIR do carvão EQFP.....	57
Figura 5.13. Curvas cinéticas de adsorção de $Cl^-$ por EQFP a duas concentrações diferentes.....	61
Figura 5.14. Eficiência da adsorção de $Cl^-$ em função do tempo de contato.....	62
Figura 5.15. Efeito da massa do carvão.....	63
Figura 5.16. Isotermas de adsorção de $Cl^-$ a 298, 308 e 308 K.....	65
Figura 5.17. Modelo de Langmuir a 298 K.....	66

Figura 5.18. Modelo de Freundlich a 298 K.....	66
Figura 5.19. Modelo de Langmuir a 308 K.....	67
Figura 5.20. Modelo de Freundlich a 308 K.....	67
Figura 5.21. Modelo de Langmuir a 318 K.....	68
Figura 5.22. Modelo de Freundlich a 318 K.....	68
Figura 5.23. Modelo de pseudo primeira ordem. $C_i = 0,006836 \text{ mol L}^{-1}$ .....	71
Figura 5.24. Modelo de pseudo segunda ordem. $C_i = 0,006836 \text{ mol L}^{-1}$ .....	72
Figura 5.25. Modelo de pseudo 1ª ordem. $C_i = 0,01712 \text{ mol L}^{-1}$ .....	72
Figura 5.26. Modelo de pseudo segunda ordem. $C_i = 0,01712 \text{ mol L}^{-1}$ .....	73
Figura 5.27. Gráfico de Van't Hoff.....	75
Figura 5.28. Curva de ruptura do $\text{Cl}^-$ sobre o CA EQFP.....	79

## SÍMBOLOS

ALD = Abaixo do limite de detecção;

B = parâmetro da equação BET;

BET = BRUNAUER, EMMETT e TELLER;

BFP = Carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com  $H_3PO_4$  concentrado;

BJH = Barret, Joiner e Helenda;

CA = Carvão ativado;

$C_{Ae}$  = concentração de equilíbrio do íon no adsorvente ( $mg L^{-1}$ );

CAs = Carvões ativados;

CCP = Carvão comercial de endocarpo de coco fisicamente ativado e tratado com  $H_3PO_4$  concentrado;

$C_e$  = Concentração do adsorbato ( $Cl^-$ ) que permanece na solução, no equilíbrio ( $mol L^{-1}$ );

CFP = Carvão de casca de coco da baía ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com  $H_3PO_4$  concentrado;

$C_0$  = Concentração na entrada da coluna;

$C_i$  = Concentração inicial da solução de  $NaCl$ ,  $mol L^{-1}$ , ou concentração na saída da coluna;

%  $Cl^-$  = Percentagem de  $Cl^-$  adsorvido;

%  $Cl^- g^{-1}$  = Percentagem de  $Cl^-$  adsorvido por grama de carvão;

$C_s$  = concentração do soluto na saturação;

$C_z$  = Teor de cinzas (%);

d = Densidade aparente ( $g mL^{-1}$ );

D = Diâmetro médio do poro ( $\text{Å}$ );

DRIFTS = Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa;

E ou E1 = Carvão de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d' água;

EFP = Carvão de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com  $H_3PO_4$  concentrado;

EKP = Carvão de endocarpo de coco da baía ativado com  $KOH$  e tratado com  $H_3PO_4$  concentrado;

EQF = Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$  e fisicamente com vapor d' água.

EQF0,1 = Carvão EQF tratado com  $\text{HNO}_3$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ ;

EQF1 = Carvão EQF tratado com  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ;

EQFP = Carvão EQF após ser tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado;

Eq  $\text{L}^{-1}$  = Equivalente grama do soluto por litro de solução;

EQP = Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$  e tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado;

FTIR = espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier;

$\Delta G^\circ$  = Variação de energia livre padrão (kJ  $\text{mol}^{-1}$ );

$\Delta H^\circ$  = variação de entalpia padrão (kJ  $\text{mol}^{-1}$ );

$H_{ZTM}$  = Comprimento da zona de transferência de massa;

$k_1$  = constante de velocidade de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$k_2$  = constante de velocidade de pseudo segunda ordem;

$K_c$  = constante de equilíbrio termodinâmico;

$K_F$  = Constante de Freundlich

$K_L$  = Constante de adsorção de Langmuir;

$L$  = Altura do leito (cm);

$m$  = massa residual da calcinação (g);

$M_{\text{Ag}^+}$  = Concentração da solução de  $\text{AgNO}_3$  (mol  $\text{L}^{-1}$ );

$M_C$  = Massa do carvão ativado (g);

mEq = miliequivalente-grama;

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura;

$M_{\text{SCN}^-}$  = Concentração da solução de  $\text{KSCN}$  (mol  $\text{L}^{-1}$ );

$N_b$  = Concentração da solução de  $\text{NaOH}$ , (Eq.g  $\text{L}^{-1}$ );

NE = Não especificado;

$P$  = Pressão de equilíbrio;

$\text{pH}_{\text{PCZ}}$  = pH do ponto de carga zero;

$P_0$  = Pressão de saturação;

$P/P_0$  = Pressão relativa;

$Q$  = Quantidade do adsorbato adsorvida por grama do adsorvente ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$Q_{\text{max}}$  = quantidade máxima de adsorbato adsorvido ( $\text{mmol g}^{-1}$ );



$Q_e$  = Quantidade do adsorbato ( $\text{Cl}^-$ ) adsorvido por grama de carvão, no equilíbrio ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ou Quantidade de iodo adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $Q_i$  = Quantidade inicial de iodo na solução (mg);  
 $Q_f$  = Quantidade de iodo na solução após a adsorção (mg);  
 $Q_t$  = Quantidade adsorvida no tempo t ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $Q_{0,02}$  = Quantidade adsorvida até a ruptura inicial ( $\text{mmol g}^{-1}$ );  
 $Q_{0,95}$  = Quantidade adsorvida no valor de ruptura 0,95 ( $\text{mmol g}^{-1}$ );  
r = Raio do poro;  
R = Constante universal dos gases;  
 $R_L$  = Fator de separação de Langmuir;  
 $\Delta S^\circ$  = Variação de entropia padrão ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );  
 $S_{\text{BET}}$  = Área superficial específica de BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ );  
 $S_M$  = Área de microporos ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ );  
 $\gamma$  = Tensão superficial dos gases ou do líquido;  
T = temperatura, K;  
t = tempo ou espessura da multicamada  
 $t_{\text{st}}$  = Tempo estequiométrico (min);  
 $t_{\text{rup}}$  = Tempo de ruptura (min);  
V = Volume ocupado pelo carvão ativado (mL);  
 $\bar{V}$  = volume molar do líquido;  
 $V_{0,02}$  = Volume do efluente no ponto de ruptura (mL);  
 $V_{0,95}$  = Volume do efluente no ponto de ruptura 0,95 (mL);  
 $V_{\text{Ag}^+}$  = Volume da solução de  $\text{AgNO}_3$  acrescentado (mL);  
 $V_{\text{al}}$  = Volume da alíquota do filtrado tomado para titulação (mL);  
 $V_{\text{am}}$  = Volume da solução padrão de NaOH gasto nas titulação da amostra (mL);  
 $V_{\text{KSCN}^-}^{\text{am}}$  = Volume da solução de KSCN, gasto na titulação da amostra (mL);  
 $V_b$  = Volume da solução padrão de NaOH gasto nas titulação do branco (mL);  
 $V_M$  = Volume de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ );  
 $V_{\text{MS}}$  = Volume de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ );  
 $V_P$  = Volume total do poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ );  
 $V_T$  = Volume da solução de HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , usado na experiência de adsorção (mL).

# Capítulo I

## Introdução

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de água é essencial para o desenvolvimento de praticamente todas as atividades realizadas pelo homem, sejam elas urbanas, industriais ou agropecuárias. Atualmente, este recurso tão importante para a manutenção da vida humana, caminha para a escassez, sobretudo pelo descaso do próprio homem que polui e contamina irresponsavelmente os mananciais, altera o meio ambiente, provocando mudanças climáticas que resultam nas secas e outras catástrofes ambientais (DAHIYA et al., 2008). Esta situação pode conduzir à completa falência nos abastecimentos de água, e os governantes juntamente com a sociedade precisam tomar consciência da necessidade da proteção dos rios e fontes, além da urgência em buscar alternativas como: reciclagem das águas já utilizadas ou dessalinização das águas do mar e/ou subterrâneas salobras, a fim de torná-las potáveis.

A região Nordeste do Brasil é periodicamente atingida por estiagem prolongada. Este problema tem contribuído para o empobrecimento da região e o sofrimento das populações. A perfuração de poços artesianos é uma alternativa muito utilizada para sanar os problemas causados pela falta d' água, mas a água subterrânea extraída desses poços é salobra, e portanto inadequada para o consumo humano e animal (NAMASAVAYAN et al., 2007).

Muitas comunidades situadas em áreas de solo salgado do Nordeste têm recebido água potável através de dessalinizadores à osmose reversa, que utilizam membranas especiais para extrair sais de águas salinas, tornando-as potáveis, para consumo humano, ou para fins industriais, porém, o alto custo de aquisição e a falta de manutenção, vem deixando muitos desses equipamentos sem funcionamento (BASAR et al., 2006). É necessário, portanto, buscar alternativas mais econômicas para dessalinizar estas águas. Nos últimos anos, tem-se observado um crescente interesse dos grupos de pesquisa por processos de remoção de substâncias em meio aquoso, através da aplicação de materiais com grande capacidade adsorvente. O carvão ativado é o mais conhecido deles e vem sendo utilizado em larga escala em todo o mundo. Suas propriedades adsorptivas são conhecidas e estudadas muito antes do termo "carvão ativado" ser utilizado. Alguns adsorventes sintéticos têm sido desenvolvidos, mas perdem em versatilidade e adsorbabilidade quando comparados

ao carvão ativado. Outra vantagem sobre outros materiais adsorventes é que a sua superfície pode ser modificada de modo a fornecer um carvão ativado específico para um determinado tipo de aplicação (MONDAL et al., 2007).

A utilização de carvões ativados, produzidos a partir de subprodutos da agricultura ou rejeitos da agroindústria, no tratamento de água para consumo humano ou residuárias, representa uma alternativa econômica viável em relação aos altos custos de outros tratamentos, pois utiliza matéria-prima abundante e de baixo valor comercial, além de melhorar o meio ambiente por livrá-lo de um resíduo com alto período de degradação (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2008; EL-HENDAWY et al., 2008).

### **1.1. TRATAMENTO DE ÁGUA**

Devido a sua alta eficiência, a adsorção com carvão ativado é reconhecida como a melhor tecnologia de controle para o tratamento da água, de modo que a purificação de águas é a principal aplicação deste adsorvente (HAMDAOUI e NAFFRECHOW, 2007; CHENG et al., 2005).

É previsto que o consumo mundial de carvão ativado cresça cada vez mais devido ao aumento da demanda de água potável e industrial causado pelo crescimento da densidade populacional e da melhora do padrão de vida das pessoas (HAIMOUR e EMEISH, 2006). A qualidade da água depende de sua aplicação. No caso da água potável deve ser isenta de coliformes fecais, bactérias, fungos e outras impurezas (Portaria No. 518/2004 do Ministério da Saúde).

O carvão ativado elimina substâncias de concentração, composição e tamanhos variáveis (REINOSO, 2004). Este material possui aplicações múltiplas e tem sido empregado na indústria de alimentos, bebidas, farmacêutica, química, etc. No tratamento de água para consumo humano, o carvão ativado tem a capacidade de eliminar o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes como metais pesados, gases tóxicos, pesticidas, reduzir a matéria orgânica natural, limitando assim ao máximo a formação de subprodutos de desinfecção e/ ou oxidação, como trihalometanos (PHAN et al., 2006; AKSU et al., 2008). Para tais processos, é de suma importância o desenvolvimento de micro e mesoporos em sua superfície.

Como critério prévio de seleção do carvão ativado adequado para o tratamento de águas, é comum medir os índices de iodo e de azul de metileno. No

primeiro ensaio, se avalia uma combinação da cinética e da capacidade do adsorvente prender uma molécula como o iodo, de tamanho pequeno, acessível aos microporos, enquanto que o índice de azul de metileno é um ensaio de descoloração que estima a quantidade de poros médios (HAIMOUR e EMEISH, 2006).

Para o tratamento de água se utiliza tanto carvão ativado granulado, como em pó. Os carvões ativados em pó têm menor índice de iodo, porém, ganham em velocidade de adsorção, já que as partículas são muito pequenas (cerca de 50 nm). Faz-se o uso de carvão ativado em pó quando a composição e concentração dos componentes da água variam sensivelmente de uma época para outra. A forma de empregá-lo é muito versátil. O carvão ativado adicionado à água forma uma suspensão, habitualmente em um tanque, onde o coagulante é acrescentado e em seguida eliminado junto com outras substâncias por sedimentação ou filtração. Se as concentrações das impurezas da água se mantêm mais ou menos constantes e há necessidade de purificar a água durante todo o ano, é preferível o carvão granular. Para isso, se enche um leito fixo que se situa depois da filtração e antes da oxidação/desinfecção (REINOSO, 2004).

## **1.2. CLORETO NA ÁGUA**

Os íons  $\text{Cl}^-$  das águas subterrâneas são provenientes dos solos e rochas, enquanto que nas águas superficiais, as descargas de esgotos domésticos e industriais são uma fonte importante desses íons.

A Portaria No. 518/2004 do Ministério da Saúde (Portaria No. 518/2004) estabelece um limite máximo de 250 ppm de cloreto na água potável. Acima dessa concentração, o  $\text{Cl}^-$  provoca um sabor desagradável, "Salgado", na água causado principalmente pelo NaCl. Além disso, altos teores de  $\text{Cl}^-$  causam corrosões nas canalizações metálicas, em sistemas de tratamento.

Os cloretos são muito estáveis e por isso, não são removidos nas estações de tratamento. Para removê-los podem ser utilizadas, técnicas especiais como osmose reversa, destilação e processos à base de troca iônica. Estes métodos porém têm desvantagens tais como: elevado investimento e custo operacional, além de problemas relacionados à disposição dos rejeitos salinos. Se descartado direto no

solo torna-o impróprio para a agricultura, podendo também contaminar os aquíferos (LU et al., 2006; NAMASAYAVAN et al., 2007).

Neste trabalho foi investigada a produção de carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água. Foram determinadas suas propriedades físico-químicas e o efeito de diversos tratamentos ácidos sobre estas propriedades. Investigou-se também a capacidade de adsorção do íon cloreto de soluções padrão de NaCl por estes carvões. Com o CA cujo tratamento ácido proporcionou melhores propriedades adsorptivas foram realizados estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em batelada. Realizou-se também estudo da adsorção em coluna de leito fixo. Posteriormente o CA foi aplicado na adsorção de  $Cl^-$  de águas subterrâneas salobras.

## Capítulo II

# Considerações Teóricas

## 2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### 2.1. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície caracterizado pelo aumento da concentração de um determinado constituinte em uma interface formada por duas fases imiscíveis. Gases ou líquidos podem ser adsorvidos sobre uma fase sólida. O sólido é chamado de adsorvente e o gás ou o líquido é chamado de adsorbato (COELHO, 2006).

Devido ao alto grau de purificação que pode ser alcançado, esse processo é geralmente utilizado no final de uma seqüência de tratamento. A utilização da tecnologia de adsorção para controle da poluição envolve adsorção tanto de compostos inorgânicos quanto orgânicos. Compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fenóis e complexos orgânicos sintéticos são adsorbatos típicos (TOLEDO et al., 2005; MUGISIDI et al., 2007; MORENO-CASTILLA, 2004).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (GUO e ROCKSTRAW, 2007). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, devido a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MEZZARI, 2002).

A capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada por sua área superficial específica, por sua estrutura porosa interna e pela presença de grupos funcionais sobre a superfície (SOLEIMANI e KAGHAZCHI, 2008).



Um carvão eficaz deve ter uma área de superfície grande com o tamanho apropriado do poro para prender a espécie desejada e uma carga de superfície oposta àquela do adsorbato. Por exemplo, carvões com tamanho pequeno do poro não prenderão moléculas grandes do adsorbato e aqueles com poros grandes não podem prender moléculas pequenas. A carga elétrica dos grupos da superfície podem também aumentar ou impedir a adsorção das moléculas alvo da superfície do carvão. Se o adsorbato tiver a mesma carga eletrostática que a da superfície do carvão, ocorrerá repulsão, impedindo dessa forma o processo de adsorção. Entretanto, a adsorção de tais moléculas será realçada se a superfície do carvão e o adsorbato possuírem cargas opostas. Assim, o comportamento de adsorção do carvão ativado não pode ser interpretado levando em consideração somente a área de superfície. Os carvões que têm áreas de superfície iguais, mas que são preparados por métodos diferentes ou por tratamentos diferentes de ativação mostram diferentes capacidades de adsorção (LÁSZLO, 2005).

O teor de cinzas também interfere no comportamento adsorptivo de CAs (KIKUCHI et al., 2006). As cinzas são principalmente óxidos inorgânicos, e em menor quantidade, fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de K, Na, Ca, Mg, Fe e Al, solúveis em água e em ácidos inorgânicos diluídos (JANKOWSKA, 1991). O teor de cinzas pode ser baixo (0,1 – 1%) ou alcançar mais de 20% (SMÍSEK e CERNÝ, 1970) e depende da matéria-prima e da ativação. Para eliminar a interferência das cinzas, podem ser utilizados pré-tratamentos simples como lavagem com água deionizada ou com soluções de ácidos inorgânicos. A eliminação das cinzas aumenta o caráter hidrofóbico do CA e sua adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004; TOLEDO et al., 2005)

Uma vez que as propriedades de superfície de carvões ativados variam em função do precursor e das condições de pirólise e ativação, é essencial caracterizá-lo com respeito ao número e ao tipo de grupos químicos sobre a superfície, à polaridade da superfície, à distribuição dos tamanhos dos poros e à área de superfície total. O método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) e titulação com bases de diferentes forças (método de Boehm) são as técnicas mais usadas para quantificar a área da superfície e os óxidos de superfície dos carvões, respectivamente.

## 2.2. CARVÃO ATIVADO

Várias matérias primas são utilizadas para produção de carvão ativado, tais como: madeiras, vegetais, ossos, cascas de coco, endocarpo de coco da baía, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas e outros (SOLEIMANI e KAGHAZCHI, 2008; DERMIBAS et al., 2008; GUO e ROCKSTRAW, 2007; GUO e ROCKSTRAW, 2006).

O processo de produção do CA envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado (EL-HENDAWY et al., 2008).

A carbonização é feita à temperatura elevada (acima de 400°C), sob atmosfera inerte e envolve a decomposição térmica da matéria orgânica com despreendimento dos produtos voláteis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>). Sobram os elementos minerais e um esqueleto carbonizado, com massa fixa de carbono, com área superficial específica pequena (algumas dezenas de m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), pois possui estrutura porosa rudimentar (EL-SHEIKH et al., 2004).

Na segunda etapa, ocorre a ativação que pode ser de natureza física, química ou química e física.

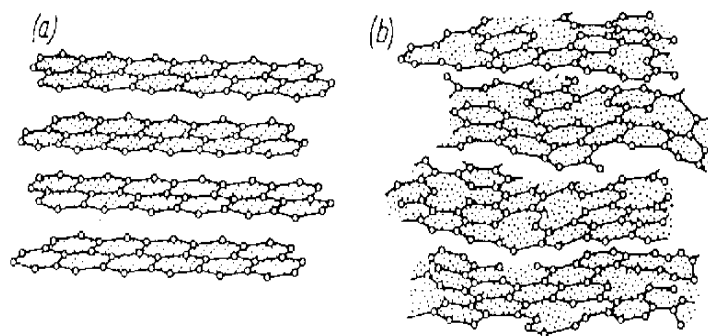
Na ativação física, utilizam-se as propriedades oxidantes de gases como o vapor d'água, CO<sub>2</sub> ou uma mistura destes a temperaturas acima de 800°C (GIRGIS e EL-HENDAWI, 2003; GUO e ROCKSTRAW, 2006). De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões obtidos, apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa, enquanto que a ativação química gera carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida (SAI e KRISHNAIAH, 2005). A vantagem da ativação física sobre a química é que não traz tanta degradação ao meio ambiente, pois os subprodutos da ativação física são gases como CO<sub>2</sub> e CO, em baixos teores.

Na ativação química, utilizam-se compostos como ZnCl<sub>2</sub>, hidróxidos de metais alcalinos, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre outros e aquecimento moderado entre 400°C e 600°C (RADHIKA e PALANIVELU, 2006; GUO e ROCKSTRAW, 2006). Na impregnação, ocorre ação desidratante do agente ativante sobre o precursor ainda não

carbonizado, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes. Carvões ativados com área de superfície muito alta têm sido preparados por ativação química. A estocagem de gás natural é uma aplicação potencial para tais materiais com elevada área de superfície (GUO e ROCKSTRAW, 2007). As vantagens da ativação química sobre a ativação física são: o baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperatura mais baixa do que o físico e o alto rendimento do produto final.

### 2.2.1. Estrutura cristalina

A formação da estrutura cristalina do carvão ativado começa no início do processo de carbonização da matéria-prima onde os elementos hidrogênio e oxigênio são removidos inicialmente na forma gasosa, por decomposição pirolítica. Na seqüência, os átomos de carbono elementar são liberados, agrupando-se em formações cristalográficas organizadas, semelhantes à estrutura do grafite, conhecidas como cristallitos gráfiticos elementares, mas contendo alguns desvios. A estrutura ordenada do grafite com tais desvios é chamada de estrutura turboestrática (JANKOWSKA, 1991). As duas estruturas são ilustradas na Figura 2.1.



**Figura. 2.1.** Comparação da rede cristalina (a) tridimensional do grafite e (b) estrutura turboestrática (JANKOWSKA, 1991).

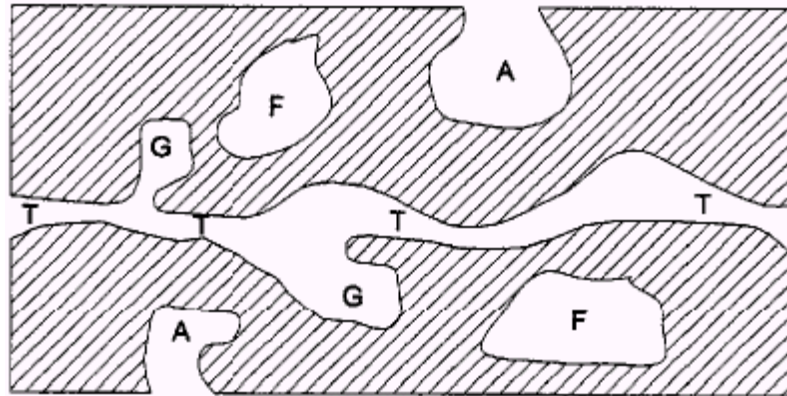
## 2.2.2. Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados

### 2.2.2.1. Porosidade

A estrutura e o tamanho do poro do CA são propriedades importantes no processo de adsorção (AYGUN et al., 2003, MIYATA et al., 2003). Diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. O termo porosidade significa o volume específico de todos os poros (volume dos poros por grama do adsorvente). Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação para os poros, resumida da seguinte forma:

Quanto à dimensão dos poros: aqueles com diâmetro  $< 20 \text{ \AA}$  são chamados de microporos, os que possuem diâmetro entre 20 e  $500 \text{ \AA}$  são denominados mesoporos para os que apresentam diâmetro  $> 500 \text{ \AA}$  são designados macroporos (WEBB e ORR, 1997). Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção, pois sua função é permitir que as moléculas do adsorbato passem rapidamente para os poros menores situados mais profundamente dentro da partícula do CA. Um bom adsorvente deve possuir uma distribuição bem balanceada dos três tipos de poros, de acordo com a aplicação requerida.

Quanto à forma: utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos. O primeiro corresponde a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a um buraco isolado, conforme é representado na Figura 2.2. Se um poro aberto permite o fluxo de um fluido, é designado poro de transporte e este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.



**Figura 2.2.** Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (CLAUDINO, 2003).

#### 2.2.2.2. Distribuição do tamanho do poro

A distribuição do tamanho do poro de um CA é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionada à área total do sólido. Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com o seu tamanho. Um dos métodos mais usados é o que utiliza a adsorção física de gases.

A distribuição de tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro do poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado. (SMÍSEK e CERNÝ, 1970).

Sólidos mesoporosos dão origem a isotermas que não atingem o patamar do equilíbrio. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que causa um aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados com sólidos não porosos. O fenômeno de condensação capilar é definido como a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa  $P/P_0$  menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura (SMÍSEK e CERNÝ, 1970). O

fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho do poro na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho do poro com a pressão de condensação. O método matemático utilizado no cálculo da distribuição do tamanho do poro foi proposto por Barret, Joyner e Halenda e é denominado método BJH (DO e DO, 2005). Este método utiliza a equação de Kelvin (Eq. 2.1) e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção quanto ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie no ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (WEBB, 1997; MIYATA et al., 2003).

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \bar{V}}{rRT} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde:

$\bar{V}$  = volume molar do líquido;

$r$  = raio do poro;

$P$  = pressão de equilíbrio;

$P_0$  = pressão de equilíbrio de saturação;

$R$  = constante universal dos gases;

$\gamma$  = tensão superficial do líquido.

Os carvões ativos comerciais são destinados a adsorção de gases ou de solutos em solução. Para o primeiro tipo de aplicação o diâmetro do poro do carvão deve situar-se na faixa de 10 a 25 Å, enquanto que, para o outro caso, o diâmetro deve ser  $\geq 30$  Å. Logo, a adsorção em fase líquida requer poros com volume maior do que a adsorção em fase gasosa, por causa do tamanho maior de muitos adsorbatos dissolvidos e também devido a difusão mais lenta das moléculas em fase

líquida, em comparação com a adsorção de um gás com o mesmo tamanho molecular (MORENO-CASTILLA, 2004; SAI e KRISHNAIAH, 2005).

### 2.2.2.3. Estrutura Química

A química da superfície do carvão determina seu teor de umidade, propriedades catalíticas, caráter ácido-base, adsorção de espécies polares, e está também relacionada com a presença de outros átomos (heteroátomos) ligados aos átomos de carbono da estrutura do carvão (EL-SHEIKH et al., 2004).

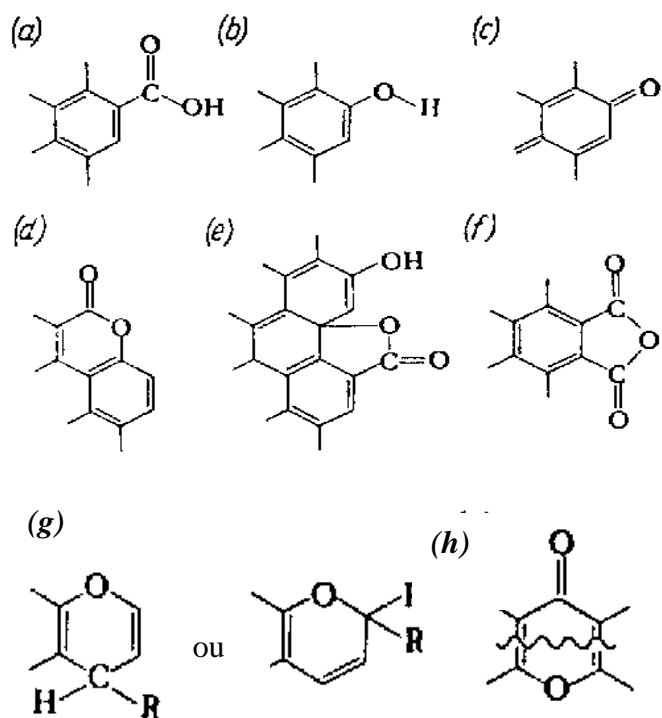
Os principais heteroátomos que podem estar incorporados na matriz carbônica são: oxigênio, nitrogênio, fósforo, hidrogênio, cloro ou enxofre (LÁSZLÓ, 2005). Eles aparecem como grupos funcionais orgânicos tais como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, nitro-compostos, fosfatos, etc (EL-HENDAWI, 2006). O oxigênio é o heteroátomo mais importante e a presença de grupos funcionais com oxigênio na superfície do carvão confere características ácido-base ao adsorvente. (GUILARDUCI et al., 2006).

Quanto maior o conteúdo de oxigênio, mais ácida é a dispersão aquosa do CA (BUDINOVA et al., 2006). A presença de grupos ácidos (carboxílicos, lactônicos, fenólicos, anidridos) na superfície do CA confere propriedades de trocadores catiônicos, enquanto que carvões ativados que apresentam baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos (KIM et al., 2005).

A basicidade da superfície do carvão não é ainda bem entendida. Estruturas correspondentes a cromeno ou semelhante a pirona podem agir como sítios básicos. Alguns pesquisadores associaram o caráter básico dos carvões a concentrações de elétrons  $\pi$  dentro do plano base das estruturas do carvão (EL-SAYED e BANDOSZ, 2004). Na Figura 2.3. são mostrados os grupos responsáveis pelo caráter ácido-base de CAs.

Uma variedade de técnicas experimentais são usadas para caracterizar esses grupos funcionais, tais como métodos de titulação química, como o método de Boehm (HAMDAOUI e NAFFRECHOW, 2007), dessorção à temperatura programada (TPD) (GUILARDUCI et al., 2006), espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS) (OKADA et al., 2003), análise térmica (TG/DTG) (MAROTO-VALER et al.,

2004) e métodos de espectroscopia no infravermelho (FTIR, DRIFTS) (SRIVASTAVA et al., 2008; WANG et al., 2007).

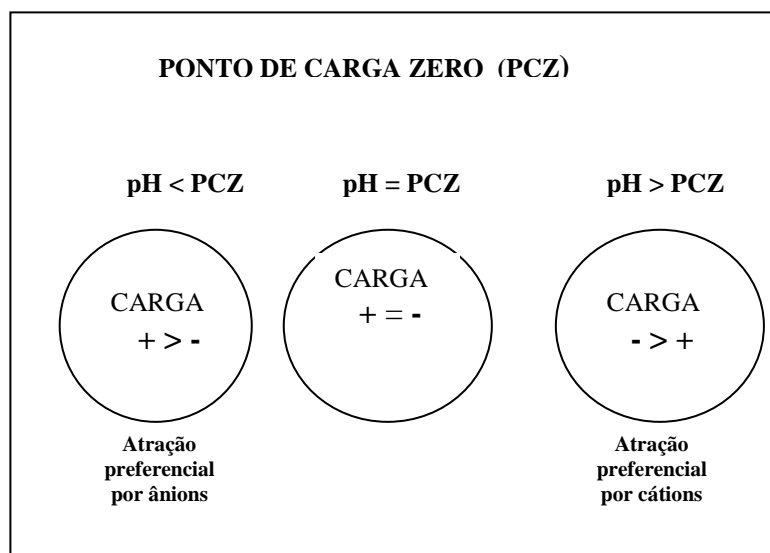


**Figura 2.3.** Principais tipos de grupos funcionais ácidos da superfície de carvões ativados: (a) carboxílico, (b) fenólico, (c) quinona, (d) lactona normal, (e) lactona tipo fluoresceína, (f) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos funcionais de caráter básico: (g) cromeno, (h) tipo pirona (JANKOWSKA, 1991).

As propriedades eletrocinéticas dos sólidos dependem diretamente da química de sua superfície. Dependendo da carga da superfície do adsorvente, espécies dissolvidas com carga oposta à da superfície, migrarão em sua direção e poderão ser adsorvidas pelo sólido. Neste sentido, é importante a determinação do pH do ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , que é o pH no qual a superfície do CA é neutra (GUILARDUCI et al., 2006). Abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície é positiva e acima dele, é negativa. O método utilizado para determinar o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o método do deslocamento do pH (KIKUCHI et al., 2006).



Na Figura 2.4. é apresentado um diagrama mostrando a variação das cargas superficiais conforme o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão ativado.



**Figura 2.4.** Cargas de superfícies do CA de acordo com o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$

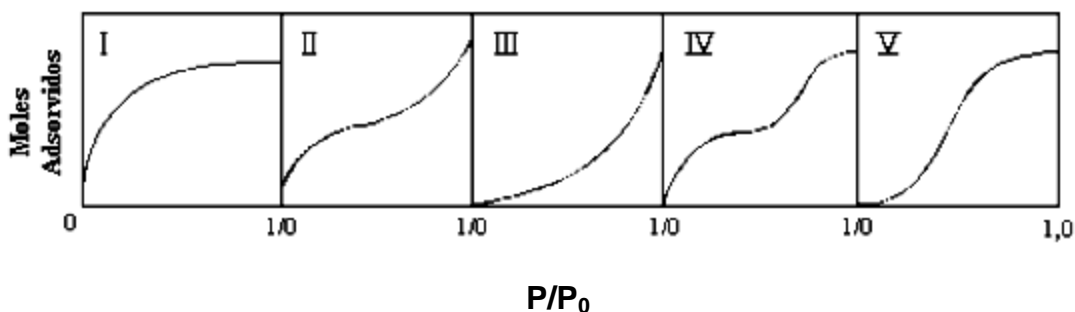
#### 2.2.2.4. Modificações químicas da superfície de carvões ativados

Grandes quantidades de oxigênio podem ser introduzidas sobre a superfície do carvão ativado sujeitando-os deliberadamente à modificação química (MAROTO-VALER et al., 2004). Os agentes oxidantes usados para esse propósito podem ser divididos em dois grupos: o primeiro consiste de agentes oxidantes gasosos tais como oxigênio, ozônio, ar, vapor d' água, dióxido de carbono ou óxidos de nitrogênio. O segundo grupo compreende soluções de materiais oxidantes, tais como: ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, água de cloro, hipoclorito de sódio, persulfato de amônio, etc (KIM et al., 2005). Dependendo do tipo de agente oxidante usado e das condições do processo de oxidação, o número de grupos funcionais com oxigênio na superfície pode diferir numa faixa relativamente ampla, assim como a sua reatividade (SRIVASTAVA et al., 2008). O oxigênio quimissorvido resultante desses tratamentos pode apenas ser removido como um óxido de carbono ( $\text{CO}$  e/ou  $\text{CO}_2$ ) em temperaturas geralmente acima de  $300^\circ\text{C}$  (BOEHM, 2002).

### 2.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A capacidade de retenção de adsorbatos por um CA é mais comumente avaliada através de isotermas de adsorção (ANIA et al., 2002). A forma da isoterma é a primeira ferramenta no diagnóstico da natureza da adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004). Uma isoterma de adsorção consiste de uma série de medidas da quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio do gás em temperatura constante ou da concentração no equilíbrio no caso da adsorção em solução (HAMDAOUI e NAFFRECHOW, 2007).

Adsorção física é o processo predominante para um gás, com pressão de vapor de saturação  $P_0$ . A pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ . A quantidade adsorvida pode ser expressa pela massa de gás ou volume produzido nas CNTP ( $\text{cm}^3$ ) por unidade de adsorvente (g). O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as isotermas conhecidas, porém, todas são variações das cinco principais, que foram sugeridos por Brunauer em 1938 e são apresentadas na Figura 2.5 (BRUNAUER et al., 1938).

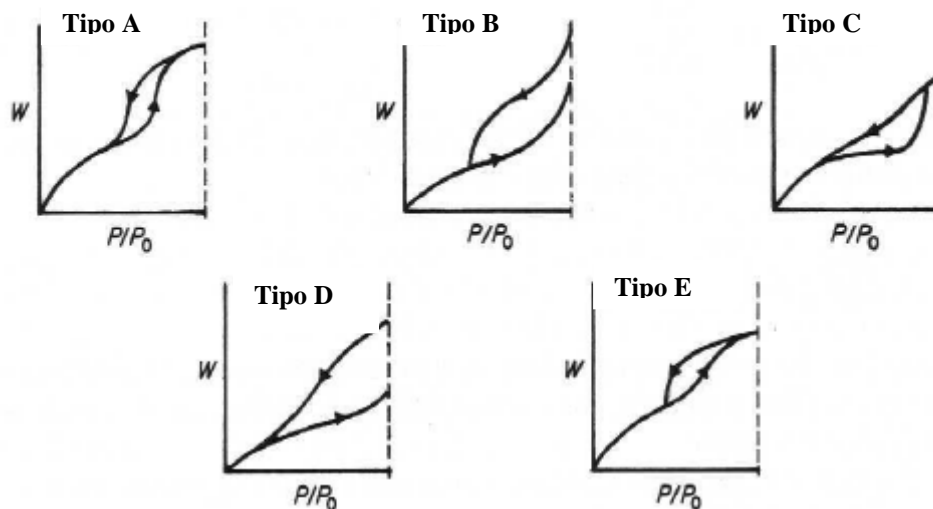


**Figura 2.5.** Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer (BRUNAUER et al., 1938)

As isotermas tipo I estão relacionadas com adsorção em microporos. A primeira região da curva apresenta-se praticamente vertical, devido à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å (TEIXEIRA, 2001). A isoterma tipo II é indicativa do processo de adsorção em multicamada, sugerindo a presença de superfícies não-porosas ou macroporosas. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto com diversas camadas

até que, na saturação, seu número será infinito. Isothermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas entre o adsorvente e o adsorbato em sistemas contendo macro e mesoporos. A isoterma do tipo IV fornece informações úteis sobre a estrutura dos mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. A inclinação a menores valores de  $P/P_0$  corresponde também a cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar.

Existe também uma classificação para o tipo de histerese como mostra a Figura 2.6. Cada tipo de histerese está relacionada com a forma do mesoporo envolvido: Histerese do tipo A representa mesoporos na forma cilíndrica. Histerese do tipo B está relacionada com mesoporos tipo fenda. Histerese do tipo C ou D representam mesoporos em forma cônica e ou de cunha. Finalmente, histerese do tipo E está relacionada com mesoporos em formato de garrafa.



**Figura 2.6.** Tipos de histerese (CLAUDINO, 2003).

### 2.3.1. Isotherma de Langmuir

É baseada em uma teoria simples e aplicável a adsorção sobre superfícies homogêneas sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído). A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma

quantidade limite de adsorção que se admite corresponder à formação de uma monocamada, (comportamento esperado para a quimissorção). (GERÇEL et al., 2007; THINAKARAN et al., 2008; KALAVATHY et al., 2005). A equação 2.2 representa a Equação de Langmuir:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{Eq. 2.2.})$$

A equação 2.2. pode ser expressa na forma linear (Eq. 2.3.) que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{Eq. 2.3.})$$

Onde  $Q_e$  é a quantidade do adsorbato sobre o adsorvente no equilíbrio ( $\text{mmol g}^{-1}$  carvão),  $C_e$  a concentração do adsorbato na solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $Q_{\max}$  é a quantidade de adsorbato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L mmol}^{-1}$ ). As constantes de Langmuir,  $Q_{\max}$  e  $K_L$  são obtidas da inclinação e interseção, respectivamente, da reta gerada pelo gráfico ( $C_e/Q_e$ ) versus  $C_e$ .

A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , definido pela equação 2.4. que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a tabela 2.1 (NAMASAVAYAN e SANGEETHA, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_{\max}} \quad (\text{Eq. 2.4.})$$

**Tabela 2.1.** Fator de Separação e tipo de Isoterma

<b>Fator de separação, <math>R_L</math></b>	<b>Tipo de isoterma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

### 2.3.2. Isoterma de Freundlich

Outro modelo de isoterma freqüentemente aplicado é o modelo de Freundlich. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. A equação 2.5 é a representação da equação de Freundlich. (GERÇEL et al., 2007; THINAKARAN et al., 2008; KALAVATHY et al., 2005).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.5.})$$

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela Equação 2.6.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 2.6.})$$

Onde,  $K_F$  e  $1/n$  são os parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade da adsorção respectivamente (KALAVATHY et al., 2005; DAIFULLAH et al., 2007). O expoente  $1/n$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $1/n$  no intervalo de  $0,1 < 1/n < 1$ ) representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ , mais favorável é a adsorção.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich,  $K_F$  e  $1/n$  são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico  $\ln Q_e \times \ln C_e$ .

### 2.3.3. Isotherma BET

Este tipo de isoterma é bastante utilizado na caracterização de área superficial de carvões (SMÍSEK, 1970). Brunauer, Emmet e Teller em 1938 (BRUNAUER et al., 1938) desenvolveram um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão. As seguintes simplificações são consideradas:

- ✓ A adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis;
- ✓ O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- ✓ Após a primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual a condensação. A isoterma BET é expressa pela equação:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (b-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (\text{Eq. 2.7.})$$

Onde,  $Q_e$  e  $Q_{\max}$  têm o mesmo significado que a de Langmuir,  $b$  está relacionado com a saturação em todas as camadas,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio no fluido e  $C_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de "S", semelhantes as isotermas do tipo II da Figura 2.5.

## 2.4. MODELOS CINÉTICOS

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto e é dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. Os dados cinéticos de adsorção podem ser analisados usando os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

### 2.4.1. Cinética de pseudo primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção pode ser feita com a equação de pseudo 1ª ordem de Lagergren apresentada na Equação 2.8 (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq. 2.8.})$$

Onde  $k_1$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 1ª ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $t$  é o tempo de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ),  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  dados em  $\text{mmol g}^{-1}$ .

Após a integração e aplicação das condições:  $Q_t = 0$ , quando  $t = 0$  e  $Q_t = Q_t$ , quando  $t = t$  tem-se a Equação 2.9.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 2.9.})$$

Através da Equação 2.9. apresentada na forma linearizada, pode-se encontrar os valores de  $Q_e$  e  $k_1$  através do gráfico de  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$ .

### 2.4.2. Cinética de pseudo segunda ordem

A equação 2.10 representa a expressão matemática da cinética de pseudo 2ª ordem (KALAVATHY et al., 2005, KENNEDY et al., 2007).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Após integração, nos mesmos limites da Equação 2.9. esta equação pode ser apresentada na forma da Equação 2.11.

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (\text{Eq. 2.11})$$

que pode ser escrita na forma da Equação 2.12 após rearranjo.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Onde  $k_2$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $Q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mmol g}^{-1}$ ). Os valores de  $k_2$  e  $Q_e$  podem ser obtidos do gráfico de  $t/Q_t$  versus  $t$ .

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. É coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante da velocidade (VIJAYARAGHAVAN et al., 2004).

## 2.5. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

A adsorção é um processo que ocorre espontaneamente se a energia livre de adsorção,  $\Delta G^0$ , é negativa. Existe uma ampla faixa de energias que contribuem para a energia livre de adsorção, que pode ser tipificada como eletrostática ou não eletrostática.

Interações eletrostáticas aparecem quando o adsorbato é um eletrólito que está dissociado ou protonado na solução aquosa sob as condições experimentais usadas. Essas interações que podem ser atrativas ou repulsivas dependem fortemente da densidade de carga da superfície do carvão, da molécula do



adsorbato e da força iônica da solução. As interações não eletrostáticas são sempre atrativas e podem incluir forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio.

Vários parâmetros termodinâmicos dependem da temperatura de adsorção. A variação na energia livre padrão ( $\Delta G^0$ ) é calculada pela equação 2.13, após calcular a constante de equilíbrio com a equação 2.14 (KALAVATHY et al., 2005; THINAKARAN et al., 2008; GERÇEL et al., 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (\text{Eq.2.14})$$

Em que:

R = constante dos gases, J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;

T = temperatura, K;

K<sub>c</sub> = constante de equilíbrio termodinâmico.

C<sub>Ae</sub> = concentração de equilíbrio do íon no adsorvente, mg L<sup>-1</sup>;

C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio do íon na solução, mg L<sup>-1</sup>.

Os valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são determinados com a equação de Van't Hoff, Equação 2.15.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Eq.2.15})$$

Onde  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  foram obtidos da inclinação e intersecção do gráfico de  $\ln K_c$  versus 1/T (KENNEDY et al., 2007; KALAVATHY et al., 2005).

Geralmente, a variação de energia livre para a adsorção física, situa-se na faixa de -20 a 0 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto que para a adsorção química junto com a física, o valor situa-se na faixa de -20 à -80 kJ mol<sup>-1</sup> e a adsorção química fica na faixa de -80 à -400 kJ mol<sup>-1</sup> (GERÇEL et al., 2007).

Um valor negativo de  $\Delta H^0$  indica que a adsorção é exotérmica enquanto que um valor positivo indica uma reação endotérmica (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

Para adsorção física, o valor da variação de entalpia é no máximo  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  e na faixa de  $80$  à  $420 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a adsorção química (GERÇEL et al., 2007).

Geralmente, o valor de  $\Delta S^\circ$  é negativo na adsorção física. Se o mecanismo de adsorção é adsorção física, então a quantidade adsorvida diminui com o aumento na temperatura (USHIDA et al., 1999).

## 2.6. EXPERIÊNCIAS EM COLUNA

Os estudos de adsorção em batelada, feitos em laboratório fornecem informações úteis sobre a aplicação da adsorção para remoção de constituintes específicos, mas uma abordagem mais real do processo de adsorção pode ser alcançada com experiências em colunas de leito fixo, visando principalmente aplicações industriais. Tais sistemas vêm sendo utilizados com sucesso nas estações de tratamento para remoção de contaminantes orgânicos há muitos anos com resultados satisfatórios (DWIVEDI et al., 2008).

Nos estudos de adsorção estática, a mesma solução permanece em contato com uma certa quantidade de adsorvente e o processo de adsorção continua até que o equilíbrio entre a concentração do soluto na solução e o soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente seja alcançado. Esse equilíbrio é estático por natureza, pois não muda com o tempo. Na adsorção dinâmica em coluna, a solução entra e deixa a coluna continuamente de forma que o equilíbrio completo entre o soluto na solução e a quantidade adsorvida nunca é estabelecido em um dado estágio. O equilíbrio tem que ser estabelecido continuamente em cada tempo. Portanto, o modo de equilíbrio em coluna é chamado equilíbrio dinâmico (DWIVEDI et al., 2008).

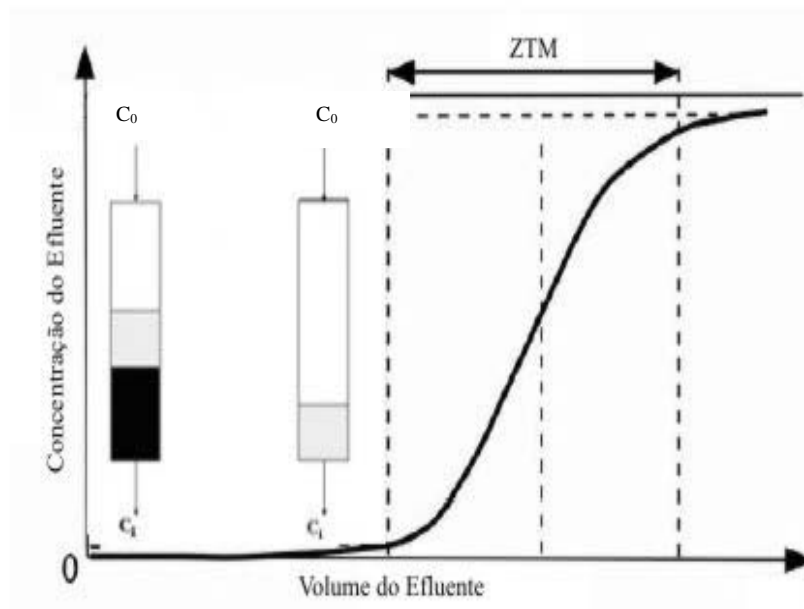
Os estudos em coluna permitem determinar se a eficiência dos adsorventes da forma prevista pelas isotermas são confirmadas nas aplicações em coluna. Os parâmetros de eficiência são obtidos a partir da curva de ruptura (MORENO-CASTILLA, 2004).

Quando a solução passa através da coluna, a zona de adsorção se move para fora desta e a concentração do efluente começa a aumentar com o tempo. Esta região é chamada zona de transferência de massa (ZTM). Se as características

físico-químicas do processo são mantidas constantes, a ZTM move-se através do leito à velocidade constante. Esta zona é própria do sistema e seu comprimento não varia.

A curva de ruptura é construída colocando-se a concentração do efluente do leito em função do tempo ou do volume de solução injetado. Várias características do sistema são obtidas das curvas de ruptura, tais como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura e a altura da zona de transferência de massa ( $H_{ZTM}$ ).

A Fig. 2.7 mostra a curva de ruptura onde se vê o avanço da frente de adsorção através do leito.



**FIGURA 2.7.** Curva de ruptura para um processo de adsorção em coluna

$C_0$  e  $C_i$  = concentração na entrada e na saída da coluna respectivamente;

$t_{est}$  = tempo estequiométrico – (é o tempo que o adsorbato demora para passar pelos espaços vazios da coluna) + (tempo de adsorção na coluna).

$t_{rup}$  = é o tempo no qual a concentração do efluente é 2 % da concentração afluente

A quantidade do adsorbato adsorvida por grama do adsorvente,  $Q$ , é calculada por integração em função da concentração inicial,  $C_0$  com a Equação 2.16 (REINOSO, 2004; SÁNCHEZ – POLO et al., 2006):

$$Q = \int_{V_{0,02}}^{V_{0,95}} (C_0 - C) dV \quad (\text{Eq. 2.16})$$

A altura da ZTM,  $H_{ZTM}$ , é calculada com a Eq. 2.17:

$$H_{ZTM} = 2L \frac{t_{est} - t_{rup}}{t_{est}} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

O grau de utilidade da coluna,  $Gu$ , é calculado com a Eq. 2.18:

$$Gu = \frac{Q_{0,02}}{Q_{0,95}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.18})$$

$L$  = altura do adsorvente na coluna (cm);

$Q_{0,02}$  = Quantidade adsorvida até a ruptura inicial ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$Q_{0,95}$  = Quantidade adsorvida no valor de ruptura 0,95 ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$V_{0,02}$  e  $V_{0,95}$  = volumes do efluente nos pontos de ruptura 0,02 e 0,95 respectivamente (mL).

## 2.7. CARVÕES ATIVADOS COM $\text{ZnCl}_2$

A característica comum a todas as substâncias usadas no processo de ativação química é que são agentes desidratantes que influenciam a decomposição pirolítica da matéria-prima e inibe a formação de alcatrão, melhorando assim o rendimento do carvão. Na impregnação com  $\text{ZnCl}_2$  ocorre primeiro a degradação do material celulósico e durante a carbonização acontece a desidratação que resulta na queima e aromatização do esqueleto do carvão com conseqüente formação da estrutura porosa. (NAMASAVAYAN et al., 2008).

A ativação com  $\text{ZnCl}_2$  gera mais espaços entre as camadas de carbono resultando em mais microporosidade e maior área de superfície em comparação ao processo sem o agente químico. Uma das funções mais importantes do  $\text{ZnCl}_2$  é causar ação eletrolítica chamada dilatação da estrutura molecular da celulose

presente nos materiais carbonáceos. Este processo é conseqüência da quebra de ligações laterais das moléculas de celulose e resulta no aumento de espaços inter e intra micelas. Em conseqüência, o  $ZnCl_2$  promove o desenvolvimento da estrutura dos poros do carvão ativado (VIJAYARAGHAVAN et al.,2004).

Uma técnica de ativação simultânea, química e física, tem sido muito usada para a preparação de carvões ativados com elevada área de superfície. A combinação dos dois processos ajuda a alargar os poros, resultando na conversão de microporos em mesoporos (HU et al., 2003);

HAIMOUR e EMEISH (2006) produziram carvão de semente de tamareira ativado com  $H_3PO_4$  e comparou suas características com as de um carvão da mesma matéria-prima mas ativado com  $ZnCl_2$ . O rendimento da ativação com  $ZnCl_2$  foi maior e menos dependente do tempo de ativação. O carvão apresentou número de iodo menor do que o ativado com  $H_3PO_4$ , indicando ser menos microporoso que o carvão ativado com o ácido.

RADHIKA e PALANIVELU (2006), prepararam carvões ativados de endocarpo de coco com diversos reagentes químicos e entre eles o  $ZnCl_2$ , com o objetivo de remover clorofenóis. O carvão foi ativado com  $ZnCl_2$  10% ou 50% (m/m). O CA ativado com  $ZnCl_2$  50% apresentou pH = 6,55, 2,13 % de cinzas, área superficial específica duas vezes maior do que a obtida por ativação com  $H_3PO_4$  50% e  $d = 0,67$  (maior do que o ativado com  $H_3PO_4$ ). O número de fenol e o número de iodo foram pequenos em comparação com os de outros carvões produzidos, indicando também menor microporosidade.

NAMASAVAYAN e SANGEETHA (2006), produziram carvão de fibra de coco ativado com  $ZnCl_2$  e investigou a adsorção de tiocianato. O valor da  $S_{BET}$  ( $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) foi muito maior do que a do carvão ativado fisicamente. A  $S_M$ , número de iodo e número de fenol foram relativamente baixos ( $284 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 203 e  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) respectivamente. A superfície é constituída por 19,4 % de grupos carboxílicos, 16,1 % de grupos lactônicos e 64,6% de grupos fenólicos. Foi sugerido que em pH alcalino, a adsorção segue um mecanismo que envolve o  $Zn^{2+}$ , do reagente ativante.

HU et al, (2003), prepararam carvão de endocarpo de coco ou de semente de palma ativados quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com  $CO_2$ . Foi detectado aumento na mesoporosidade com o aumento na concentração do reagente ativante.

HAYASHI et al. (2000), prepararam carvões de lignina ativados com  $\text{ZnCl}_2$  ou com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $S_{\text{BET}}$  de 1000 e 700  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Os autores sugerem que para temperatura de carbonização abaixo de 600 °C o  $\text{ZnCl}_2$  atua como desidratante e muda a estrutura do material promovendo o desenvolvimento de poros. O rendimento do carvão obtido após impregnação com  $\text{ZnCl}_2$  foi maior do que o do não impregnado.

## 2.8. ADSORÇÃO DE ÂNIONS COM CARVÃO ATIVADO

Há muito tempo que a adsorção de cátions metálicos por carvão ativado vem sendo estudada enquanto que poucos trabalhos trataram da adsorção de ânions. Recentemente, esta diferença vem diminuindo e a adsorção de ânions por carvão ativado vem recebendo mais atenção (SRIVASTAVA et al., 2008; MUGISIDI et al., 2007; BUDINOVA et al., 2006).

Geralmente as águas residuárias estão contaminadas com ânions tóxicos que podem ser provenientes de indústrias de petróleo, farmacêutica, curtumes, etc. Esses agentes quando excedem o limite máximo permitido na água de abastecimento, podem causar sérios problemas de saúde.

A literatura tem reportado a adsorção de ânions por carvões ativados produzidos de diferentes matérias-primas, diferentes condições de ativação e submetidos a diferentes modificações químicas em sua superfície, porém, a aplicação de carvão ativado química e fisicamente para a adsorção de  $\text{Cl}^-$  ainda não foi encontrado.

HONG et al. (2008), utilizaram carvão ativado comercial em pó, modificado por detergente catiônico para a adsorção de contaminantes aniônicos (arsenato, cromato e ferricianeto) e detectaram boa eficiência, principalmente na remoção de cromato. A adsorção do ferricianeto foi menor. Bons resultados também foram obtidos com água subterrânea.

SÁNCHEZ-POLO et al. (2006), concluíram que CA aerogel dopado com prata pode ser um adsorvente muito promissor na remoção de brometo e iodeto da água.

NAMASAVAYAM et al. (2008), mostraram que o carvão de fibra de coco ativado com  $\text{ZnCl}_2$  foi efetivo para a remoção de sulfato e outros ânions como

cromato, nitrato, vanadato, tiocianato, molibdato ou fosfato e que a interferência de ânions diminui a adsorção de sulfato na ordem:  $\text{MoO}_4^{2-} = \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-}$ .

DAIFULLAH et al. (2006), avaliaram a capacidade do carvão de casca de arroz modificado quimicamente com  $\text{KMnO}_4$  para remover ânions fluoreto de soluções aquosas e os resultados mostraram que o CA é adequado para aplicações em tratamento de água; a adsorção de  $\text{F}^-$  é exotérmica e espontânea e de natureza química. A presença de matéria orgânica reduziu a adsorção de  $\text{F}^-$  de uma amostra de água superficial real.

O estudo de OHE et al. (2003), sobre o comportamento da adsorção de ânions nitrato por CAs preparados de bambu e casca de coco mostrou uma alta seletividade desses carvões para ânions nitrato e que a adsorção desses íons sobre o CA de casca de coco decresceu com o aumento na temperatura, enquanto que o CA de bambu adsorveu melhor em temperaturas menores;

NAMASAVAYAM e SANGEETHA, (2006) avaliaram o potencial do CA produzido de fibra de coco ativado com  $\text{ZnCl}_2$  para a adsorção de Vanádio (V) e verificaram que ocorre uma redução na remoção deste íon da água subterrânea quando comparada a remoção de soluções puras de Vanádio devido a íons interferentes como  $\text{Cl}^-$ , sulfato, fosfato, e nitrato na água subterrânea. Essa remoção decresceu na seguinte ordem:  $\text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{MoO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} = \text{SeO}_3^{2-} = \text{NO}_3^-$ .

DASH et al. (2008), utilizaram carvão ativado comercial para adsorver  $\text{CN}^-$ . A adsorção não sofreu influência do pH, é exotérmica e diminui com o aumento na temperatura. O equilíbrio de adsorção foi alcançado com 24 horas de contato.

NAMASAVAYAM et al. (2007), utilizaram um carvão produzido a partir do resíduo da produção de biodiesel para adsorver  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SCN}^-$ , entre outras substâncias tendo obtido 64, 92 e 16 % de remoção respectivamente.

## Capítulo III

### Objetivos



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL:

Produzir carvão ativado a partir de resíduos da agroindústria paraibana como por exemplo, endocarpo de coco da baía, com a finalidade de utilizá-lo na adsorção de íons  $\text{Cl}^-$  de soluções de NaCl e de amostras reais de águas salobras.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$  e fisicamente com vapor d'água e determinar suas propriedades físico-químicas ( $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{P}}$ ,  $V_{\text{M}}$ ,  $D_{\text{P}}$ , pH,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , d, cinzas, grupos funcionais da superfície).
- ✓ Realizar tratamentos químicos que modificam a superfície do carvão com  $\text{HNO}_3$  0,1, 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado e determinar as propriedades físicas dos carvões modificados ( $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{P}}$ ,  $V_{\text{M}}$  e D ).
- ✓ Utilizar o carvão produzido, os carvões modificados e outros carvões do acervo do laboratório, na adsorção de íon  $\text{Cl}^-$  da solução padrão de NaCl, para selecionar aquele de melhor desempenho.
- ✓ Com o carvão selecionado, realizar estudos cinéticos e de equilíbrios de adsorção.
- ✓ Aplicar os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich aos dados das isotermas de adsorção.
- ✓ Aplicar os modelos cinéticos de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem aos resultados da curva cinética de adsorção.
- ✓ Determinar os parâmetros termodinâmicos,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G$  a 298, 308 e 318K.
- ✓ Realizar estudos de adsorção em coluna para determinar  $H_{\text{ZTM}}$ ,  $G_{\text{u}}$  e  $V_{\text{rup}}$

# Capítulo IV

## Experimental

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. EQUIPAMENTOS E REAGENTES

#### 4.1.1 Equipamentos

Banho-Maria Dubnoff MARCONI;  
Porosímetro MICROMERITICS ASAP 2010;  
Forno elétrico rotativo CHINO;  
Balança Analítica SARTORIUS;  
Centrifuga Excelsa 2 FANEM;  
Estufa de secagem FANEM 310;  
Forno elétrico FORNITEC;  
pH-metro WTW pH 330i, com precisão de  $\pm 0,003$  pH, acoplado a um eletrodo combinado de membrana de vidro;  
Agitador magnético MARCONI MA 085;  
Espectrofotômetro infravermelho Bomem MB 100M  
Microscópio eletrônico de varredura Jeol, CEO-1430

#### 4.1.2. Reagentes

Ácido Clorídrico, HCl; Ácido Fosfórico,  $H_3PO_4$ ; Ácido Nítrico,  $HNO_3$ ; Carbonato de Sódio,  $Na_2CO_3$ ; Bicarbonato de Sódio,  $NaHCO_3$ ; Hidróxido de Sódio, NaOH; Cloreto de Sódio, NaCl; Nitrato de Prata,  $AgNO_3$ ; Tiocianato de Potássio, KSCN; Tiosulfato de Sódio Pentahidratado,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ; Cromato de Potássio,  $K_2CrO_4$ ; Sulfato Férrico Amoniacal,  $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ; Brometo de Potássio, KBr; Iodo,  $I_2$  (s); Iodeto de Potássio, KI; Amido solúvel; Cloreto de Zinco,  $ZnCl_2$ ; Nitrogênio Gasoso,  $N_2$  (g); Nitrogênio Líquido,  $N_2$  (l).

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade PA. As soluções padrão foram preparadas e padronizadas de acordo com procedimentos recomendados nos livros texto de Química Analítica (MENDHAM et al., 2002).

## **4.2. MATÉRIA PRIMA**

O material lignocelulósico utilizado na produção do carvão ativado foi o endocarpo de coco da baía, fornecido pela Indústria de Sorvetes Buon Gelatto (João Pessoa – PB).

## **4.3. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO**

Todos os carvões ativados utilizados neste trabalho foram produzidos no Laboratório de Carvão Ativado (CT/UFPB), utilizando um forno rotatório CHINO, acoplado a uma caldeira que produziu o vapor d'água para a ativação física.

### **4.3.1. Ativação química e física**

Inicialmente, a matéria-prima foi impregnada com uma solução de  $\text{ZnCl}_2$  100% e deixada na estufa por 15 h a  $80^\circ\text{C}$ . Em seguida foi colocada em cadinhos e levada ao forno elétrico rotatório, onde foi carbonizada a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  com uma razão de aquecimento de  $4^\circ\text{C min}^{-1}$  e tempo de residência de 30 min. Terminada esta programação, o carvão foi lavado com aproximadamente 250 mL de solução de  $\text{HCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e em seguida com bastante água deionizada (quente e fria alternadamente) para eliminar o excesso do ácido. Após essa lavagem, o carvão foi levado para secar na estufa a  $110^\circ\text{C}$  para em seguida ser submetido à ativação física, a uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $25^\circ\text{C min}^{-1}$  e 30 min de residência, sob fluxo de vapor d' água. Foi realizado também, teste negativo para cloreto usando solução de  $\text{AgNO}_3$ .

## **4.4. CARVÕES ATIVADOS UTILIZADOS**

Os carvões ativados produzidos e/ou utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.1, juntamente com os símbolos com os quais serão representados.

**Tabela 4.1.** Carvões ativados utilizados e seus respectivos símbolos

<b>Carvão</b>	<b>Símbolo</b>
Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ +fisicamente com vapor d' água	EQF
Carvão EQF tratado com $HNO_3$ 0,10 mol L <sup>-1</sup>	EQF0,1
Carvão EQF tratado com $HNO_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup>	EQF1
Carvão EQF tratado com $H_3PO_4$ concentrado	EQFP
Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e tratado com $H_3PO_4$ concentrado	EQP
Carvão de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com $H_3PO_4$ concentrado	EFP
Carvão de casca de coco da baía ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com $H_3PO_4$ concentrado	CFP
Carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com $H_3PO_4$ concentrado	BFP
Carvão de endocarpo de coco da baía ativado com KOH e tratado com $H_3PO_4$ concentrado	EKP
Carvão comercial fisicamente ativado e tratado com $H_3PO_4$ concentrado	CCP

#### **4.5. TRATAMENTOS QUÍMICOS**

O tratamento do CA com ácidos inorgânicos provoca modificações na estrutura porosa e nas propriedades físico-químicas do mesmo.

#### 4.5.1. HNO<sub>3</sub> 0,10 ou 1,0 mol L<sup>-1</sup>

Cerca de 5 g de carvão foram deixados imersos na solução do ácido durante meia hora, logo após foi filtrado e lavado alternadamente com água deionizada até que as águas de lavagem atingissem pH 5. O carvão foi seco em estufa a 110 °C durante pelo menos 16 horas antes das experiências.

#### 4.5.2. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado

Cerca de 20 mL de ácido fosfórico concentrado foram adicionados a aproximadamente 3g de CA e essa mistura foi deixada sob agitação em um banho à temperatura de 80°C durante 30 min. Em seguida a mistura foi filtrada e lavada da mesma forma descrita no item anterior.

#### 4.5.3. Representação abreviada dos tratamentos

Com a finalidade de simplificar a apresentação deste trabalho, os tratamentos químicos realizados serão designados pela representação apresentada na Tab.4.2.

**Tabela 4. 1** Representação simplificada dos tratamentos químicos.

<b>Tratamento</b>	<b>Representação no texto</b>
HNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup>	Tratamento 1
HNO <sub>3</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup>	Tratamento 2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Concentrado	Tratamento 3

### 4.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

#### 4.6.1. Caracterização da estrutura porosa

Os parâmetros estruturais dos carvões ativados foram obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, usando um porosímetro Micromeritics

ASAP 2010, conectado a um microcomputador. Estas experiências foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado – CT - UFPB. Primeiramente a amostra foi degaseificada a 413 K por aproximadamente 12 h, sob vácuo. A área superficial específica foi calculada pela equação de BET,  $S_{BET}$ , (WEBB e ORR, 1997) usando os dados obtidos das isotermas de nitrogênio na faixa de pressão reduzida (0,05 – 0,3). Adotou-se o valor de  $0,16 \text{ nm}^2$  para a área da seção de choque da molécula de nitrogênio a 77 K (YOUSSEF et al., 2005). O volume total do poro,  $V_P$  ( $\text{mL g}^{-1}$ ) é o volume de  $\text{N}_2(\text{l})$  adsorvido por grama de carvão a uma pressão relativa de  $0,98 P/P_0$ . O diâmetro médio do poro,  $D$  foi calculado pela equação 4.1 (YANG e LUA, 2003).

$$D = 4 \frac{V_P}{S_{BET}}$$

(Eq. 4.1)

O método  $t$  permite a determinação do volume de microporos,  $V_{MP}$ , que são os poros com diâmetros menores que 2 nm (KIM et al., 2005). No método, a quantidade de nitrogênio adsorvido ( $\text{mL g}^{-1}$ ) é colocada em gráfico em função da espessura da multicamada  $t$  (Å) medida sobre um material poroso padrão com constante  $C$  de BET comparável. O volume de microporo,  $V_M$ , é obtido da extrapolação da reta do platô até o eixo  $y$  (YOUSSEF et al., 2005) e o volume de mesoporos foi determinado pelo método de BJH (Barret, Joyner e Halenda) (WEBB e ORR, 1997).

## 4.6.2. Parâmetros físico-químicos

### 4.6.2.1. Cinzas

O teor de cinzas de cada carvão foi determinado segundo o procedimento da norma ASTM (ASTM D2866-94, 2004). Pesou-se analiticamente 1 g de carvão ativo em um cadinho de porcelana que em seguida foi levado a um forno elétrico FORNITEC, onde permaneceu durante uma hora à temperatura de 900 °C. Após resfriamento em dessecador, a massa residual da amostra foi determinada e o percentual de cinzas foi calculado com a Eq. 4.2.

$$C_z = \frac{m}{M_c} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Em que:

$C_z$  = teor de cinzas da amostra (%)

$m$  = massa residual da calcinação (g)

$M_c$  = massa de carvão ativado (g)

#### 4.6.2.2. pH

O pH de cada carvão foi determinado seguindo o procedimento da norma JIS (JIS, 1992). Transferiu-se 1,0000 g do CA para um erlenmeyer de 200 mL, acrescentou-se em seguida 100 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida e deixada em ebulição durante 5 min. Após esfriar até a temperatura ambiente, foram acrescentados mais 100 mL de água deionizada e o pH da suspensão foi medido em um pH-metro WTW, pH 330i, com precisão de  $\pm 0,003$  pH.

#### 4.6.2.3. Densidade aparente

A densidade aparente do carvão,  $d$ , foi determinada através da relação peso/volume do CA empacotado em uma proveta (LIMA e MARSHALL, 2005; GRATUITO et al., 2007). A amostra foi introduzida em uma proveta de 5,00 mL e esta foi submetida a leves batidas laterais até não mais se observar variação no volume, e este foi medido. O conjunto foi pesado em balança analítica e o peso da proveta foi diminuído, para se obter a massa do carvão,  $M_c$  (g). A densidade aparente foi calculada com a Equação 4.3.

$$d = \frac{M_c}{V} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Sendo:

$d$  = densidade aparente ( $\text{g mL}^{-1}$ )

$V$  = volume ocupado pelo CA (mL)

#### 4.6.2.4. Número de iodo

É a quantidade de iodo adsorvido pelo CA ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de uma solução aquosa, quando a concentração de iodo que permanece no filtrado é  $0,02 \text{ Eq L}^{-1}$  (AYGÜN et



al. 2003). O número de iodo é determinado a partir de uma isoterma de Freundlich com três ou quatro pontos.

A determinação do número de iodo foi feita de acordo com a norma ASTM (ASTM D4607-94, 1999). Para cada tipo de carvão ativado foram pesadas quatro diferentes massas (0,1000; 0,2000; 0,3000 e 0,4000 g), que foram adicionadas separadamente em erlenmeyers de 250 mL, com tampa, juntamente com uma alíquota de 20,00 mL de uma solução padrão de iodo 0,50 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi mantida sob agitação durante 15 minutos para atingir o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. Em seguida, as fases foram separadas por centrifugação. Coletou-se 10,00 mL do sobrenadante e posteriormente determinou-se a concentração residual do iodo através de titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>, utilizando solução de amido 1,0% como indicador.

A quantidade de iodo adsorvido, em miligrama por grama de carvão ativado foi calculada pela Eq. 4.4.

$$Q_e = \frac{Q_i - Q_f}{M_c} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Sendo:

$Q_e$  = Quantidade de iodo adsorvido (mg g<sup>-1</sup>)

$Q_i$  = Quantidade inicial de iodo na solução (mg)

$Q_f$  = Quantidade de iodo na solução após a adsorção (mg)

$M_c$  = Massa do carvão (g)

#### 4.6.2.5. Titulação de Boehm

A determinação da natureza e quantidade de grupos ácidos e básicos da superfície do carvão foi feita utilizando o método da titulação de Boehm (GUILARDUCI et al., 2006; BOEHM, 2002). Para se determinar os grupos ácidos, três amostras de 0,5000 g do carvão ativado, foram pesadas analiticamente, e cada uma delas foi introduzida em erlenmeyer de 250 mL contendo 50,00 mL de solução padrão de carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e agitados durante 24 horas em um banho agitador MARCONI, à temperatura ambiente. A seguir, as misturas

foram filtradas através de papel de filtro quantitativo e determinou-se a concentração da base em uma alíquota de 10,00 mL do filtrado através de titulação, utilizando um método volumétrico clássico por retorno. Foram feitos testes em branco (sem carvão) para cada solução básica.

Para a determinação da quantidade de grupos básicos presentes na superfície do carvão ativado, colocou-se 0,50000 g da amostra em contato com 50,00 mL de solução padrão de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, durante 24 horas em um banho agitador à temperatura ambiente. A seguir, a solução com carvão foi filtrada e alíquotas de 10,00 mL do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Um teste em branco também foi realizado.

A quantidade de cada grupo ácido em miliequivalente-grama, mEq. foi determinada considerando-se a diferença do volume (mL) da solução de NaOH consumida na titulação da alíquota e o volume (mL) do mesmo reagente gasto no teste em branco, com a equação 4.5.

$$mEq = \frac{V_T \times N_b \times (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (\text{Eq.4.5})$$

Sendo:

$V_b$  e  $V_{am}$  = volume da solução padrão de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL).

$V_T$  = volume da solução de HCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, usado na experiência de adsorção (mL).

$V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado tomado para titulação (mL)

$N_b$  = concentração da solução de NaOH, (Eq g L<sup>-1</sup>)

O número de miliequivalente-grama do grupo por grama de carvão (mEq g<sup>-1</sup>), é obtido dividindo-se o valor calculado com a Eq. 4.5 pela massa do carvão utilizada na experiência,  $M_c$  (g).

Para a determinação da quantidade de grupos básicos, utiliza-se também a Eq. 4.5, mas os termos dentro do parêntesis trocam de posição.

#### 4.6.2.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

Os espectros FTIR, foram obtidos no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, LTF/UFPB, em um espectrofotômetro Bomem MB 100 M na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram registrados a partir de uma pastilha de KBr contendo cerca de 0,5% (em massa) da amostra de CA (GUO e ROCKSTRAW, 2007; EL-HENDAWY, 2006; PUZIY et al., 2007).

#### 4.6.2.7. pH do ponto de carga zero

Soluções de NaCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  com diferentes valores de pH (2 – 11) foram preparadas usando água deionizada recém fervida e à temperatura ambiente. O pH de cada solução foi ajustado no valor requerido com solução de HCl ou NaOH 0,50 mol  $\text{L}^{-1}$ . Exatamente, 0,10 g da amostra de carvão ativado foi misturada com 20,00 mL de soluções de NaCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  com diferentes valores de pH inicial. Os erlenmeyers foram selados com filme plástico e agitados por 24 h em banho agitador à temperatura ambiente. O pH final foi medido e construído o gráfico, colocando-se o pH final versus o pH inicial. O pH no qual a curva cruza a linha em que o  $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$  é tido como o pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) (GUILARDUCI et al., 2006; AYRANCY et al., 2005; PUZIY et al., 2007). As experiências foram realizadas em duplicata.

#### 4.6.2.8. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície das amostras de carvão ativado foram visualizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV permite a observação direta de algumas mudanças na microestrutura da superfície dos carvões ativados que podem ocorrer devido às modificações químicas. As imagens eletrônicas de varredura do carvão ativado foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, Jeol, CEO – 1430, no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da UFPB. As condições analíticas utilizadas na análise foram: resolução nominal 500x e voltagem de aceleração do feixe 5,0 kV. Durante a análise, o carvão ativado foi recoberto com tinta de prata. (THINAKARAN et al., 2008; PINO, 2005).

## 4.7. ADSORÇÃO DE $\text{Cl}^-$

Foram realizadas experiências de adsorção em batelada utilizando-se uma solução padrão de NaCl, ou águas subterrâneas salobras assim como experiências de adsorção em coluna com solução padrão de NaCl.

### 4.7.1. Experiências em Batelada com soluções de NaCl

Cerca de 0,25 g de carvão foi pesado analiticamente e transferido para um erlenmeyer de 250 mL. Foram colocados exatamente 25 mL da solução de NaCl  $0,01711 \text{ mol L}^{-1}$ , e o erlenmeyer foi agitado durante o tempo pré-estabelecido. Em seguida o carvão foi separado da solução padrão de NaCl por filtração através de papel de filtro quantitativo. Duas alíquotas do filtrado foram então retiradas e o  $\text{Cl}^-$  residual foi determinado por titulação clássica de acordo com o método de Volhard ou pelo método de Mohr, conforme o pH. As titulações foram feitas com uma bureta de  $(10,000 \pm 0,005) \text{ mL}$ . A concentração do  $\text{Cl}^-$  na solução, no equilíbrio,  $C_e$ , foi calculada com a Equação 4.6, válida para o método de Volhard. A quantidade de  $\text{Cl}^-$  adsorvido por grama de carvão,  $Q_e$ , foi calculada com a Equação 4.7.

$$C_e = \frac{M_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+} - M_{\text{SCN}^-} \times V_{\text{SCN}^-}^{am}}{V_{al}} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V_T}{M_C} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Em que:

$C_e$  = concentração de  $\text{Cl}^-$  que permanece na solução no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$Q_e$  = quantidade de  $\text{Cl}^-$  adsorvido por grama de carvão no equilíbrio ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$C_i$  = Concentração inicial da solução de NaCl ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$M_{\text{Ag}^+}$  = Concentração da solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$M_{\text{SCN}^-}$  = Concentração da solução de KSCN ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$V_t$  = Volume da solução estoque de NaCl utilizado nas experiências de adsorção (L);

$V_{Ag^+}$  = Volume da solução de  $AgNO_3$  acrescentado (mL);

$V_{SCN^-}^{am}$  = Volume da solução de KSCN, gasto na titulação da amostra (mL).

A percentagem de cloreto adsorvido (%  $Cl^-$ ) é calculada com a Eq. 4.8, enquanto que para calcular a percentagem de cloreto adsorvido por grama de carvão (%  $Cl^- g^{-1}$ ), divide-se este valor por  $M_C$  (MENDHAM et al.,2002).

$$\% Cl^- = \frac{M_{SCN^-} (V_{SCN^-}^{am} - V_{SCN^-}^b) V_T}{V_{al}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Em que:

$V_{SCN^-}^b$  = Volume da solução de KSCN gasto na titulação do branco (mL).

#### 4.7.1.1. Curva cinética

As experiências de adsorção foram realizadas variando-se o tempo de contato da solução com o adsorvente de 5 min à 48 h. A curva cinética foi construída colocando-se  $Q_e$  em função do tempo de contato. Foram feitas experiências com soluções de NaCl em duas concentrações, 0,006836 ou 0,01712 mol  $L^{-1}$ .

#### 4.7.1.2. Efeito da massa do adsorvente

Foram realizadas experiências de adsorção com 24 horas de contato utilizando-se solução de NaCl 0,01712 mol  $L^{-1}$  e várias massas do adsorvente: 0,10; 0,25 ou 0,50 g.

#### 4.7.1.3. Efeito da concentração da solução

Experiências de adsorção com soluções de NaCl em várias concentrações (0,002918; 0,005745; 0,008901; 0,01206 ou 0,01534 mol  $L^{-1}$ ) foram feitas com 24 horas de contato e  $M_C = 0,25$  g em três temperaturas: 298, 308 ou 318 K.

## 4.7.2. CÁLCULOS DE MODELOS

### 4.7.2.1. Cálculos cinéticos de adsorção

Os dados da curva cinética de adsorção foram utilizados com as equações linearizadas de pseudo primeira ordem (Eq. 2.9) e de pseudo segunda ordem (Eq. 2.12) para calcular as constantes de velocidade, a ordem da reação e a quantidade máxima de  $\text{Cl}^-$  adsorvido,  $Q_{\text{max}}$ , obtidos dos correspondentes gráficos, juntamente com os coeficientes de correlação.

### 4.7.2.2. Cálculos de equilíbrio de adsorção

Os dados das isotermas de adsorção foram usados nas equações linearizadas dos modelos de Langmuir (Eq. 2.3) e de Freundlich (Eq. 2.6), para construir os respectivos gráficos dos quais foram calculados os parâmetros de Langmuir ( $K_L$ ,  $Q_{\text{max}}$  e  $R_L$ ) e os parâmetros de Freundlich ( $K_F$  e  $1/n$ ), assim como os respectivos coeficientes de correlação. O parâmetro de Langmuir,  $R_L$  foi calculado com a Eq. 2.4.

### 4.7.2.3. Parâmetros termodinâmicos

Para investigar o efeito da temperatura sobre a adsorção, foram feitas isotermas de adsorção a três diferentes temperaturas: 298, 308 e 318 K.

Os resultados da isoterma de adsorção nas três temperaturas foram utilizados para calcular os valores de calor de adsorção ( $\Delta H^0$ ), energia livre de adsorção ( $\Delta G^0$ ), e entropia de adsorção ( $\Delta S^0$ ), conforme discussão apresentada no item 2.5.

## 4.7.3. Águas subterrâneas salobras

Experiências de adsorção de  $\text{Cl}^-$  também foram realizadas em amostras reais de águas subterrâneas salobras, seguindo o mesmo procedimento utilizado nas experiências com a solução estoque de NaCl.

Foram utilizadas duas amostras de águas subterrâneas salobras, que serão identificadas como água A e água B. Algumas propriedades físico-químicas de ambas são apresentadas na Tab. 4.3, juntamente com os valores máximos permitidos (VMP).

**Tabela 4.3.** Algumas propriedades físico-químicas das águas subterrâneas salobras utilizadas.

PARÂMETRO	ÁGUA		VMP
	A	B	
pH	3,4	7,8	6,5 – 8,5
Alcalinidade total (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	0,0	396,1	NE
Acidez total (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	109	5,49	NE
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> )	550	328	250
Dureza Total (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	330	204	500
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	NA	0,8	0,3

VMP = valor máximo permitido pela Portaria 518/2004 - MS; NA = não analisado; NE = não especificado.

As amostras foram escolhidas por apresentarem teor de Cl<sup>-</sup> acima do permitido pela legislação vigente para uma água potável (PORTARIA 518/2004). A amostra A foi obtida de um poço perfurado na cidade de Nova Floresta-PB, enquanto que a amostra B foi obtida de um poço perfurado em um prédio comercial da cidade de João Pessoa-PB, Bairro do Bessa.

#### 4.7.4. Interferências na adsorção de Cl<sup>-</sup>

##### 4.7.4.1. Dureza

A influência da dureza da água sobre a adsorção de cloreto foi investigada utilizando-se as duas amostras de água subterrânea pois a dureza da amostra A é 66 % maior que a da água B.

#### 4.7.4.2. Efeito do pH

O pH da solução é um dos fatores que controlam o processo de adsorção e por isso estudou-se a sua influência na adsorção do íon  $\text{Cl}^-$ . O estudo do efeito do pH sobre a adsorção foi feito na solução estoque de NaCl e nas águas salobras. Os pHs investigados foram: pH 3,0; 6,4 (da solução) e 10. O pH da solução estoque foi alterado com solução de  $\text{HNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  até alcançar o valor de 3,00 ou com solução de NaOH até atingir pH 10,00.

##### 4.7.4.2.1. Águas subterrâneas

Conforme pode ser visto na Tab. 4.3, as águas A e B apresentam pH bastante diferentes. Por isto, o estudo do efeito do pH sobre a adsorção de  $\text{Cl}^-$  nas amostras reais foi feito nas próprias amostras.

## 4.8. EXPERIÊNCIAS EM COLUNA

Foi realizado estudo de adsorção em coluna de leito fixo com o carvão EQFP. Uma coluna de PVC de comprimento 5 cm e diâmetro 2,5 cm em uma posição vertical, foi usada para os estudos de coluna. A coluna de adsorção foi empacotada com o carvão granular pré-pesado (8,74g) alcançando 3,5 cm de altura. A coluna foi eluída com solução de NaCl  $1 \text{ g L}^{-1}$  sob gravidade em uma vazão de  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram coletadas inicialmente a cada 5 min e a seguir a cada 10 min continuamente até a concentração do efluente ser igualada à concentração do afluente.



#### **4.8.1. Parâmetros de adsorção em coluna**

A curva de ruptura da adsorção de  $\text{Cl}^-$  pelo carvão EQFP foi construída através do gráfico da concentração de  $\text{Cl}^-$  no efluente,  $C$ , em função do volume do efluente. Foram calculados a altura da ZTM, o grau de utilidade e a quantidade de  $\text{Cl}^-$  adsorvido (SANCHÉZ-POLO et al., 2006) com as equações 2.7 e 2.8, respectivamente.

# Capítulo V

## Resultados e Discussão

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

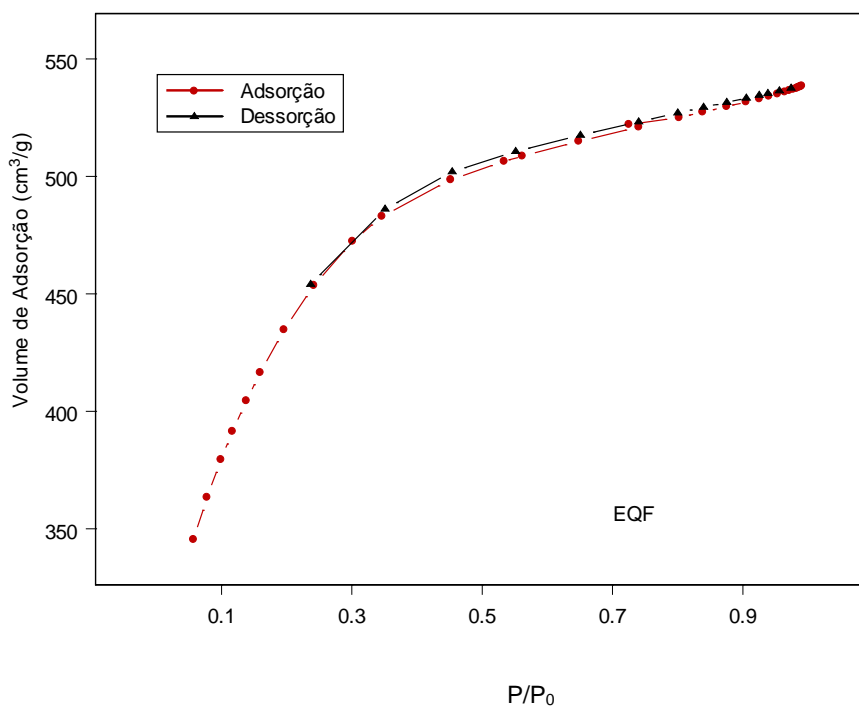
### 5.1. CARACTERIZAÇÕES POR MEDIDAS DE ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP são apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.4, respectivamente. Pode ser observado que todos os CAs têm isotermas de adsorção do tipo I segundo a classificação de BRUNAUER (WEBB e ORR, 1997), caracterizadas por um platô que é aproximadamente horizontal ao eixo P/P<sub>0</sub>. Isso significa que todos os CAs são microporosos (AYGÜN et al., 2003; EL-HENDAWY et al., 2008). O afastamento do platô da horizontalidade indica a associação de mesoporosidade. Pelas Figuras 5.1 a 5.4, percebe-se que o carvão EQF1 é o mais microporoso, e que a microporosidade diminui na ordem: EQF1 > EQF0,1 > EQF > EQFP (GUILARDUCI et al., 2006).

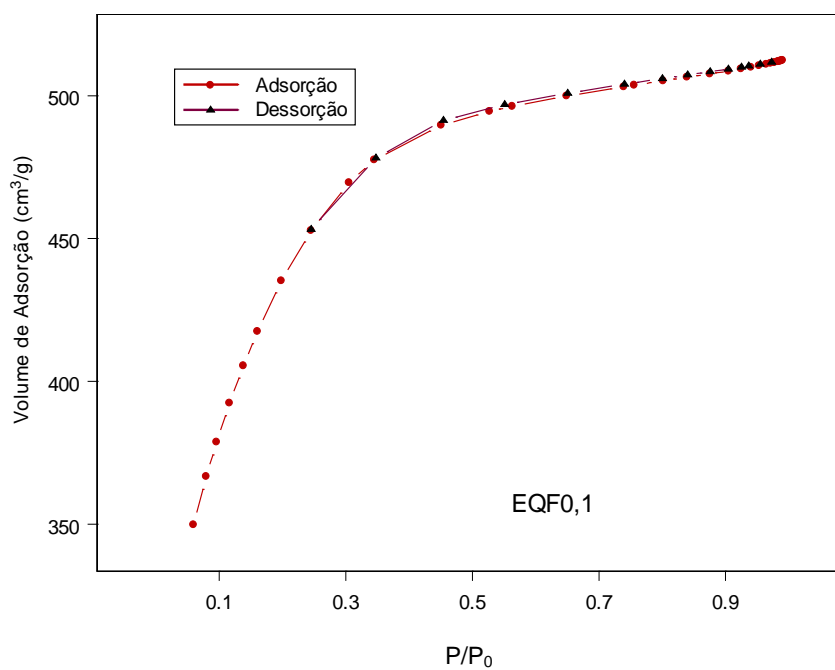
As Figuras 5.5 – 5.8 são a representação gráfica da distribuição do tamanho do poro na região de mesoporos dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP, respectivamente. Percebe-se que a maioria dos poros encontra-se na região de microporos (diâmetro < 20 Å). O carvão EQFP é o mais mesoporoso e a diminuição da mesoporosidade obedece a ordem: EQFP > EQF > EQF0,1 > EQF1. A análise das Figuras 5.1 a 5.4 e 5.5 a 5.8 também mostra que a diferença entre os carvões é pequena, pois as curvas são muito parecidas.

As informações sobre a estrutura porosa dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP, obtidas das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K são apresentadas na Tabela 5.1.

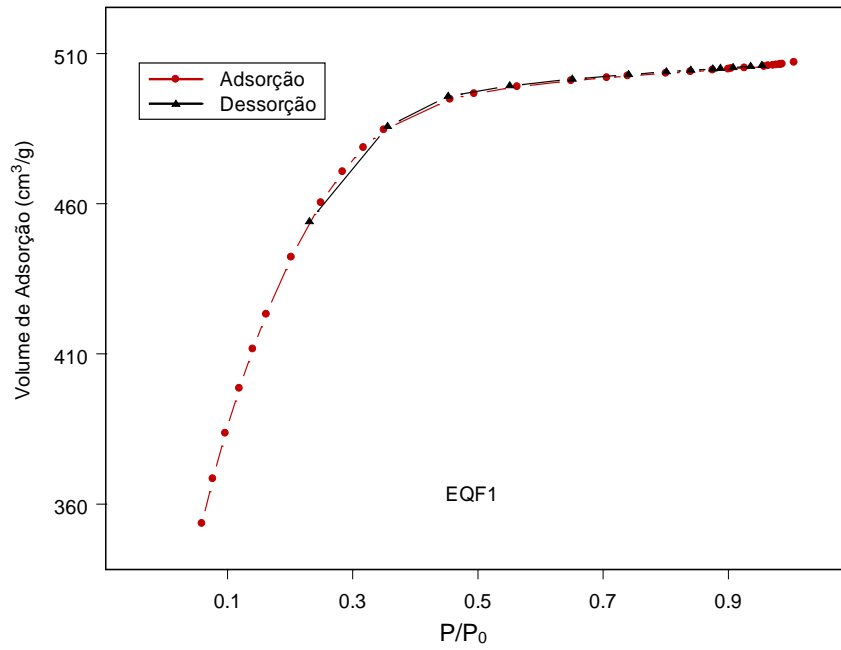
A análise dos dados da Tabela 5.1. em conjunto com as Figuras 5.1 a 5.8 permite concluir que o carvão de endocarpo de coco-da-baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água (EQF), apresenta S<sub>BET</sub> alta (1455 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Nenhum dos pós tratamentos realizados reduzem de forma significativa a S<sub>BET</sub>. A maior redução foi causada pelo tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado, mas não ultrapassa 6,8%. Com o tratamento 1 a redução foi de apenas 1,5% e com o tratamento 2 ainda menor, 1,35%.



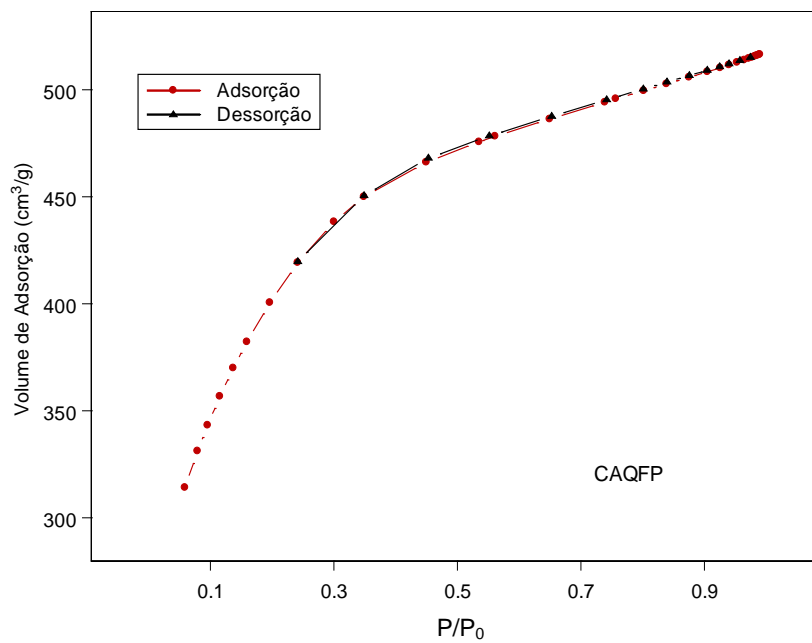
**Figura 5.1.** Isotherma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão EQF.



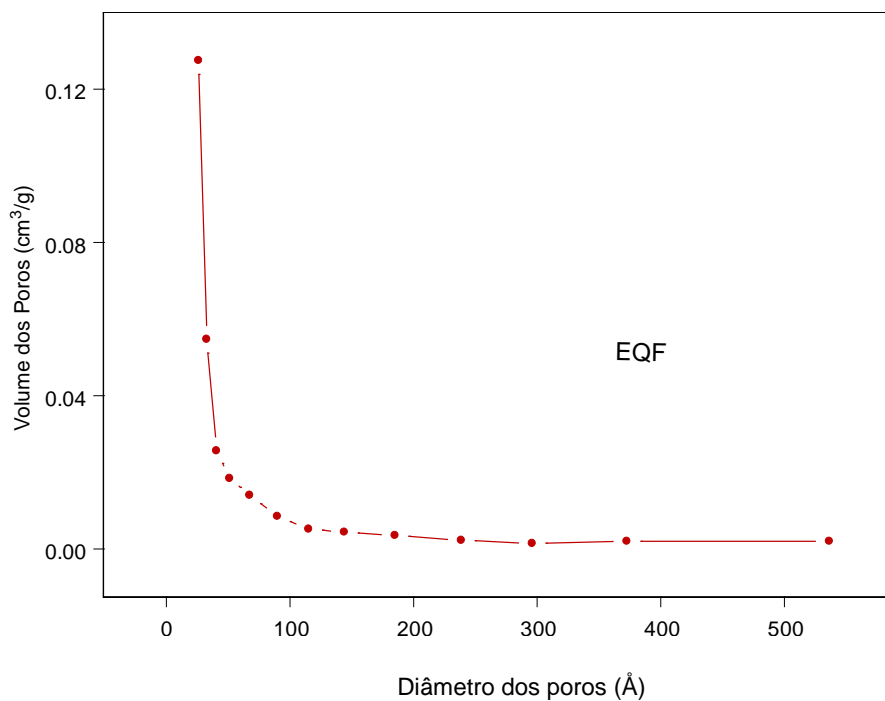
**Figura 5.2.** Isotherma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão EQF0,1.



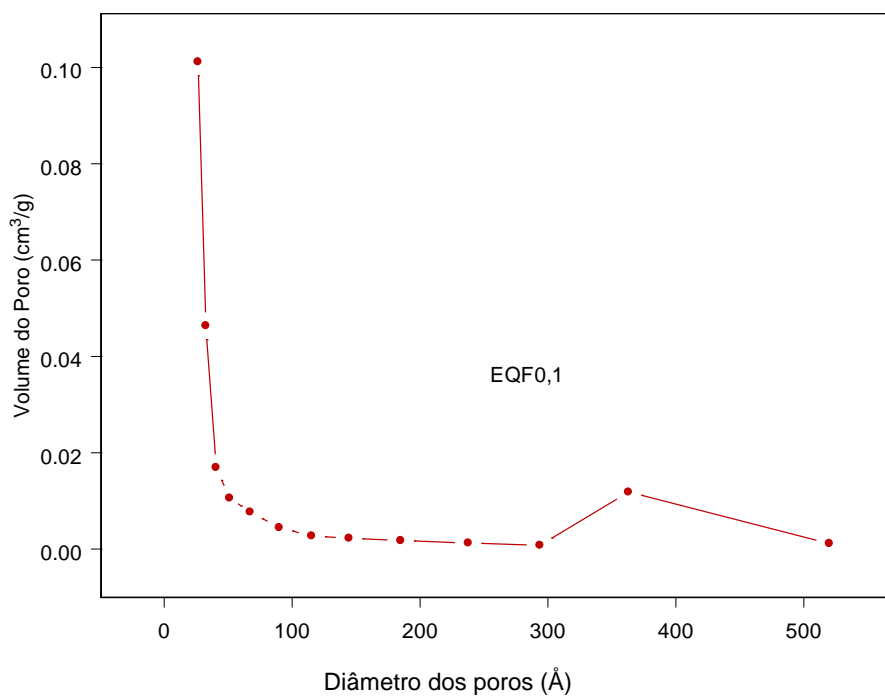
**Figura 5.3.** Isotherma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão EQF1.



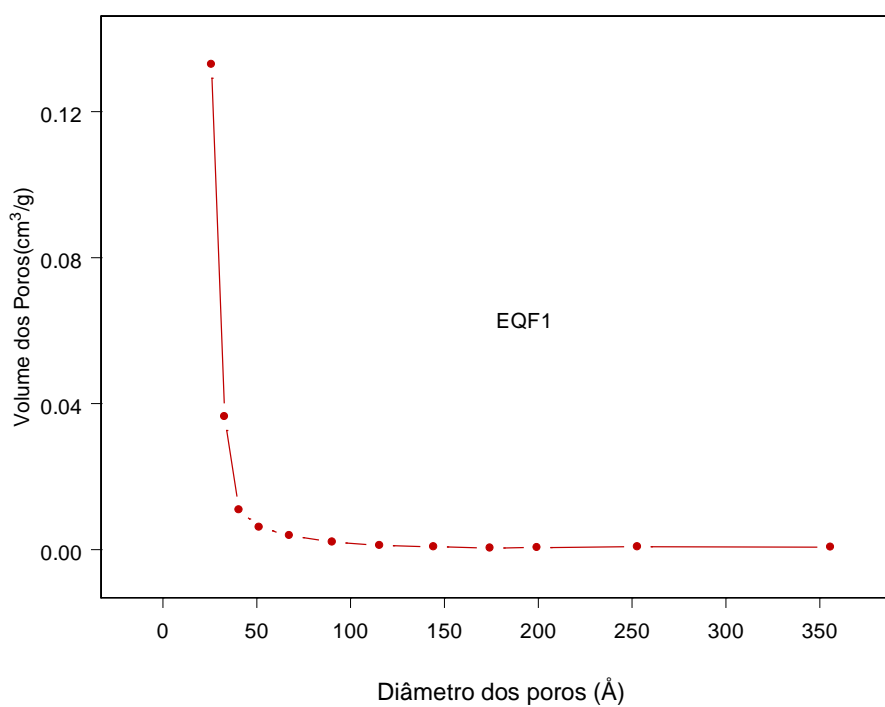
**Figura 5.4.** Isotherma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão EQFP.



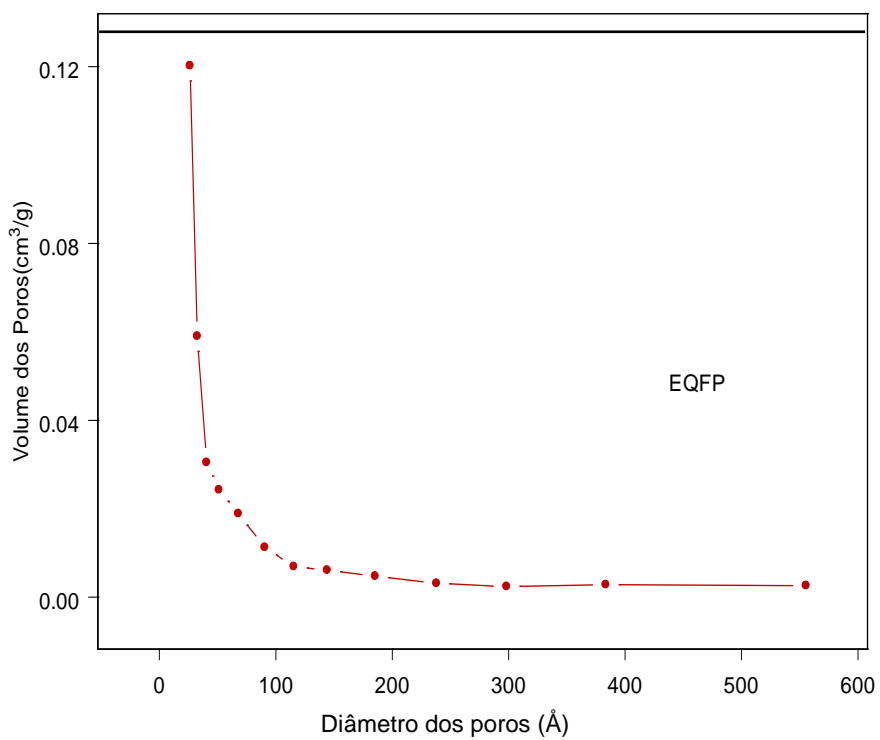
**Figura 5.5.** Distribuição do tamanho do poro do carvão EQF.



**Figura 5.6.** Distribuição do tamanho do poro do carvão EQF0,1.



**Figura 5.7.** Distribuição do tamanho do poro do carvão EQF1.



**Figura 5.8.** Distribuição do tamanho do poro do carvão EQFP.

**Tabela 5.1.** Parâmetros estruturais dos carvões utilizados neste estudo.

<b>Carvão</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>P</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>M</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>M</sub>/V<sub>P</sub></b>	<b>S<sub>M</sub></b> <b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>MS</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D</b> <b>(Å)</b>
<b>EQF</b>	1455	0,83	0,59	0,71	1171	0,24	22,9
<b>EQF0,1</b>	1433	0,79	0,62	0,78	1223	0,17	22,1
<b>EQF1</b>	1435	0,78	0,66	0,85	1269	0,12	21,8
<b>EQFP</b>	1356	0,80	0,53	0,70	1045	0,27	23,5

S<sub>BET</sub> = área superficial específica de BET; V<sub>P</sub> = volume total do poro; V<sub>M</sub> = volume de microporos; V<sub>MS</sub> = volume de mesoporos; S<sub>M</sub> = área de microporos e D = diâmetro médio do poro.



Os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  aumentam a  $S_M$ , enquanto que com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ocorre uma leve redução. No carvão EQF a  $S_M$  é 80,5% da  $S_{\text{BET}}$ , enquanto que em EQF0,1 é 85,3%, em EQF1 88,4% e em EQFP 77,1%. Logo, os tratamentos com ácido nítrico reduzem a  $S_{\text{BET}}$ , mas ocorre aumento na  $S_M$ . Já o tratamento 3 reduz a  $S_{\text{BET}}$  e a  $S_M$ . Resultado semelhante a este foi encontrado em um carvão comercial de madeira ativado química e fisicamente (EL-SAYED et al., 2004).

Todos os tratamentos reduzem o volume total do poro,  $V_P$  (4,8% para o tratamento 1; 6,0% para o tratamento 2 e 3,6% para o tratamento 3. Como  $V_P = V_M + V_{MS}$ , observa-se que os tratamentos 1 e 2 conduzem a aumento na microporosidade do CA, sendo o tratamento 2 o mais efetivo, enquanto que o tratamento 3 provoca aumento na mesoporosidade. Logo, os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  aumentam a microporosidade e com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aumenta a mesoporosidade, confirmando as seqüências citadas anteriormente. O  $\text{HNO}_3$  oxida o CA e sua ação é diretamente relacionada com a concentração da solução (SHIM et al., 2001; EL-HENDAWI, 2006). Os valores de  $D_P$  na Tab. 5.1 refletem esta tendência, na qual é possível verificar que o carvão EQFP possui o maior valor de  $D$ .

A relação entre  $V_M/V_P$  é utilizada para avaliar os parâmetros estruturais juntamente com o grau de porosidade (KIM et al., 2005) e o valor correspondente a cada carvão é apresentado na Tab. 5.1. A relação  $V_M/V_P$  aumenta com os tratamentos 1 e 2 e diminui com o tratamento 3 confirmando que os tratamentos 1 e 2, especialmente o último, aumentam a microporosidade, enquanto que o tratamento 3 aumenta a mesoporosidade.

A comparação dos dados das isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K dos carvões EQF e EQF0,1 (Tabela 5.1) com resultados semelhantes obtidos em trabalhos anteriores com carvão da mesma matéria-prima, mas ativado apenas fisicamente, carvão E1 (FERNANDES, 2004) ou E (GUIMARÃES, 2006) mostra que a ativação química e física proporciona um carvão ativado com  $S_{\text{BET}}$  muito superior ao que é produzido só com a ativação física ( $S_{\text{BET}} = 1455 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para EQF,  $982 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o carvão E e  $733 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para E1). O carvão EQF é mais microporoso que o carvão E e E1, ( $V_M$  é  $0,59 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para EQF,  $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para E e  $0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para E1).

O tratamento com  $\text{HNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  reduz muito mais a  $S_{\text{BET}}$  do carvão fisicamente ativado do que a do CA que sofreu ativação química e física. Esta

redução foi de 13,4 para E e 1,5% para o EQF, indicando que o carvão EQF é mais estável que o carvão E frente à ação oxidante do  $\text{HNO}_3$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ .

## 5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As características morfológicas do carvão ativado antes e após modificação química da superfície com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10.

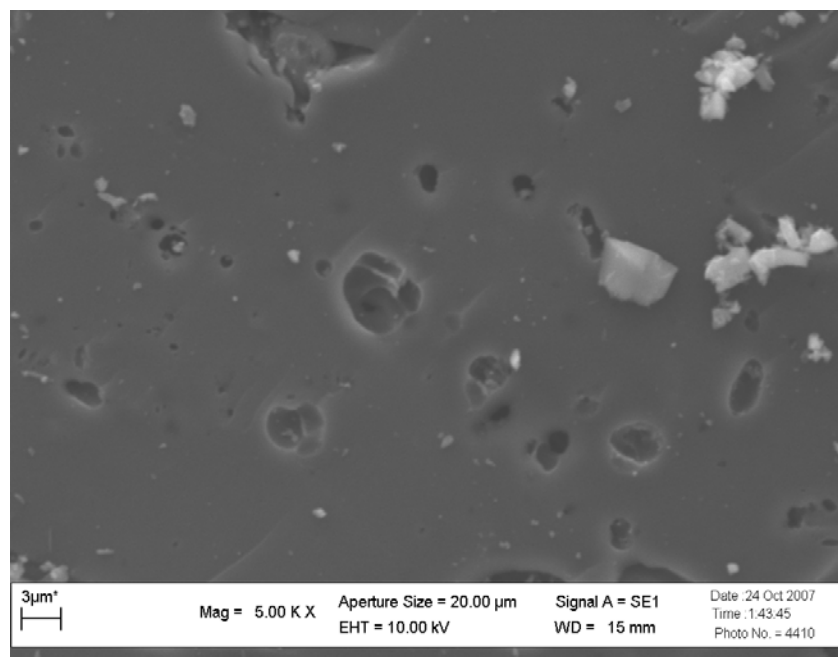
Nas duas micrografias podem ser identificadas claramente superfícies porosas com poros de tamanho e formas variadas (MARTÍNEZ, 2006). Nas fotomicrografias do carvão EQF (Fig. 5.9) percebe-se a presença de microporos em grande quantidade o que contribui com a maior área de superfície e volume de microporo, enquanto que na micrografia do carvão EQFP (Fig. 5.10), os poros maiores são mais abundantes confirmando o aumento da mesoporosidade em EQF. Micro cristais de depósitos inorgânicos podem ser vistos nos dois materiais, sendo mais abundantes no carvão EQFP.

## 5.3. DENSIDADE APARENTE, pH, CINZAS E NÚMERO DE IODO

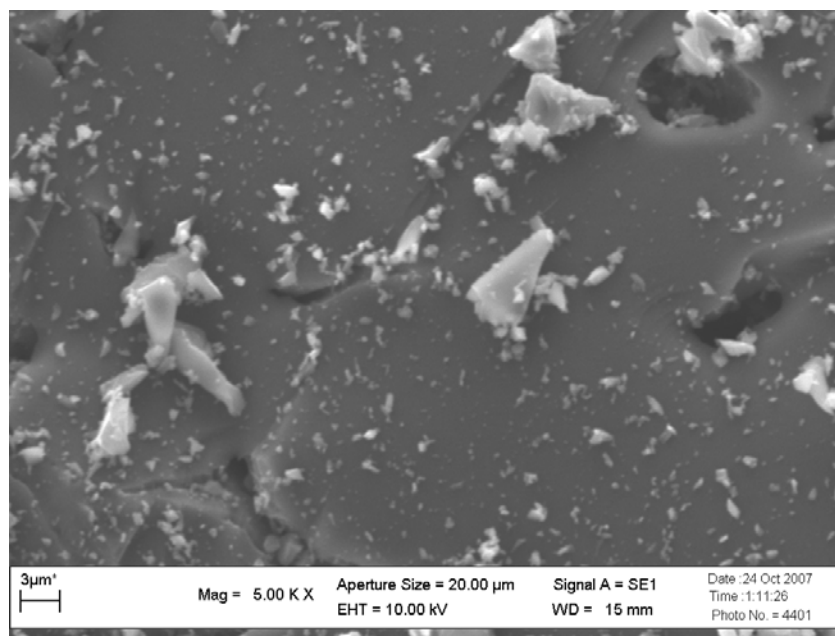
Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de densidade aparente, pH, teor de cinzas e número de iodo dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP.

**Tabela 5.2.** Propriedades físico-químicas dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP

Carvão	d (g $\text{cm}^{-3}$ )	pH	Cinzas (%)	Nº de Iodo (mg $\text{g}^{-1}$ )
EQF	0,436	6,82	0,85	1323
EQF0,1	0,503	6,50	0,58	1335
EQF1	0,469	6,33	0,27	1380
EQFP	0,448	3,14	0,30	1280



**Figura 5.9.** Fotomicrografia do carvão EQF. Condições: ampliação 500 X.



**Figura 5.10.** Fotomicrografia do carvão EQFP. Condições: ampliação 500 X.

A ativação química com  $ZnCl_2$  e física produz um CA aproximadamente neutro. O carvão EQF apresenta pH 6,82 e todos os tratamentos reduzem o seu pH,

especialmente o tratamento 3, no qual foi utilizado o ácido concentrado. Na ativação física, o CA resultante é alcalino (carvão E, pH = 9,33) (GUIMARÃES, 2006); carvão E1, pH = 9,42 (FERNANDES, 2004) e 9,44 (MEDEIROS, 2001). O tratamento 1, reduz mais o pH do carvão E do que o do CA EQF ( $\Delta\text{pH} = 3,01$  para o CA E e 0,80 para EQF), confirmando de novo a estabilidade do CA ativado química e fisicamente.

Os três tratamentos usados aumentaram a densidade aparente do carvão EQF, sendo que a maior variação foi proporcionada pelo tratamento 1 (aumento de 15,4% em d), enquanto que o tratamento 3 aumentou muito pouco o valor de d (2,8%). No carvão E, o efeito do tratamento 1 sobre o valor de d foi na mesma direção e ainda mais intenso (23,7%) (GUIMARÃES, 2006).

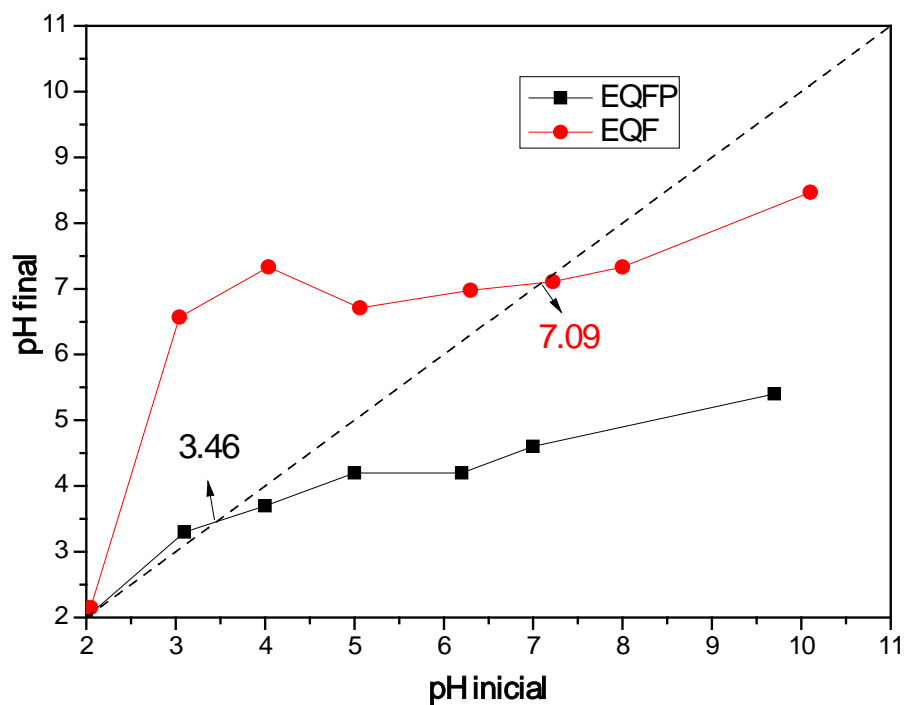
O teor de cinzas do CA EQF é bem baixo (0,85%), menos da metade do que foi encontrado no carvão E (1,96%). Este é um dado importante, pois sabe-se que um alto teor de cinzas diminui as propriedades adsorptivas dos CAs (MORENO-CASTILLA, 2004).

#### **5.4. DETERMINAÇÃO DO $\text{pH}_{\text{PCZ}}$**

As curvas obtidas das experiências de determinação do pH do ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  são apresentadas na Fig. 5.11.

Conclui-se pois, que a  $\text{pH} > 7,09$  o carvão EQF tem carga negativa e abaixo deste valor a superfície é positiva. Para o carvão EQFP a superfície é positiva a  $\text{pH} < 3,46$  e negativa acima deste valor.

Para cada carvão, os valores de pH e  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  são muito próximos, sinalizando que o pH pode ser tomado como uma boa medida do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Este fato indica a ausência de óxidos inorgânicos lixiviáveis sobre o carvão que podem afetar as medidas de pH das amostras de modo que o carvão pode ser utilizado sem restrições no tratamento de água (DAIFULLAH et al., 2007).



**Figura 5.11.** Curvas do  $pH_{PCZ}$  dos carvões EQF e EQFP.

## 5.5. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS

Os resultados obtidos com a aplicação do método de Boehm para a determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP são apresentados na Tab. 5.3.

**Tabela 5.3.** Grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões EQF; EQF0,1; EQF1 e EQFP de acordo com o método de Boehm.

Carvão	GRUPOS (mEq g <sup>-1</sup> )			
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Básicos
<b>EQF</b>	ALD	0,021	0,016	0,062
<b>EQF0,1</b>	ALD	ALD	0,012	0,041
<b>EQF1</b>	0,006	ALD	0,107	0,047
<b>EQFP</b>	0,062	0,008	0,013	ALD

ALD = abaixo do limite de detecção

A ativação química com  $\text{ZnCl}_2$  e física do endocarpo de coco produz um carvão ativado com nenhum grupo carboxílico, muito pouco grupo lactônico ( $0,021 \text{ mEq g}^{-1}$ ), fenólico ( $0,016 \text{ mEq g}^{-1}$ ) e básico ( $0,062 \text{ mEq g}^{-1}$ ).

O tratamento com  $\text{HNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  diminui ainda mais a quantidade total de grupos ácidos e básicos. Os grupos ácidos quase desapareceram, pois permaneceu apenas  $0,012 \text{ mEq g}^{-1}$  de grupo fenólico ocorrendo predominância de grupo básico ( $0,041 \text{ mEq g}^{-1}$ ). No carvão obtido após o tratamento de EQF com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , EQF1, apareceu um número extremamente pequeno de grupo carboxílico ( $0,006 \text{ mEq g}^{-1}$ ), uma quantidade sete vezes maior de grupo fenólico ( $0,107 \text{ mEq g}^{-1}$ ) e aproximadamente a mesma quantidade de grupo básico de EQF0,1 ( $0,047 \text{ mEq g}^{-1}$  em EQF1 e  $0,041 \text{ mmol g}^{-1}$  em EQF0,1). Apenas com o ácido nítrico mais concentrado (tratamento 2), observa-se um aumento um pouco mais importante no número de grupo fenólico ( $0,107 \text{ mEq. g}^{-1}$ ) em EQF1.

Observam-se efeitos contrários do tratamento 1 sobre os carvões EQF e E. (GUIMARÃES, 2006). Em EQF, praticamente desapareceram os grupos ácidos, enquanto, que em E, o grupo fenólico é aumentado sete vezes. Mais uma vez é confirmada a maior estabilidade do carvão ativado química e fisicamente, indicando que seus grupos de superfície são quimicamente mais estáveis e ligados de forma mais firme à estrutura do CA (PUZIY et al., 2005). Sobre os grupos básicos, o tratamento 1 atua da mesma forma nos dois carvões, reduzindo-os, sendo que em E, a redução foi maior (34% para EQF0,1 e 49% para E após tratamento 1).

O tratamento do carvão EQF com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  faz aparecer grupos carboxílicos em pequena quantidade ( $0,062 \text{ mEq g}^{-1}$ ), reduz ainda mais os grupos lactônicos e em menor grau os fenólicos. Os grupos básicos desapareceram completamente.

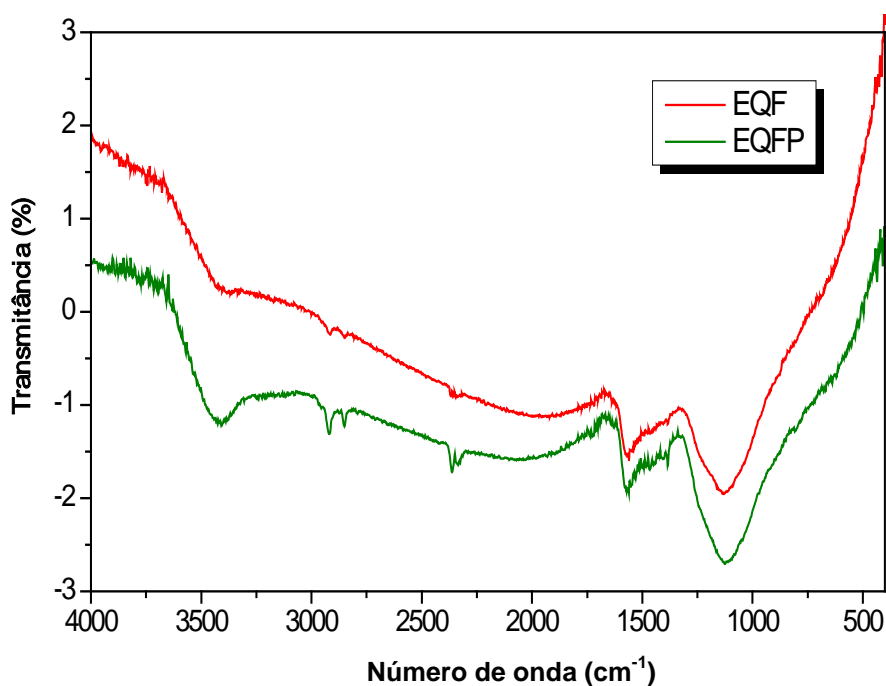
Um fato importante a ser ressaltado é que todos os trabalhos da literatura especializada relacionam a acidez do carvão com a quantidade de grupos ácidos com oxigênio presentes em sua superfície (BOEHM, 2002; KIKUCHI et al., 2006; GUILARDUCI et al., 2006). É consenso geral na área de pesquisa que o tratamento oxidante com  $\text{HNO}_3$  reduz o pH de CAs por proporcionar aumento na quantidade de grupos ácidos (EL-SAYED e BANDOSZ, 2004; KIKUCHI et al., 2006; BUDINOVA et al., 2006). No caso do carvão EQFP, isto não acontece, pois seu pH reduziu-se, mas isto não se deu às custas de um processo de oxidação da superfície. Ou seja, não houve aumento considerável na quantidade de grupos ácidos. Provavelmente, um

processo de troca iônica envolvendo os íons  $H^+$  do ácido do tratamento 3, que ocupam sítios na superfícies do carvão é o responsável por sua acidez (TOLEDO et al., 2005).

Análises térmicas (TG e DTG) dos carvões EQF, EQF0,1, EQF1 e EQFP, não apresentadas aqui, indicaram não haver perda de massa significativa até  $600^{\circ}C$  e este fato pode ser atribuído à pequena quantidade de grupos funcionais na superfície dos carvões ( MAROTO-VALER et al., 2004).

## 5.6. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR) dos carvões EQF e EQFP são mostrados na Figura 5.12.



**Figura 5.12.** Espectros FTIR dos carvões EQF e EQFP.

Os espectros FTIR de EQF e EQFP são muito parecidos e constituídos por poucas bandas fracas, o que é indicativo de poucos tipos de grupos com oxigênio em suas superfícies (GUO et al., 2007), conclusão que também foi alcançada com o método de Boehm. Ambos apresentam uma banda larga entre  $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ , com pico ao redor de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a várias ligações O – H em éteres, fenóis e hidroxilas (SRIVASTAVA et al., 2008). Esta banda confirma a presença de grupos fenólicos nos dois carvões. A existência dos grupos fenólicos é apoiada pela vibração de flexão O – H ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento C – O ( $1200 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ ) que são características dos grupos fenólicos. Em nenhum dos dois espectros aparece o pico ao redor de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , característico da vibração de estiramento C=O de grupos carboxílicos. Logo, conclui-se pela ausência de grupos carboxílicos em EQF e EQFP. Certamente, a pequena quantidade de grupos carboxílicos detectados pelo método de Boehm é insuficiente para gerar um pico no espectro FTIR (WANG et al., 2007).

O espectro FTIR de um carvão de semente de fruta ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , encontrado na literatura (PUZIY et al., 2005) é muito semelhante ao espectro da Figura 5.12. Em alguns trabalhos, o pico em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à presença de átomos de P na superfície do carvão (PUZIY et al., 2005; EL-HANDAWY et al., 2008). Acontece que o carvão EQF não foi ativado e nem tratado com ácido fosfórico, mas apresenta o mesmo espectro FTIR do CA EQFP. Logo, o pico a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  é certamente devido à vibração de estiramento C – O de grupos fenólicos, éteres ou ésteres e não a átomos de P na superfície do CA. A banda em  $1506$  é atribuída a estiramento C=C em anéis aromáticos (EL-HANDAWY et al., 2008).

## **5.7. ADSORÇÃO DE $\text{Cl}^-$**

### **5.7.1. Experiências preliminares de adsorção**

As experiências de adsorção de cloreto com o carvão EQF com períodos de adsorção de 5, 20 min e 24 horas não acusaram adsorção. O mesmo resultado foi alcançado com o carvão EQF0,1 nos tempos de 5 e 20 minutos de adsorção. Com



24 horas de contato a adsorção foi de 11,1% de  $\text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$ . Também o carvão EQF1 não apresentou adsorção de  $\text{Cl}^-$  durante contato de 5, 10, 15 minutos e 24 horas.

Testou-se também um carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente e tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado (BFP), mas quase não adsorveu  $\text{Cl}^-$ .

Os carvões EFP e EQP adsorveram respectivamente 12,3 e 19,6%  $\text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$ , após 24 horas de contato, enquanto que o carvão EQFP adsorveu bem, o íon  $\text{Cl}^-$ , em todos os períodos de adsorção investigados: 5, 10, 15, 20 minutos e 24 horas (> 36%  $\text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$ ).

Um resumo destes resultados é apresentado na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4.** Resumo dos resultados das experiências de adsorção de  $\text{Cl}^-$  com vários carvões

Carvão	% $\text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$
EQF	Não adsorve (5, 10,15 min e 24 h)
EQF0,1	11,1 após 24 h
EQF1	Não adsorve (5, 10, 15 min e 24 h)
EQFP	> 36 após 5 minutos
EFP	12,3 após 24 horas
CFP	Não adsorve
BFP	5,48 após 24 h
EQP	19,6 após 24 h
EKP	Não adsorve
CCP	28,2 após 24 h

Como o carvão EQFP apresentou melhor resultado entre os demais, os estudos de adsorção de íon  $\text{Cl}^-$  foram focalizados nele.

### 5.7.2. Curva cinética

Os resultados das experiências cinéticas de adsorção de  $\text{Cl}^-$  de soluções de NaCl com concentrações iniciais iguais a 0,006836 ou 0,01712 mol  $\text{L}^{-1}$  são

apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6 respectivamente e suas curvas cinéticas são mostradas na Figura 5.13

**Tabela 5.5.** Resultados das experiências cinéticas de adsorção de  $\text{Cl}^-$  com o carvão EQFP.  $C_i = 0,006836 \text{ mol L}^{-1}$

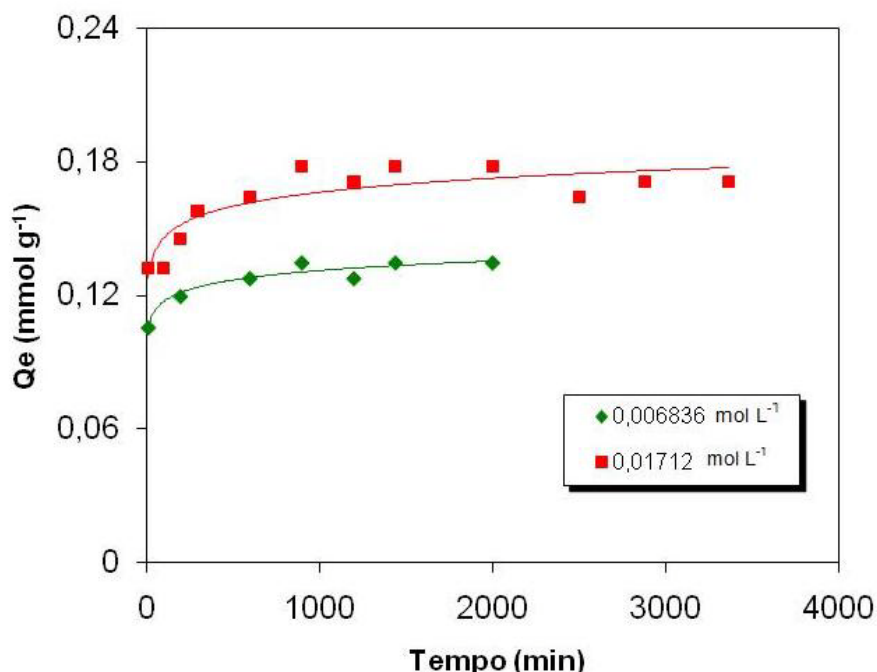
Tempo (min)	$C_e \times 10^{-3}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$\% \text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$
15	5,780	0,1056	61,79
200	5,640	0,1196	69,98
600	5,560	0,1276	74,66
900	5,490	0,1346	78,76
1200	5,560	0,1276	74,66
1440	5,490	0,1346	78,76
2000	5,490	0,1346	78,76

$M_c = 0,25\text{g}; T = 298\text{K}$

**Tabela 5.6.** Resultados das experiências cinéticas de adsorção de  $\text{Cl}^-$  com o carvão EQFP.  $C_i = 0,01712 \text{ mol L}^{-1}$ .

Tempo (min)	$C_e$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\% \text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$
15	0,01585	0,1320	30,84
100	0,01580	0,1320	30,84
200	0,01567	0,1450	33,88
300	0,01554	0,1580	36,92
600	0,01548	0,1640	38,92
900	0,01534	0,1780	41,59
1200	0,01541	0,1710	39,95
1440	0,01534	0,1780	41,59
2000	0,01534	0,1780	41,59
2500	0,01548	0,1640	38,32
2880	0,01541	0,1710	39,95
3360	0,01541	0,1710	39,95

$M_c = 0,25\text{g}; T = 298\text{K}$

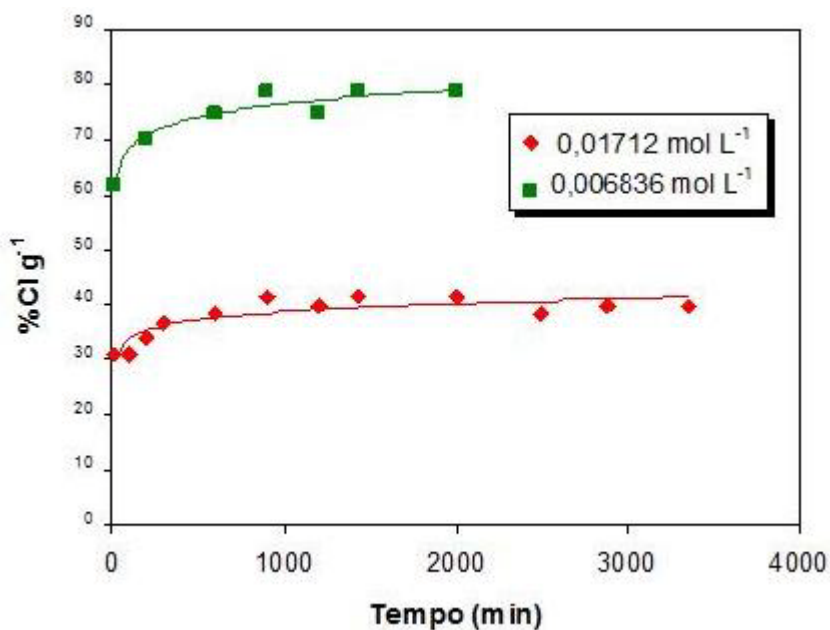


**Figura 5.13.** Curvas cinéticas de adsorção de  $\text{Cl}^-$  por EQFP a duas concentrações diferentes.

Os resultados mostram que a adsorção de  $\text{Cl}^-$  pelo CA EQFP é rápida, pois com 15 minutos de contato, já atinge 74% da adsorção máxima e esta é alcançada com 900 minutos (15 horas) de contato. Escolheu-se então o tempo de 24 horas para realizar todas as experiências de adsorção. A quantidade de  $\text{Cl}^-$  adsorvido por grama de CA ( $Q_e$ ) é maior para a solução com menor concentração inicial, este fato indica que a adsorção não segue o modelo de Freundlich, pois se assim fosse, haveria aumento da adsorção com aumento de  $C_i$  (BROWN et al., 2000).

A Figura 5.14 apresenta a eficiência de adsorção de  $\text{Cl}^-$  pelo carvão EQFP, em termos de  $\% \text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$  em função do tempo de contato.

É possível também observar neste gráfico o efeito da concentração inicial da solução de NaCl sobre a adsorção, pois percebe-se claramente que a  $\% \text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$  praticamente duplica quando  $C_i$  é reduzida à metade.



**Figura 5.14.** Eficiência da adsorção de Cl<sup>-</sup> em função do tempo de contato

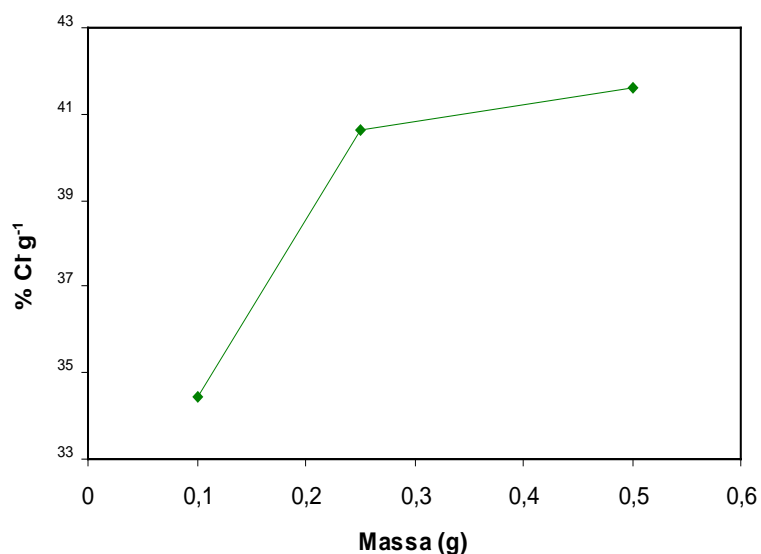
### 5.7.3. Efeito da massa do carvão

Na Tabela 5.7 estão os resultados dos estudos da dependência da adsorção de Cl<sup>-</sup> com a massa do CA utilizada.

**Tabela 5.7.** Efeito da massa do CA sobre a % de adsorção de Cl<sup>-</sup>

$M_c$ (g)	%Cl <sup>-</sup> g <sup>-1</sup>
0,10	34,46
0,25	40,65
0,50	41,60

A Figura 5.15. é correspondente aos dados da Tabela 5.7. Nela pode ser visto que a adsorção aumenta com o aumento na massa do CA. As massas 0,25 e 0,50g do adsorvente apresentaram valores muito próximos de %Cl<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> e por isso as demais experiências de adsorção foram feitas com  $M_c = 0,25g$ .



**Figura 5.15.** Efeito da massa do carvão

#### 5.7.4. Equilíbrios de adsorção

##### 5.7.4.1. Isotermas de adsorção

Os resultados dos estudos de adsorção de Cl<sup>-</sup> a 298, 308 e 318 K estão nas Tabelas 5.8 a 5.10, respectivamente, assim como os cálculos referentes aos modelos de Langmuir e de Freundlich.

Analisando-se os dados numa mesma temperatura e variando-se a concentração inicial percebe-se uma diminuição no valor de  $Q_e$  (quantidade adsorvida por grama de carvão) com a redução em  $C_i$ , enquanto que a eficiência da adsorção aumenta. Na concentração mais baixa analisada, a % de adsorção específica foi da ordem de 90%.

Para uma mesma concentração, o aumento na temperatura provocou redução em  $Q_e$  e na % adsorvida, indicando que a adsorção diminui com o aumento na temperatura. Este é um dos indícios de que o processo de adsorção é de natureza física.

**Tabela 5.8.** Dados da isoterma de adsorção de Cl<sup>-</sup> sobre o carvão EQFP a 298K e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich

$C_e$ (mol g <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	%Cl <sup>-</sup> g <sup>-1</sup>	$C_e/Q_e$ (g L <sup>-1</sup> )	ln $C_e$	ln $Q_e$
0,01534	0,1780	41,6	86,18	-4,177	-1,726
0,01206	0,1643	47,97	73,38	-4,418	-1,806
0,008901	0,1509	57,98	58,99	-4,7216	-1,891
0,005745	0,1315	74,5	43,69	-5,159	-2,029
0,002918	0,08548	90,63	34,13	-5,837	-2,459

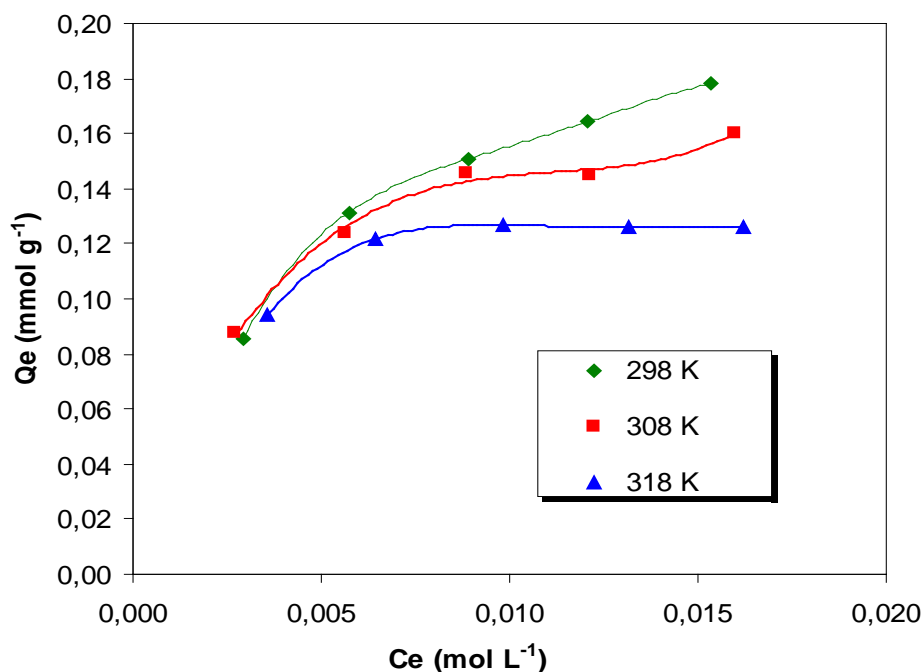
**Tabela 5.9.** Dados da isoterma de adsorção de Cl<sup>-</sup> sobre o carvão EQFP a 308 K e e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich

$C_e$ (mol g <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	%Cl <sup>-</sup> g <sup>-1</sup>	$C_e/Q_e$ (g L <sup>-1</sup> )	ln $C_e$	ln $Q_e$
0,015950	0,1600	36,5	160	-4,1383	1,8326
0,012120	0,1450	42,74	145	-4,4129	1,9310
0,008840	0,1460	56,7	146	-4,7285	1,9241
0,005637	0,1237	71,98	123,7	-5,1784	2,0899
0,002725	0,08773	89,0	87,32	-5,9054	2,4382

**Tabela 5.10.** Dados da isoterma de adsorção de Cl<sup>-</sup> sobre o carvão EQFP a 318 K e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich

$C_e$ (mol g <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	%Cl <sup>-</sup> g <sup>-1</sup>	$C_e/Q_e$ (g L <sup>-1</sup> )	ln $C_e$	ln $Q_e$
0,01621	0,1260	28,9	0,1287	-4,1221	-2,0715
0,01314	0,1260	35,0	0,1043	-4,3321	-2,0715
0,009802	0,1268	45,8	0,07730	-4,6252	-2,0651
0,006463	0,1218	63,4	0,05306	-5,0417	-2,1054
0,003580	0,0942	83,8	0,03800	-5,6324	-2,3623

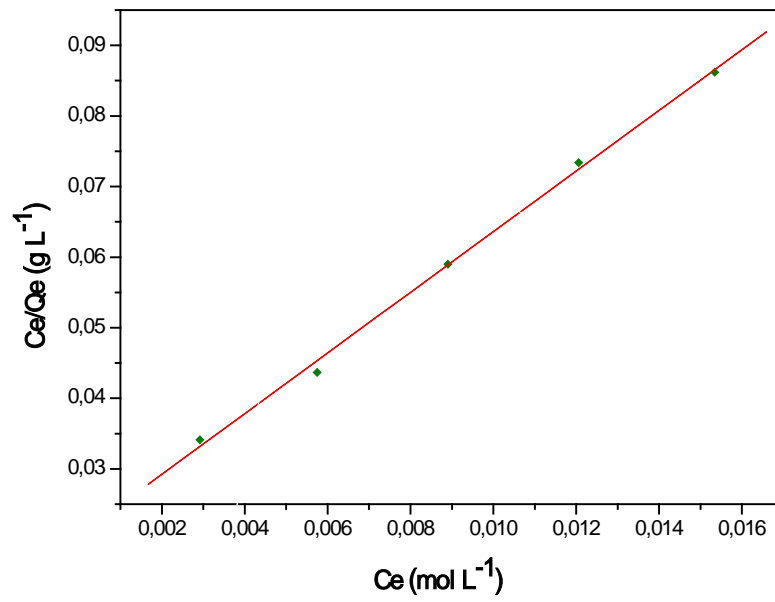
A Figura 5.16. mostra as isotermas de adsorção de  $\text{Cl}^-$  a 298, 308 e 318 K.



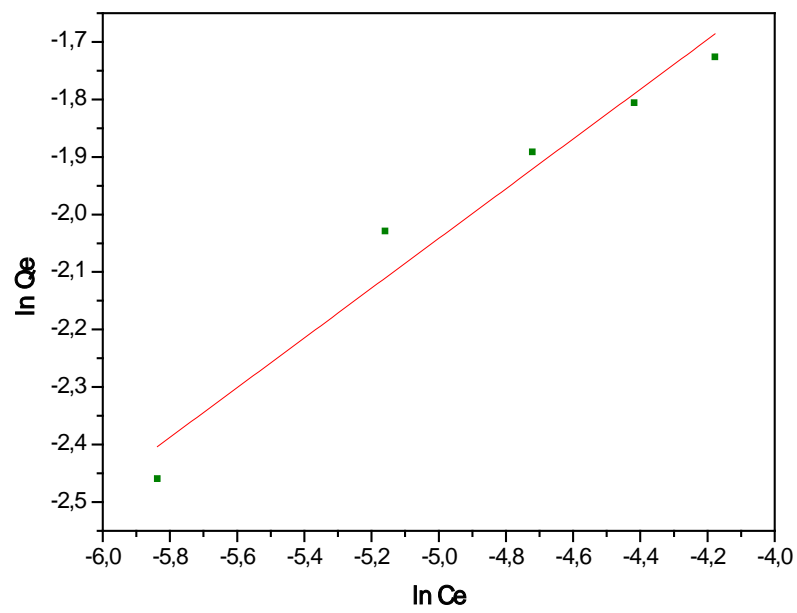
**Figura 5.16.** Isotermas de adsorção de  $\text{Cl}^-$  em soluções aquosas sobre o carvão EQFP a 298, 308 e 318 K.

A 298 K a isoterma de adsorção de  $\text{Cl}^-$  assemelha-se à isoterma do tipo F de Freundlich, mas à medida em que a temperatura aumenta, a isoterma vai se assemelhando mais ao tipo L, de Langmuir (MORENO-CASTILLA, 2004).

As Figuras 5.17 a 5.22 mostram a aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados das isotermas nas três temperaturas investigadas. Os parâmetros para cada modelo, obtidos por análise de regressão linear dos dados experimentais são mostrados na Tabela 5.11 junto com os coeficientes de correlação,  $R^2$ .

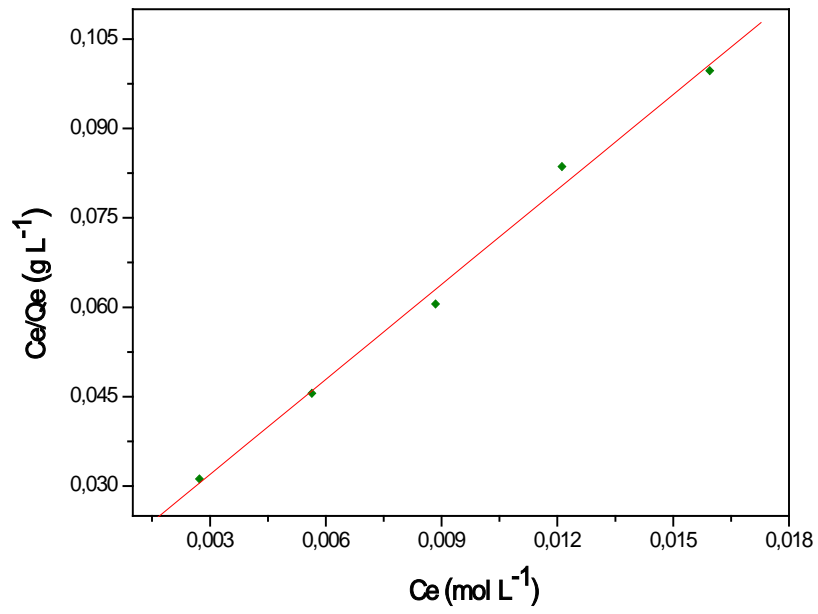


**Figura 5.17.** Modelo de Langmuir a 298 K

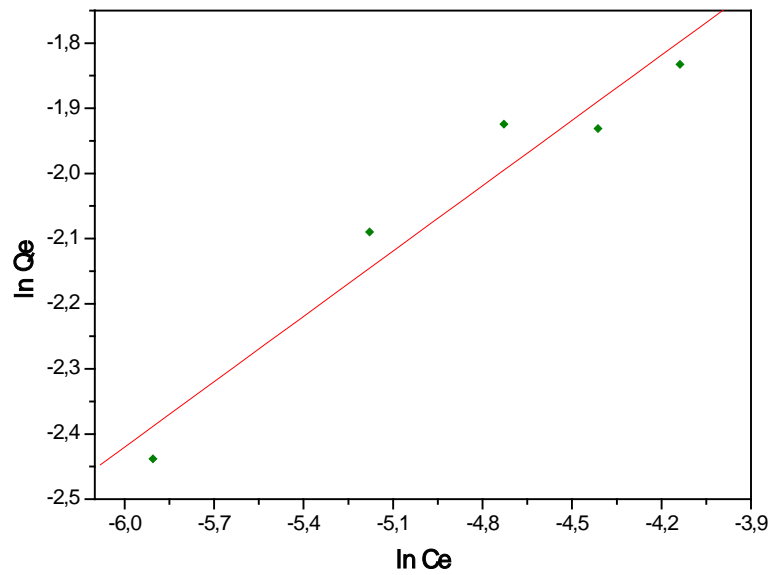


**Figura 5.18.** Modelo de Freundlich a 298 K

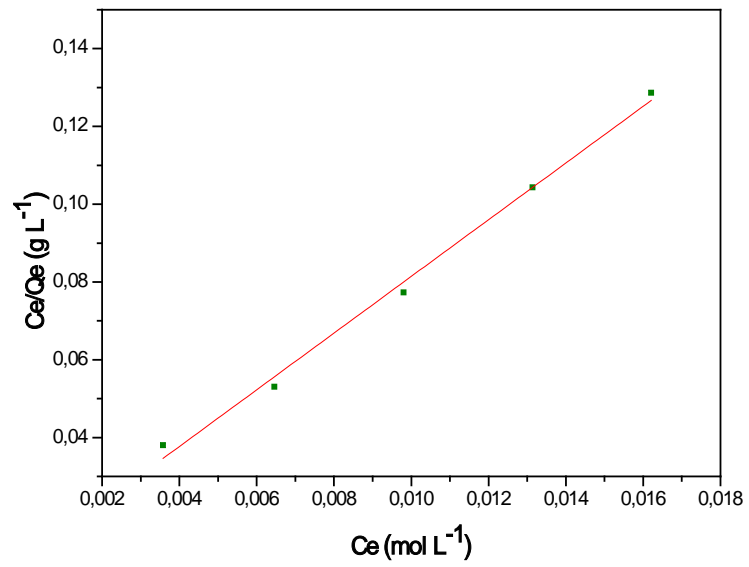




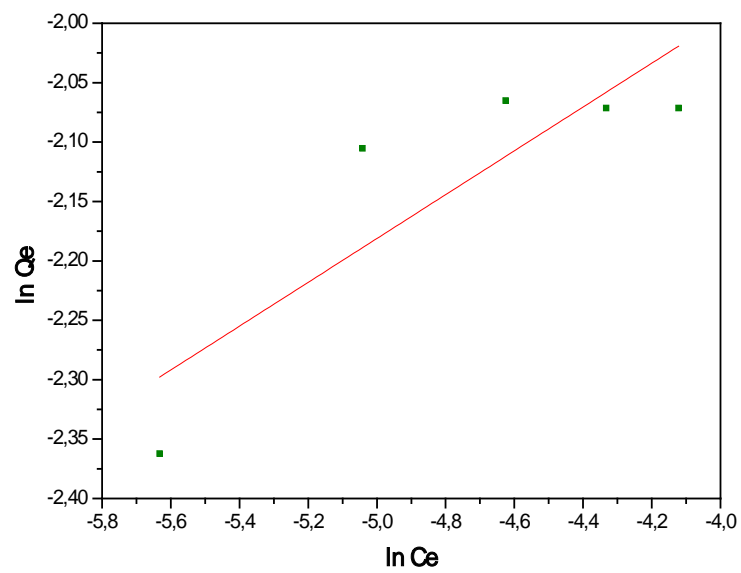
**Figura 5.19.** Modelo de Langmuir a 308 K



**Figura 5.20.** Modelo de Freundlich a 308 K



**Figura 5.21.** Modelo de Langmuir a 318 K



**Figura 5.22.** Modelo de Freundlich a 318 K

**Tabela 5.11.** Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para as três diferentes temperaturas

Temperatura	LANGMUIR					FREUNDLICH		
	$Q_{\max \text{ exp}}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$Q_{\max \text{ teor.}}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	1/n	$R^2$
298	0,1780	0,2327	208,2	0,9538	0,9974	1,1275	0,4323	0,9624
308	0,1600	0,1883	331,1	0,9413	0,9942	0,6607	0,3343	0,9411
318	0,1260	0,1372	857,5	0,008427	0,9929	0,2840	0,1845	0,6695

O modelo de Langmuir forneceu melhores valores do coeficiente de correlação nas três temperaturas do que o modelo de Freundlich, mas o  $Q_{\max}$  teórico é um pouco maior do que o  $Q_{\max}$  experimental. Os valores de  $R_L$  foram menores que 1, indicando que a adsorção é favorável, especialmente a 318 K, cujo valor é bem menor que os demais. Logo, a adsorção de  $\text{Cl}^-$  pelo carvão EQFP pode ser interpretada com o modelo de Langmuir que admite adsorção em monocamada.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich representam apenas expressões empíricas para descrever os dados experimentais da adsorção em uma forma linear conveniente, mas, não é prudente associar um significado físico a eles (BROWN et al., 2000).

A natureza da adsorção de íons sobre o carvão ativado é complexa e baseada em reações químicas e/ou modelos de complexação (HSIEH e TENG, 2000). Na adsorção descrita pelo modelo de Langmuir o mecanismo da adsorção do íon  $\text{Cl}^-$  sobre a superfície ácida do carvão EQFP pode ser representada pela seguinte reação, cuja constante de equilíbrio é a constante de Langmuir,  $K_L$ :



Em que:  $\text{C} - \text{H}^+$  é o sítio adsorptivo disponível e  $\text{C} - \text{H}^+(\text{Cl}^-)$  é o sítio ocupado pelo adsorbato.

Quanto maior a constante de equilíbrio, mais forte é a adsorção. Observa-se na Tabela 5.11 que  $K_L$  aumenta com o aumento da temperatura.

#### 5.7.5. Cinética de adsorção

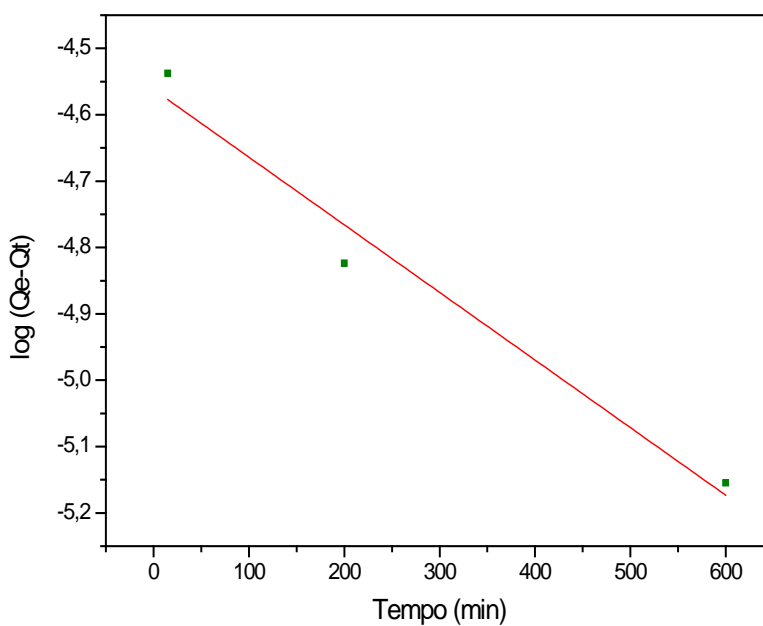
A aplicação dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem aos dados da curva cinética de adsorção em duas concentrações iniciais diferentes (0,006836 ou 0,01712 mol  $\text{L}^{-1}$ ) são apresentados nas Tabelas 5.12 e 5.13. Os respectivos gráficos são mostrados nas Figuras 5.23 a 5.26.

**Tabela 5.12.** Dados dos modelos cinéticos.  $C_i = 0,006836 \text{ mol L}^{-1}$

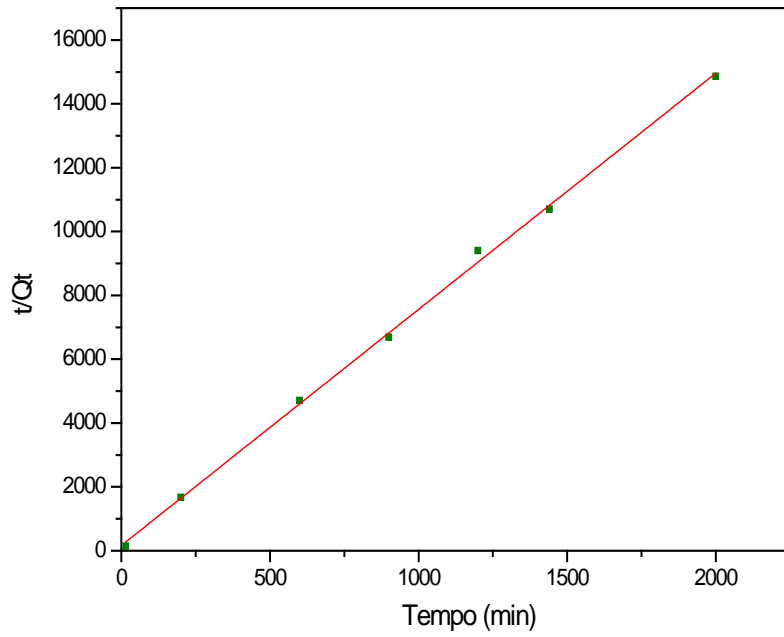
Tempo	$\log (Q_e - Q_t)$	$t/Q_t$
15	-1,5376	1,42E+02
200	-1,82391	1,67E+03
600	-2,1549	4,70E+03
900	-	6,69E+03
1200	-2,1549	9,40E+03
1440	-	1,07E+04
2000	-	1,49E+04

**Tabela 5.13.** Dados dos modelos cinéticos.  $C_i = 0,01712 \text{ mol L}^{-1}$

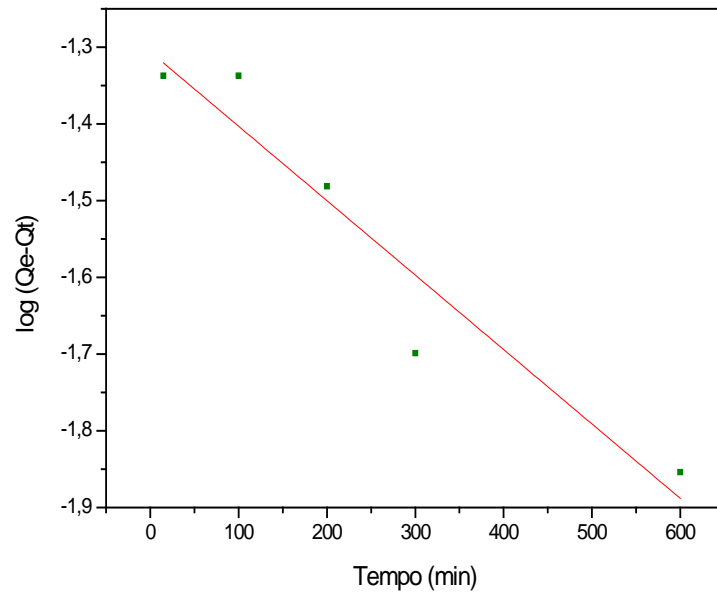
Tempo	$\log (Q_e - Q_t)$	$t/Q_t$
15	-4,3372	113636,4
100	-4,3372	561797,8
200	-4,4815	1123596
300	-4,6990	1685393
600	-4,8539	3370787



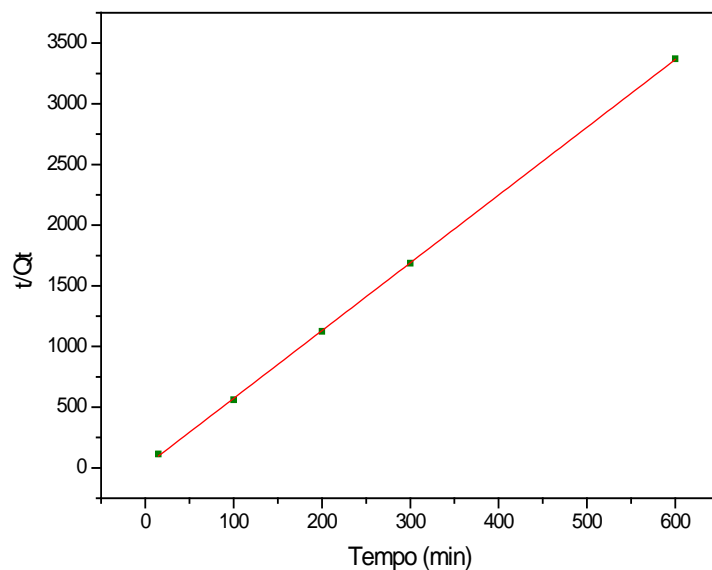
**Figura 5.23.** Modelo de pseudo primeira ordem.  $C_i = 0,006836 \text{ mol L}^{-1}$



**Figura 5.24.** Modelo de pseudo segunda ordem.  $C_i = 0,006836 \text{ mol L}^{-1}$



**Figura 5.25.** Modelo de pseudo 1ª ordem.  $C_i = 0,01712 \text{ mol L}^{-1}$



**Figura 5.26.** Modelo de pseudo segunda ordem.  $C_i = 0,0\ 1712\ \text{mol L}^{-1}$

Na Tabela 5.14 são mostrados os parâmetros cinéticos calculados com os modelos utilizados. Os valores de  $Q_e$  calculados com o modelo cinético de segunda ordem são muito próximos do valor experimental nas duas concentrações estudadas, e os valores de  $R^2$  obtidos com o modelo são mais próximos da unidade do que o valor obtido com o modelo de pseudo primeira ordem. Conclui-se que a adsorção de  $\text{Cl}^-$  sobre o carvão EQFP obedece a cinética de pseudo segunda ordem. Resultado semelhante foi alcançado por DAIFULLAH et al. (2007), no estudo de adsorção de  $\text{F}^-$  sobre carvão ativado. Na maioria dos casos da literatura, o modelo de pseudo primeira ordem não se ajusta aos dados cinéticos e geralmente subestima os valores de  $Q_{\text{max}}$  (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006).

**Tabela 5.14.** Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem

<b>C<sub>i</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modelo cinético de 1ª ordem</b>				<b>Modelo cinético de 2ª ordem</b>		
	<b>Q<sub>e</sub> (exp)</b> <b>(mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>1</sub></b> <b>(min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (calc)</b> <b>(mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>2</sub></b> <b>(g mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (calc)</b> <b>(mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0,01712	0,1780	2,30x10 <sup>-3</sup>	0,04943	0,9212	2,26	0,1790	0,9999
0,006836	0,1343	2,30x10 <sup>-3</sup>	0,02742	0,9723	3,337x10 <sup>-4</sup>	0,1352	0,9987



### 5.7.6. Termodinâmica da adsorção

A Figura 5.27 mostra o gráfico de Van't Hoff (GERÇEL et al., 2007) e a tabela 5.15 apresenta os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , obtidos dos valores da inclinação e da interseção do gráfico  $\ln K$  versus  $1/T$  respectivamente e os valores de  $\Delta G^\circ$  calculados a partir dos dois.

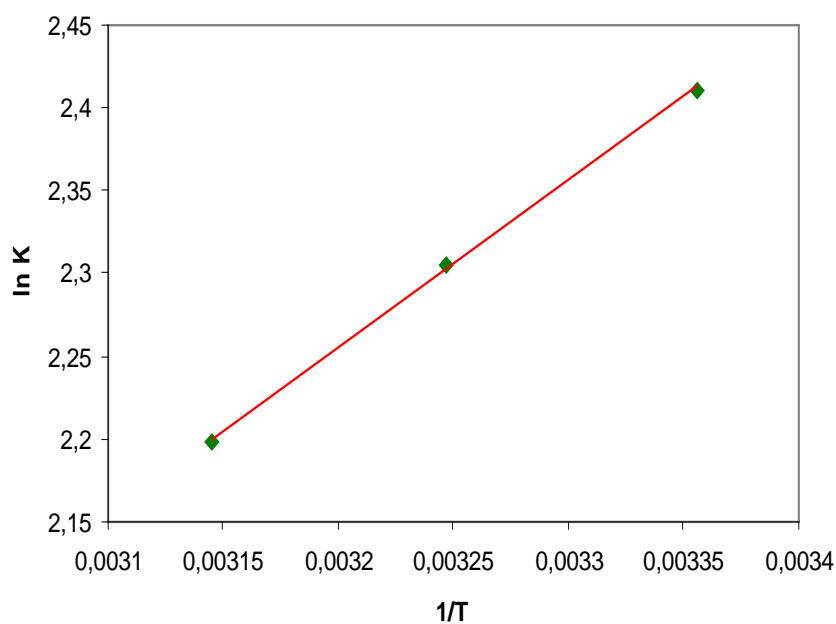


Figura 5.27. Gráfico de Van't Hoff para adsorção de  $\text{Cl}^-$ .

Tabela 5.15. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de íon  $\text{Cl}^-$

T(K)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	-5,98	-8,40	-8,12
308	-5,90		
318	-5,82		

O valor negativo de  $\Delta H^\circ$  indica que a adsorção é um processo exotérmico. Em geral, o valor de  $\Delta S^\circ$  na adsorção física é negativo, e é o que ocorre neste caso. Valores de  $\Delta H^\circ < 80 \text{ kJ mol}^{-1}$  são também indicativos de adsorção física (OHE et al., 2003; GERÇEL et al., 2007).

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam que a adsorção de  $\text{Cl}^-$  sobre o carvão EQFP é um processo espontâneo e aumenta muito pouco com o aumento na temperatura.

### 5.7.7. Efeito do tempo de armazenamento do carvão

A capacidade de adsorção de  $\text{Cl}^-$  do carvão EQFP depende do prazo em que este foi produzido. Esta conclusão foi obtida a partir do seguinte estudo: foram feitas experiências com o mesmo lote de produção do carvão EQF, mas o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi feito em diferentes datas e observou-se a diminuição gradual da quantidade adsorvida com o tempo como pode ser observado na Tabela 5.16.

**Tabela 5.16.** Efeito do tempo de produção do CA na adsorção de  $\text{Cl}^-$  a 298 K

Tempo de produção (meses)	% $\text{Cl}^-$	% $\text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$
4	16,2	64,8
5	14,2	55,1
12	10,5	41,8
22	6,57	26,3

O carvão EQFP vai diminuindo sua capacidade adsorviva para o  $\text{Cl}^-$  com o tempo. Um ano após ser produzido, uma amostra do carvão perdeu 23% de seu poder de adsorção de cloreto e com 22 meses, a perda atingiu 38%.

### 5.7.8. Adsorção de Cl<sup>-</sup> de águas subterrâneas

Os resultados das experiências de adsorção de Cl<sup>-</sup> de águas subterrâneas são mostrados na Tabela 5.17 e resultado obtido no mesmo dia com solução padrão de NaCl.

**Tabela 5.17.** Adsorção de Cl<sup>-</sup> pelo carvão EQFP da solução estoque de NaCl e nas águas A e B a 298 K

	% Cl g <sup>-1</sup>
<b>Sol. NaCl</b>	45,6
<b>Água A</b>	8,32
<b>Água B</b>	18,0

Nas amostras reais de águas subterrâneas, a adsorção de Cl<sup>-</sup> é bem menor do que na solução estoque de NaCl. Neste estudo, a água B apresentou uma resposta melhor do que a água A. Para a água A, a adsorção de Cl<sup>-</sup> foi 83,2% menor do que na solução de NaCl e para a água B, a redução foi 56,9%, logo, a interferência na adsorção de Cl<sup>-</sup> de amostras reais de águas subterrâneas pelo carvão EQFP é significativa.

Este mesmo efeito foi observado em trabalho anterior (FERNANDES, 2004), com carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente com vapor d' água e tratado com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, que adsorveu 12,9 % de Cl<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> em solução de NaCl com a mesma concentração, enquanto que para a água A, a adsorção foi 9,48 % Cl<sup>-</sup> g<sup>-1</sup>.

Comparando-se as propriedades físico-químicas das duas águas percebe-se que ambas diferenciam-se no pH (a água A é ácida e B é alcalina); teor de Cl<sup>-</sup> (A é mais salgada, 0,0155 mol L<sup>-1</sup> e B 0,00561 mol L<sup>-1</sup>); dureza (A é 63,5% mais dura que B).

Experiências realizadas com o objetivo de se investigar o efeito da dureza da água sobre a adsorção de cloreto não apontaram qualquer influência deste

parâmetro. Os resultados obtidos da investigação do efeito do pH sobre a adsorção de  $\text{Cl}^-$  da solução estoque de NaCl são mostrados na Tabela 5.18.

**Tabela 5.18.** Efeito do pH sobre a adsorção de  $\text{Cl}^-$  na solução estoque de NaCl a 298K

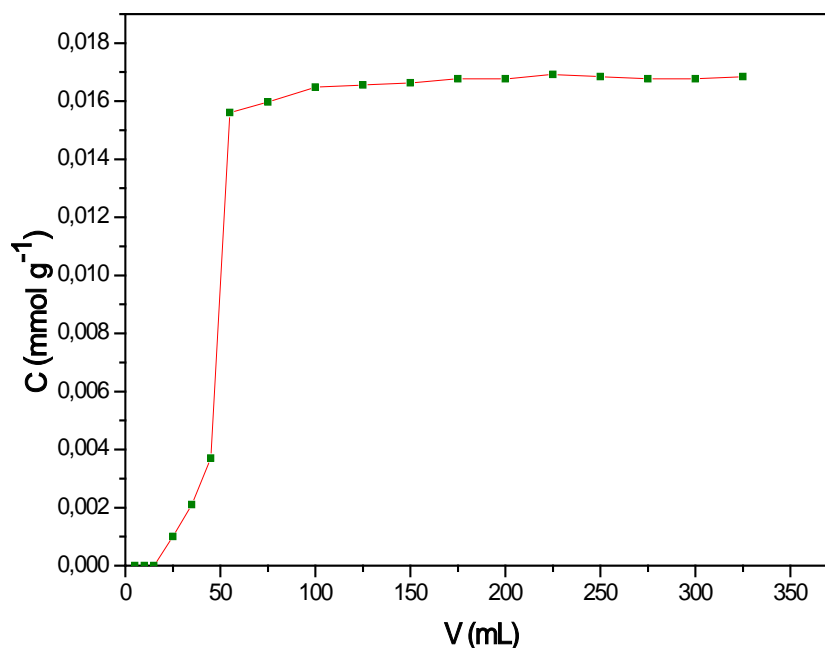
pH	% $\text{Cl}^- \text{ g}^{-1}$
3,08	34,6
6,44	26,3
10,49	19,1

Observou-se redução na adsorção de  $\text{Cl}^-$  com o aumento no pH da solução estoque de NaCl. Esta tendência é concordante com o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão EQFP que possui superfície com carga positiva a  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  (3,46). Esta carga positiva atrai o íon  $\text{Cl}^-$ . DAIFULLAH et al., (2007), encontraram uma relação semelhante entre a quantidade de  $\text{F}^-$  adsorvida e o pH da solução padrão.

É interessante notar que com as amostras de águas subterrâneas os resultados são contrários ao que se consegue com a solução de NaCl, ou seja, com a água A, cujo pH é mais ácido, a quantidade de  $\text{Cl}^-$  adsorvido foi menor do que a da água B, conforme é visto na Tab. 5.17. É possível que o principal interferente na adsorção de  $\text{Cl}^-$  de amostras reais de águas subterrâneas, pelo carvão EQFP, seja a matéria orgânica dissolvida (DAIFULLAH et al., 2007; CHENG et al., 2005), ou de outro ânion presente na água (NAMASAVAYAM e SANGEETHA, 2006) conforme encontrado em trabalhos anteriores.

#### 5.7.9. Experiências em coluna

A curva de ruptura do  $\text{Cl}^-$  sobre o CA EQFP é mostrada na Fig. 5.28 enquanto que os parâmetros: volume de ruptura, altura da ZTM e grau de utilidade são apresentados na Tab. 5.19.



**Figura 5.28.** Curva de ruptura para adsorção de  $\text{Cl}^-$  sobre o CA EQFP a 298 K

**Tabela 5.19.** Parâmetros da coluna

$V_{0,02}$ (mL)	$V_{0,95}$ (mL)	$Q_{0,95}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$H_{ZTM}$ (cm)	Gu (%)
18,7	60,7	0,145	11,1	39,5

A quantidade de  $\text{Cl}^-$  adsorvido por grama, obtida da experiência em coluna (39,5 %) foi muito próximo do valor obtido das experiências em batelada (40,3%), o que indica semelhança do comportamento do carvão nos dois tipos de experimentos. A quantidade adsorvida específica obtida da coluna (0,145 mmol g<sup>-1</sup>) foi um pouco menor do que a da experiência em batelada (0,178 mmol g<sup>-1</sup>), provavelmente devido à pequena altura da coluna (3,5 cm) já que os resultados indicaram um comprimento da zona de transferência de massa de 11 cm), para uma operação mais eficiente.

# Capítulo VI

## Conclusões

## 6. CONCLUSÕES

- ✓ O Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$  e fisicamente com vapor d'água é microporoso e possui  $S_{\text{BET}}$  alta ( $>1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).
- ✓ Pós-tratamentos com soluções de  $\text{HNO}_3$  0,1 ou  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  diminuem muito pouco a  $S_{\text{BET}}$  do carvão e o deixam mais microporoso enquanto que o pós-tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado reduz mais a  $S_{\text{BET}}$  e aumenta sua mesoporosidade.
- ✓ A ativação química com  $\text{ZnCl}_2$  em conjunto com a ativação física resulta em um carvão aproximadamente neutro ( $\text{pH}=6,82$ ) com pouquíssimos grupos funcionais ácidos e básicos (lactônicos = 0,021, fenólicos = 0,016 e básicos = 0,062  $\text{mEq g}^{-1}$ ).
- ✓ Os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  0,1 ou  $1 \text{ mol L}^{-1}$  diminuem muito pouco o pH do carvão EQF (6,02 e 6,33) enquanto que o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado, a redução é grande (3,14).
- ✓ O pH do ponto de carga zero  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do carvão EQF é 7,09 e o do carvão EQFP é 3,46.
- ✓ A estabilidade do carvão EQF frente a oxidação com  $\text{HNO}_3$  é maior do que a do carvão ativado apenas fisicamente. O  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  não causa aumento no número de grupos funcionais do carvão EQF. Na concentração  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , o número de grupos fenólicos aumenta. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado também não provoca aumento significativo no número de grupos ácidos.
- ✓ Apenas grupos fenólicos foram detectados por espectroscopia FTIR dos carvões EQF e EQFP.

- ✓ A baixa acidez do carvão EQF não pode ser atribuída à presença de grupos funcionais com oxigênio e sim a um processo de troca iônica em que  $H^+$  ocupa sítios na superfície do carvão.
- ✓ O carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água adsorve o íon cloreto após ser tratado com  $H_3PO_4$  concentrado com grande eficiência inicial, da ordem de  $64 \% g^{-1}$ .
- ✓ O carvão EQFP vai perdendo lentamente a capacidade de adsorver o íon cloreto com o tempo.
- ✓ O equilíbrio de adsorção do íon cloreto é alcançado em 15 horas. A adsorção é maior nas concentrações mais baixas e aumenta um pouco com a massa do adsorvente.
- ✓ A isoterma de adsorção do íon cloreto sobre o carvão EQFP é do tipo L-Langmuir que indica grande afinidade entre adsorbato e adsorvente.
- ✓ A adsorção diminui com o aumento na temperatura e é bem descrita pelo modelo da Langmuir, que representa adsorção em monocamada.
- ✓ A adsorção do íon cloreto sobre o carvão EQFP ocorre de acordo com cinética de 2ª ordem, pois o  $Q_{max}$  calculado com o modelo ( $0,1790 \text{ mmol g}^{-1}$ ) ficou muito próximo do valor experimental ( $0,1780 \text{ mmol g}^{-1}$ ) com  $R^2 = 0,9999$  e  $k_2 = 2,26 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .
- ✓ A adsorção de  $Cl^-$  sobre o carvão EQFP é espontânea e exotérmica a 298, 308 e 318 K com valores de  $\Delta H^\circ = -8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ = -8,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , que indicam que a adsorção é física.



- ✓ A adsorção de íons cloreto de águas subterrâneas salobras é menor do que em solução aquosa de NaCl e depende do pH da água. Provavelmente há interferência de matéria orgânica dissolvida ou de outro ânion presente na água.
  
- ✓ A adsorção de  $\text{Cl}^-$  pelo carvão EQFP em coluna de leito fixo (39,5%) é tão eficiente quanto a adsorção em batelada (40,2 %).

## Capítulo VII

# Referências Bibliográficas

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z., TATH, A.I.; TUNÇ, O., A comparative adsorption biosorption study of acid blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal*, **142: 23, 2008**.

ANIA, C. O., PARRA, J. B., PIS, J. J., Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds, *Fuel Processing Technology*, **79:265, 2002**.

ASTM D2866-94, Standard test method for total ash content of activated carbon, **1999**.

ASTM D4607-94, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, 1999.

AYGÜN, Y. , S.; DUMAN, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and mesoporous Materials*, **66: 189, 2003**.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E., Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth, *Journal of Colloid and Interface Science*, **284: 83, 2005**.

BASAR, C.A.; AYDINER, C., KARA, S.; KESKINLER, Removal of  $\text{CrO}_4^{2-}$  anions from waters using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, *Separation and purification technology*, **48: 270, 2006**

BOEHM, H. P., Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment, *Carbon*, **40: 145, 2002**.

BROWN, P., JEFcoat, I. A.; PARRISH, D.; GILL, S.; GRAHAM, E., Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Advances in Environmental Research*, **4: 19, 2000**.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60: 309, 1938**.

BUDINOVA T.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJÖRNBOM, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M., Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*, **87: 899, 2006.**

CHENG, H.; DASTGHEIB, S.A.; KARANFIL, T., Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, *Water Research*, **39: 2281, 2005.**

COELHO, T.L. *Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana com epicloridina e impregnadas com heparina*, Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2006. Dissertação de Mestrado.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado.

DAIFULLAH, A.A.M.; YAKOUT, S.M.; ELREEFY, S.A., Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>- modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, **147: 633, 2007.**

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M., HEGDE, A.G.; Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass. *Bioresource Technology*, **99: 179, 2008**

DASH, R.R.; BALOMAJUMDER, C.; KUMAR, A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, em impressão, **2008.**

DERMIBAS, E.; KOBYA, M; SULAK, M.T., Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresource Technology*, **99: 5368, 2008**

DO, D.D.; DO, H.D., GCMC-surface area of carbonaceous materials with N<sub>2</sub> and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method, *Carbon*, **43: 2112, 2005.**

DWIVEDI, C.P.; SAHU, J.N.; MOHANTY, C.R.; MOHAN B.R.; MEIKAP, B.C., Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal, *Journal of Hazardous Materials*, **156: 596, 2008**.

EL-HENDAWI, A.A.; ALEXANDER, A.J.; ANDREWS, R.J.; FORREST, G., Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82: 272, 2008**,

EL-HENDAWY, A.A., Variation in the FTIR of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75: 159, 2006**.

EL-HENDAWY, A. A., Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon, *Carbon*, **41: 713, 2003**.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T. J., Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites, *J. Colloid Interface Sci.*, **273: 64, 2004**.

EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N., Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71: 151, 2004**.

FERNANDES, F. L. Modificações químicas em superfícies de carvões ativos de endocarpo de coco da baía e de bagaço de cana-de-açúcar visando adsorção de íon cloreto. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2004. Dissertação de Mestrado.

GERÇEL, O.; OZCAN, A.; OZCAN, A.S.; GERÇEL, H.F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia Rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied surface Science*, **253: 4843, 2007**.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, **52: 105, 2002.**

GRATUITO, M.K.B.; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKALANG, R.A.; SIRINUNTAWITTAYA, N.; DUTTA, A., Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology, *Bioresource Technology*, **2007.**

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F., Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Química Nova*, **29: 1226, 2006.**

GUIMARÃES, I. S., *Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm*, João Pessoa, UFPB, 2006. Programa de Pós-Graduação em Química.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Carbon*, **44: 1464, 2006.**

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **100: 12, 2007.**

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S., Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*, **26: 651, 2006.**

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOW, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorofenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. *Journal Hazardous materials*, **147: 401, 2007.**

HAYASHI, J.; KAZEYAMA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, **38: 1873, 2000.**

HONG, H.; KIM, H.; BAEK, K.; YANG, J., Removal of arsenate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon, *Desalination*, **223: 221, 2008.**

HSIEH, C.; TENG, H., Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*, **38**: 863, 2000.

HU, Z.; GUO, H.; SRINIVASAN, M.P.; YAMING, N., A simple method for developing mesoporosity in activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **31**: 47, 2003.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A Review. *Renewable and Sustainable Energy-Review*, **11**: 1966, 2007.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J., *Active Carbon*. Chichester: Ellis Horwood, 1991.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 – Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo, 1992.

KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.*, **292**: 354, 2005.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **B124**: 192, 2005

KENNEDY, L.J.; VIJAYA, J.J.; SEKARAN, G.; KAYALVIZHI, K., Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresou onto micro- and mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materious*, **149**: 134, 2007.

KIKUCHI, Y., QIAN, Q., MACHIDA, M., TATSUMOTO, H., Efect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution, *Carbon*, **44**: 195, 2006.

KIM, D. J.; LEE, H. I.; YEI, J. E.; KIM, S. J.; KIM, J. M., Ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, **43**: 1868, 2005.

LÁSZLÓ, K., Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **265: 32, 2005**.

LIMA, I.; MARSHALL, W. E., Utilization of turkey manure as granular activated carbon: physical, chemical and adsorptive properties, *Waste Management*, **25: 726, 2005**.

LU, L.; HE, J.; WEI, M.; EVANS, D.G.; DUAN, X., Uptake of chloride ion aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, **40: 735, 2006**.

MAROTO-VALER, M.; DRANCA, I.; LUPASCU, T., Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons, *Carbon*, **42: 2655, 2004**.

MARTÍNEZ, M. L.; TORRES, M.M.; GUZMÁN, C.A.; MAESTRI, D.M., *Industrial Crops and Products*, **23: 23, 2006**.

MEDEIROS, L. L. *Avaliação do desempenho de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coco-babaçu na remoção de cloro residual*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2001. Dissertação de mestrado.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K, *VOGEL - Análise Química Quantitativa*, 6<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

MEZZARI, I.A. *Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas*. Florianópolis, Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, 2002. Dissertação de Mestrado.

MIYATA, T.; ENDO, A.; OHMORI, T.; AKIYA, T.; NAKAINA, M., Avaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method, *Journal of colloid and interface science*, **262: 116, 2003**.



MONDAL, P.; BALOMAJUMDER, C.; MOHANTY, B., A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe<sup>3+</sup> impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature, *Journal of Hazardous Materials*, **144: 420, 2007.**

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **42: 83, 2004.**

MUGISIDI, D; RANALDO, A.; SOEDARSONO, J.W.; HIKAM, M., Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution, *Carbon*, **45: 1081, 2007.**

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D., Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, *Desalination*, **219: 1, 2008.**

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D., Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon : Kinetics and isotherms, *Adsorption*, **12: 103, 2006.**

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R., Removal of anions, Heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from Jatropha Husk, an agro-industrial solid waste. *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, **85(B2): 181, 2007.**

OHE, K.; NAGAE, Y.; NAKAMURA, S.; BABA, Y., Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **36: 511, 2003.**

OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORY, A., Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262: 194, 2003.**

PHAN, N.H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, P.; NGUYEN, T. H., Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon*, **44: 2569, 2006**

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó de casca de coco verde (cocos nucifera). Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, 2005. Dissertação de Mestrado.

PORTARIA Nº. 518, Ministério da Saúde, Brasil, **2004**.

PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; ALONSO, A.M., Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, **43: 2857, 2005**.

PUZIY, A.M.; PODUBNNAYA, O.I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUÑIZ , A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J.N.D., Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material, *Carbon*, **45: 1941, 2007**.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent - Kinetics and isotherm analysis, *Journal of Hazardous Materials*, **B138, 116, 2006**.

REINOSO, F. R. *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Ediciones CYTED, Madrid, 2004.

SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K., Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor, *Industrial Eng. Chemistry. Research*, **44: 51, 2005**.

SÁNCHEZ-POLO, M.; UTRILLA, J.R.; SALHI, E.; GUNTEN, U. v., Removal of bromide and iodine anions from water by silver-activated carbon aerogels, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300: 437, 2006**.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S., Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279: 307, 2004**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier, 1970.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T., Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. *Bioresource technology*, **99: 5374, 2008.**

SRIVASTAVA V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M., Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics, *Chemical Engineering and Processing*, **47: 1269, 2008.**

TEIXEIRA, V. G., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova*, **24: 808, 2001.**

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S., Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, *Journal of Hazardous Materials*, **158: 142, 2008**

TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA., J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **39: 6246, 2005.**

UCHIDA, M.; ITO, S.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; TANADA, S., Competitive adsorption of chloroform and iron ion onto activated carbon fiber, *Journal of Colloid and Interface Science*, **220: 406, 1999.**

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column, *Journal of Hazardous Materials*, **B113: 223, 2004.**

WANG, Y.; GAO, H.; YEREDLA, R.; XU, H.; ABRECHT, M., Control of perchlorate sorption on activated carbon by surface functional groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, **305: 209, 2007**

WEBB, P. A.; ORR, C., *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.

YANG, T.; LUA, A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **267: 408, 2003.**

YOUSSEF, A. M.; RADWAN, N. R. E.; GAWAD, I. A.; SINGER, G. A. A., Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **252: 143, 2005.**