

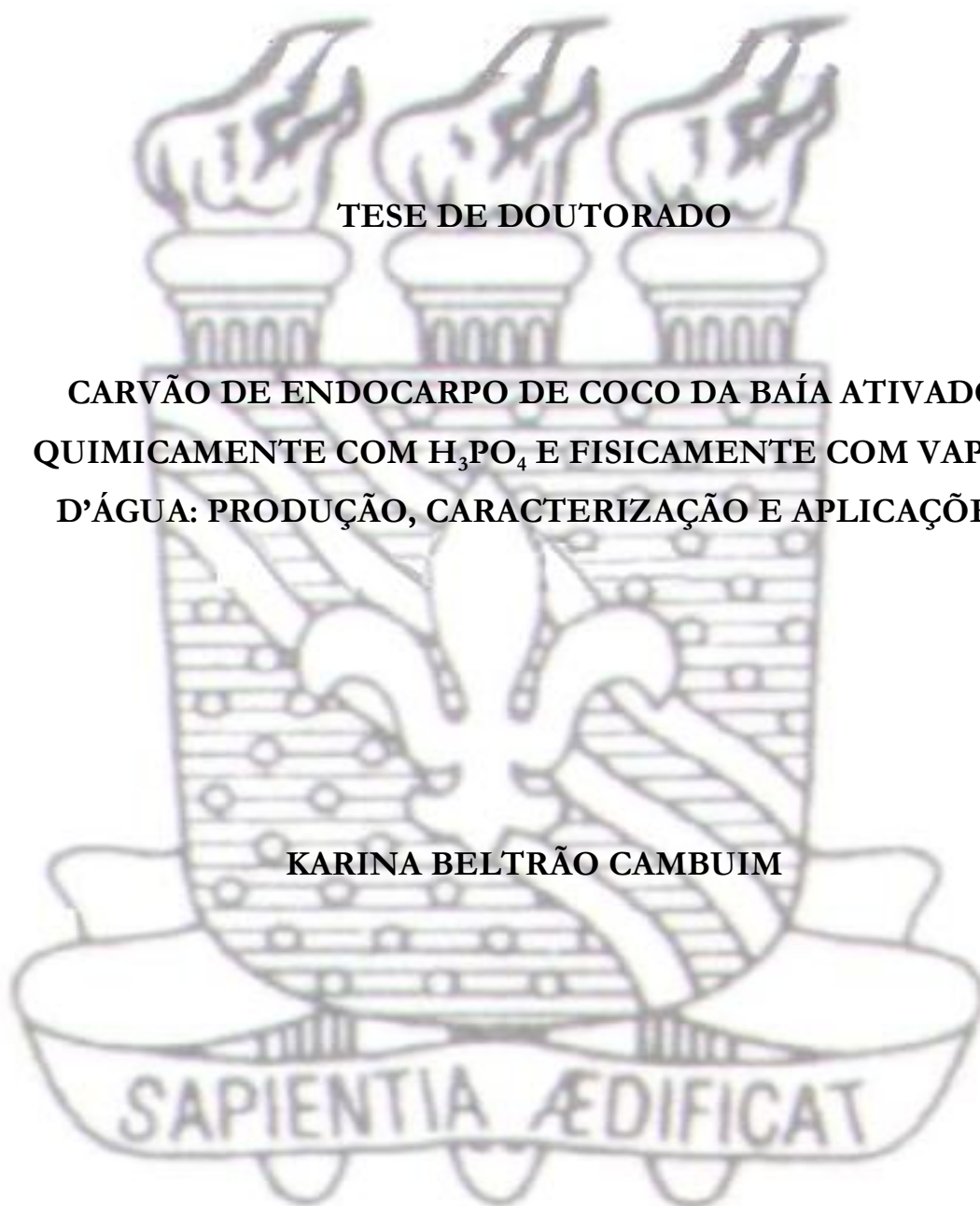


Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**TESE DE DOUTORADO**

**CARVÃO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ATIVADO  
QUIMICAMENTE COM  $H_3PO_4$  E FISICAMENTE COM VAPOR  
D'ÁGUA: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

**KARINA BELTRÃO CAMBUIM**



João Pessoa – PB - Brasil

Janeiro - 2009



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  $H_3PO_4$  E FISICAMENTE COM VAPOR  
D'ÁGUA: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

**KARINA BELTRÃO CAMBUIM**

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: CNPq

João Pessoa – PB

Janeiro - 2009

C176o Cambium, Karina Beltrão.

Carvão de endocarpo de coco de bala ativado quimicamente com  $H_2PO_4$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações / Karina Beltrão Cambium - João Pessoa, 2008.

137p.

Orientadora: Maria da Conceição Silva Barreto

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN

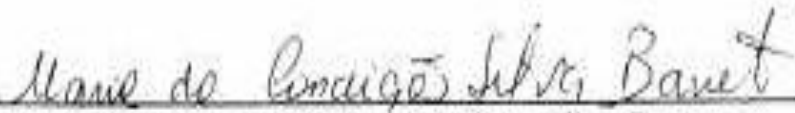
1. Química. 2. Carvão ativado. 3. Adsorção. 4. Cocos Nucifera. 5. Ferro. 6. Tratamento de água.


UFPB/BC

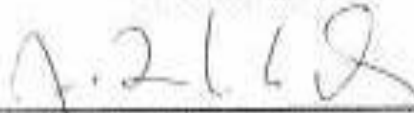
CDU: 54(043)

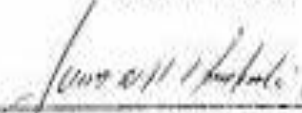
**Carvão de Endocarpo e Coco da Baía Ativado  
Quimicamente com  $H_3PO_4$ , e Fisicamente com  
Vapor D'Água: Produção, Caracterização e  
Aplicações.**

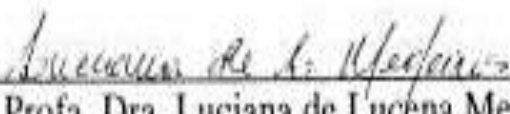
Aprovada pela banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Maria da Conceição Silva Barreto  
Orientadora/Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Valderi Duarte Leite  
Examiador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki  
Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Luciana de Lucena Medeiros  
Examinadora

***DEDICO,***

Primeiramente a Deus por ter sido meu guia e minha fortaleza.

Aos meus pais, Fetimendes e Iracema, por todo amor, orientação, dedicação, equilíbrio e incentivo.

As minhas amadas irmãs, Rafaela e Waleska, pela amizade e estímulo.

À Tonha por seu carinho.

Ao meu amado, Sávio, por compartilhar esta etapa na minha vida de forma tão presente, demonstrado pelo carinho, companheirismo, amizade, paciência, incentivo e dedicação.

## *Agradecimentos*

A minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria da Conceição Silva Barreto, ou melhor, minha amiga, que esteve plenamente presente no decorrer deste trabalho. Foi uma amizade que nasceu em Deus. Muito obrigada!!

À amiga Doutora Luiza Gabriel, pela amizade e contribuição na produção dos carvões.

Ao amigo, doutorando Raul, pela disponibilidade em todos os momentos.

Ao amigo, Joseneto pelo suporte técnico para evolução deste trabalho.

À amiga Doutora, Luciana Medeiros, que foi um anjo guiado por Deus.

À amiga Doutora Fabiana, por sua humildade em transmitir conhecimentos e pela amizade.

À doutoranda Sara, pelas contribuições e indicações.

Ao mestre Wellington, pelas orientações no início da pesquisa.

À mestranda Karina Karla, pela contribuição na produção dos carvões.

À Profa. Dra Micheline Lima, pela contribuição nas traduções para o inglês.

A Marcos Pequeno, do Departamento de Química, pela atenção.

Aos amigos de laboratório, Darcy, Daisy, Érika, Éverton e Gláucio Jefferson pelo suporte no trabalho.

Aos meus familiares, pelo incentivo e valorização na minha profissão.

A Selma e Afonso do Ó, pela amizade, carinho, incentivo, presteza na distribuição desta tese e disponibilidade em todos os momentos.

Às amigas “Sementes de Luz”: Anna, Karinne, Zuleica, Ilcléia e Mabelly, pelas orações e amizade.

A João, pela amizade nos momentos que precisei e sua contribuição no meu trabalho, com uso de sua habilidade em Artes.

Ao amigo Abílio, por sua sabedoria e orientação.

Aos professores pesquisadores dos laboratórios de química pela gentileza e suporte nos equipamentos.

Ao professor Emerson Jaguaribe do Laboratório de Carvão Ativado (LCA), pelo apoio na produção do carvão ativado.

Aos colegas da Engenharia Mecânica do LCC, especialmente a Wagner e à Mary pela contribuição no trabalho.

À indústria de sorvetes, Buon Gelatto, pelo fornecimento da matéria-prima.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente participaram de mais uma Conquista.

*“Posso, tudo posso, Naquele que me fortalece, Nada e ninguém no mundo vão me fazer desistir. Quero, tudo quero, sem medo entregar meus projetos. Deixar-me guiar nos caminhos que Deus desejou para mim e ali estar...”*

***Padre Fábio de Melo***



**Título:** Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações

**Autora:** Karina Beltrão Cambuim

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

## **RESUMO**

Este trabalho descreve a produção de carvão de endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e propõe uma nova rota de produção de carvão ativado (CA) química e fisicamente que elimina o tempo de permanência da etapa de carbonização. Analisou-se o efeito do tempo de impregnação ( $t_{imp}$ ) e da temperatura de carbonização sobre as propriedades texturais e sobre o rendimento dos carvões produzidos. Os carvões foram caracterizados por adsorção de  $N_2$  para determinar:  $S_{BET}$ ,  $S_M$ ,  $V_P$ ,  $V_M$ ,  $V_{MS}$  e  $D$ . Todos os carvões apresentaram  $S_{BET} > 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e o CA CQF, produzido por ativação química com  $H_3PO_4$  seguida por ativação física com vapor d'água, sem o tempo de permanência da etapa de carbonização, apresentou maior microporosidade e  $S_{BET}$  ( $1540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Este CA foi caracterizado também por: MEV, Titulação de Boehm, FTIR, TG, DTA, pH,  $pH_{PCZ}$ , teor de cinzas e densidade aparente. O CA CQF apresentou caráter ácido ( $pH=3,51$  e  $pH_{PCZ}=4,31$ ), baixo teor de cinzas (2,74%) e densidade aparente de  $0,42 \text{ g cm}^{-3}$ . Detectou-se a existência de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, em quantidades pequenas. O estudo do efeito do pH da solução padrão de  $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  na distribuição das espécies  $Fe (II)/Fe (III)$  mostrou que a  $pH 2,00$ , o Ferro esteve presente como  $Fe (II)$ , a  $pH 3,00$ , como  $Fe (II)$  e  $(III)$  e a partir de  $pH 4,00$ , ocorreu precipitação de  $Fe (OH)_3$ . Este mesmo estudo na adsorção do Ferro total,  $Fe (II)$  e  $Fe (III)$  resultou que a  $pH 2,00$ , o CA CQF praticamente não adsorve ferro, a  $pH=3,00$ , ocorreu adsorção de todas as espécies de Ferro. No estudo do efeito do tempo de contato ( $t_c$ ) observou-se que todas as espécies do ferro foram adsorvidas em  $t_c=5 \text{ min}$ . A %Ads para o Ferro total foi praticamente independente de  $t_c$  e diminuiu para o  $Fe (II)$ , enquanto que aumentou para o  $Fe (III)$ . A adsorção aumenta com o aumento na temperatura para todas as espécies do ferro e diminui com o aumento de  $M_c$ . As isotermas obtidas não apresentaram formas previstas pelos modelos convencionais de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich não explicaram o comportamento da adsorção. A interação do Ferro nas formas  $Fe (II)$  e  $Fe (III)$ , com o CA CQF foi do tipo adsorção química. A adsorção dos íons do ferro ocorreu pelo mecanismo de troca iônica. Os processos de adsorção para todas as espécies de Ferro foram espontâneos, endotérmicos e com aumento da desordem. Todos os processos de adsorção seguiram o modelo cinético de pseudo segunda-ordem e a etapa de difusão intrapartícula não foi a única determinante da velocidade da adsorção. O carvão CQF apresentou boa capacidade de adsorção de Ferro total dissolvido nas amostras reais de água alcançando mais de 70 %. Logo, a produção do carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor d'água, sem o tempo de permanência da carbonização é uma rota mais econômica e eficiente de produção de carvões ativados para utilização em processos de tratamento de águas.

**Palavras-Chaves:** Carvão ativado, adsorção, *Coccus Nucifera*, ferro, tratamento de água.

**Title:** Coconut shell carbon chemically activated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and physically with steam water: production, characterization and application.

**Author:** Karina Beltrão Cambuim

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

### **ABSTRACT**

This work describes the production of a coconut shell (*Coccus Nucifera*) carbon chemically activated (AC) with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and proposes a new route to produce chemical and physically activated carbon which eliminates the residence time of carbonization step. It was analyzed the time impregnation ( $t_{\text{imp}}$ ) and carbonization temperature effects on the textural properties and on the yield of the carbons produced. The carbons were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption to determine,  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{P}}$ ,  $V_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{MS}}$  and  $D$ . All carbons presented  $S_{\text{BET}} > 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and CQF carbon, produced by chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  followed by physical activation with steam, without the residence time of carbonization step, presented higher microporosity and  $S_{\text{BET}}$  ( $1540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). This AC was also characterized by: SEM, Boehm titration, FTIR, TG, DTA, pH,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , ashes contents and apparent density determinations. CQF AC presented acid character ( $\text{pH}=3.51$  e  $\text{pH}_{\text{PZC}}=4.31$ ), low ashes contents (2.74%) and apparent density ( $0.42 \text{ g cm}^{-3}$ ). It was found carboxylic, lactonic and phenolic groups, in low quantities. The  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  standard solution pH effect on the Fe (II)/Fe (III) species distribution showed that at  $\text{pH}=2.00$ , the iron was present as Fe (II) and at  $\text{pH}=3.00$  as Fe (II) and Fe (III), and at  $\text{pH}=4.00$ , occurred  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitation. The same study on total iron, Fe (II) and Fe (III) adsorption resulted that CQF AC practically doesn't adsorb iron at  $\text{pH}=2.00$ . At  $\text{pH}=3.00$ , occurred adsorption of all iron species. In the study of contact time effect ( $t_{\text{c}}$ ) it was observed that all iron species were adsorbed in  $t_{\text{c}}=5$  min. The % Ads to iron total was practically independent of  $t_{\text{c}}$  and decreases to Fe (II), while increases to Fe (III). The adsorption increases with temperature to all iron species and decreases when  $M_{\text{c}}$  decreases. The isotherms didn't present forms prevised by adsorption conventional models. Langmuir and Freundlich models didn't explicate the adsorption behavior. The iron interaction in Fe (II) and Fe (III) forms with CQF AC was chemical adsorption type. The iron ions adsorption occurred by an ionic change mechanism. The adsorption process to all iron species were spontaneous, endothermic and with entropy increases. All adsorption process followed the pseudo second-order kinetic model and intraparticle diffusion step wasn't the sole rate determining step. CQF AC presented good capacity to adsorb dissolved total iron in water real samples reaching more than 70%. Hence, the production of AC from coconut shell chemically activated using  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and physically activated with steam water without the residence time of the carbonization step is an efficient and economic route to produce activated carbons to be utilized in water treatment process.

**Keywords:** Activated carbon, adsorption, *Coccus Nucifera*, iron, water treatment.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xvii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	xxi
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	29
<b>2.1 - TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO</b> .....	29
<b>2.2 - ATIVAÇÃO QUÍMICA COM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> .....	30
<b>2.3 - ADSORÇÃO DE FERRO EM CARVÃO ATIVADO</b> .....	31
<b>2.4 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO</b> .....	32
<b>2.4.1- Área superficial específica</b> .....	32
<b>2.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	33
<b>2.4.3 - pH e pH do Ponto de Carga Zero</b> .....	34
<b>2.4.4 - Cinzas</b> .....	34
<b>2.4.5 - Grupos ácidos e básicos da superfície</b> .....	35
<b>2.4.6 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR</b> .....	36
<b>2.4.7- Análise Térmica</b> .....	37
<b>2.5 - CONTAMINANTES METÁLICOS NO MEIO AMBIENTE E SUAS CONSEQUÊNCIAS</b> .....	37
<b>2.6 - DETERMINAÇÃO DE FERRO COM O-FENANTROLINA</b> .....	40

<b>2.7 - MÉTODO DE ADIÇÃO PADRÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>2.8 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>2.8.1- Modelo de Langmuir.....</b>	<b>44</b>
<b>2.8.2 - Modelo de Freundlich.....</b>	<b>45</b>
<b>2.9 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS.....</b>	<b>45</b>
<b>2.10 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>46</b>
<b>2.10.1- Modelo de difusão intrapartícula.....</b>	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>3 - OBJETIVOS.....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 - OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>50</b>
<b>3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>4 - EXPERIMENTAL.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 - REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1.1 - Reagentes.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1.2 - Equipamentos.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2 - PRODUÇÃO DO CARVÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.1 - Matéria-prima.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.2 - Ativações do carvão.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2.2.1 - Ativação química e carbonização.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2.2.2 - Ativação física.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.3 - Etapas finais de preparação do carvão.....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.4 - Amostras de carvão ativado.....</b>	<b>57</b>
<b>4.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CA.....</b>	<b>58</b>
<b>4.3.1 - Caracterização da porosidade do carvão.....</b>	<b>59</b>

4.3.1.1 - Determinação da área superficial específica.....	59
4.3.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
<b>4.3.2 – Determinação dos grupos da superfície do carvão.....</b>	<b>60</b>
4.3.2.1 - Método de Boehm.....	60
4.3.2.2 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR	61
4.3.2.3 - Análise Térmica.....	61
<b>4.3.3 - Outros parâmetros físico-químicos.....</b>	<b>62</b>
4.3.3.1- Determinação de pH.....	62
4.3.3.2 - Determinação do pH do Ponto de Carga Zero.....	62
4.3.3.3 - Determinação do teor de cinzas.....	62
4.3.3.4 - Determinação da densidade aparente.....	63
<b>4.4 - ADSORÇÃO DE FERRO POR CARVÃO ATIVADO.....</b>	<b>63</b>
<b>4.4.1 - Experiências de adsorção.....</b>	<b>64</b>
<b>4.4.2 - Determinação das espécies de Ferro.....</b>	<b>64</b>
<b>4.4.3 - Parâmetros físico-químicos de adsorção.....</b>	<b>65</b>
4.4.3.1 - Efeito do pH da solução padrão.....	65
4.4.3.2 - Efeito do tempo de contato.....	66
4.4.3.3 - Efeito da massa de carvão.....	66
4.4.3.4 - Efeito da temperatura.....	66
<b>4.4.4 - Equilíbrio de adsorção.....</b>	<b>66</b>
<b>4.4.5 - Parâmetros termodinâmicos.....</b>	<b>67</b>
<b>4.4.6 - Modelos cinéticos.....</b>	<b>67</b>
4.4.6.1 - Modelo de difusão intrapartícula.....	67
<b>4.4.7 - Adsorção de Ferro total dissolvido em amostras reais de águas.....</b>	<b>67</b>

**CAPÍTULO 5**

<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	70
<b>5.1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES</b> .....	70
<b>5.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	77
<b>5.1.2 - Grupos ácidos e básicos de superfície</b> .....	79
5.1.2.1 - Métodos de Boehm.....	79
5.1.2.2 - Espectroscopia FTIR.....	80
5.1.2.3 - Análise Térmica do carvão CQF.....	83
<b>5.1.3 – Parâmetros físico-químicos</b> .....	84
<b>5.2 - ADSORÇÃO DE FERRO</b> .....	86
<b>5.2.1 - Efeito do pH</b> .....	86
5.2.1.1 - Distribuição Fe (II)/Fe (III) .....	86
5.2.1.2 - Adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) .....	87
<b>5.2.2 - Curvas cinéticas de adsorção a pH 3,00</b> .....	89
<b>5.2.3 - Efeito da temperatura e massa de carvão</b> .....	95
<b>5.2.4 - Equilíbrio de adsorção</b> .....	103
5.2.4.1 - Isotermas de adsorção.....	103
5.2.4.2 - Equilíbrio de adsorção para Ferro total, Fe (II) e Fe (III) .....	104
<b>5.2.5 - Parâmetros termodinâmicos</b> .....	110
5.2.5.1 - Parâmetros para Ferro total, Fe (II) e Fe (III) .....	110
<b>5.2.6 - Modelos cinéticos</b> .....	113
5.2.6.1 - Modelo de difusão intrapartícula.....	117
<b>5.2.7 - Adsorção em amostras reais de águas</b> .....	120

**CAPÍTULO 6**

<b>6 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>
----------------------------	------------

**CAPÍTULO 7**

<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>
--	------------

<b>8 - TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>137</b>
------------------------------	------------

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1. Produção de coco no Nordeste em 2004.....	26
Tabela 2.1. Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	33
Tabela 4.1. Características das amostras reais de água.....	68
Tabela 5.1. Características texturais dos carvões ativados obtidos sob diferentes parâmetros de produção.....	71
Tabela 5.2. Efeito da granulometria do endocarpo de coco nas propriedades dos carvões ativados.....	76
Tabela 5.3. Grupos funcionais na superfície do carvão ativado CQF.....	79
Tabela 5.4. Principais picos no espectro FTIR do endocarpo de coco e da casca de pistache.....	81
Tabela 5.5. Grupos funcionais do carvão CQF detectados por espectroscopia FTIR.....	83
Tabela 5.6. Caracterização físico-química do CQF.....	84
Tabela 5.7. Efeito do pH na distribuição Fe (II)/Fe (III) .....	86
Tabela 5.8. Efeito do pH da solução padrão de Ferro sobre a adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Condições: T=298 K ; t <sub>c</sub> =10 min ; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	87
Tabela 5.9. Dados da curva cinética na adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Condições: M <sub>c</sub> =0,025 g; T=298 K; pH=3,00; C <sub>i</sub> ≈ 2,90; 1,05 e 1,85 mgL <sup>-1</sup> , respectivamente.....	89
Tabela 5.10. Concentração de equilíbrio para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III) em função da temperatura e de M <sub>c</sub> . Condições: t <sub>c</sub> = 10 min; pH=3,00; C <sub>i</sub> Ferro total=2,90 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>i</sub> Fe (II)=1,05 mg L <sup>-1</sup> ; C <sub>i</sub> Fe (III)=1,85 mg L <sup>-1</sup> .....	95



Tabela 5.11. Quantidade de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) adsorvida por grama de carvão em função da temperatura e da $M_c$ . Condições: $t_c = 10$ min; pH=3,00; $C_i$ Ferro total=2,90 mg L <sup>-1</sup> ; $C_i$ Fe (II)=1,05 mg L <sup>-1</sup> ; $C_i$ Fe (III)=1,85 mg L <sup>-1</sup> .....	96
Tabela 5.12. Porcentagem de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) adsorvidos em função da temperatura e da $M_c$ . Condições: $t_c = 10$ min; pH=3,00; $C_i$ Ferro total=2,90 mg L <sup>-1</sup> ; $C_i$ Fe (II)=1,05 mg L <sup>-1</sup> ; $C_i$ Fe (III)=1,85 mg L <sup>-1</sup> .....	97
Tabela 5.13. Concentração média de equilíbrio do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) e seus respectivos desvios padrão, nas três temperaturas.....	98
Tabela 5.14. Condições selecionadas para realização das experiências de adsorção.....	102
Tabela 5.15. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Ferro total. Condição: T=298K.....	105
Tabela 5.16. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Ferro total. Condição: T=308K.....	105
Tabela 5.17. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Ferro total. Condição: T=318K.....	105
Tabela 5.18. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (II). Condição: T=298 K.....	106
Tabela 5.19. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (II). Condição: T=308 K.....	106
Tabela 5.20. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (II). Condição: T=318 K.....	106
Tabela 5.21. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (III). Condição: T=298 K.....	107

Tabela 5.22. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (III). Condição: T=308 K.....	107
Tabela 5.23. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (III). Condição: T=318 K.....	107
Tabela 5.24. Valores de $K_{ad}$ das diferentes formas do ferro. Condições: $M_c$ =0,025 g; T=298, 308 e 318 K; $C_i \approx (2,90 ; 1,05 ; 1,85)$ mg L <sup>-1</sup> , para Ferro total, Fe (II) e Fe (III), respectivamente.....	110
Tabela 5.25. Dados para a construção do gráfico de Van't Hoff para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Condições: T= 298, 308 e 318 K; $C_i \approx (2,90; 1,05; 1,85)$ mg L <sup>-1</sup> , respectivamente.....	110
Tabela 5.26. Valores de $\Delta H$ e $\Delta S$ para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III).....	112
Tabela 5.27. Valores de $\Delta G$ para a adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) no CA CQF. Condições: $C_i \approx (2,90; 1,05; 1,85)$ mg L <sup>-1</sup> , respectivamente.....	113
Tabela 5.28. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda-ordem.....	113
Tabela 5.29. Parâmetros cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III).....	116
Tabela 5.30. Dados do gráfico de difusão intrapartícula nas diferentes espécies de Ferro.....	117
Tabela 5.31. Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula para o Fe (II) e Fe (III) .....	120
Tabela 5.32. Porcentagem adsorvida de Ferro total em amostras reais de água. Condições: $M_c=0,025$ g; $t_c=10$ min; T=298 K.....	121

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura do <i>Coccus Nucifera</i> .....	27
Figura 2.1. Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII) cromeno; (VIII) pirona.....	35
Figura 2.2. Diagrama de $E_h$ versus pH.....	38
Figura 2.3. Estrutura da 1,10 fenantrolina.....	41
Figura 2.4. Isotermas de adsorção física de gases e vapores em adsorventes sólidos segundo a classificação da IUPAC, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI.....	42
Figura 2.5. Fenômeno da histerese na isoterma de adsorção.....	43
Figura 2.6. Tipos de Isotermas de adsorção em materiais de carbono.....	43
Figura 4.1. Endocarpo de coco da baía triturado e moído com granulometria 1,19–2,0 mm.....	55
Figura 4.2. Forno elétrico rotativo marca CHINO acoplado à caldeira elétrica..	56
Figura 4.3. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $H_3PO_4$ .....	56
Figura 4.4. Analisador de área, Micromeritics, ASAP 2010.....	59
Figura 5.1. Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ a 77 K do carvão QC1. Condições: $t_{imp}$ 1h, programação 380/5/0:30.....	73
Figura 5.2. Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ a 77 K do carvão CQCF. Condições: $t_{imp}$ 1h, programação 900/25/0:25.....	73

Figura 5.3. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do carvão QC2. Condições: t <sub>imp</sub> 1h, programação 450/5/0:30.....	74
Figura 5.4. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do carvão CQF. Condições: t <sub>imp</sub> 1h, programação 900/25/25.....	74
Figura 5.5. Fotomicrografia do endocarpo de coco “in natura”. Condições: ampliação 80 X.....	78
Figura 5.6. Fotomicrografia do carvão CQF. Condições: ampliação 800 X.....	78
Figura 5.7. Espectro FTIR do endocarpo de coco da baía.....	80
Figura 5.8. Espectro FTIR do carvão CQF.....	82
Figura 5.9. Curvas TG e DTA do carvão CQF.....	83
Figura 5.10. pH do ponto de carga zero do carvão CQF.....	85
Figura 5.11. Precipitado do ferro na forma de Fe (OH) <sub>3</sub> .....	88
Figura 5.12. Variação de C <sub>e</sub> com t <sub>c</sub> para Ferro total. Condições: T=298 K; pH=3,00; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	90
Figura 5.13. Curva cinética de adsorção de Ferro total. Condições: T=298 K; pH=3,00; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	90
Figura 5.14. Variação de C <sub>e</sub> com t <sub>c</sub> para Fe (II) e Fe (III). Condições: T=298 K; pH=3,00; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	91
Figura 5.15. Curva cinética de adsorção de Fe (II) e Fe (III). Condições: T=298 K; pH=3,00; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	91
Figura 5.16. Porcentagem de adsorção do Ferro total em função do tempo de contato. Condições: T=298 K; pH=3,00; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	94
Figura 5.17. Porcentagem de adsorção de Fe (II) e Fe (III) em função do tempo de contato. Condições: T=298 K; pH=3,00; M <sub>c</sub> =0,025 g.....	94

Figura 5.18. Quantidade de Ferro total adsorvida em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00; $t_c=10$ min; $C_i \approx 2,90 \text{ mg L}^{-1}$ .....	98
Figura 5.19. Quantidade de Ferro (II) adsorvida em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00; $t_c=10$ min; $C_i \approx 1,05 \text{ mg L}^{-1}$ .....	99
Figura 5.20. Quantidade de Ferro (III) adsorvida em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00; $t_c=10$ min; $C_i \approx 1,85 \text{ mg L}^{-1}$ .....	99
Figura 5.21. Porcentagem de adsorção de Ferro total em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00; $t_c=10$ min; $C_i \approx 2,90 \text{ mg L}^{-1}$ .....	100
Figura 5.22. Porcentagem de adsorção de Fe (II) em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00; $t_c=10$ min; $C_i \approx 1,05 \text{ mg L}^{-1}$ .....	101
Figura 5.23. Porcentagem de adsorção de Fe (III) em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00; $t_c=10$ min; $C_i \approx 1,85 \text{ mg L}^{-1}$ .....	101
Figura 5.24. Isoterma de adsorção do Ferro total.....	103
Figura 5.25. Isoterma de adsorção do Fe (II) .....	103
Figura 5.26. Isoterma de adsorção do Fe (III) .....	104
Figura 5.27. Modelo de Langmuir para Fe (II). Condição: $T=298 \text{ K}$ .....	108
Figura 5.28. Modelo de Freundlich para Fe (II). Condição: $T=298 \text{ K}$ .....	108
Figura 5.29. Gráfico de Van't Hoff para Ferro total. Condições: $C_i \approx 2,90 \text{ mg L}^{-1}$ .....	111
Figura 5.30. Gráfico de Van't Hoff para Fe (II). Condições: $C_i \approx 1,05 \text{ mg L}^{-1}$ ....	111

Figura 5.31. Gráfico de Van't Hoff para Fe (III). Condições: $C_i \approx 1,85 \text{ mg L}^{-1}$ ...	112
Figura 5.32. Modelo cinético de pseudo segunda para adsorção de Ferro total.....	114
Figura 5.33. Modelo cinético de pseudo primeira para adsorção de Fe (II).....	114
Figura 5.34. Modelo cinético de pseudo segunda para adsorção de Fe (II).....	115
Figura 5.35. Modelo cinético de pseudo primeira para adsorção de Fe (II).....	115
Figura 5.36. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para adsorção de Fe (III) .....	116
Figura 5.37. Gráfico da Difusão Intrapartícula para adsorção de Ferro total.....	118
Figura 5.38. Gráfico da Difusão Intrapartícula para adsorção de Fe (II).....	118
Figura 5.39. Gráfico da Difusão Intrapartícula para adsorção de Fe (III).....	119

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

% Ads	Porcentagem de adsorção
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
$C_e$	Concentração do soluto em equilíbrio que permanece em solução
$C_i$	Concentração inicial da solução padrão de Ferro
$C_z$	Teor de cinzas
d	Densidade aparente
D	Diâmetro médio de poros
DTA	Análise Térmica Diferencial
GEE	Gases de Efeito Estufa
$k_1$	Constante de velocidade de primeira ordem
$k_2$	Constante de velocidade de segunda ordem
$K_{ad}$	Constante de equilíbrio do processo de adsorção
$K_{dif}$	Constante da velocidade de difusão intrapartícula
$K_F$	Constante de Freundlich
$K_L$	Constante de Langmuir

$M_c$	Massa de carvão ativado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$m_{final}$	massa do carvão ativado após a secagem
$M_r$	Massa residual do carvão calcinado
n	Constante de Freundlich
$pH_{PCZ}$	pH do Ponto de Carga Zero
$Q_e$	Quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente
$Q_m$	Capacidade de adsorção máxima
$Q_t$	Quantidade do adsorbato adsorvido em determinado tempo
$R_C$	Rendimento do carvão produzido
S	Área superficial específica
$S_{BET}$	Área superficial BET
$S_M$	Área de Microporos
T	Temperatura absoluta
$t_c$	tempo de contato
TG	Análise Termogravimétrica
$t_{imp}$	Tempo de impregnação
V	Volume ocupado pelo CA
$V_M$	Volume de Microporos



$V_{MS}$	Volume de Mesoporos
$V_P$	Volume total de poro
$V_T$	Volume total da solução padrão de ferro na adsorção
$\Delta G$	Variação de energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação de entalpia
$\Delta S$	Variação de entropia

# CAPÍTULO 1

## *INTRODUÇÃO*



## 1 – INTRODUÇÃO

O consumo excessivo dos recursos naturais da terra e a elevada quantidade de resíduos produzidos pela evolução da tecnologia desenvolvida pelo homem vêm provocando danos irreparáveis ao meio ambiente (AMUDA et al., 2007; MACEDO, 2005).

Segundo relatório da Organização das Nações Unidas, ONU, as mudanças climáticas drásticas que ocorrem atualmente no planeta são provocadas pelo homem, portanto, a procura de meios que controlem o aquecimento global é uma preocupação mundial (ONU, 2007).

Neste sentido, o protocolo de Quioto criou normas para que os países possam cooperar com a redução ou prevenção das emissões antrópicas de Gases do Efeito Estufa, GEE (VIEIRA et al., 2005). No Brasil, resoluções específicas do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, definem os limites máximos de emissões de poluentes (CONAMA, 2003).

A utilização de carvões ativados em vários processos tecnológicos contribui positivamente com a preservação do meio ambiente através do controle do aquecimento global provocado pelo efeito estufa, pois o carvão pode atuar na adsorção de resíduos químicos e dos GEE provenientes de setores energéticos, transportes, industriais e agricultura (MAROTO-VALER et al., 2004). O carvão ativado é considerado uma das tecnologias mais acessíveis para o controle ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (MORENO-CASTILLA, 2004).

Carvão Ativado (CA) é um material utilizado como adsorvente universal por apresentar elevado grau de porosidade e extensa área superficial interna (HAIMOUR e EMEISH, 2006), propriedades indispensáveis em um bom adsorvente (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

O Carvão pode ser produzido a partir de qualquer precursor carbonáceo, seja de origem natural ou mesmo sintético, a depender de sua aplicação e características desejadas. Existe um grande interesse na utilização de resíduos agrícolas como matéria-prima de carvão ativado, devido a fatores econômicos e ambientais. Eles representam recursos novos que estão largamente disponíveis e contribuem para a preservação do meio ambiente (AMUDA et al., 2007). A literatura especializada registra a utilização de materiais desta natureza, tais como: serragem

de madeira (BUDINOVA et al., 2006; KARTHIKEYAN et al., 2005; DÍAZ-DÍEZ et al., 2004), casca ou endocarpo de coco (AMUDA et al., 2007; GRATUITO et al., 2008; RADHIKA e PALANIVELU, 2006; SEKAR et al., 2004; HAYASHI et al., 2000), fibra de coco e de fruta (PHAN et al., 2006), caroço de pêsego (PUZIY et al., 2005; MAROTO-VALER et al., 2004), semente de dendê (GUO e LUA, 2003; GUO e LUA, 2000), casca de arroz (GUO e ROCKSTRAW, 2007; GUO e LUA, 2003), grãos de café (NAMANE et al., 2005; BAQUERO et al., 2003), milho (EL-HENDAWY, 2003; EL-HENDAWY et al., 2001), abricó (YOUSSEF, 2005) etc. Há também carvões minerais produzidos a partir de betume (HSU e TENG, 2000).

O endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) já está consolidado como matéria-prima na produção de CA e o Brasil é particularmente beneficiado com a cultura do coco da baía que é abundante principalmente nos estados do Nordeste. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE, (IBGE, 2004), os maiores produtores nacionais de coco da baía são os estados: Bahia, Ceará e Pernambuco, conforme apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Produção de coco no Nordeste em 2004 (IBGE, 2004)

<b>Estados do NE</b>	<b>Produção (mil frutos)</b>
Maranhão	6.704
Piauí	14.306
Ceará	228.818
Rio Grande do Norte	81.001
Paraíba	70.067
Pernambuco	187.323
Alagoas	51.324
Sergipe	122.547
Bahia	705.732

Portanto, o acúmulo de resíduos oriundos da agroindústria do coco é bem significativo em aterros e nos lixões, contribuindo com impactos negativos ao

ambiente, além de que a decomposição desse material dura cerca de 10 anos (CHIQUETTI, 2007; SANTIAGO et al., 2005).

O fruto do coqueiro é constituído pela polpa ou “carne” que é revestida por uma película fina, chamada exocarpo, pela parte lenhosa que reveste a polpa, conhecida por endocarpo ou “quenga” e pelo mesocarpo ou “casca”, que possui consistência espessa e fibrosa, ver Figura 1.1 (ANDRADE et al., 2004; MEDEIROS, 2001).

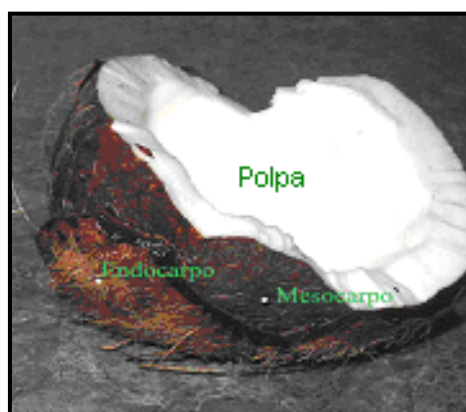


Figura 1.1. Estrutura do *Coccus Nucifera*

O endocarpo de coco da baía é composto por um material lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina), o que permite sua importância como matéria-prima na produção de CA, pois a estrutura destes materiais quando ativada química e/ou fisicamente torna-se fortemente porosa, propriedade fundamental em um bom adsorvente (SMÍSEK e CERNY, 1970). O teor de lignina é responsável pela elevada dureza e durabilidade do material, sendo importante para evitar que as partículas de CA se rompam (REINOSO, 2004). O endocarpo de coco da baía por possuir cerca de 50% de lignina, superior à madeira que possui cerca de 30%, apresenta elevada resistência e dureza, justificando mais uma vez, sua importância na produção de carvão ativado (SANTOS, 2002).



# CAPÍTULO 2

## *FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA*



## 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 - TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Na produção do CA, destacam-se duas etapas importantes: carbonização e ativação (GIRGIS e EL-HENDAWY, 2002).

A carbonização consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte à temperatura em torno de 400 °C. Nesta etapa, componentes voláteis do precursor (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) são removidos, resultando um material homogêneo com alto teor de carbono e baixa porosidade. Na fase inicial da carbonização ocorre a secagem do material em torno de 170 °C. Acima desta temperatura, inicia-se a degradação parcial das substâncias da matéria prima, com evolução de monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases. Acima de 270 °C ocorre a decomposição exotérmica e a formação de alcatrão (SMÍSEK e CERNÝ, 1970; HSU e TENG, 2000).

A ativação, processo seguinte à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, que resultarão em aumento significativo da porosidade e da área superficial específica do carvão, pois a superfície dos cristalitos elementares torna-se exposta à ação do agente de ativação. Essa é a primeira fase de ativação, onde há a formação de novos poros. Na fase seguinte, ocorre o alargamento dos poros já existentes ou a formação de poros de maior tamanho devido à combustão completa de paredes existentes entre microporos adjacentes. Nesta etapa, ocorre um aumento no volume de meso e microporos (JANKOWSKA et al., 1991). Podem ser utilizados dois tipos de processos de ativação: ativação química e ativação física (GIRGIS e EL-HENDAWI, 2002).

A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, geralmente H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ou misturas de ambos. Esses gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 – 1000 °C (GIRGIS e EL-HENDAWI, 2002).

Na ativação química, a matéria-prima é previamente impregnada com uma solução concentrada do agente ativante à temperatura elevada, e em seguida é feita a carbonização. Usualmente, utilizam-se H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc, como agentes ativantes (RADHIKA e PALANIVELU, 2006). Na impregnação, ocorre a ação desidratante do agente ativante sobre o precursor ainda não carbonizado,

causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes.

Um fator importante na ativação química é a razão de impregnação, que é a relação entre o peso do ativante e o peso do material inicial seco (GRATUITO et al., 2008; BAQUERO et al., 2003). Esta razão de impregnação atua na porosidade do produto resultante, pois o agente ativante incorporado no interior das partículas do precursor reage com os produtos da decomposição térmica, reduzindo o desprendimento de substâncias voláteis e inibindo a contração das partículas. A conversão da matéria-prima no produto final é alta e forma-se uma grande porosidade interna quando o reagente é eliminado, por lavagem intensa, após o tratamento térmico. Quando o grau de impregnação é considerado elevado, o número de poros de diâmetro grande aumenta e o volume dos poros menores diminui.

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa, enquanto a ativação química gera carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

Um carvão ativado eficiente deve apresentar uma elevada área superficial, com tamanho de poro adequado para adsorver a espécie requerida e uma carga de superfície oposta à do adsorbato (AHMEDNA et al., 2000).

## **2.2 – ATIVAÇÃO QUÍMICA COM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Na ativação química com ácido fosfórico, o reagente penetra na matéria-prima e age como um catalisador ácido quebrando ligações do precursor e gerando a porosidade do CA através da formação de pontes de fosfato com fragmentos do biopolímero (FIERRO et al., 2006; BUDINOVA et al., 2006).

Um tempo de impregnação relativamente longo ( $\approx$  1 hora) causa danos na estrutura porosa do carvão ativado, resultando em redução na área superficial específica e no volume total do poro (FIERRO et al., 2006).

Os carvões ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> carregam em sua superfície grupos ácidos com P, além dos grupos ácidos normalmente encontrados em carvões ativados (carboxílicos, lactônicos e fenólicos). Admite-se que estes são titulados juntamente



com os carboxílicos no método de Boehm (GUO e ROCKSTRAW, 2007; PHAN et al., 2006).

A ativação química com  $H_3PO_4$  apresenta as seguintes vantagens sobre a ativação física: temperatura de ativação mais baixa; o agente ativante,  $H_3PO_4$ , pode ser recuperado; os carvões apresentam maior estabilidade térmica e apresentam propriedade de trocador iônico (GUO e ROCKSTRAW, 2007; PUZIY et al., 2005).

### **2.3 - ADSORÇÃO DE FERRO EM CARVÃO ATIVADO COM $H_3PO_4$**

Após rigorosa pesquisa na literatura especializada, encontraram-se trabalhos que relacionaram diferentes metodologias de produção de carvão ativado variando-se as matérias-primas, agentes ativantes e suas diversas aplicações. Especificamente, não foi encontrado qualquer trabalho sobre carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ácido fosfórico e fisicamente com vapor d' água, com a finalidade de ser utilizado na adsorção de ferro em águas, objetivo desta tese.

Alguns trabalhos relataram produção de carvão de casca de coco ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  (GRATUITO et al., 2008; AMUDA et al., 2007; RADHIKA e PALANIVELU, 2006). No primeiro trabalho (GRATUITO et al., 2008), investigou-se o efeito da razão de aquecimento, tempo e temperatura de ativação, sobre as propriedades estruturais do CA, enquanto que nos demais trabalhos, focalizaram a aplicação do carvão: remoção de Zn (II) e remoção de paraclorofenol e 2,4,6-triclorofenol, respectivamente.

Entretanto, a quantidade de trabalhos utilizando-se outras matérias-primas de origem agrícola na produção de carvão e ativação com  $H_3PO_4$  é bem mais extensa, como os que seguem: madeira (OYA e IU, 2002; DÍAZ-DÍEZ et al., 2004; ÁLVAREZ et al., 2006; BUDINOVA et al., 2006; KARTHIKEYAN et al., 2005), semente de dendê (GUO e LUA, 2000), tâmara (EL-HENDAWY, 2006; GIRGIS e EL-HENDAWY, 2002; HAIMOUR e EMEISH, 2006), caroço de pêssego (PUZIY et al., 2005), casca de arroz (GUO e ROCKSTRAW, 2007), espiga de milho (EL-HENDAWY, 2003; EL-HENDAWY et al., 2001), grão de café (BAQUERO et al., 2003; NAMANE et al., 2005) e casca de coco (PHAN et al., 2006), damasco e caroço de pêra (YOUSSEF, 2005; PUZIY et al., 2005). Utilizaram-se também resíduos da indústria de papel (FIERRO et al., 2006) e celulose (GUO, 2007).

OKONIEWSKA et al. (2007) utilizaram um carvão comercial modificado por tratamento com solução de  $\text{KMnO}_4$ , para remoção de ferro, manganês e amônio de águas subterrâneas. Foram realizadas experiências de adsorção a diferentes valores de pH (5, 7 ou 9). A pH 5,00 a quantidade de ferro adsorvida por grama de carvão foi de 0,1 mg. Observou-se também que a remoção simultânea das três espécies foi dificultada pela competição entre elas.

JUSOH et. (2005) investigaram a adsorção de Fe (II) e Mn (II) por carvão ativado granular comercial de endocarpo de coco. Foram utilizadas soluções padrão de sulfato ferroso. Encontrou-se que o carvão adsorveu melhor o Fe (II) do que o Mn (II). A adsorção de Fe (II) seguiu o modelo de Langmuir e a quantidade máxima de Fe (II) adsorvido foi  $3,60 \text{ mg g}^{-1}$  com  $R^2 = 0,7902$ .

UCHIDA et al. (2000), investigaram a adsorção de Fe (II) e Fe (III) sobre fibra de carvão comercial de soluções aquosas contendo sulfato de Fe (II) e Fe (III). Foi encontrado que o material adsorvia melhor o Fe (II) do que o Fe (III) e que este último passava por redução a Fe (II), antes de ser adsorvido. Detectou-se também o efeito de grupos hidrofílicos sobre este processo.

UCHIDA et al. (1999) estudaram a adsorção de Ferro total e clorofórmio sobre fibra de carvão ativado, individualmente ou combinados. Foi utilizada solução de Fe (III)  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  e determinou-se que a adsorção foi de  $8 \text{ mg g}^{-1}$  de Fe. Quando misturado com clorofórmio, a adsorção foi reduzida praticamente pela metade, indicando a competição das duas espécies pelos sítios adsorvidos.

## **2.4 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

### **2.4.1 - Área superficial específica**

A determinação da área superficial específica (S) é feita através da adsorção de um gás em equilíbrio, em condições isotérmicas, normalmente  $\text{N}_2$  a 77 K. O método BET é o mais aplicado em carvão ativado, sendo possível determinar, também o volume de microporos ( $V_M$ ) e mesoporos ( $V_{MS}$ ), volume total de poro ( $V_P$ ), a Área de Microporos ( $S_M$ ), distribuição do tamanho do poro e diâmetro médio do poro (D).

A área superficial específica do CA é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsorviva. Normalmente, quanto maior seu valor,

maior será a adsorção (SAI e KRISHNAIAH, 2005). Carvões ativados comerciais apresentam área na faixa de 600 - 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (STREAT et al., 1995).

Outro fator fundamental na adsorção é a distribuição do tamanho do poro. De acordo com o seu tamanho, os poros de um CA podem ser classificados em microporos, mesoporos ou macroporos. O carvão ativado pode apresentar poros dos três tipos e a sua distribuição no produto final depende do tipo de matéria-prima, tipo de ativação e outros parâmetros operacionais utilizados em sua fabricação. A Tabela 2.1 apresenta os tamanhos de cada tipo de poro (JANKOWSKA, 1991).

Tabela 2.1. Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\varnothing < 20$
Mesoporo	$20 < \varnothing < 500$
Macroporo	$\varnothing > 500$

#### 2.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que possibilita obter informações a respeito da forma das partículas e tamanho dos grãos. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons colimado e monocromático na superfície da amostra, sob condições de vácuo e o maior detalhe das micrografias poderá ser obtido com o aumento da resolução, podendo atingir o valor de 300.000 x (DUARTE et al., 2003; PEREIRA, 2005).

Materiais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados, para posterior análise. A metalização, por sua vez, consiste na precipitação, à vácuo, de uma película micrométrica de material condutor, podendo ser ouro ou carbono, sobre a superfície do material possibilitando, desta forma, a condução de corrente elétrica (PINO, 2005).

A técnica é utilizada em várias áreas de conhecimento, inclusive no estudo de carvões ativados, possibilitando a detecção da existência e do tamanho de poros no carvão.

### 2.4.3 - pH e pH do Ponto de Carga Zero

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do CA e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato (TOLEDO et al., 2005). Sua determinação é feita pelo método potenciométrico (JIS, 1992).

O pH do ponto de carga zero,  $pH_{PCZ}$ , é o pH abaixo do qual a superfície do CA é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI e HODA, 2005). A importância desta variável na adsorção de um CA é que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

### 2.4.4 - Cinzas

Cinzas são aditivos minerais não carbônicos e suas presenças em carvões ativados são prejudiciais no processo de adsorção, já que modificam a interação entre a superfície do carvão e a espécie a ser adsorvida (TOLEDO et al., 2005). As cinzas reduzem a adsorção por bloquear a porosidade da matriz carbônica e adsorver preferencialmente água, devido a seu caráter hidrofílico (MORENO-CASTILLA, 2004; EL SHEIKH. et al., 2004).

A composição das cinzas varia com a matéria-prima utilizada durante a produção do carvão ativado. Quando o carvão deriva de materiais lignocelulósicos (madeira, endocarpo de coco, caroço de pêssego, etc.), gera cinzas compostas por silicatos, aluminosilicatos e por baixas concentrações de cálcio, magnésio, ferro, potássio, sódio, zinco, chumbo, cobre etc (JANKOWSKA, 1991).

O conteúdo de cinzas poderá atingir valor superior a 10% em peso, quando originário de materiais lignocelulósicos, ou ser inferior a 1% em peso para carvões preparados a partir de precursores relativamente puros, tipo a sacarose (FERNANDES, 2004).

### 2.4.5 – Grupos ácidos e básicos da superfície

A adsorção do CA depende, também, da química de sua superfície e esta, por sua vez, é dependente da existência de grupos funcionais orgânicos com oxigênio sobre sua superfície. Tais grupos são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do CA. Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromeno e pirona. A Figura 2.1 mostra os principais grupos ácidos e básicos de um carvão ativado (JANKOWSKA, 1991; GUILARDUCI et al., 2006).

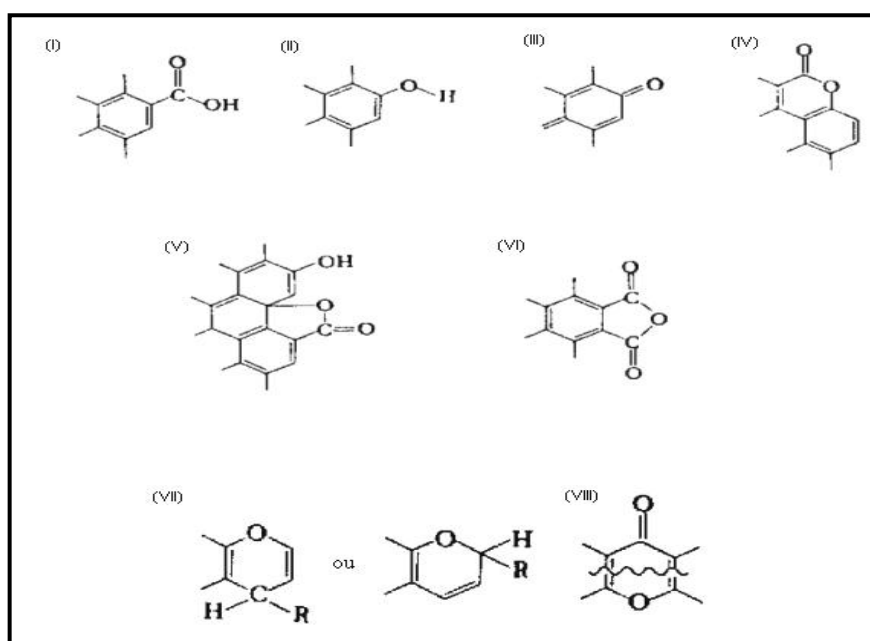


Figura 2.1. Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII) cromeno; (VIII) pirona (BOEHM, 2002)

A presença de grupos ácidos proporciona um caráter mais hidrofílico ao CA, facilitando a interação destes com adsorbatos dissolvidos em meio aquoso. Geralmente, carvões com elevado teor de grupos ácidos têm pH e  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  bastante baixos (AYGUN et al., 2003).

Alguns autores acreditam que a basicidade dos carvões ativados não pode ser atribuída à existência de óxidos sobre a superfície, e sim, associam os sítios

básicos a elétrons deslocalizados na estrutura do próprio carvão (BARTON et al., 1997).

Os tipos e quantidades de grupos ácidos e básicos de um CA são determinados pelo método de Boehm. Trata-se de um método volumétrico de neutralização ácido-base, no qual os grupos ácidos do CA são neutralizados por bases de força variada. Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2002; GUILARDUCI et al., 2006).

#### **2.4.6 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR**

Este método espectroanalítico pode ser aplicado em carvões ativados para identificar os grupos funcionais presentes e ajudar na melhor compreensão do efeito de agentes químicos na superfície de carvão (GUO e LUA, 2000; YANG e LUA, 2003).

Normalmente, a interpretação do espectro não é simples pelo fato de que cada grupo origina várias bandas a diferentes comprimentos de onda, então cada banda inclui vários grupos funcionais. Portanto, a análise do espectro torna-se mais eficiente em carvões fortemente oxidados, caso contrário, resulta em uma banda de absorção fraca dificultando a análise. (LÓPEZ et al., 2003; PUZIY et al., 2005).

Uma interpretação objetiva dos espectros FTIR de carvões ativados, apresentada por AHMEDNA et al. (2000), mostra o surgimento de dois tipos de bandas. A banda 1 que vai de  $1800 - 1540 \text{ cm}^{-1}$  pode ser associada com os modos de estiramento C=O em carbonilas, ácidos carboxílicos e lactonas, e a banda 2 que se estende de  $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos modos de estiramento C-O e deformação O-H em grupos fenólicos (GUO e ROCKSTRAW, 2007; EL-HENDAWY, 2006; PUZIY et al., 2005;).

O surgimento de picos nas duas bandas indica a presença de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que a ausência de picos em uma das bandas indica ausência do grupo correspondente.

De uma maneira geral, o pico a  $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=O é indicativo da presença de grupos carboxílicos.

A existência de grupo fenólico é confirmada pela deformação O-H a  $1400\text{ cm}^{-1}$  e ao estiramento C-O, característica de grupo fenólico.

As bandas referentes às vibrações dos grupos com fósforo, situam-se na mesma região do espectro dos grupos fenólicos como, por exemplo, pico a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração de estiramento de grupo P=O de fosfatos e polifosfatos (PUZIY et al., 2005).

#### **2.4.7 - Análise Térmica**

No estudo de carvão ativado, a técnica de Análise Termogravimétrica, TG, auxilia na melhor compreensão do processo de carbonização, pois a composição química dos carvões, relativa à quantidade dos constituintes de celulose, hemicelulose e lignina, influencia diretamente no curso da pirólise (GIRGIS e EL-HENDAWY, 2002; HSU e TENG, 2000).

O processo de impregnação química dos carvões muda não apenas as propriedades da superfície, como também, modifica sua estrutura, tornando a decomposição mais fácil a temperaturas mais baixas. Desta forma, a análise termogravimétrica analisa a estabilidade térmica dos carvões que se relacionam com a temperatura de decomposição dos grupos funcionais presentes (MAROTO-VALER et al., 2004).

A evolução de voláteis surge com o aquecimento da amostra de carvão, normalmente partindo da temperatura ambiente à temperatura de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em uma determinada razão de aquecimento (HSU e TENG, 2000).

### **2.5 - CONTAMINANTES METÁLICOS NO MEIO AMBIENTE E SUAS CONSEQUÊNCIAS**

O aumento do uso de metais pesados em produtos químicos utilizados em muitos processos industriais é um dos responsáveis pela presença de elevadas concentrações de efluentes industriais que causam poluição em ambientes aquáticos naturais, tais como rios e lagos que resultam em diversos problemas a plantas, animais e seres humanos.

Outro problema é a presença de metais pesados em águas subterrâneas, provenientes da difusão desses contaminantes metálicos do solo. As águas

subterrâneas, além de consumo humano, após tratamento, podem ser utilizadas em irrigação de solos, resultando no acúmulo de metais em suas superfícies e conseqüentemente, provocando um ciclo vicioso (CHAKRAVARTY et al., 2008).

A velocidade de difusão relativa do metal está associada ao pH do solo e ao diâmetro iônico. A difusão aumenta com o pH, até um valor máximo correspondente ao valor de pK da reação, e com diâmetros iônicos menores (ROCHA, 2004).

Os solos sofrem variações em seu estado redox, influenciando as características de elementos como o Ferro. Os equilíbrios redox são controlados pela atividade do elétron livre, podendo ser expresso pelos valores do potencial  $E_h$ , em que seus valores elevados favorece a presença de espécies oxidadas e, por sua vez, baixos valores ou negativos estão associados à presença de espécies reduzidas. A Figura 2.2 apresenta o diagrama  $E_h$ /pH que mostra as formas estáveis do Ferro sob determinadas condições de  $E_h$  e pH.

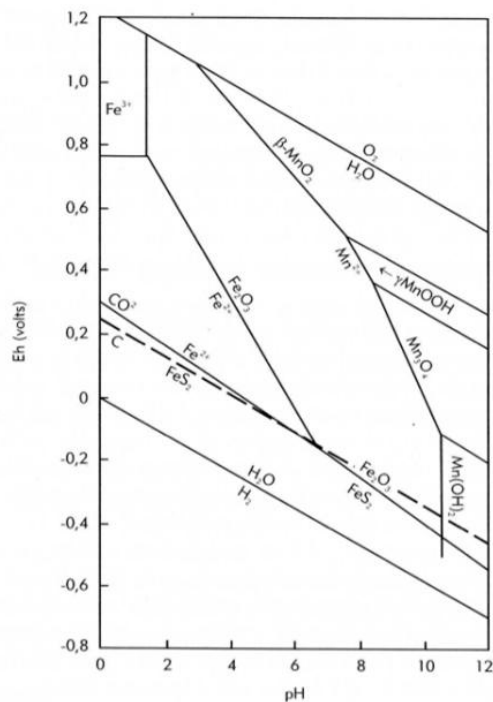


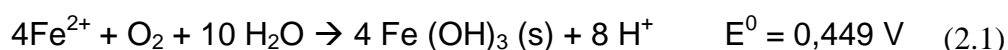
Figura 2.2. Diagrama de  $E_h$  versus pH

O estado químico do ferro em sistemas aquáticos naturais depende do pH da água, assim como das condições oxidantes ou redutoras do meio, podendo ser influenciados pela respiração de microorganismos aeróbicos, microfauna e plantas que consomem grande quantidade de oxigênio (ROCHA et al., 2004; MANAHAN, 1994).



Da Figura 2.2, pode-se observar que pequenas mudanças nos valores de pH e  $E_h$  influem fortemente na dissolução ou precipitação de óxidos de ferro. Óxidos de ferro podem ser dissolvidos pela diminuição dos parâmetros pH e  $E_h$ , por outro lado, observa-se que o aumento desses parâmetros provoca a precipitação de óxidos de ferro (ROCHA et al., 2004).

Em meio redutor ácido, comum em algumas águas subterrâneas, o íon Fe (II) é a espécie predominante. Quando esta água atinge a superfície, o oxigênio do ar se dissolve e ocorre a oxidação do Fe (II), que precipita sob a forma de um precipitado gelatinoso como vermelho-tijolo, correspondendo ao hidróxido de ferro (III), Fe (OH)<sub>3</sub>, de acordo com a reação da Equação (2.1).



Em meio redutor alcalino precipita Fe (OH)<sub>2</sub>.

Se o sistema tiver pH baixo (<3,5), mas estiver em condições oxidantes, o íon Fe (III) predomina. Se o pH não for muito baixo, ocorre precipitação de Fe (OH)<sub>3</sub> (O'NEILL, 1993).

Na faixa de pH encontrada normalmente nos sistemas aquáticos naturais (pH 5–9), as espécies estáveis do ferro serão Fe (II) ou Fe (OH)<sub>3</sub>.

Pesquisas têm mostrado que algumas espécies metálicas podem ser adsorvidas em estruturas iônicas complexadas. O pH, mais uma vez, demonstra sua importância, sendo que agora, na adsorção específica que está relacionada à hidrólise dos metais. Assim, os metais com maiores possibilidades de formar hidroxocomplexos são mais adsorvíveis e os valores de pK da reação determinam o comportamento de adsorção de diferentes metais. A adsorção específica aumenta com a diminuição dos valores de pK (ROCHA et al., 2004). Muitos dos metais são insolúveis em água com pH neutro a básico e quando se dissolvem, são rapidamente adsorvidos e assimilados nos organismos (COCHRANE et al., 2006).

O ferro é um elemento essencial ao ser humano que necessita de 19 mg / dia apresentando-se de forma não assimilável através da água potável. Desta forma, o ferro é considerado como não-tóxico para seres humanos, mas quando em excesso, altera o sabor e a aparência da água e esta apresenta um sabor metálico, mesmo que visualmente a coloração esteja normal, pois a coloração amarronzada só aparece na forma oxidada do ferro, podendo manchar pias e vasos sanitários.

Assim, o excesso de ferro em águas inviabiliza sua utilização, necessitando de tratamento (EATON et al., 2005; SILVA, 1999).

Em águas subterrâneas, o teor de ferro situa-se entre 0,1 – 10 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que a água para consumo humano, o valor máximo permitido é de 0,3 mg L<sup>-1</sup> (PORTARIA N° 518/2004).

## 2.6 – DETERMINAÇÃO DE FERRO COM O-FENANTROLINA

Para a determinação absorciométrica de ferro, utiliza-se o método analítico da orto-fenantrolina, que envolve uma reação de complexação entre o íon Fe (II) e o ligante 1,10 fenantrolina (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>), mostrado na Figura 2.3, formando um complexo estável por longo período, [(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Fe]<sup>2+</sup>, ou simplesmente Fe (Fen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, de cor laranja-avermelhado. A reação é descrita pela Equação (2.2).



A reação é completa na faixa de pH 2–9, mas recomenda-se o desenvolvimento do complexo em pH 3,5, a fim de evitar a precipitação de vários sais de ferro, tais como na forma de fosfato. A constante de equilíbrio da reação é 2,5 x 10<sup>6</sup> a 25<sup>0</sup> C (SKOOG et al., 2002).

O sistema corado obedece à Lei de Beer: íons corados interferem; a prata e o bismuto geram precipitados; o cádmio, mercúrio e o zinco formam complexos incolores solúveis com o reagente, reduzindo a coloração produzida pelo complexo de ferro.

A absorbância é medida através de um espectrofotômetro de absorção molecular, na região do visível a 510 nm. A absorbância medida é relacionada com a respectiva concentração através de uma curva padrão ou pelo método da adição padrão (SKOOG et al., 2002)

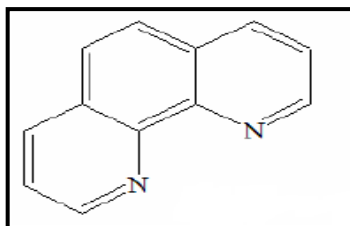


Figura 2.3. Estrutura da 1,10 fenantrolina

## 2.7 - MÉTODO DE ADIÇÃO PADRÃO

O método analítico recomendado na determinação do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) quando houver a presença de interferentes é o da Adição Padrão, que por sua vez, existem duas metodologias: o método de adição padrão por variação do volume adicionado ou por variação da concentração adicionada. Neste trabalho, varia-se o volume da solução padrão a ser adicionado, mantendo-se constante o volume da amostra e da concentração do padrão adicionado. O sinal é medido antes e após a adição dos padrões (SKOOG et al., 2002).

## 2.8 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A quantidade adsorvida de moléculas na fase gasosa, em equilíbrio dinâmico, é função da pressão de equilíbrio do adsorbato na fase gasosa e da temperatura. Este equilíbrio é dinâmico quando o número de moléculas que deixam a superfície por unidade de tempo é aproximadamente igual ao número de moléculas adsorvidas, e o número total de moléculas no estado adsorvido permanece constante (SMÍSEK e CERNÝ, 1970).

Se durante a adsorção, a temperatura é mantida constante e apenas a pressão varia, a quantidade adsorvida na pressão de equilíbrio é conhecida como isoterma de adsorção, que é classificada em seis tipos (Figura 2.4).

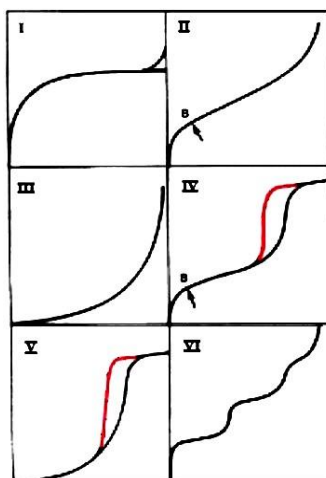


Figura 2.4. Isothermas de adsorção física de gases e vapores em adsorventes sólidos segundo a classificação da IUPAC, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI (SMÍSEK, e CERNÝ, 1970)

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade elevada. A primeira região da curva apresenta-se praticamente vertical, devendo-se à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å (TEIXEIRA, 2004).

As isothermas do tipo II são típicas de sólidos não porosos. Em valores baixos de pressão relativa ( $P/P_0$ ), ocorre o aumento rápido da quantidade de gás adsorvida na monocamada, e é nesta primeira região em que se obtêm as informações a respeito da área do sólido.

As isothermas do tipo III e V são características de sistemas onde ocorre maior interação entre as moléculas do adsorbato do que com o sólido. Eles não são, portanto, característicos em análise de estrutura porosa.

O tipo IV é característico de sólidos com diâmetros de poros relativamente grandes. Comparando-o com a isoterma tipo II, observa-se que há grande semelhança, distinguindo-se pelo fenômeno da histerese, que é intensificado pela maior dispersão de tamanho de poro. Este fenômeno ocorre quando a dessorção não coincide com a adsorção e é comum sua ocorrência em carvão ativado, ver Figura 2.5 (SMÍSEK e CERNÝ, 1970).

Por último, a isoterma tipo VI que é raramente encontrada em carvões. É obtida pela adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície praticamente uniforme.

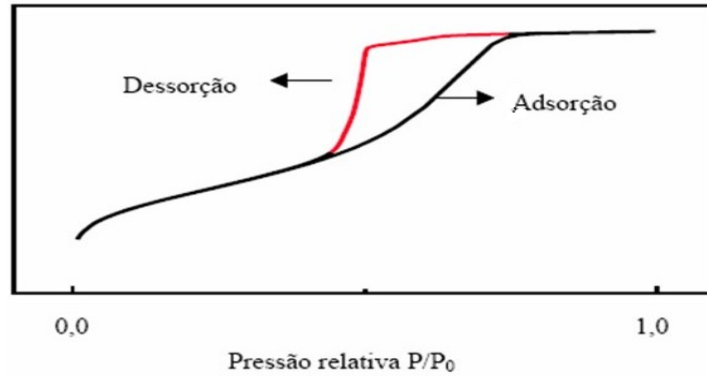


Figura 2.5. Fenômeno da histerese na isoterma de adsorção

Então, as isotermas de adsorção são muito utilizadas para obter informações sobre o processo de adsorção em estado de equilíbrio, do adsorbato e do adsorvente, e em particular, para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado.

Para adsorção em soluções aquosas diluídas, existem várias equações empíricas e respectivas isotermas de adsorção, e as comumente estudadas em carvões estão mostrados na Figura 2.6.

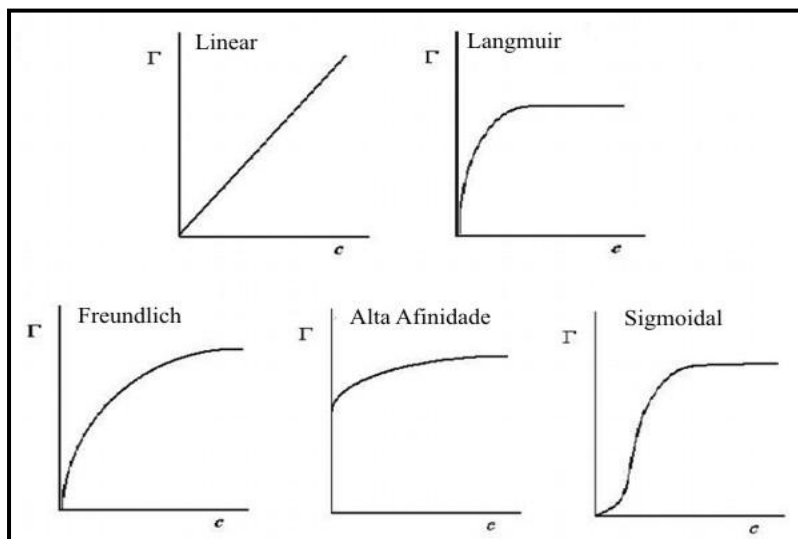


Figura 2.6. Tipos de Isotermas de adsorção em materiais de carbono (REINOSO, 2004)

O tipo de isoterma linear não é comum em carvões, mas é encontrado na região inicial de todas as isotermas de superfície homogênea. As isotermas de Langmuir e de Freundlich ocorrem com mais frequência, sendo este, típico de carvões de superfície heterogênea. O tipo alta afinidade é caracterizado por uma forte ascensão, e por fim, a isoterma sigmoidal é obtida de materiais de superfícies homogêneas (REINOSO, 2004).

### 2.8.1 – Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é adequado para representar a adsorção física e propõe que a adsorção do adsorbato ocorre sobre uma superfície homogênea do adsorvente como monocamada, na qual a energia de adsorção é distribuída homogeneamente e a distribuição de moléculas adsorvidas ocorre de maneira uniforme (CHAKRAVARTY et al., 2008).

As moléculas do adsorbato recobrem toda a superfície adsorvente, que contém um número finito de sítios, e cada sítio mantém apenas uma molécula, não havendo, pois, interação entre moléculas vizinhas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A equação de Langmuir linearizada é expressa segundo a Equação (2.3).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{K_L} \quad (2.3)$$

Em que:

$Q_e$  = quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente,  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$Q_m$  = capacidade de adsorção máxima correspondendo a cobertura completa da monocamada,  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$K_L$  = constante de equilíbrio relacionada com a energia de adsorção,  $\text{L mg}^{-1}$ ;

$C_e$  = concentração do soluto em equilíbrio que permanece em solução,  $\text{mg L}^{-1}$ ;

O gráfico de  $1/Q_e$  versus  $1/C_e$  origina uma reta com interseção  $1/K_L$  e inclinação  $1/Q_m K_L$ .

### 2.8.2 – Modelo de Freundlich

A Equação de Freundlich é aplicada na adsorção de soluções. Sua forma linearizada (Equação 2.4) reproduz bem a isoterma experimental e está mostrada a seguir (JUSOH et al., 2005).

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

Em que:

$K_F$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $n$  são constantes de Freundlich

As constantes são determinadas através do gráfico  $\log Q_e$  versus  $\log C_e$ , em que a inclinação da reta é o valor  $1/n$  e a interseção é  $\log K_F$ , determinados para cada temperatura específica. A constante  $K_F$  depende da temperatura e área superficial específica do adsorvente, e seu valor relaciona a capacidade de adsorção. A constante  $n$  também depende da temperatura e tem sempre valores  $n > 1$ . Quando este valor numérico  $1/n < 1$  indica que a capacidade de adsorção é apenas um pouco reduzida em concentrações de equilíbrio mais altas. (GÖK et al., 2008; AMUDA et al., 2007).

### 2.9 – ASPECTOS TERMODINÂMICOS

Os aspectos energéticos da adsorção podem ser analisados através da determinação dos parâmetros termodinâmicos, como variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , variação de entalpia,  $\Delta H$ , e variação de entropia,  $\Delta S$ .

O gráfico de Van't Hoff é baseado na Equação (2.5) e é construído colocando-se  $\ln K_{ad}$  em função de  $1/T$ , originando uma reta que fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  a partir da inclinação e da interseção, respectivamente, da reta (GÖK et al., 2008; KARTHIKEYAN et al., 2005; KALAVATHY et al., 2005).

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.5)$$

Em que,

$R$  = constante dos gases,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;

$T$  = temperatura absoluta, K;

$K_{ad}$  = constante de equilíbrio do processo de adsorção.

Os valores de  $\Delta G$  nas diferentes temperaturas são obtidos da Equação (2.6).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

O valor de  $\Delta G$  indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo, implica dizer que a adsorção é espontânea. A entalpia informa a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de  $\Delta H$  implicam em natureza endotérmica e valores de  $\Delta H < 0$ , indicam adsorção de natureza exotérmica. A variação de entalpia devido à quimisorção tem valores entre  $40 - 120 \text{ kJ mol}^{-1}$ , então valores baixos da entalpia indicam que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças de atração fracas (NGAH, 2007). A entropia analisa a desorganização na interface adsorvente/adsorbato. Valores positivos de  $\Delta S$  são interpretados como aumento na desorganização na interface (GÖK et al., 2008; CHAKRAVARTY et al., 2008).

## 2.10 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados cinéticos no processo de adsorção podem seguir o modelo pseudo primeira-ordem de Lagergren ou pseudo segunda-ordem, (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A velocidade da reação de pseudo primeira-ordem é expressa segundo a Equação (2.7) (GÖK et al., 2008; KALAVATHY et al., 2005).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2.7)$$

Em que:

$Q_t$  = Quantidade do adsorbato adsorvido em determinado tempo,  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$k_1$  = constante de velocidade de pseudo primeira-ordem,  $\text{min}^{-1}$ .

$t$  = tempo, min.



O gráfico  $\ln(Q_e - Q_t)$  versus  $t$  quando forma uma reta com elevado coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), revela que os dados cinéticos de adsorção do adsorbato seguem o modelo de pseudo primeira-ordem. Da reta gerada, a interseção com a ordenada fornece o valor  $\ln Q_e$  e a inclinação é igual a  $-k_1$ .

Caso, a cinética de adsorção de pseudo primeira-ordem não seja obedecida, propõe seguir o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, que é expresso pela Equação (2.8), linearizada (GÖK et al., 2008; CHAKRAVARTY et al., 2008).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2} Q_e^2 + \frac{t}{Q_e} \quad (2.8)$$

Em que:

$k_2$  = constante de velocidade de pseudo segunda-ordem,  $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;

A constante de velocidade ( $k_2$ ) e  $Q_e$  são obtidos a partir da interseção e inclinação do gráfico  $t/Q_t$  em função de  $t$ , respectivamente. O gráfico linear mostra concordância com este modelo de cinética de adsorção, a elevado coeficiente de correlação linear (GÖK et al., 2008; CHAKRAVARTY et al., 2008).

Para que as cinéticas de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda-ordem sejam aplicáveis, é necessário que além de elevado coeficiente de correlação, o valor de  $Q_e$  calculado seja próximo ao  $Q_e$  experimental (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

### 2.10.1- Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula descreve o transporte do íon da solução através da interface solução/partícula para o interior dos poros das partículas (AYDIN, 2008; LU e GIBB, 2008). Este modelo segue a Equação (2.9).

$$Q_t = k_{dif} t^{1/2} \quad (2.9)$$

Em que,

$K_{dif}$  = constante da velocidade de difusão intrapartícula,  $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ .

A partir do gráfico  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$ , é possível determinar  $k_{dif}$  e compreender os estágios da adsorção. Normalmente, a primeira etapa do gráfico indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda etapa linear, é característica da velocidade da adsorção na região em que a difusão intrapartícula é determinante da velocidade, e a etapa final indica o equilíbrio de adsorção, devido à baixa concentração do íon em solução, como também pouco número de sítios de adsorção.

A extrapolação da parte linear do gráfico para o eixo fornece a interseção que é proporcional à extensão da espessura da interface, ou seja, quanto maior a interseção, maior será o efeito da interface. O desvio da curva da origem também indica que o transporte intrapartícula não é a única etapa determinante do mecanismo de adsorção. (AYDIN, 2008; GÖK et al., 2008; NGAH e HANAFIAH, 2007).

# CAPÍTULO 3

## *OBJETIVOS*



### 3- OBJETIVOS

#### 3.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é produzir um carvão de endocarpo de coco da baía, ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor d' água que seja eficiente na remoção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) de soluções aquosas sintéticas e de ferro total dissolvido em amostras reais de água, com elevado teor deste metal.

#### 3.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar as variáveis experimentais da produção que afetam as características estruturais do CA (tempo de impregnação, temperatura de carbonização, eliminação do tempo de permanência da etapa de carbonização), visando produzir um produto com área superficial elevada e microporosidade significativa;
- Determinar as propriedades estruturais dos carvões através da determinação da Área Superficial de BET, Área de Microporos, Volume total do poro, Volume de Mesoporos e Diâmetro médio de poro;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos carvões ativados: pH, pH do ponto de carga zero, grupos funcionais ácidos e básicos da superfície, teor de cinzas e densidade aparente;
- Verificar a capacidade de cada carvão em adsorver o Ferro total, Fe (II) ou Fe (III) de soluções padrão de sulfato ferroso amoniacal;
- Com o carvão de melhor desempenho, realizar estudos do efeito da massa de carvão, tempo de contato, pH e da temperatura na adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) de soluções padrão de ferro;
- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III);
- Determinar os parâmetros termodinâmicos da adsorção ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ ) para Ferro total, Fe (II) e Fe (III);

- Aplicar os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e o modelo de difusão intrapartícula para estudar o mecanismo de adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III);
- Analisar a eficiência do carvão ativado na adsorção de Ferro total em amostras reais de águas com teor de ferro além do permitido.

# CAPÍTULO 4

## *EXPERIMENTAL*



## 4 - EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os detalhes experimentais utilizados na produção do CA de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e fisicamente com vapor d'água. Serão também discriminados os métodos analíticos utilizados na caracterização físico-química do CA e os estudos de adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) por carvão ativado em solução sintética de sulfato ferroso amoniacal e de amostras reais de águas.

### 4.1 - REAGENTES E EQUIPAMENTOS

#### 4.1.1 - Reagentes

- 1,10-fenantrolina monohidratada ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ );
- Acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ );
- Ácido acético glacial ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ );
- Acido clorídrico concentrado (HCl);
- Ácido fosfórico concentrado ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ );
- Ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ );
- Bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ );
- Tetraborato de sódio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ );
- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );
- Cloreto de sódio (NaCl);
- Hidróxido de sódio (NaOH);
- Sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- Hidroxilamina ( $\text{HONH}_2$ ).

Todos os reagentes citados acima foram de grau analítico (P.A.). Utilizou-se água deionizada, com condutividade menor que  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$  em todas as experiências.

As soluções padrão foram preparadas segundo procedimentos dos livros texto de Química Analítica (SKOOG et al., 2002; HARRIS, 2005), enquanto que os

tampões Fosfato e Biftalato, utilizados na calibração do pH-metro, foram adquiridos da Corning®.

#### **4.1.2 – Equipamentos**

- Agitador magnético, Cimarec;
- Analisador de área, Micromeritics, ASAP 2010;
- Balança analítica, Bioprecisa, FA 2104N;
- Banho Maria Dubnoff, Marconi;
- Centrífuga, Gemmy Industrial;
- Deionizador, TKA DI 800;
- Espectrofotômetro infravermelho, Varian, 3100 FT-IR Excalibur Series;
- Espectrofotômetro Visível, Micronal, B 342II;
- Estufa de secagem, Fanem 310;
- Forno elétrico rotatório, Chino, adaptado à caldeira;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, Jeol, CEO – 1430;
- pHmetro, Digimed, Q 400A;
- Termobalança TA, SDT-2960 Simultaneous DTA-TGA;

## **4.2 - PRODUÇÃO DO CARVÃO**

A produção do carvão ativado e as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (g) foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), do Centro de Tecnologia (CT), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e os experimentos de adsorção foram feitos no Laboratório de Análise de Águas (LAA), do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN).

### **4.2.1 - Matéria - prima**

Utilizou-se o endocarpo de coco da baía fornecido pela Indústria de Sorvetes Buon Gelatto (João Pessoa- PB), como precursor na produção do CA. O mesmo foi colocado ao ar livre para secar. Sua fibras foram retiradas com um esmeril e em seguida, o material foi quebrado, triturado em um moinho de martelo e peneirado



para selecionar as partículas com diâmetros médios específicos de 0,20 – 0,40 mm ou 1,19 – 2,00 mm, com a finalidade de obter carvões pulverizados ou granulares, respectivamente (Figura 4.1).



Figura 4.1. Endocarpo de coco da baía triturado e moído com granulometria 1,19–2,0 mm

## 4.2.2 - Ativações do carvão

### 4.2.2.1 - Ativação química e carbonização

A matéria prima, após o pré-tratamento, foi impregnada com  $H_3PO_4$  concentrado na razão de 90% (massa de  $H_3PO_4$ /massa do CA) por diferentes períodos variando de 0:30 a 4:00 horas, à temperatura de 353 K (80 °C), para investigar o efeito do tempo de impregnação nas características do carvão (RADHIKA e PALANIVELU, 2006; FIERRO et al., 2006). A temperatura foi elevada a 373 K (100 °C) até a secagem do material que, posteriormente, foi carbonizado.

Programação de temperatura, razão de aquecimento e tempo de permanência no forno foram monitorados durante a pirólise, em fluxo contínuo de gás nitrogênio a  $20 L h^{-1}$ . Foram utilizadas duas temperaturas de carbonização, 653 ou 723 K (380 ou 450 °C).

#### 4.2.2.2 - Ativação física

Após a ativação química, alguns carvões foram ativados fisicamente em um reator tubular de leito fixo, do Forno Elétrico Rotativo, utilizando vapor d'água, com fluxo controlado a  $0,8 \text{ L h}^{-1}$  (Figura 4.2).

Esta ativação foi feita na temperatura de 1173 K ( $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sendo de duas maneiras: após a carbonização do carvão a  $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ou ativação direta sem o tempo de permanência da carbonização.

Finalmente, após a efetivação dessas etapas, obteve-se o carvão ativado, Figura 4.3, com diferentes características texturais, que dependeram das condições experimentais utilizadas na produção do carvão, que foram: granulometria da matéria-prima; tempo de impregnação do agente ativante com o endocarpo de coco, na ativação química; a programação de temperatura, na carbonização, e por fim, o efeito da ativação física direta, sem o tempo de permanência da carbonização.



Figura 4.2. Forno elétrico rotativo marca CHINO acoplado à caldeira elétrica



Figura 4.3. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$

### 4.2.3 – Etapas finais de preparação do carvão

O carvão ativado produzido foi lavado sucessivas vezes com água deionizada, a fim de eliminar o excesso do agente ativante e impurezas, antes de submetê-lo a análises físico-químicas e demais experimentos.

Após a etapa de lavagem, o carvão ativado foi levado à estufa a 110 °C para secar e, posteriormente, pesado para determinar o rendimento do carvão produzido ( $R_C$ ), sendo calculado através da Equação (4.1) (HAIMOUR e EMEISH, 2006):

$$R_C = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} * 100 \quad (4.1)$$

Em que:

$m_{final}$  = massa do carvão ativado após a secagem, g;

$m_{inicial}$  = massa do material depois da etapa de impregnação, g.

### 4.2.4 – Amostras de carvão ativado

Os estudos feitos com a finalidade de aperfeiçoar as condições experimentais de produção do carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  ou ativado química e fisicamente com vapor d'água resultaram em seis diferentes tipos de CA. Os quatro primeiros têm granulometria 1,19 – 2,00 mm, e os últimos, foram produzidos mantendo as mesmas condições de impregnação ( $H_3PO_4$  90%, por 0:30 h), variando-se a granulometria do endocarpo de coco de 1,19 - 2,00 mm para 0,2 - 0,4 mm. Estes carvões serão representados pela mesma simbologia do anterior, acrescida da letra P.

- **Carvões CQC1** – ativados apenas quimicamente. Preparados à temperatura de carbonização de 380 °C, em uma razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> e um tempo de permanência no forno de 0:30 h. Foi feito um estudo da influência do tempo de impregnação ( $t_{imp}$ ) do endocarpo de coco com o agente ativante,  $H_3PO_4$  (0:30 – 4:00h) sobre as características texturais;

- **Carvões CQCF** – ativados química e fisicamente. Foram produzidos a partir de uma ativação física com vapor d' água a 900 °C, posterior à etapa de carbonização dos carvões do grupo CQC1;
- **Carvões CQC2** – produzidos nas mesmas condições dos carvões CQC1, diferenciando-se apenas na temperatura de carbonização de 380 para 450 °C;
- **Carvões CQF** – ativados química e fisicamente. Foram preparados através de uma ativação física com vapor d'água direta a 900 °C, logo após a etapa de impregnação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ou seja, sem o tempo de permanência da carbonização;
- **Carvão CQC1P** – produzido nas mesmas condições dos carvões CQC1, mas com granulometria menor (0,2 – 0,4 mm). Foi produzido apenas com tempo de impregnação de 0:30 h;
- **Carvão CQFP** - produzido nas mesmas condições dos carvões CQF, mas com granulometria menor (0,2 – 0,4 mm). Foi produzido apenas com tempo de impregnação de 0:30 h.

### 4.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

As técnicas utilizadas na caracterização físico-química do carvão ativado foram: caracterização da estrutura porosa por adsorção de N<sub>2</sub> gasoso (RADHIKA e PALANIVELU, 2006; OYA e IU, 2002) e Microscopia Eletrônica de Varredura (LEUCH e BANDOSZ, 2007); determinação dos grupos ácidos e básicos de superfície pelos métodos de Boehm (AMUDA et al., 2007), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (GUO e LUA, 2003) e Análise Térmica (BANDOSZ, 1999); determinação do pH (PINO, 2005), do pH do Ponto de Carga Zero, pH<sub>PCZ</sub> (AYRANCY et al., 2005) e do teor de cinzas (GUO e ROCKSTRAW, 2007) e densidade aparente (LIMA e MARSHALL, 2005).

### 4.3.1- Caracterização da porosidade do carvão

#### 4.3.1.1 - Determinação da área superficial específica

As áreas superficiais e porosidades dos CA's foram determinadas por adsorção de  $N_2$  (g) usando um Analisador de Área Micromeritics, ASAP 2010, Figura 4.4, na faixa de pressão relativa de  $10^{-6}$  a 1 atm (ALVAREZ et al., 2006; DO e DO, 2005).

Na realização da análise, pesou-se em balança analítica 0,25 g da amostra de carvão ativado, que foi desgaseificada à vácuo, a 250 °C. As áreas superficiais das amostras foram determinadas pela aplicação do método BET aos dados da adsorção de  $N_2$  (g), na faixa de pressão relativa baixa (0,06 – 0,32) (DO e DO, 2005; PUZIY et al., 2005). A distribuição do tamanho do poro foi determinada pelo método BJH, que utiliza a faixa de pressão relativa mais alta, onde ocorre evaporação ou condensação capilar (DO e DO, 2005) e o método t foi utilizado para determinar o volume de microporos.



Figura 4.4. Analisador de área, Micromeritics, ASAP 2010

#### 4.3.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens eletrônicas de varredura do carvão ativado com  $H_3PO_4$  (CQF) e da matéria - prima (endocarpo de coco da baía) foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR)

do Centro de Tecnologia da UFPB. As condições analíticas utilizadas na análise foram a resolução nominal 800x e voltagem de aceleração do feixe 5.0 kV.

Durante a análise, o carvão ativado foi recoberto com tinta de prata e o endocarpo *in natura* com uma camada condutora de carbono (PINO, 2005).

#### 4.3.2 - DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO

##### 4.3.2.1 – Método de Boehm

Utilizou-se o método de Boehm na determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão (GUILARDUCI et al., 2006). Para determinar a presença de grupos ácidos foram pesadas porções de 0,500 g de carvão ativado em uma balança analítica, sendo cada uma delas transferida a erlenmeyer de 250 mL, que já continha 50,00 mL de solução padrão de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ Eq L}^{-1}$ , bases responsáveis pela neutralização dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, respectivamente. Os erlenmeyers foram vedados e submetidos à agitação em um banho agitador, por período de 24 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram filtradas e alíquotas de 10,00 mL de cada solução, foram tituladas por retorno, aplicando a volumetria de neutralização, para obter as concentrações residuais das bases.

Procedimento semelhante foi utilizado na determinação de grupos básicos da superfície do carvão ativado: 0,5000 g de carvão com 50,00 mL de solução padrão de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  permaneceram sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Depois, alíquotas de 10,00 ml do filtrado foram tituladas com solução padrão de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ Eq L}^{-1}$ .

Foram feitos testes em branco (sem carvão) de cada base e do ácido, para calcular a quantidade do grupo ácido ou básico presente no CA, a partir da diferença dos volumes da solução titulante gastos nas experiências sem e com o carvão, e das concentrações das soluções padrão utilizadas. Os resultados são apresentados em termos de miliequivalentes do grupo por grama do carvão ( $\text{mEq g}^{-1}$ ) com a Equação (4.2) para os grupos ácidos.

$$mEq = \frac{V_T \times N_b \times (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (4.2)$$

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 (mL);

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

Para obter o valor em miliequivalentes-grama do grupo por grama de carvão (mEq g<sup>-1</sup>), basta dividir o mEq calculado na Equação (4.2) pela massa do carvão utilizada na experiência,  $M_c$  (g).

Para calcular a quantidade de grupos básicos, utiliza-se a mesma equação (4.2), mas os termos dentro do parêntese são invertidos.

#### 4.3.2.2 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR

Neste trabalho, as análises de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LACOM), do Departamento de Química – CCEN/UFPB. Utilizou-se um espectrofotômetro infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na região entre 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> com pastilhas de KBr (GUO e ROCKSTRAW, 2007; EL-HENDAWY, 2006; PUZIY et al., 2007).

#### 4.3.2.3 - Análise Térmica

Foram realizadas Análises Termogravimétricas (TG) e Térmica Diferencial (DTA) do carvão CQF, no Laboratório de Combustíveis (LACOM) – CCEN/UFPB.

As análises foram feitas em um cadinho de alumina, com fluxo de nitrogênio a 110 mL min<sup>-1</sup>, faixa de temperatura 25 – 900 °C e razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (GUO e ROCKSTRAW, 2007).

### 4.3.3 – Outros parâmetros físico-químicos

#### 4.3.3.1 - Determinação de pH

Na determinação do pH (JIS, 1992), adicionou-se 1,00 g de CA, pesado analiticamente, em um erlenmeyer de 200 mL contendo 100 mL de água deionizada e a mistura foi levada à ebulição por 5 minutos. Após resfriar à temperatura ambiente, adicionaram-se mais 100 mL de água deionizada fria, para posteriormente medir o pH da suspensão, utilizando um pH-metro com precisão de  $\pm 0,01$  pH.

#### 4.3.3.2 – Determinação do pH do Ponto de Carga Zero

O pH do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) foi determinado pelo método do deslocamento do pH, no qual amostras iguais do adsorvente são postas em contato com 100 mL de solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sob diferentes valores de pH (2 – 11) (REGALBUTO apud GUILARDUCI et al., 2006; AYRANCY et al., 2005; PUZIY et al., 2007) . Desta forma, mede-se o pH após um período de 24 horas de contato, sob agitação constante. Constrói-se um gráfico em que  $\text{pH}_{\text{final}}$  é traçado em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o valor de pH no qual  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  é igual ao  $\text{pH}_{\text{final}}$ .

#### 4.3.3.3 - Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado por gravimetria (JIS, 1992). Pesou-se analiticamente 1,00 g de carvão ativado em um cadinho de porcelana tarado que, em seguida, foi levado a um forno elétrico, permanecendo à temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora. O material residual foi resfriado em um dessecador e pesado. Calculou-se o percentual de cinzas segundo a Equação (4.3).

$$C_z = \left( \frac{M_r}{M_c} \right) * 100 \quad (4.3)$$

Em que:

$C_z$  = Teor de cinzas do CA (%);

$M_r$  = massa residual do carvão calcinado (g);

$M_c$  = massa de carvão ativado (g).



#### 4.3.3.4 – Determinação da densidade aparente

A densidade aparente do carvão foi determinada segundo o método de LIMA e MARSHALL (2005), que se baseia no enchimento de uma proveta de 10,0 mL com o carvão, cerca de 1,00 mL por vez. O material foi acomodado no tubo até atingir um volume mínimo constante. A densidade total foi determinada segundo a Equação (4.4) (GRATUITO et al., 2008).

$$d = \frac{M_c}{V} \quad (4.4)$$

Em que,

d = densidade aparente, g mL<sup>-1</sup>

V = volume ocupado pelo CA, mL.

#### 4.4 - ADSORÇÃO DE FERRO POR CARVÃO ATIVADO

Antes de iniciar os testes de adsorção, toda a vidraria utilizada nas experiências e frascos usados para armazenar as soluções, foram lavados e mantidos em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v / v) durante o período de 24 horas. Após este tempo de imersão na solução ácida, todos os materiais foram enxaguados com água deionizada para evitar qualquer interferência de íons contaminantes (BONI et al., 2007).

As experiências de adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) pelo CA CQF foram realizadas segundo a técnica em batelada (AYRANCI et al., 2005). As concentrações de Ferro foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular no visível a 510 nm, com o método da o-fenantrolina (APHA, 2005) através da técnica de adição padrão (SKOOG et al., 2002).

#### 4.4.1 – Experiências de adsorção

Mediu-se exatamente 125 mL da solução padrão de ferro a  $3,000 \text{ mg L}^{-1}$  que foram mantidos em contato com CA CQF sob agitação à velocidade constante em um banho agitador a uma determinada temperatura e tempo pré-definidos. Em seguida, a solução foi filtrada através do papel de filtro quantitativo (RADHIKA e PALANIVELU, 2006; NAMANE et al., 2005; GUO e LUA, 2003) e alíquotas do filtrado foram utilizadas para determinar a concentração de Ferro total, Fe (II) ou Fe (III) remanescente.

#### 4.4.2 – Determinação das espécies de Ferro

A determinação de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) foi feita a partir do método de Adição Padrão com o complexante o-fenantrolina.

Para a análise da adsorção de Ferro total, alíquotas de 20,00 mL do filtrado da experiência de adsorção foram pipetadas e transferidas para 5 erlenmeyrs em que foram adicionados 1,0 mL de hidroxilamina e 2,0 mL de HCl concentrado. A solução foi aquecida até a iminência do ponto de ebulição, e posteriormente esfriada até a temperatura ambiente. As soluções foram transferidas para os 5 balões volumétricos de 100,00 mL.

A seguir, em quatro dos balões volumétricos, foram feitas a adição de 2,5; 5,00; 7,50 e 10,0 mL da solução padrão de Ferro  $8,00 \text{ mg L}^{-1}$ , com o auxílio de uma bureta e depois em cada um dos 5 balões, adicionaram-se 10,0 mL da solução tampão acetato de amônio e 4,0 mL da solução o-fenantrolina, para formar o complexo colorido. Os balões foram completados para o volume de 100,00 mL com água deionizada e após 10 minutos, a absorbância da solução de cada balão foi determinada no espectrômetro a 510 nm (APHA, 2005).

Esta metodologia também foi aplicada para determinação de Fe (II), mas sem a etapa de aquecimento da solução de ferro com hidroxilamina e HCl (APHA, 2005).

A determinação da concentração residual do Ferro total e Fe (II) no filtrado foi feita a partir do gráfico da absorbância versus a concentração do padrão adicionado ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Para a determinação do Fe (III), subtraiu o valor da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do Ferro total com o valor de  $C_e$  do Fe (II).

A quantidade de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) adsorvida em mg por g de CA ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_e$ , está apresentada na Equação (4.5) e a porcentagem de Ferro adsorvida (% Ads) foi determinada segundo a Equação (4.6).

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V_T}{M_c \cdot 1000} \quad (4.5)$$

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Em que:

$C_i$  = concentração inicial da solução padrão de Ferro,  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$C_e$  = concentração do íon ferro na solução em equilíbrio,  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$V_T$  = volume total da solução padrão de ferro na adsorção;

$M_c$  = massa de carvão.

#### 4.4.3 - Parâmetros físico-químicos de adsorção

Alguns parâmetros experimentais foram variados para analisar seus efeitos no processo de adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) no carvão ativado: pH, tempo de contato ( $t_c$ ), massa de carvão ativado ( $M_c$ ) e temperatura (T).

##### 4.4.3.1- Efeito do pH da solução padrão

Foi analisado o efeito do pH sobre a distribuição das espécies Fe (II)/Fe (III) na solução padrão antes de iniciar os testes de adsorção.

As experiências de adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) iniciaram com o valor de pH (2,0) da própria solução padrão de Ferro  $3,000 \text{ mg L}^{-1}$ . Analisou-se

também a adsorção a pH 3,0; 4,0 e 5,0. O valor do pH das soluções foram elevados, adicionando-se lentamente solução de NaOH 2N.

#### 4.4.3.2 – Efeito do tempo de contato

Foi feita uma curva cinética para analisar o efeito do tempo de contato na adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III), empregando massa de carvão CQF,  $M_c=0,025$  g. As condições experimentais utilizadas foram: tempo de contato ( $t_c = 5; 10; 15; 20; 30$  e  $60$  min), concentração analítica inicial da solução padrão de Ferro ( $C_i = 3,000$  mg L<sup>-1</sup>), pH (3,00) e temperatura ( $T=298$  K).

#### 4.4.3.3 - Efeito da massa de carvão

Para analisar a influência da massa de carvão ativado na adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III), foram feitas experiências nas mesmas condições descritas no item 4.4.1, com as seguintes massas de carvão, pesadas analiticamente:  $M_c = 0,025; 0,050$  g;  $0,075; 0,10$  g. Condições experimentais aplicadas:  $C_i = 3,000$  mg L<sup>-1</sup>; pH=3,00;  $t_c=10$  min;  $T=298$ K.

#### 4.4.3.4 - Efeito da temperatura

Para analisar o efeito da temperatura na adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III), os testes foram realizados nas seguintes temperaturas:  $T = 298; 308$  e  $318$  K.

#### 4.4.4- Equilíbrio de adsorção

Para aplicar os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich, utilizaram-se os dados das isotermas de adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Seus valores foram utilizados nas equações linearizadas (2.3) e (2.4), referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. A partir de seus coeficientes de correlação linear obtidos dos respectivos gráficos foi possível determinar o modelo de equilíbrio que mais se adéqua na adsorção das diferentes espécies de Ferro.

#### 4.4.5 – Parâmetros termodinâmicos

A partir do gráfico de Van't Hoff para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III), nas três temperaturas (298, 308 e 318) K, foi possível calcular seus parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H$  e  $\Delta S$ ). Posteriormente, determinaram-se seus respectivos valores de  $\Delta G$ , nas diferentes temperaturas, segundo a Equação (2.7), vista anteriormente (GÖK et al., 2008).

#### 4.4.6 – Modelos cinéticos

Aplicaram-se as Equações (2.8) e (2.9), vistas anteriormente, referentes aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente, para Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Foram construídos os gráficos dos modelos cinéticos e de suas equações lineares obtidas, calcularam-se as constantes cinéticas, os coeficientes de correlação linear (CHAKRAVARTY et al., 2008).

##### 4.4.6.1 - Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula utilizado para explicar a cinética de adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) foi aplicado segundo a Equação (2.10), já discutida anteriormente. A partir do gráfico  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$  foi possível determinar o valor da constante  $k_{dif}$  e do coeficiente de correlação linear,  $R^2$  (LU e GIBB, 2008; NGAH e HANAFIAH, 2007).

#### 4.4.7 - Adsorção de Ferro total dissolvido em amostras reais de águas

Depois de analisar a eficiência do carvão de endocarpo de coco ativado química e fisicamente na adsorção do Ferro total da solução padrão de ferro, foram feitos testes de adsorção utilizando-se amostras reais de água.

Foram utilizadas 4 amostras reais de água, designadas por amostras A, B, C e D. As procedências das amostras de água e seus valores de pH estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Características das amostras reais de água

Amostras	Procedência	Parâmetros	
		pH	Ferro total (mg L <sup>-1</sup> )
<b>A</b>	Rio / Município de Santa Rita-PB	7,59	0,150
<b>B</b>	Poço / João Pessoa, Bairro-Bessa.	7,76	0,763
<b>C</b>	Poço / Recife, Bairro-IPSEP	6,14	1,00
<b>D</b>	Praia de Tabatinga/PB	5,13	1,06

A experiência foi realizada adicionando-se 0,025 g do carvão CQF em 125,0 mL da água, e o sistema foi mantido sob agitação constante. A seguir, a mistura foi filtrada em papel de filtro e a concentração de Ferro total que permaneceu na solução foi determinada no espectrofotômetro visível, seguindo o método da o-fenantrolina, com a técnica de Adição Padrão (SKOOG et al., 2002). O experimento foi realizado nas seguintes condições: T= 298 K e t<sub>c</sub>= 10 min.



# CAPÍTULO 5

## *RESULTADOS E DISCUSSÕES*



## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

A Tabela 5.1 apresenta os resultados dos parâmetros estruturais dos carvões obtidos por ativação química, com  $H_3PO_4$  concentrado, do endocarpo de coco da baía e submetidos a diferentes tempos de impregnação, temperaturas de carbonização, com ou sem posterior ativação física. São apresentadas as seguintes características do CA's: área superficial BET,  $S_{BET}$ ; área de microporos,  $S_M$ ; volume total de poro,  $V_P$ ; volume de microporos,  $V_M$ ; volume de mesoporos,  $V_{MS}$ ; diâmetro médio do poro,  $D$ , e rendimento,  $R_C$ .

Dos resultados da Tabela 5.1, pode-se observar que todos os carvões de endocarpo de coco da baía tiveram elevada  $S_{BET}$  ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sendo estes resultados melhores do que os encontrados no trabalho de AMUDA et al. (2007), com  $S_{BET} < 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Observa-se que a temperatura de carbonização e o tempo de impregnação foram parâmetros importantes na definição das características texturais dos carvões, em todos os tipos de preparação.

Para os carvões que passaram apenas por ativação química, CQC1 e CQC2, o efeito do tempo de impregnação sobre a  $S_{BET}$  foi diferente em cada temperatura de carbonização estudada. À temperatura de  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ , a  $S_{BET}$  diminuiu com o aumento no  $t_{imp}$ , enquanto que a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , ocorreu aumento na  $S_{BET}$  até um  $t_{imp}$  de 2 horas, e a partir daí, a  $S_{BET}$  diminuiu.

Para cada tempo de impregnação analisado, os carvões produzidos a  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ , apresentaram  $S_{BET}$  superior aos que foram produzidos a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , até 2 horas de impregnação. Acima deste tempo, os carvões CQC2 apresentaram  $S_{BET}$  superiores aos CQC1.

O comportamento da  $S_{BET}$  dos carvões CQC1 ocorreu como esperado, pois tempos de impregnação mais longos, promovem a difusão do ácido fosfórico no material, resultando no enfraquecimento da estrutura devido à quebra das ligações do biopolímero e colapso dos poros, conduzindo a uma redução nas propriedades físico-químicas do CA (EL-HENDAWY, 2006).



Tabela 5.1. Características texturais dos carvões ativados obtidos sob diferentes parâmetros de produção

Carvão	t <sub>imp</sub> (h)	Programação	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>M</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Ms</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D (Å)	R <sub>c</sub> (%)
CQC1	0:30	380/5/0:30	1327	1172	0,75	0,62	0,13	22,7	44,0
	1:00	380/5/0:30	1275	1089	0,74	0,57	0,17	23,1	27,4
	2:00	380/5/0:30	1183	1024	0,86	0,54	0,24	23,0	26,6
	3:00	380/5/0:30	1211	1024	0,70	0,54	0,16	23,0	29,9
	4:00	380/5/0:30	1112	947	0,62	0,50	0,12	23,0	30,7
CQCF	0:30	900/25/0:25	1511	1404	0,82	0,74	0,08	21,8	NA
	1:00	900/25/0:25	1500	1300	0,81	0,66	0,15	22,1	NA
	2:00	900/25/0:25	1133	1030	0,63	0,54	0,09	22,0	NA
	3:00	900/25/0:25	1285	1151	0,75	0,60	0,15	22,0	NA
	4:00	900/25/0:25	1130	1030	0,64	0,54	0,10	22,1	NA
CQC2	0:30	450/5/0:30	1120	920	0,63	0,48	0,15	23,4	25,3
	1:00	450/5/0:30	1184	1036	0,67	0,54	0,13	23,0	26,0
	2:00	450/5/0:30	1270	1100	0,72	0,58	0,14	22,7	25,5
	3:00	450/5/0:30	1262	1064	0,72	0,55	0,17	22,9	24,0
	4:00	450/5/0:30	1213	1018	0,69	0,53	0,16	23,0	28,2
CQF	0:30	900/25/0:25	1435	1101	0,72	0,57	0,15	23,3	14,5
	1:00	900/25/0:25	1524	1207	0,71	0,62	0,09	22,0	13,6
	2:00	900/25/0:25	1320	1114	0,74	0,58	0,16	22,0	17,4
	3:00	900/25/0:25	1146	971	0,65	0,51	0,14	22,0	21,0
	4:00	900/25/0:25	1340	1104	0,76	0,57	0,19	22,7	18,1

NA=Não analisado

Conclusão semelhante foi alcançada por FIERRO et al., (2006), ao investigar o efeito do tempo de impregnação na preparação de CA de lignina Kraft ativado com  $H_3PO_4$ , em que um tempo de impregnação maior que 1 hora, reduziu a área  $S_{BET}$  e o volume total dos poros.

Quanto ao rendimento da produção de carvão, o maior valor (44%) foi obtido na temperatura de carbonização mais baixa (380 °C) e no menor tempo de impregnação (0:30 h). Em todos os tempos de impregnação estudados, o melhor rendimento foi obtido à temperatura de carbonização mais baixa (FIERRO et al., 2006).

A ativação física do carvão CQC1 resultou no CA CQCF com  $S_{BET}$  significativamente mais elevada, sendo que este efeito ocorre apenas a baixo tempo de impregnação ( $\leq 1:00$  h), pois acima deste período, não se observa mudança significativa na  $S_{BET}$ ,  $S_M$  e  $V_M$ .

O carvão CQCF produzido com 0:30 h de impregnação foi o mais microporoso. Neste caso, a ativação física provocou um aumento na  $S_{BET}$  de 14%, enquanto que o aumento na  $S_M$  e  $V_M$  foram, respectivamente, 20 e 19%. A área de microporos corresponde a 93% da  $S_{BET}$  e o diâmetro médio de poro, menor que os demais, confirmando o caráter microporoso do carvão CQCF.

Quando a ativação física é feita logo após a ativação química, sem que ocorra o tempo de permanência na etapa de carbonização, resulta nos CA's CQF, que também possuem  $S_{BET} > 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para os períodos de impregnação até 2 horas. Para um  $t_{imp}$  maior (3 h), a  $S_{BET}$  diminui, assim como a microporosidade.

Uma hora de impregnação do CA CQF produziu o carvão com maior  $S_{BET}$ , neste estudo ( $1524 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Entretanto, o rendimento foi mais baixo (13,6 %) em relação aos carvões preparados apenas com ativação química, mas vale salientar que a eliminação do tempo de permanência da etapa de carbonização já representa uma grande economia na produção do CA. Escolheu-se apresentar as isotermas de adsorção de  $N_2$  dos carvões impregnados no período de 1 hora, ver Figuras 5.1 a 5.4.

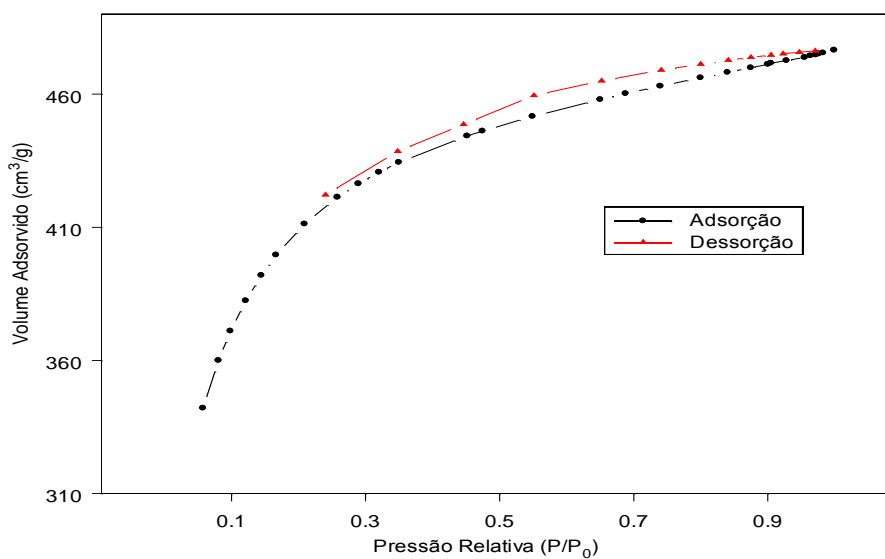


Figura 5.1. Isothermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão CQC1. Condições:  $t_{imp}$  1h, programação 380/5/0:30

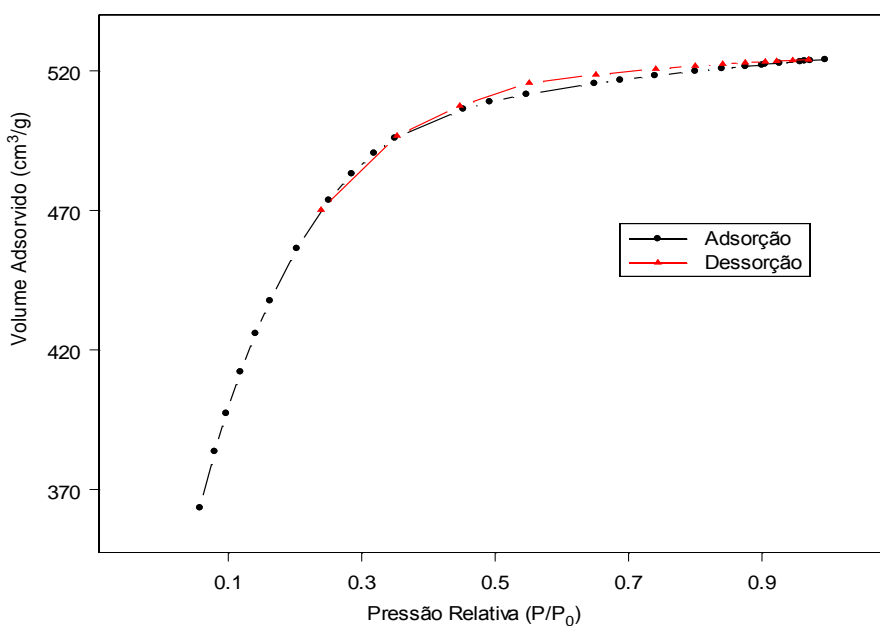


Figura 5.2. Isothermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão CQCF. Condições:  $t_{imp}$  1h, programação 900/25/0:25

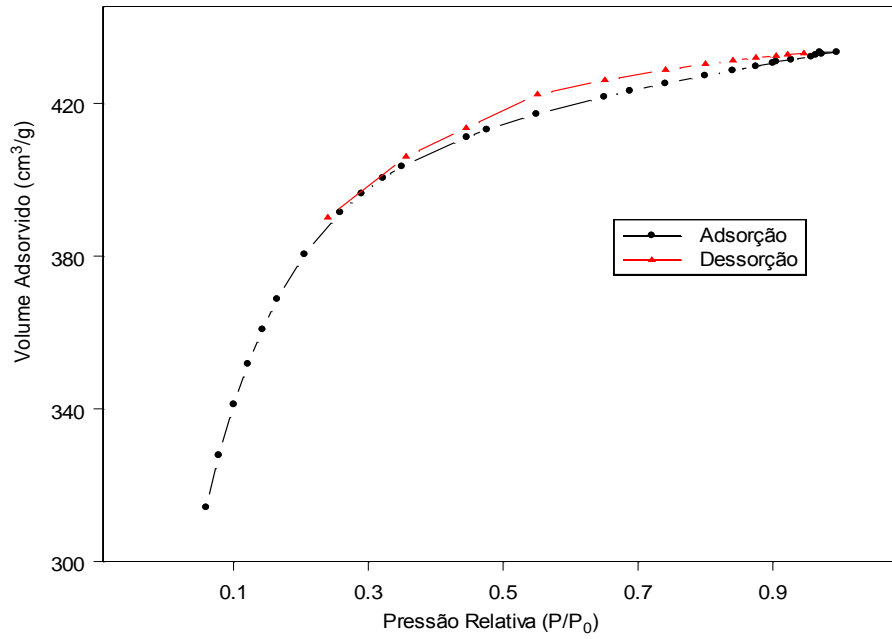


Figura 5.3. Isothermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão CQC2. Condições:  $t_{imp}$  1h, programação 450/5/0:30

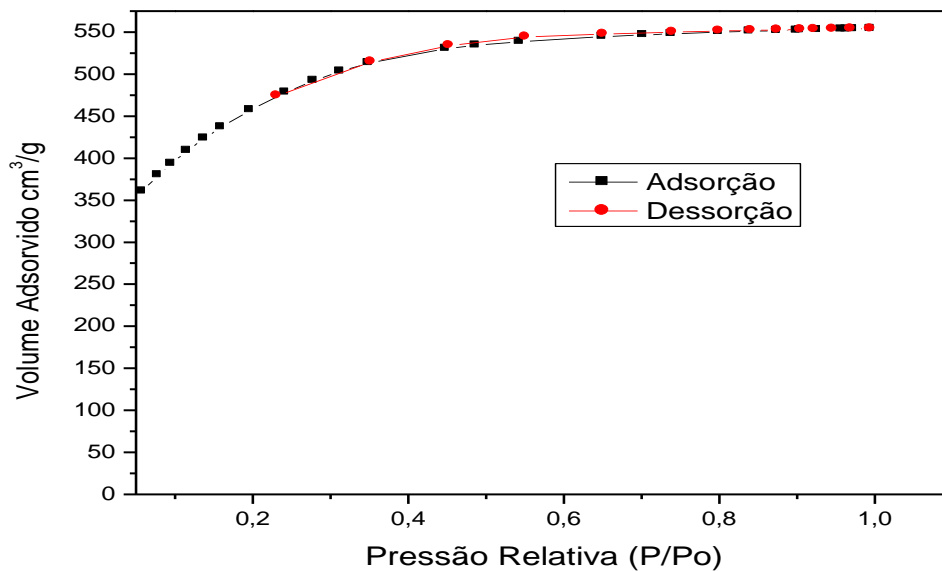


Figura 5.4. Isothermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K do carvão CQF. Condições:  $t_{imp}$  1h, programação 900/25/25

A ativação química produz carvão mais mesoporoso, conforme pode ser visto na histerese das isotermas das Figuras 5.1 e 5.3, referentes aos carvões CQC1 e CQC2, respectivamente. A carbonização a temperatura mais baixa (Figura 5.1), fornece um carvão levemente mais mesoporoso. As isotermas de adsorção dos carvões CQC1 e CQC2 são mistas, sendo Tipo I na região de pressão relativa baixa e do tipo IV, na região de pressão relativa alta. O joelho da isoterma é aberto e este não toma a forma de uma plataforma, pois existe certa inclinação na região de pressão relativa maior, indicando a presença de mesoporos.

A ativação física aumenta a microporosidade do carvão CQC1, visto pela diminuição na histerese e pela menor inclinação da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> (PUZIY et al., 2005), Figura 5.2, mas a eliminação do tempo de permanência da etapa de carbonização (Figura 5.4), gera um carvão essencialmente microporoso. Segundo a IUPAC, o carvão CQF possui isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do Tipo I que apresenta uma plataforma aproximadamente horizontal ao eixo P/P<sub>0</sub> (YANG e LUA, 2003).

Os resultados do estudo do efeito da granulometria da matéria-prima nas propriedades texturais dos carvões estão apresentados na Tabela 5.2. Os valores referentes aos CA's CQC1 e CQF foram acrescentados para facilitar a comparação.

Tabela 5.2. Efeito da granulometria do endocarpo de coco nas propriedades dos carvões ativados

Carvão	Programação	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_M$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_P$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_M$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{MS}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	D (Å)	$R_c$ (%)
CQC1P	380/5/0:30	1401	1238	0,79	0,65	0,14	22,6	22,8
CQC1		1327	1172	0,75	0,62	0,13	22,7	44,0
CQFP	900/25/0:25	1814	1256	1,05	0,63	0,42	23,2	7,82
CQF		1435	1101	0,72	0,57	0,15	23,3	14,5

Para o carvão que sofreu apenas ativação química (CQC1), ocorreu pequeno aumento na área  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{M}}$  e  $S_{\text{M}}$ . Já o carvão que passou por ativação química e física, sem o tempo de permanência da etapa de carbonização (CQF), demonstrou sofrer uma forte influência do tamanho da partícula da matéria-prima, pois a menor granulometria produziu um CA com  $S_{\text{BET}}$  da ordem de  $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , que é um valor considerado excepcionalmente elevado, mas este aumento ocorreu, possivelmente, devido à sua elevada mesoporosidade ( $V_{\text{MS}} = 0,42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), quando comparada aos demais carvões, conforme pode ser visto na Tabela 5.2. O valor do rendimento foi muito baixo (7,82%) (DO e DO, 2005).

Levando-se em consideração estes resultados e tendo conhecimento de que um bom adsorvente deve possuir elevada  $S_{\text{BET}}$ , microporosidade desenvolvida, entre outras características, foi escolhido o carvão CQF como adsorvente no estudo de adsorção de Ferro total em amostras reais de água, descrito a seguir. Este carvão passou a ser produzido com as seguintes variáveis: carvão de precursor endocarpo de coco da baía, com granulometria de 1,19 – 2,00 mm e com os parâmetros experimentais aplicados na ativação ( $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , razão de aquecimento  $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e tempo de permanência no forno 25 minutos).

### 5.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados do estudo por microscopia eletrônica da matéria-prima e do carvão CQF estão mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

Observou-se na fotomicroscopia da matéria-prima, Figura 5.5, que a morfologia do endocarpo de coco apresenta estrutura densa e ausência de poros.

Na micrografia do carvão CQF, Figura 5.6, observaram-se superfícies lisas, heterogêneas e a existência de poros de tamanhos variados. Essa distribuição, segundo MARTÍNEZ et al., (2006), não é afetada na adsorção, pois os macro e mesoporos permitem transporte rápido do adsorbato no interior do carvão por difusão no volume de microporos.

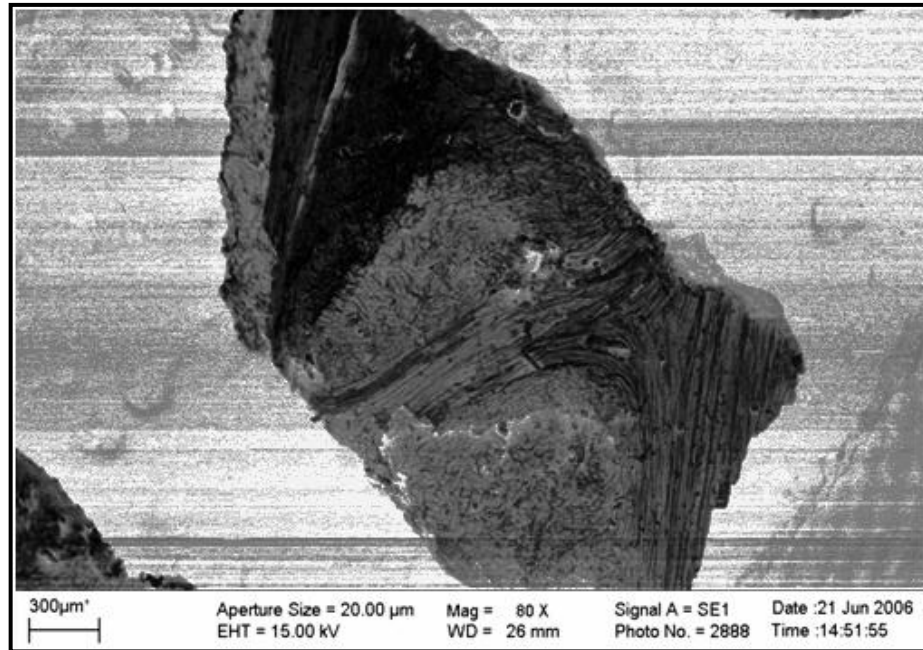


Figura 5.5. Fotomicrografia do endocarpo de coco “in natura”. Condições: ampliação 80 X

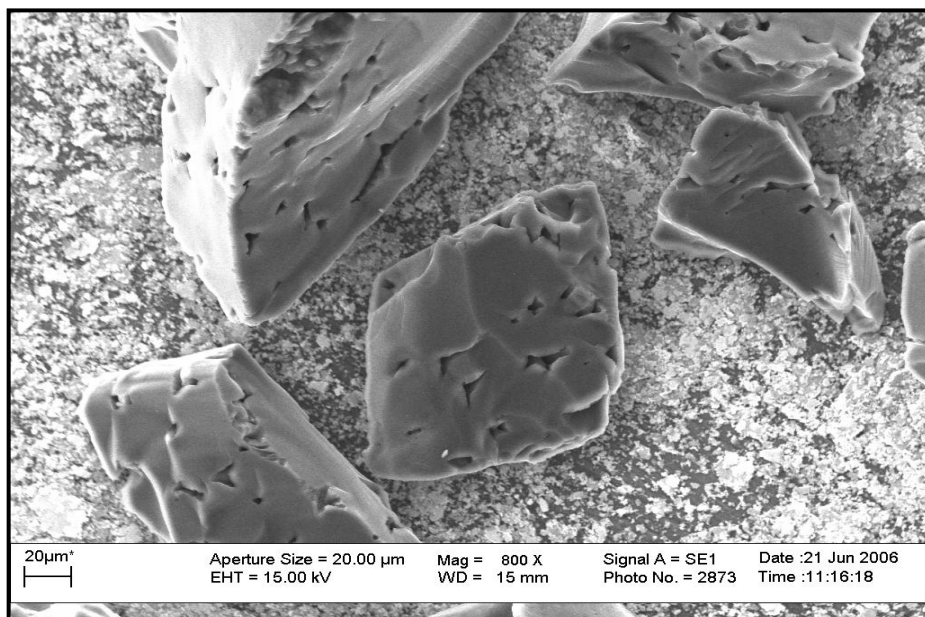


Figura 5.6. Fotomicrografia do carvão CQF. Condições: ampliação 800 X



## 5.1.2 – Grupos ácidos e básicos de superfície

### 5.1.2.1 – Método de Boehm

Através do método de Boehm foram determinados os grupos funcionais ácidos e básicos da superfície do carvão ativado CQF e os resultados aparecem na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Grupos funcionais na superfície do carvão ativado CQF

Carvão CQF	
Grupo	mEq g <sup>-1</sup>
Carboxílico	0,0785
Lactônico	0,134
Fenólico	0,285
Básico	ALD

ALD= Abaixo do Limite de Detecção

O CA CQF apresenta apenas grupos ácidos em sua superfície, tornando-o um carvão ácido. Todos os grupos ácidos normalmente encontrados em CAs (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) estão presentes neste carvão. Os grupos carboxílicos aparecem em menor quantidade (0,0785 mEq g<sup>-1</sup>), seguidos de lactônicos (0,134 mEq g<sup>-1</sup>) e os mais abundantes são os fenólicos (0,285 mEq g<sup>-1</sup>).

Estes valores podem ser comparados aos que foram encontrados com um carvão proveniente de madeira, preparado de maneira parecida ao CA CQF, no qual encontrou-se apenas grupos lactônicos e fenólicos iguais a 0,123 e 0,422 mEq g<sup>-1</sup>, respectivamente. As maiores diferenças foram a ausência de carboxílicos e grande quantidade de grupos básicos (0,902 mEq g<sup>-1</sup>), já que em CQF não foram detectados grupos básicos (BUDINOVA et al., 2006).

Alguns autores citam a presença de grupos com P em carvões ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, de natureza moderadamente ácida que podem ser determinados juntamente com os grupos carboxílicos pelo método de Boehm (GUO e ROCKSTRAW, 2007; PHAN et al., 2006). Os resultados obtidos neste trabalho indicam que este tipo de

ocorrência não é significativa, pois a quantidade de grupos ácidos fortes presentes é bem pequena ( $0,0785 \text{ mEq g}^{-1}$ ), sejam eles apenas carboxílicos ou ambos.

### 5.1.2.2 – Espectroscopia FTIR

Os grupos funcionais presentes na matéria prima, endocarpo de coco da baía puderam ser detectados pelo espectro FTIR, Figura 5.7.

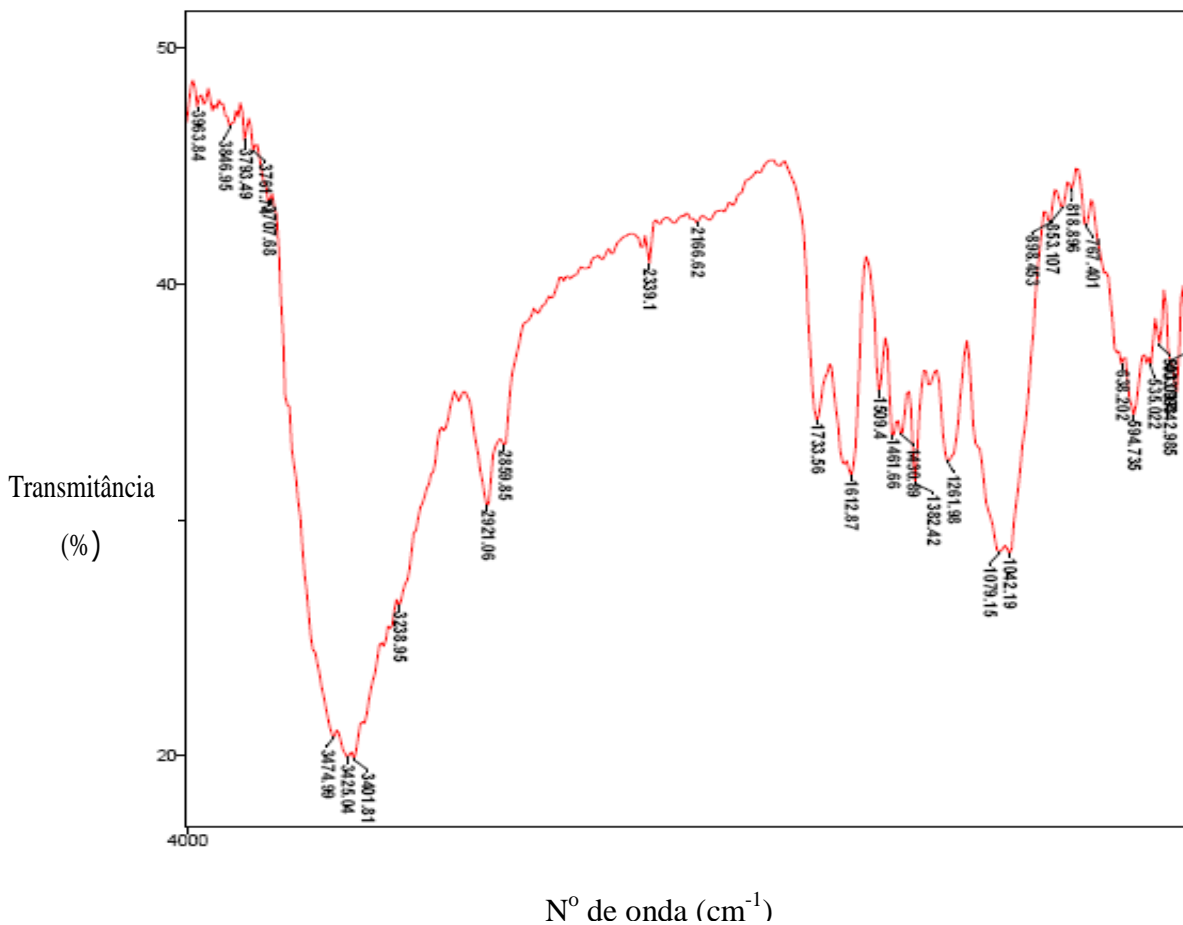


Figura 5.7. Espectro FTIR do endocarpo de coco da baía

Observou-se que o espectro é muito semelhante aos encontrados na literatura especializada referentes a outros materiais lignocelulósicos (PHAN et al., 2006; GUILARDUCI et al., 2006). A Tabela 5.4 compara as posições dos principais picos encontrados no espectro FTIR do endocarpo de coco da baía e da casca do pistache (PHAN et al., 2006).

Tabela 5.4. Principais picos no espectro FTIR do endocarpo de coco e da casca de pistache (YANG e LUA, 2003)

Frequência (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
Pistache	Endocarpo	
3435	3425	Estiramento (O – H) em fenóis e água
2924	2921	Estiramento (C– H) em grupos metila
1380 e 1465	1382 e 1461	Estiramento (C–H) para - CH <sub>3</sub> - e –CH <sub>2</sub> =
2132	2167	Estiramento (C≡C) de alcinos
1736	1734	Grupo carbonila (C=O)
1643	1613	Estiramento oleofínico (C=C)
1505 e 1428	1509 e 1430	Vibração (C=C) em anel aromático
1332	1330	Estiramento (C=O) em grupo carboxilato
1252 e 1164	1262 e 1100	Grupos ésteres, éteres ou fenólicos
1113 e 1046	1079 e 1042	(R-OH) de álcool
897	898	Deformação (C-H) fora do plano em derivados do benzeno
660	595	Deformação (O-H) fora do plano

Logo, os principais grupos com oxigênio no endocarpo de coco da baía são carbonila, éteres, ésteres, alcoóis e fenólicos (YANG e LUA, 2003).

Os grupos característicos do carvão CQF podem ser vistos no espectro da Figura 5.8.

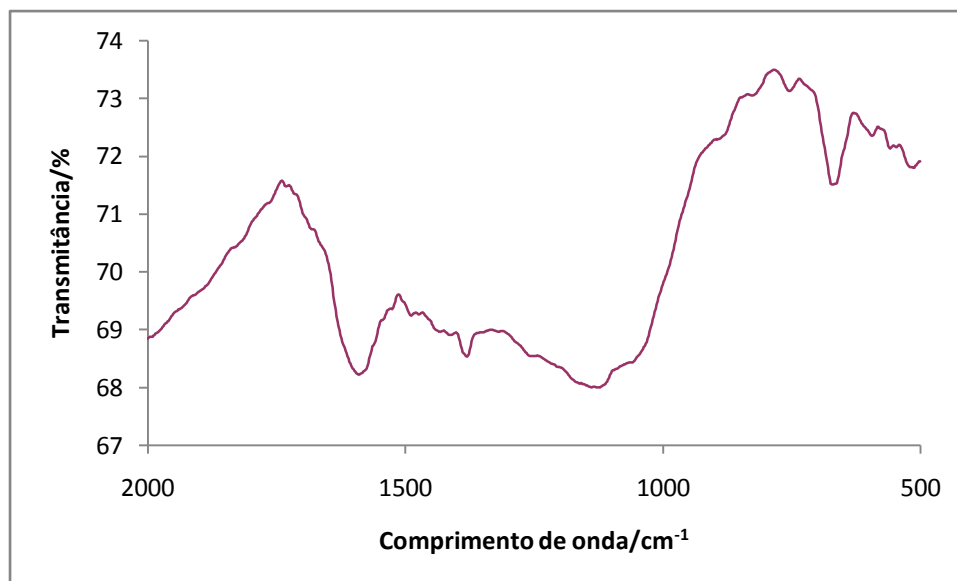


Figura 5.8. Espectro FTIR do carvão CQF

Percebe-se, a princípio que não aparece o pico a  $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$  que é característico do estiramento C=O em ácidos carboxílicos (PUZIY et al., 2007, 2005), o que contraria o resultado obtido pelo método de Boehm. Certamente, a ausência do pico se deve à pequena quantidade de grupos carboxílicos, conforme detectado pelo método da titulação e a baixa sensibilidade da técnica FTIR para detectar poucos grupos.

Aparece uma banda centrada em  $1588 \text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída à combinação de vibração de estiramento de anel aromático e de grupos C=O conjugados (PUZIY et al., 2007, 2005; GUO e ROCKSTRAW, 2007).

Os picos a  $1380$  e  $1117 \text{ cm}^{-1}$ , referentes respectivamente às vibrações de deformação O-H e do estiramento C-O, confirmam a presença de grupos fenólicos (PUZIY et al., 2007).

O espectro mostra também uma banda larga entre  $1309 - 911 \text{ cm}^{-1}$ , com picos em  $1117$  e  $1044$ . Nesta região a absorção é devida ao estiramento C-O em fenólicos e também aos grupos com P. O ombro a  $1044 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a grupos com fósforo. Também o pico a  $676 \text{ cm}^{-1}$ , deve-se à ligação C - P (PUZIY et al., 2005).

Tabela 5.5. Grupos funcionais do carvão CQF detectados por espectroscopia FTIR

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de Vibração
1588	Estiramento de anel aromático e grupos C=O conjugados
1380	Deformação O-H de grupos fenólicos
1117	Estiramento C-O de grupos fenólicos
1309 - 911	Estiramento C-O em fenólicos e grupos com P
676	Ligação C-P

### 5.1.2.3 – Análise térmica do carvão CQF

O termograma do carvão CQF (TG) e a curva DTA são mostrados na Figura 5.9.

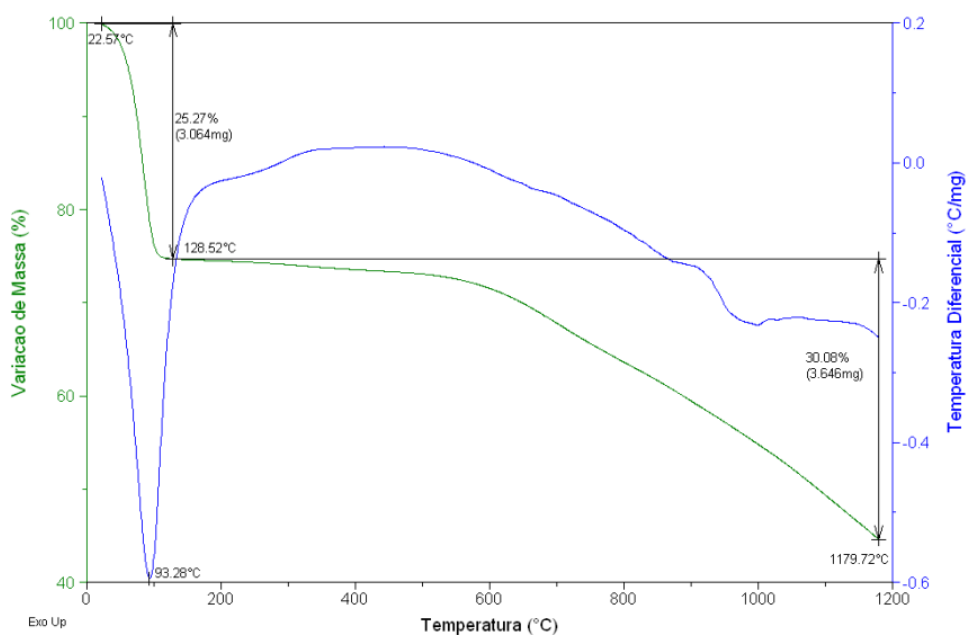


Figura 5.9. Curvas TG e DTA do carvão CQF

Na curva de DTA, observam-se bandas endotérmicas que podem ser identificadas a partir da diminuição na temperatura diferencial. Estas bandas de energia estão associadas à eliminação de água nos poros do carvão e de grupos funcionais ácidos.

O primeiro evento de variação de massa é observado em uma temperatura inferior a 100 °C (93,28 °C), correspondendo à dessorção térmica de materiais fisicamente adsorvidos, como vapor d'água, hidrocarbonetos e resíduos de agente ativante (MAROTO-VALLER et al., 2004). Observa-se uma pequena perda de massa a partir de 200 °C, que se estende até aproximadamente 300 °C, podendo ser atribuída à degradação dos grupos carboxílicos. Acima de 600 °C ocorre uma perda de massa mais significativa devido à decomposição dos grupos fenólicos.

### 5.1.3 – Parâmetros físico-químicos

As demais propriedades físico-químicas do carvão CQF estão apresentadas na Tabela 5.6 e o gráfico referente à determinação do pH do ponto de carga zero é apresentado na Figura 5.10.

Tabela 5.6. Caracterização físico-química do CQF

Carvão	pH	pH <sub>PCZ</sub>	C <sub>z</sub> (%)	d (g mL <sup>-1</sup> )
CQF	3,51	4,31	2,74	0,42

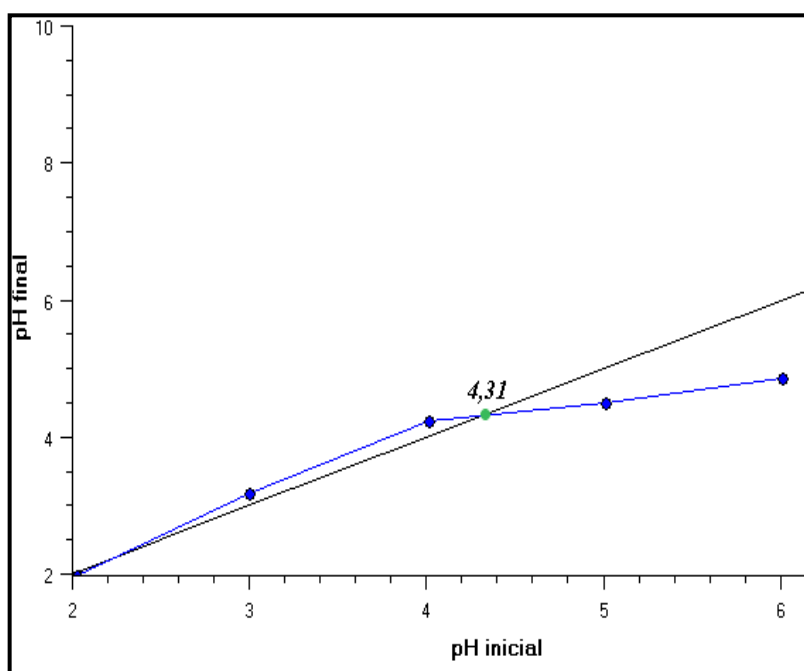


Figura 5.10. pH do ponto de carga zero do carvão CQF

Observa-se no gráfico da Figura 5.10 que o valor do pH do ponto de carga zero do carvão CQF encontrado foi de 4,31. Então, pode-se concluir que o carvão possui superfície positiva e composta por grupos ácidos, já que seu pH (3,51) é menor que o valor de  $pH_{PCZ}$  (GUILARDUCI et al., 2006). Os grupos de superfície ácidos foram ratificados pelo método de Boehm e através da espectroscopia no infravermelho.

Portanto, o carvão tem como características: atua como trocador catiônico a  $pH_{PCZ} > 4,31$ ; possui natureza ácida, o que gera um caráter hidrofílico ao carvão facilitando, desta forma, o processo de adsorção (AYGUN et al., 2003); tem baixo teor de cinzas ( $< 10\%$ ), que é o valor máximo permitido para materiais desta natureza (FERNANDES, 2004), facilitando na adsorção por não obstruir os poros do carvão (MORENO - CASTILLA, 2004) e densidade aparente igual a  $0,42 \text{ g cm}^{-3}$ .

No estudo da adsorção do íon Fe (II), sabe-se que quanto menos positiva a superfície do carvão, maior será a adsorção porque em valores de pH baixo, a concentração de íons  $H^+$  é elevada, competindo com a carga positiva do Fe (II) na adsorção (BUDINOVA et al., 2006).

Geralmente, atribui-se a acidez de um CA à presença de grupos ácidos contendo oxigênio em sua superfície, principalmente carboxílicos. Entretanto, para o carvão CQF, a quantidade destes grupos encontrada por vários métodos, é pequena, não justificando sua grande acidez (BUDINOVA et al., 2006). Provavelmente, grupos ácidos mais fortes que carboxílicos, não detectados pelo método de Boehm podem estar presentes no carvão CQF (BOEHM, 2002).

## 5.2 – ADSORÇÃO DE FERRO

### 5.2.1 – Efeito do pH

#### 5.2.1.1 – Distribuição Fe (II) / Fe (III)

Antes de investigar a adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III), foi estudado o efeito do pH sobre a distribuição das espécies Fe (II)/Fe (III) na solução padrão.

Experimentalmente, observou-se que ao se elevar o pH da solução padrão de sulfato ferroso amoniacal, ocorre alteração nas concentrações de Fe (II) e Fe (III), como pode ser verificado na Tabela 5.7 (ROCHA et al., 2004). Todos os resultados correspondem à média de quatro determinações.

Tabela 5.7. Efeito do pH na distribuição Fe (II)/Fe (III)

pH	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )		
	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)
2,00	2,94	2,94	ALD
3,00	2,90	1,05	1,85

ALD = Abaixo do limite de Detecção

Observa-se que a pH 2,00, todo ferro está na forma de Fe (II), enquanto que aumentando o pH para 3,00, cerca de 63,8% do ferro está na forma de Fe (III) e apenas 36,2%, na forma de Fe (II).



Variou-se também o valor do pH da solução para 4,00 e 5,00, e observou-se formação de precipitado na solução padrão de ferro, antes do contato da mesma com o carvão ativado. Este efeito indica a oxidação do Fe (II) a Fe (III) e precipitação deste como Fe (OH)<sub>3</sub> (ROCHA et al., 2004) indicando que a formação do precipitado não foi provocada pelo contato da solução com o carvão ativado e sim, pelo aumento no pH da solução.

#### 5.2.1.2 - Adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III)

Os resultados referentes ao estudo da influência do pH da solução padrão de Ferro sobre a adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) estão mostrados na Tabela 5.8. Cada resultado foi a média de dois experimentos. Os valores de pH investigados foram pH 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00, mas ilustrados na tabela apenas os referentes ao pH 2,00 e 3,00, devido à precipitação de Fe (OH)<sub>3</sub> a valores de pH maiores. A pH=2,00, as concentrações iniciais para Ferro total e Fe (II) foram iguais a 2,94 mg L<sup>-1</sup> e o valor de C<sub>i</sub> para Fe (III) estava abaixo do limite de detecção, enquanto que a pH=3,00, os valores encontrados para Ferro total, Fe (II) e Fe (III) foram respectivamente iguais a 2,90; 1,05 e 1,85 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 5.8. Efeito do pH da solução padrão de Ferro sobre a adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Condições: T=298 K ; t<sub>c</sub>=10 min ; M<sub>c</sub>=0,025 g

	<b>Ferro total</b>	<b>Fe (II)</b>	<b>Fe (III)</b>
<b>pH</b>	<b>2,00</b>		
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	2,90	2,90	ALD
Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,195	0,195	AA
% Ads	1,36	1,36	AA
<b>pH</b>	<b>3,00</b>		
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1,90	0,772	1,13
Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	5,00	1,40	3,61
% Ads	34,5	26,6	39,0

AA = Ausência de adsorção

Partindo-se de uma solução padrão de Ferro aproximadamente  $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ , observa-se na Tabela 5.8, que a pH 2,00 a adsorção de Fe (II) sobre o carvão CQF foi desprezível e não houve adsorção do Fe (III). A quantidade de ferro total adsorvida se deve à adsorção do Fe (II), conseqüentemente, a pH 2,00, o carvão CQF praticamente não adsorve Ferro.

A ausência de adsorção a pH 2,00 é justificável, pois este pH é bem menor do que o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (4,31) do carvão CQF, indicando que a superfície do carvão está positiva. Quando o adsorbato e a superfície do carvão apresentam a mesma carga, ocorre repulsão entre ambos e a adsorção é mínima (AYGUN et al., 2003; TOLEDO et al., 2005). Porém, ocorre adsorção de todas as espécies de Ferro a pH 3,00, apesar deste pH estar abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Isto indica grande afinidade do carvão CQF pelo adsorbato, capaz de vencer as forças repulsivas devido à semelhança de suas cargas (SAEED et al., 2005; PELEKANI e SNOEYINK, 2000).

Neste  $\text{pH}=3,00$  e à  $t_c=10$  minutos, ocorreu adsorção de 34,5% para Ferro total, sendo 26,6% do Fe (II) e 39,0 % do Fe (III), demonstrando maior afinidade do carvão CQF ao Fe (III), nestas condições (ROCHA et al., 2004).

A pH 4,00 e 5,00, observou-se formação de precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , proveniente da própria solução padrão de ferro, conforme pode ser visto como uma mancha vermelho-tijolo no papel de filtro, Figura 5.11.



Figura 5.11. Precipitado do ferro na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Portanto, escolheu-se o pH=3,00 para a realização das demais experiências, pois a este valor, não se observaram quaisquer vestígios de precipitado e o carvão apresentou boa capacidade adsortiva de Ferro total, Fe (II) e Fe (III).

### 5.2.2 – Curvas cinéticas de adsorção a pH 3,00

Os dados referentes à curva cinética de adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) a pH 3,00 estão mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Dados da curva cinética na adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Condições:  $M_c=0,025$  g;  $T=298$  K; pH=3,00;  $C_i \approx 2,90$ ; 1,05 e 1,85 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente

$t_c$ (min)	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)
	<b>5</b>		
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,82	0,659	1,16
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5,40	1,96	3,45
% Ads	37,2	37,3	37,3
	<b>10</b>		
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,90	0,772	1,13
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5,00	1,40	3,61
% Ads	34,5	26,6	39,0
	<b>15</b>		
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,92	0,964	0,956
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,90	0,435	4,47
% Ads	33,8	8,28	48,3
	<b>20</b>		
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,90	1,13	0,770
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5,00	AA	5,40
% Ads	34,5	AA	58,4
	<b>30</b>		
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,82	1,10	0,720
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5,40	AA	5,65
% Ads	37,2	AA	61,1
	<b>60</b>		
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,76	1,16	0,60
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5,70	AA	6,25
% Ads	39,3	AA	67,6

AA = Ausência de adsorção

Os gráficos de  $C_e$  versus  $t_c$  e  $Q_e$  versus  $t_c$  estão mostrados nas Figuras 5.12 e 5.13, para Ferro total, respectivamente. A Figura 5.14 apresenta a curva de  $C_e$  versus  $t_c$  para Fe (II) e Fe (III) e a Figuras 5.15 mostra a curva cinética de adsorção do Fe (II) e Fe (III).

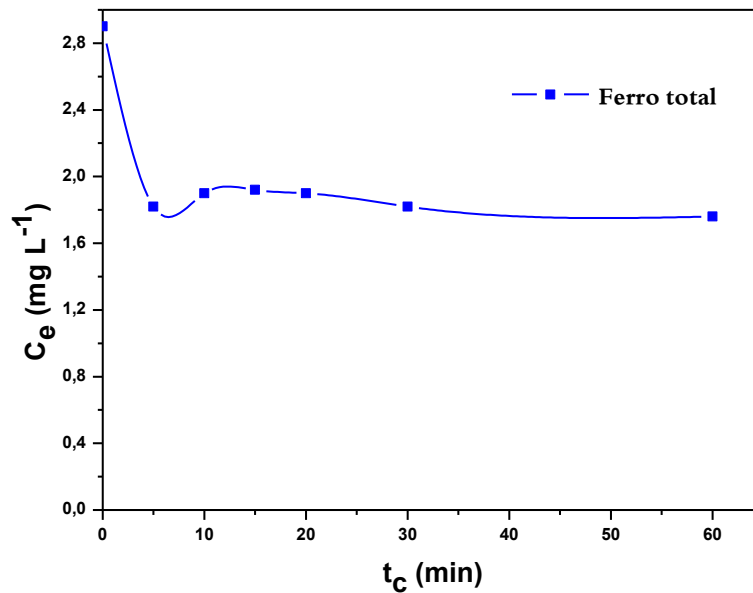


Figura 5.12. Variação de  $C_e$  com  $t_c$  para Ferro total. Condições:  $T=298$  K;  $pH=3,00$ ;  $M_c=0,025$  g

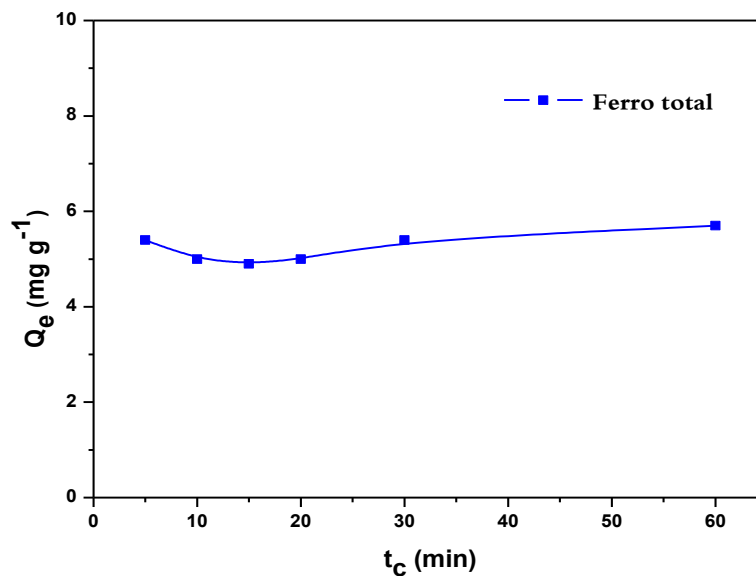


Figura 5.13. Curva cinética de adsorção de Ferro total. Condições:  $T=298$  K;  $pH=3,00$ ;  $M_c=0,025$  g

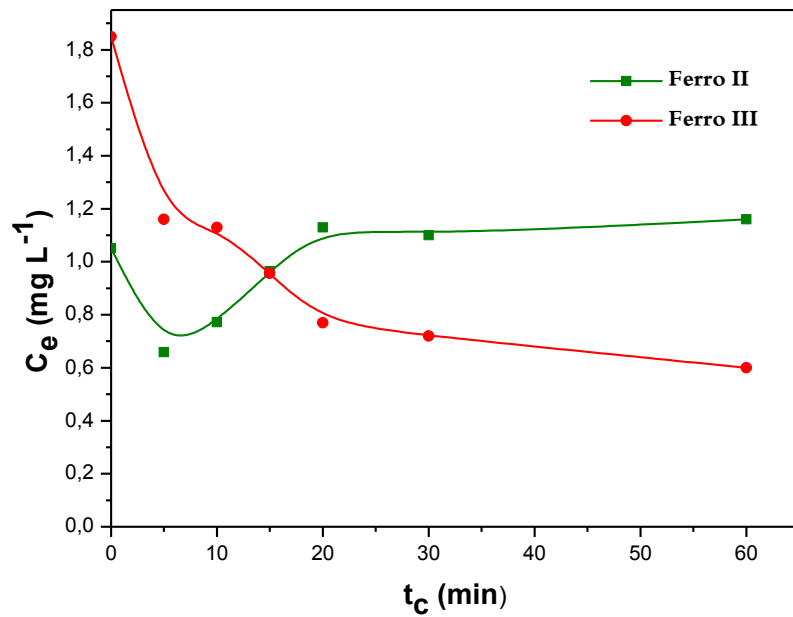


Figura 5.14. Variação de  $C_e$  com  $t_c$  para Fe (II) e Fe (III). Condições:  $T=298$  K;  $pH=3,00$ ;  $M_c=0,025$  g

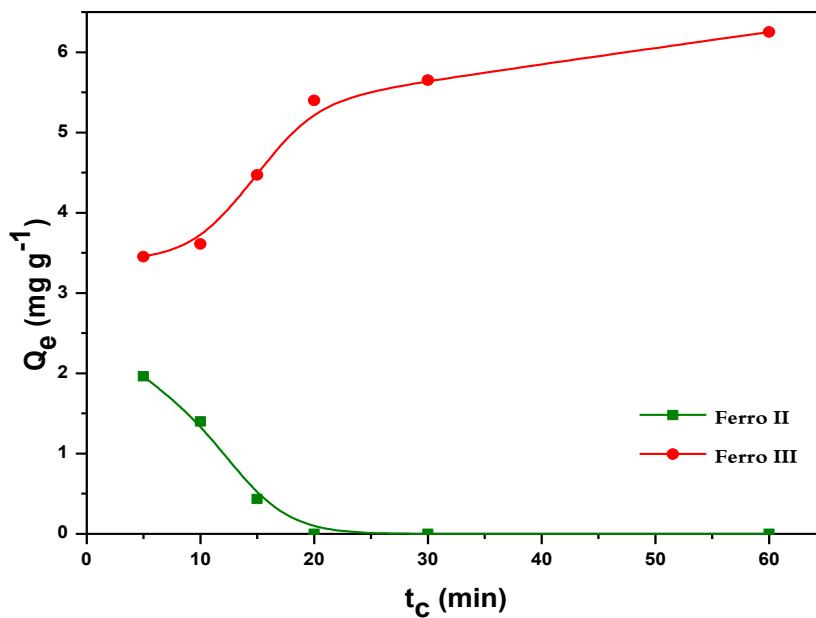


Figura 5.15. Curva cinética de adsorção de Fe (II) e Fe (III). Condições:  $T=298$  K;  $pH=3,00$ ;  $M_c=0,025$  g

Analisando-se a variação nos valores de  $C_e$  para o Ferro total, com o aumento no tempo de contato de 5–60 minutos, Tabela 5.9 e Figura 5.12, pôde-se observar que o valor de  $C_e$  caiu rapidamente nos 5 primeiros minutos de contato, mas depois não variou significativamente, apresentando um valor médio,  $C_{e_{\text{médio}}} = (1,85 \pm 0,06) \text{ mg L}^{-1}$ .

Na Figura 5.13, observa-se que a adsorção do Ferro total pelo carvão CQF foi imediata, pois em um tempo de contato de apenas 5 minutos,  $Q_e$  já alcançara  $5,40 \text{ mg g}^{-1}$ , valor muito próximo do máximo alcançado na experiência ( $5,70 \text{ mg g}^{-1}$ ). Percebe-se também que rapidamente o equilíbrio na adsorção se estabelece.

Ao analisar a Figura 5.14, verifica-se que  $C_e$  do Fe (II) se reduz nos primeiros 5 minutos de contato do adsorvente com a solução. Esta redução em  $C_e$  pode ser atribuída à dois eventos: adsorção do Fe (II) sobre o carvão ou oxidação do Fe (II) a Fe (III). A segunda opção pode ser descartada, pois se ocorresse este processo,  $C_e$  para o Fe (III), aumentaria com o tempo e isto não foi observado. Nesta Figura, observa-se redução na concentração do Fe (III) com o tempo de contato, sendo esta redução mais rápida nos primeiros 5 minutos.

Após 5 minutos de contato,  $C_e$  para o Fe (II) começa a aumentar com  $t_c$ . As causas deste aumento podem ser atribuídas a: dessorção do Fe (II) já adsorvido e/ou redução de Fe (III) a Fe (II) sobre a superfície do carvão. A primeira parece ser a verdadeira, pois se ocorresse redução do Fe (III) a Fe (II), o valor de  $Q_e$  para Fe (II) permaneceria pelo menos igual ao valor inicial e isto não foi observado. Na Figura 5.15 que traz a variação de  $Q_e$  com  $t_c$ , para Fe (II) e Fe (III), verifica-se redução de  $Q_e$  para Fe (II) de 5 – 20 minutos.

A partir de 20 minutos  $C_e$  para Fe (II) atinge o equilíbrio a um valor 7,52% maior que  $C_i$ . Este fato comprova uma pequena redução de Fe (III) a Fe (II). É difícil justificar esta redução, pois conforme Tabela 5.3, o carvão CQF não possui centros básicos de Lewis que possam atuar como doadores de elétrons (BOEHM, 2002).

Para o Fe (III) a adsorção aumenta com o tempo de contato e o equilíbrio de adsorção é alcançado em 30 minutos. Pode-se calcular da Tabela 5.9 que a quantidade de Fe (III) adsorvida entre 5 e 20 minutos ( $1,95 \text{ mg g}^{-1}$ ) é a mesma de Fe (II) dessorvido, no mesmo intervalo de tempo ( $1,96 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Estes fatos comprovam que ocorre deslocamento do Fe (II) pelo Fe (III) dos sítios adsorvidos inicialmente por aquele.

Então, o mecanismo de adsorção do sistema Fe (II)/Fe (III) sobre o CQF ocorre através das seguintes etapas:

- 1) Nos primeiros 5 minutos de contato, íons Fe (II) e Fe (III) são adsorvidos igualmente sobre a superfície do carvão;
- 2) Para  $(5 \leq t_c \leq 20)$  min, os íons Fe (II) são deslocados de seus sítios de adsorção pelos íons Fe (III);
- 3) Quando  $t_c > 20$  minutos, o Fe (II) não é mais adsorvido e a adsorção de Fe (III) aproxima-se do equilíbrio.

A preferência do carvão CQF pelo íon Fe (III) está intimamente relacionada ao tamanho de seu íon (ROCHA et al., 2004). Quanto mais eletropositivo for o íon, menor será seu tamanho. Este decréscimo no tamanho é resultado da perda de elétrons da camada de valência, que conseqüentemente, diminui a distância média dos elétrons em relação ao núcleo e adquire a configuração eletrônica do átomo de gás nobre precedente (ATKINS e JONES, 2006).

Desta forma, como o carvão ativado CQF tem como característica textural a microporosidade e o tamanho do íon Fe (III), 64 pm, é menor do que o íon Fe (II), 76 pm, a adsorção torna-se mais eficiente com o íon Fe (III), pois este tem mais facilidade para alcançar os microporos do carvão. Provavelmente, os íons Fe (II) se alojam inicialmente nos mesoporos, através de ligações mais fracas que são posteriormente substituídos pelos íons Fe (III) (HSIEH e TENG, 2000).

A porcentagem de adsorção de Ferro total em função do tempo de contato está mostrada na Figura 5.16 e as respectivas porcentagens de adsorção para Fe (II) e Fe (III), na Figura 5.17.

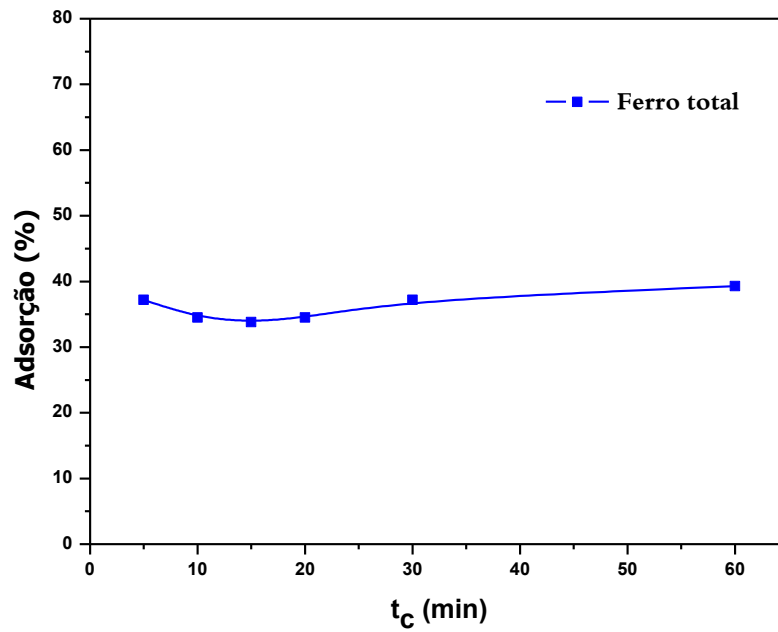


Figura 5.16. Porcentagem de adsorção do Ferro total em função do tempo de contato. Condições:  $T=298$  K;  $pH=3,00$ ;  $M_c=0,025$  g

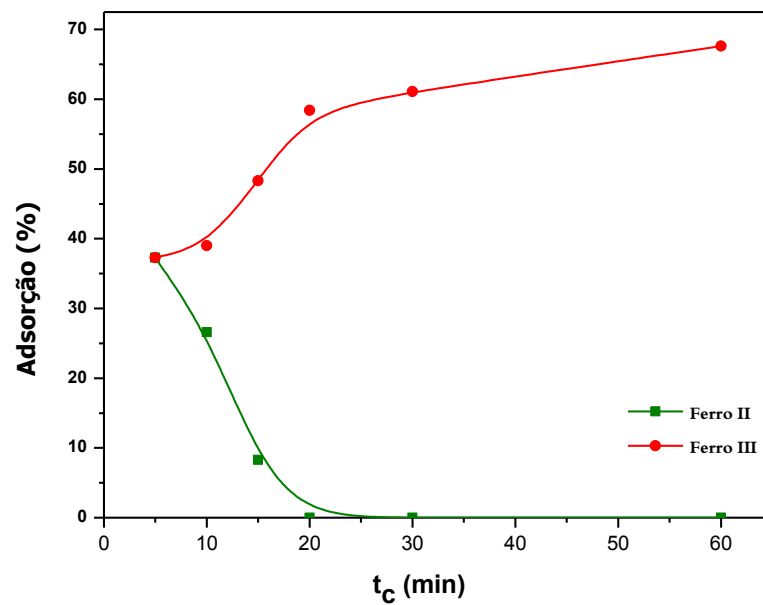


Figura 5.17. Porcentagem de adsorção de Fe (II) e Fe (III) em função do tempo de contato. Condições:  $T=298$  K;  $pH=3,00$ ;  $M_c=0,025$  g



A Figura 5.16 mostra que para o Ferro total, a % Ads praticamente não varia com o tempo de contato e possui uma média em torno de  $(37 \pm 2) \%$ .

Para o Fe (II) a tendência de variação da % Ads com o tempo (Figura 5.17) foi a mesma da curva cinética (Fig. 5.15), ou seja, redução com o tempo, até anulação da adsorção, a partir de 20 minutos, enquanto que para o Fe (III), a % Ads aumenta com o tempo de contato, alcançando mais de 60% de adsorção com 30 minutos de contato.

### 5.2.3 – Efeito da temperatura e massa de carvão

O efeito da temperatura e da massa de carvão na adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) sobre o CA CQF pode ser analisado nas Tabelas 5.10 - 5.12.

Tabela 5.10. Concentração de equilíbrio para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III) em função da temperatura e de  $M_c$ . Condições:  $t_c = 10$  min; pH=3,00;  $C_i$  Ferro total=2,90 mg L<sup>-1</sup>;  $C_i$  Fe (II)=1,05 mg L<sup>-1</sup>;  $C_i$  Fe (III)=1,85 mg L<sup>-1</sup>

$M_c$	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> ) - Ferro total		
	298 K	308 K	318 K
0,025	1,90	1,86	1,51
0,050	2,02	1,79	1,45
0,075	2,19	2,08	1,52
0,10	1,91	1,56	1,43
$M_c$	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> ) - Fe (II)		
	298 K	308 K	318 K
0,025	0,772	0,754	0,738
0,050	0,900	0,850	0,808
0,075	0,912	0,829	0,813
0,10	0,926	0,753	0,783
$M_c$	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> ) - Fe (III)		
	298 K	308 K	318 K
0,025	1,13	1,11	0,772
0,050	1,12	0,940	0,642
0,075	1,28	1,25	0,707
0,10	0,984	0,807	0,647

Tabela 5.11. Quantidade de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) adsorvida por grama de carvão em função da temperatura e da  $M_c$ . Condições:  $t_c = 10$  min;  $pH=3,00$ ;  $C_i$  Ferro total= $2,90$   $mg L^{-1}$ ;  $C_i$  Fe (II)= $1,05$   $mg L^{-1}$ ;  $C_i$  Fe (III)= $1,85$   $mg L^{-1}$

$M_c$	$Q_e$ ( $mg g^{-1}$ ) Ferro total		
	298 K	308 K	318 K
0,025	5,00	5,20	6,95
0,050	2,20	2,78	3,63
0,075	1,18	1,37	2,30
0,10	1,24	1,68	1,84
$M_c$	$Q_e$ ( $mg g^{-1}$ ) Fe (II)		
	298 K	308 K	318 K
0,025	1,40	1,49	1,57
0,050	0,378	0,503	0,608
0,075	0,232	0,370	0,397
0,10	0,156	0,373	0,335
$M_c$	$Q_e$ ( $mg g^{-1}$ ) Fe (III)		
	298 K	308 K	318 K
0,025	3,60	3,70	5,39
0,050	1,82	2,27	3,02
0,075	0,948	0,998	1,90
0,10	1,08	1,30	1,50

Tabela 5.12. Porcentagem de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) adsorvidos em função da temperatura e da  $M_c$ . Condições:  $t_c = 10$  min;  $pH=3,00$ ;  $C_i$  Ferro total= $2,90$  mg L<sup>-1</sup>;  $C_i$  Fe (II)= $1,05$  mg L<sup>-1</sup>;  $C_i$  Fe (III)= $1,85$  mg L<sup>-1</sup>

$M_c$	% Ads		
	Ferro total		
	298 K	308 K	318 K
0,025	34,5	35,9	47,9
0,050	30,3	38,3	50,0
0,075	24,5	28,3	47,6
0,10	34,1	46,2	50,7
$M_c$	% Ads		
	Fe (II)		
	298 K	308 K	318 K
0,025	26,5	28,3	29,8
0,050	14,4	19,1	23,1
0,075	13,2	21,1	22,6
0,10	11,9	28,4	25,5
$M_c$	% Ads		
	Fe (III)		
	298 K	308 K	318 K
0,025	38,9	40,0	58,2
0,050	39,4	49,2	65,3
0,075	30,8	32,4	61,8
0,10	46,8	56,4	65,0

Analisando-se os dados da Tabela 5.10, conclui-se que para uma dada temperatura,  $C_e$  do Ferro total, Fe (II) e Fe (III), praticamente independe da massa do adsorvente. Calculou-se, então os valores médios de  $C_e$  em cada temperatura, apresentados na Tabela 5.13, com seus respectivos desvios-padrão.

Tabela 5.13. Concentração média de equilíbrio do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) e seus respectivos desvios padrão, nas três temperaturas

T (K)	$C_e$ médio ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
	Fe total	Fe (II)	Fe (III)
298	$2,0 \pm 0,1$	$0,88 \pm 0,07$	$1,1 \pm 0,1$
308	$1,8 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,2$
318	$1,48 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,06$

Da Tabela 5.13, percebe-se redução na concentração de equilíbrio para Ferro total, Fe (II) e Fe (III) com o aumento na temperatura indicando que a adsorção aumenta com o aumento na temperatura de 298–318 K. A literatura especializada registra que quando a adsorção aumenta com a elevação da temperatura, o processo é de natureza química (KHEZAMI e CAPART, 2005).

A variação de  $Q_e$  com  $M_c$ , nas três temperaturas, para Ferro total é apresentada na Figura 5.18 e para o Fe (II) e Fe (III), é apresentada nas Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente.

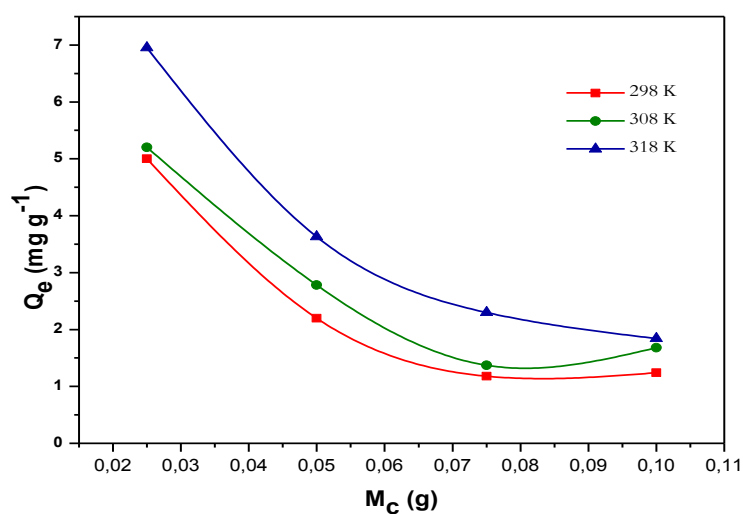


Figura 5.18. Quantidade de Ferro total adsorvida em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições:  $\text{pH}=3,00$ ;  $t_c=10$  min;  $C_i \approx 2,90$   $\text{mg L}^{-1}$

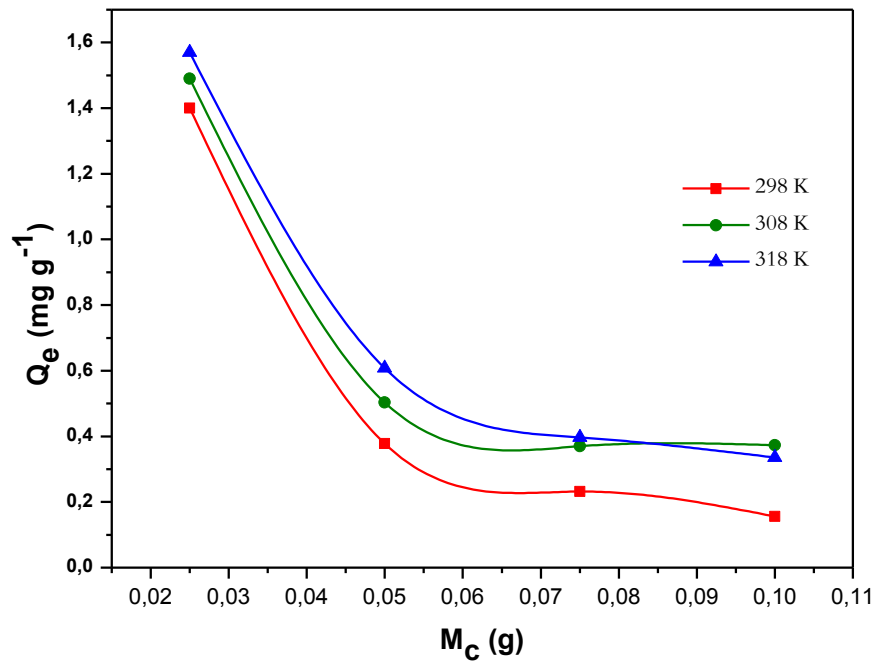


Figura 5.19. Quantidade de Ferro (II) adsorvida em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00;  $t_c=10$  min;  $C_i \approx 1,05$  mg L<sup>-1</sup>

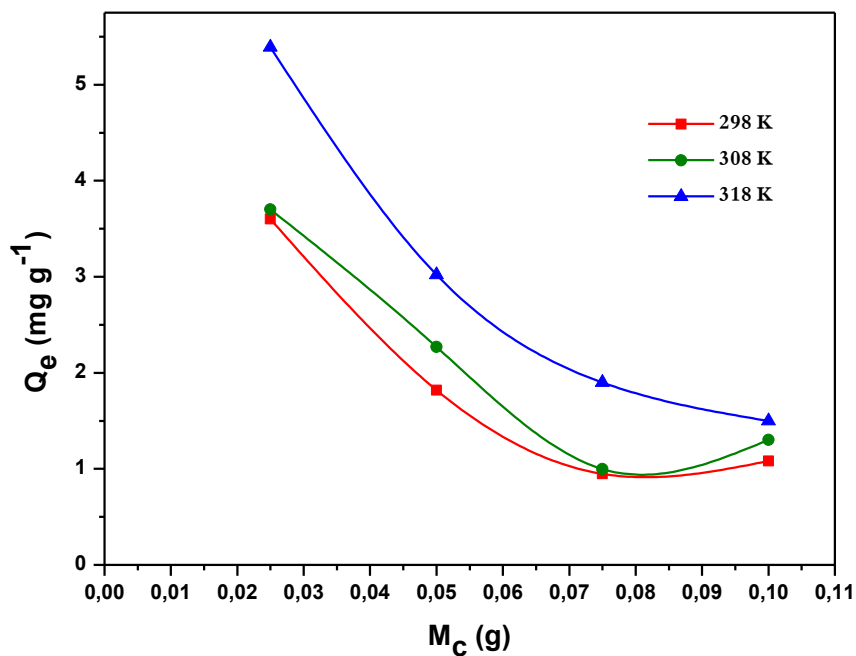


Figura 5.20. Quantidade de Ferro (III) adsorvida em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00;  $t_c=10$  min;  $C_i \approx 1,85$  mg L<sup>-1</sup>

Das Figuras 5.18 – 5.20 observaram que as variações em  $Q_e$  com  $M_c$  para Ferro total, Fe (II) e Fe (III) apresentaram comportamento semelhante nas três

temperaturas. A adsorção diminui com o aumento da massa do adsorvente, sendo esta variação muito grande nas massas menores. A explicação para a diminuição de  $Q_e$  com o aumento da  $M_c$  reside na semelhança entre as cargas do CA e dos íons do Ferro, provocando sua repulsão. Portanto, o aumento na massa do adsorvente diminui a interação entre o adsorvente e os adsorbatos (PELEKANI e SNOEYINK, 2000).

Observa-se, também, que  $Q_e$  aumenta com o aumento na temperatura, para todas as espécies de Ferro. Com a elevação da temperatura ocorre o aumento na velocidade de difusão dos íons da interface para o interior dos poros, como resultado da redução na viscosidade da solução. Este fato indica que a adsorção do ferro sobre o carvão CQF é química (KHEZAMI e CAPART, 2005).

Para o Fe (II), Figura 5.19, a adsorção foi mais significativa na temperatura maior, mas a diferença nos valores de  $Q_e$  de uma temperatura para outra não foi tão relevante. Para o Fe (III) (Figura 5.20), os valores de  $Q_e$  a 298 e 308 K são próximos, mas a 318 K, a quantidade adsorvida é maior.

Da Tabela 5.12, foi construído o gráfico da % Ads em função de  $M_c$  para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III), nas três temperaturas, ver Figuras 5.21-5.23, respectivamente.

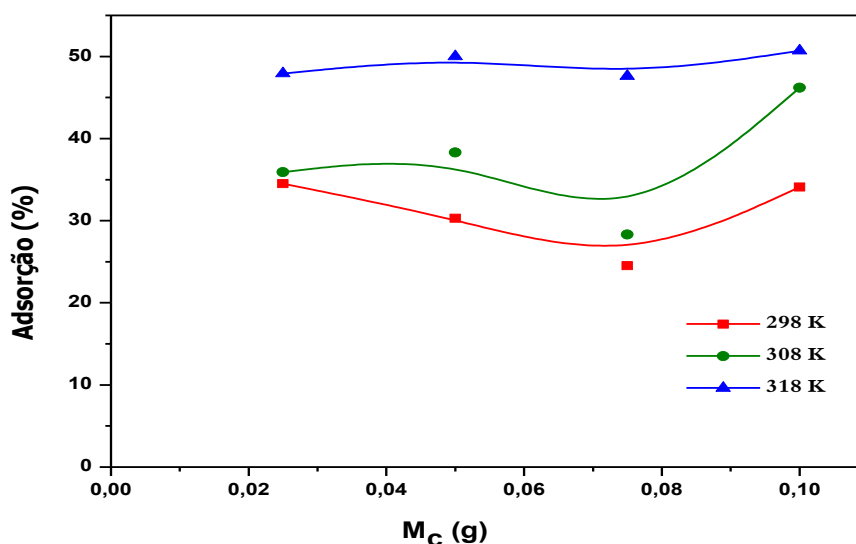


Figura 5.21. Porcentagem de adsorção de Ferro total em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00;  $t_c=10$  min;  $C_i \approx 2,90$  mg L<sup>-1</sup>

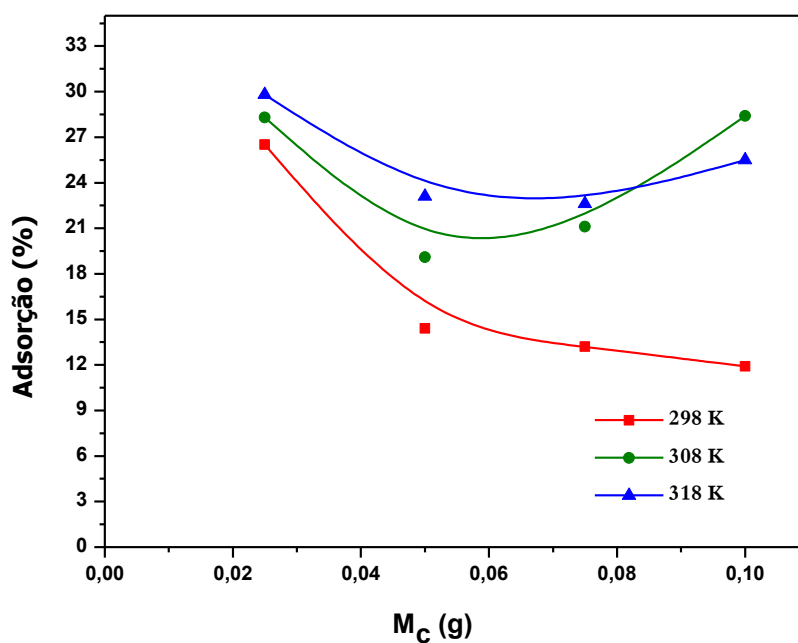


Figura 5.22. Porcentagem de adsorção de Fe (II) em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00;  $t_c=10$  min;  $C_i \approx 1,05$  mg L<sup>-1</sup>

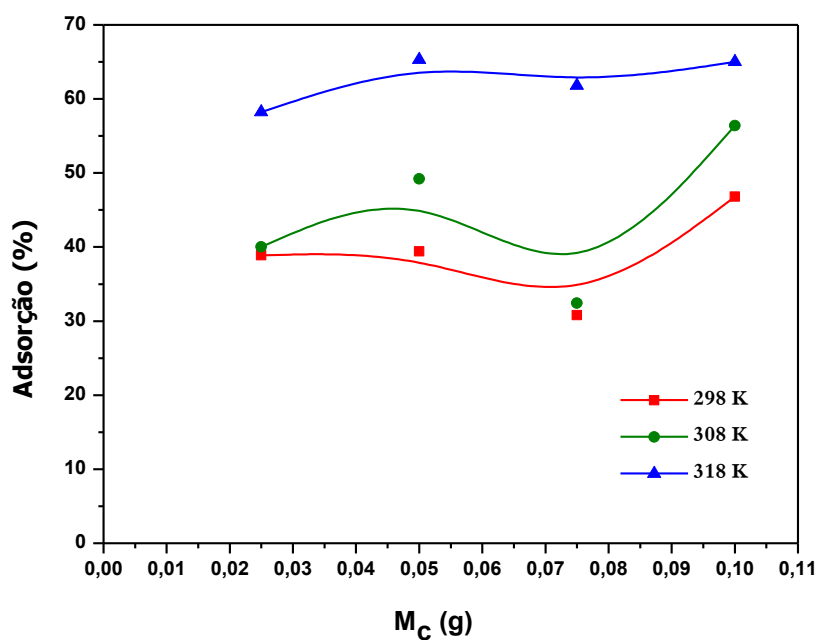


Figura 5.23. Porcentagem de adsorção de Fe (III) em função da massa de carvão para diferentes temperaturas. Condições: pH=3,00;  $t_c=10$  min;  $C_i \approx 1,85$  mg L<sup>-1</sup>

Na Figura 5.21, observa-se que a eficiência na remoção de Ferro total a 298 e 308 K apresenta comportamento semelhante. A % Ads diminui com o aumento na massa do carvão até  $M_c = 0,075$  g, aumentando para valores maiores de  $M_c$ . Enquanto que a 318 K, a % Ads de Ferro total é maior do que nas outras temperaturas e é também praticamente independente de  $M_c$ .

Analisando o sistema Fe (II)/Fe(III), observa-se que para o Fe (III), Figura 5.23, o comportamento da curva foi semelhante ao do Ferro total. À temperatura de 298 K, tanto o Fe (II), quanto para o Fe (III), a % Ads diminuem com o aumento de  $M_c$ . Mas, no caso do Fe (II), esta redução segue até  $M_c = 0,050$  g, permanecendo constante para maiores valores de  $M_c$ . Enquanto que para o Fe (III), a redução vai até  $M_c = 0,075$  g e a partir daí, ocorreu um aumento na % Ads.

Observou-se também que a % Ads aumentou com o aumento da temperatura para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III).

Então, diante dos melhores resultados obtidos nos estudos do efeito do tempo de contato, pH e massa de carvão relevando e levando-se em consideração aspectos experimentais, foram escolhidos os parâmetros experimentais que estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Condições selecionadas para realização das experiências de adsorção

Carvão	$M_c$ (g)	$t_c$ (min)	pH	$C_i$ (mg L <sup>-1</sup> )
<b>CQF</b>	0,025	10	3,00	3,000



## 5.2.4 – Equilíbrio de adsorção

### 5.2.4.1- Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) sobre o CA CQF construídas com os dados das Tabelas 5.10 e 5.11, nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, são apresentadas nas Figuras 5.24 – 5.26, respectivamente.

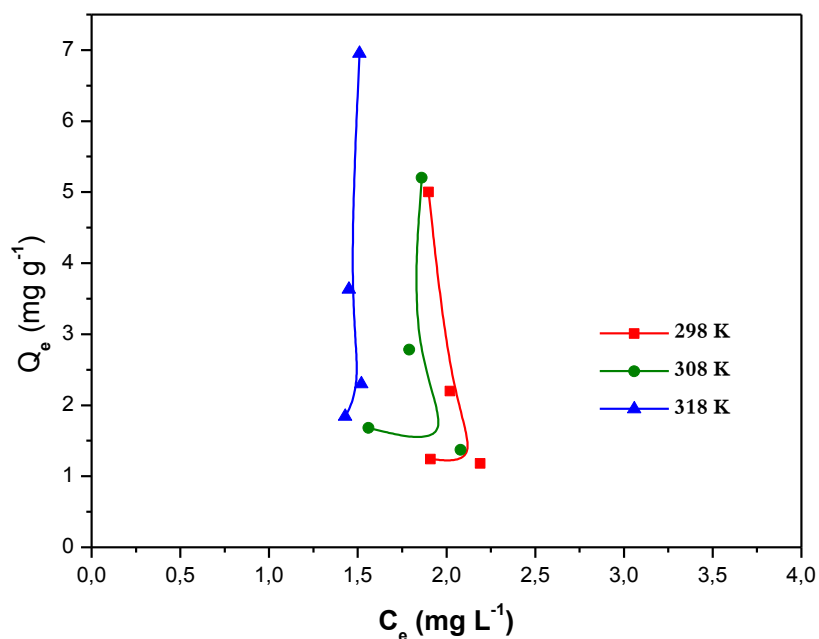


Figura 5.24. Isoterma de adsorção do Ferro total

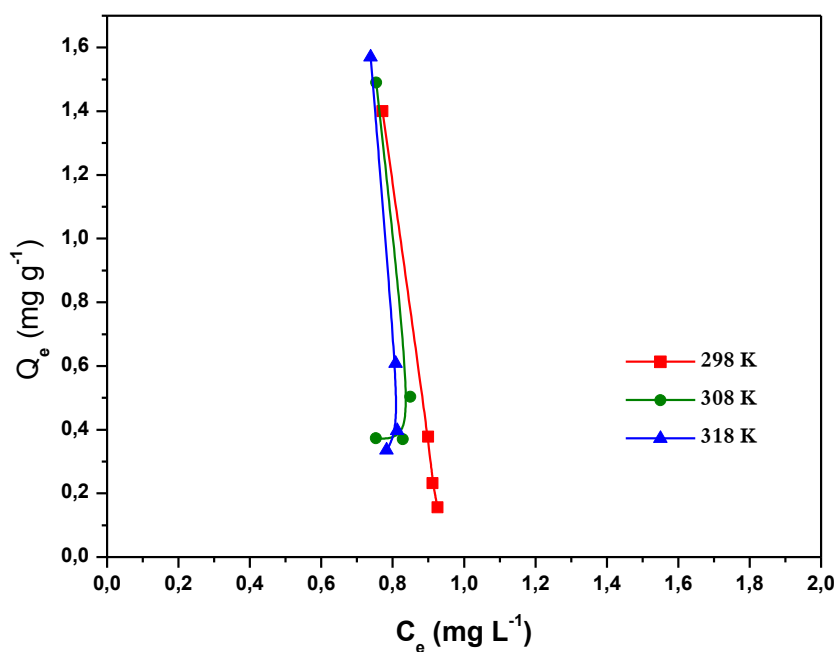


Figura 5.25. Isoterma de adsorção do Fe (II)

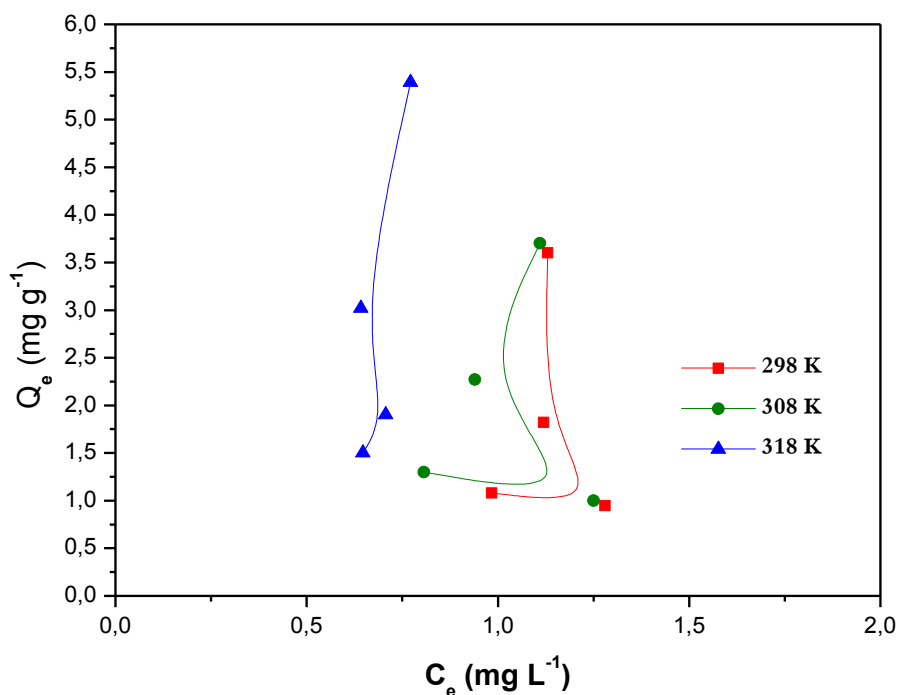


Figura 5.26. Isoterma de adsorção do Fe (III)

As isotermas obtidas não apresentaram formas previstas pelos modelos da IUPAC (KHEZAMI e CAPART, 2005) ou Giles (AYRANCI e HODA, 2004). São isotermas verticais, raramente encontradas na literatura (PELEKANI e SNOEYINK, 2000).

A forma da isoterma do Fe (III) acompanhou a do Ferro total. Em cada temperatura e para cada forma do ferro em solução, C<sub>e</sub> é aproximadamente constante tendo sido encontrados seus valores médios, já apresentados na Tabela 5.13.

#### 5.2.4.2 – Equilíbrio de adsorção para Ferro total, Fe (II) e Fe (III)

Os dados utilizados nos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich para o Ferro total, nas três temperaturas, estão apresentados nas Tabelas 5.15 – 5.17. Os dados dos modelos para Fe (II) e Fe (III) estão mostrados nas Tabelas 5.18 – 5.20 e Tabelas 5.21 – 5.23, respectivamente. Para ambas as espécies de Ferro, utilizaram-se os valores de C<sub>e</sub> e Q<sub>e</sub> (Tabelas 5.10 e 5.11, respectivamente).

Tabela 5.15. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Ferro total.  
Condição: T=298K

<b>Mc (g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,200	0,526	0,699	0,279
0,050	0,455	0,495	0,342	0,305
0,075	0,847	0,457	0,072	0,340
0,10	0,806	0,524	0,093	0,281

Tabela 5.16. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Ferro total.  
Condição: T=308K

<b>Mc (g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,192	0,538	0,716	0,270
0,050	0,360	0,559	0,444	0,253
0,075	0,730	0,481	0,137	0,318
0,10	0,595	0,641	0,225	0,193

Tabela 5.17. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Ferro total.  
Condição: T=318K

<b>Mc (g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,144	0,662	0,842	0,179
0,050	0,275	0,690	0,560	0,161
0,075	0,435	0,658	0,362	0,182
0,10	0,543	0,699	0,265	0,155

Tabela 5.18. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (II).  
Condição: T=298 K

<b>Mc</b> <b>(g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,714	1,30	0,146	-0,112
0,050	2,65	1,11	-0,423	-0,046
0,075	4,31	1,10	-0,635	-0,040
0,10	6,41	1,08	-0,807	-0,033

Tabela 5.19. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (II).  
Condição: T=308 K

<b>Mc</b> <b>(g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,671	1,33	0,173	-0,123
0,050	1,99	1,18	-0,298	-0,071
0,075	2,70	1,21	-0,432	-0,081
0,10	2,68	1,33	-0,428	-0,123

Tabela 5.20. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (II).  
Condição: T=318 K

<b>Mc</b> <b>(g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,637	1,36	0,196	-0,132
0,050	1,65	1,24	-0,216	-0,093
0,075	2,52	1,23	-0,401	-0,090
0,10	2,99	1,28	-0,475	-0,106

Tabela 5.21. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (III).  
Condição: T=298 K

<b>Mc (g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,278	0,885	0,556	0,053
0,050	0,549	0,893	0,260	0,049
0,075	1,06	0,781	-0,023	0,107
0,10	0,926	1,02	0,033	-0,007

Tabela 5.22. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (III).  
Condição: T=308 K

<b>Mc (g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,270	0,901	0,568	0,045
0,050	0,441	1,06	0,356	-0,027
0,075	1,00	0,800	-0,001	0,097
0,10	0,769	1,24	0,114	-0,093

Tabela 5.23. Parâmetros dos Modelos de Langmuir e Freundlich para Fe (III).  
Condição: T=318 K

<b>Mc (g)</b>	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
	<b>1/Qe</b>	<b>1/Ce</b>	<b>log Qe</b>	<b>log Ce</b>
0,025	0,186	1,30	0,732	-0,112
0,050	0,331	1,56	0,480	-0,192
0,075	0,526	1,41	0,279	-0,151
0,10	0,667	1,55	0,176	-0,189

Os gráficos referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich para o Fe (II) a 298 K estão apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28, respectivamente.

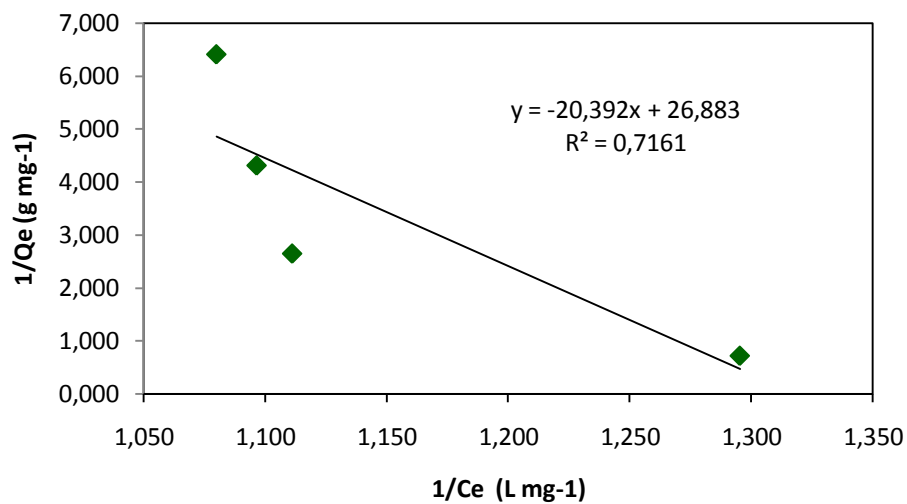


Figura 5.27. Modelo de Langmuir para Fe (II). Condição: T=298 K

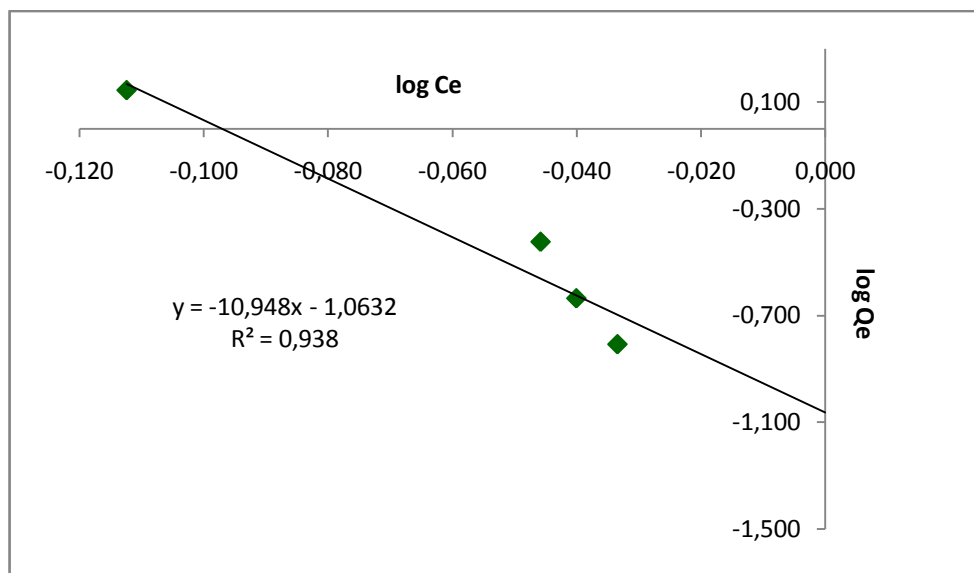


Figura 5.28. Modelo de Freundlich para Fe (II). Condição: T=298 K

Os gráficos de Langmuir e Freundlich, para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III), nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, forneceram valores de coeficiente de correlação linear muito baixos, indicando a não adaptabilidade dos modelos de Langmuir e Freundlich para explicar o comportamento da adsorção destas espécies sobre o carvão CQF, resultado já previsível pela análise da forma das isotermas de adsorção, Figuras 5.24 – 5.26.

Apenas para o Fe (II) a 298 K, o modelo de Freundlich apresentou o maior valor de  $R^2$  (0,938), mas pode ser um resultado casual, pois o valor de  $n$  foi menor que 1 ( $n = -0,0913$ ) e segundo NAMANE et al. (2005), o modelo é favorável quando  $1 < n < 10$ .

A 308 e 318 K os valores dos coeficientes de correlação foram muito baixos e por este motivo, os correspondentes gráficos não foram apresentados.

Então, acredita-se que a interação do Ferro em suas duas formas, Fe (II) e Fe (III), com o carvão CQF é do tipo adsorção química e esta acontece até que é alcançada uma concentração de equilíbrio do íon na solução.

O pH do ponto de carga zero do carvão CQF indica que a pH 3,0, a superfície do carvão é positiva, logo os grupos ácidos do carvão estão protonados e a adsorção dos íons do ferro ocorre por um mecanismo de troca iônica, segundo a reação de equilíbrio, Equação (5.1) (MESQUITA et al., 2006).



A constante de adsorção ( $K_{\text{ad}}$ ) pode ser calculada segundo a Equação (4.5), vista anteriormente. Utilizou-se os valores de  $C_e$  médio da Tabela 5.13. A Tabela 5.24 mostra os valores de  $K_{\text{ad}}$ , calculadas para as diferentes espécies do ferro em solução, nas três temperaturas.

Tabela 5.24. Valores de  $K_{ad}$  das diferentes formas do ferro. Condições:  $M_c = 0,025$  g;  $T = 298, 308$  e  $318$  K;  $C_i \approx (2,90 ; 1,05 ; 1,85)$  mg L<sup>-1</sup>, para Ferro total, Fe (II) e Fe (III), respectivamente

T (K)	$K_{ad}$		
	Fe total	Fe (II)	Fe (III)
298	4,50	0,855	3,75
308	5,50	1,26	4,25
318	7,10	1,31	5,80

Para uma mesma espécie do ferro, a constante de equilíbrio de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, coerente com o aumento da adsorção com a temperatura, verificada anteriormente (Item 5.2.3).

As constantes de equilíbrio para a adsorção do Fe (III) são maiores do que para a adsorção do Fe (II), comprovando a maior afinidade entre o Fe (III) e o carvão CQF, especialmente a 318 K em que a diferença é mais acentuada e coerente com a afirmação de ROCHA et al. (2004).

### 5.2.5. Parâmetros termodinâmicos

#### 5.2.5.1. Parâmetros para Ferro total, Fe (II) e Fe (III)

Os dados utilizados na determinação dos parâmetros termodinâmicos para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III) estão mostrados na Tabela 5.25. Os valores de  $K_{ad}$  já foram apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.25. Dados para a construção do gráfico de Van't Hoff para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III). Condições:  $T = 298, 308$  e  $318$  K;  $C_i \approx (2,90; 1,05; 1,85)$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente

$1/T \times 10^{-3} (K^{-1})$	$\ln K_{ad}$		
	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)
3,36	1,50	- 0,157	1,32
3,25	1,70	0,231	1,45
3,15	1,96	0,270	1,76



Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  calculados a partir do gráfico de Van't Hoff (Figuras 5.29 - 5.31) estão apresentados na Tabela 5.26.

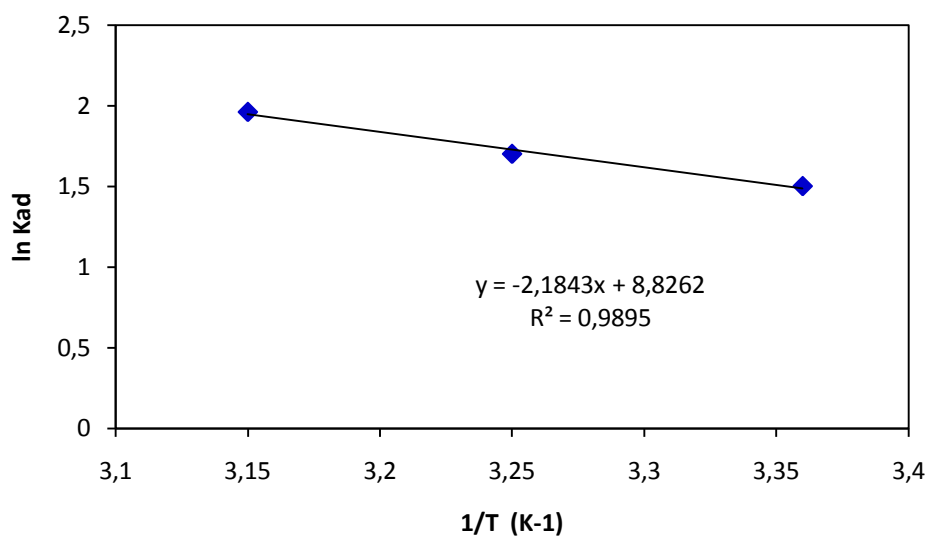


Figura 5.29. Gráfico de Van't Hoff para Ferro total. Condições:  $C_i \approx 2,90 \text{ mg L}^{-1}$

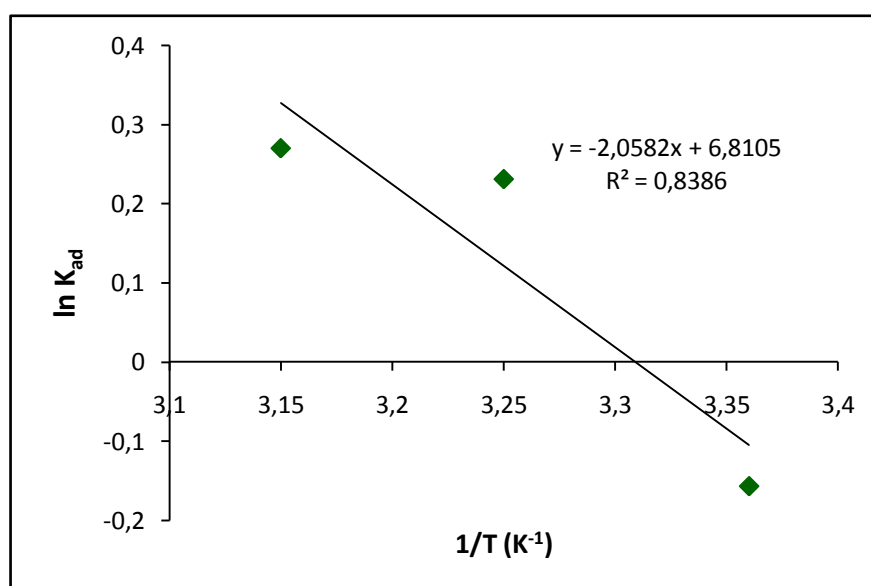


Figura 5.30. Gráfico de Van't Hoff para Fe (II). Condições:  $C_i \approx 1,05 \text{ mg L}^{-1}$

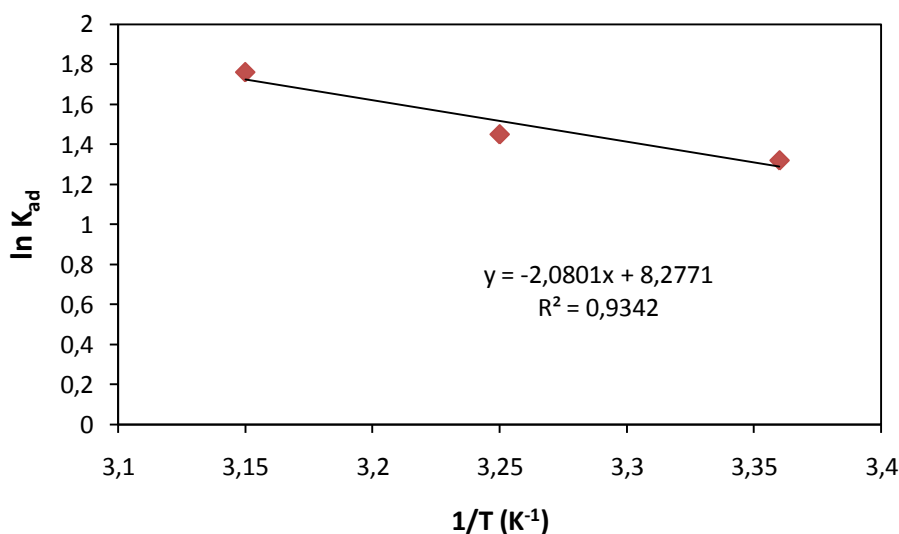


Figura 5.31. Gráfico de Van't Hoff para Fe (III). Condições:  $C_i \approx 1,85 \text{ mg L}^{-1}$

Tabela 5.26. Valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III)

Parâmetros	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)
$\Delta H \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	18,2	17,1	17,3
$\Delta S \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$	73,4	56,6	68,8

O processo de adsorção foi endotérmico, sendo este tipo de processo favorecido com a elevação da temperatura (GÖK et al., 2008; NGAH et al., 2007). O valor baixo do calor de adsorção obtido neste estudo indica que a adsorção é, provavelmente, devido à fisiosorção (GÖK et al., 2008; NGAH et al., 2007; OHE et al., 2003). No estudo da isoterma foi reportado que o mecanismo da adsorção ocorreu por troca iônica, contudo é óbvio da entalpia de adsorção de que a fisiosorção também toma parte na adsorção em que o adsorbato adere à superfície através de interações intermoleculares fracas (NGAH et al., 2007).

O fator entrópico também foi positivo para todas as espécies de ferro e contribui para o aumento na desordem do processo a temperaturas mais elevadas (CHAKRAVARTY et al., 2008; GÖK et al., 2008; KALAVATHY et al., 2005; KARTHIKEYAN et al., 2005; SEKAR et al., 2004). Os valores de  $\Delta G$  estão apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27. Valores de  $\Delta G$  para a adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) no CA CQF. Condições:  $C_i \approx (2,90; 1,05; 1,85)$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente

T (K)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)
298	-21,8	-16,9	-20,5
308	-22,6	-17,4	-21,2
318	-23,3	-18,0	-21,9

De acordo com os resultados da Tabela 5.27, pôde-se observar que os diferentes tipos de Ferro apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. A adsorção foi espontânea, nas três temperaturas, pois os valores da energia livre de Gibbs foram negativos, tornando a reação ainda mais espontânea com o aumento da temperatura (GÖK et al., 2008).

### 5.2.6. Modelos cinéticos

Os resultados da curva cinética de adsorção para  $M_c=0,025$  g foram tratados pelos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem e os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.28. Os valores de  $Q_t$  utilizados no cálculo já foram apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.28. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem

t (min)	ln (Q <sub>e</sub> -Q <sub>t</sub> )			t/Q <sub>t</sub>		
	Fe (II)	Fe (III)	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)	Ferro total
5	0,673	1,03	-1,20	2,55	1,45	0,926
10	0,336	0,971	-0,357	7,14	2,77	2,00
15	-0,832	0,577	-0,223	34,5	3,36	3,06
20	-	-0,163	-0,357	-	3,70	4,00
30	-	-0,511	-1,20	-	5,31	5,56

A Figura 5.32 apresenta o resultado da aplicação do modelo cinético de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Ferro total, enquanto que as Figuras 5.33 e 5.34 são referentes aos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para o Fe (II), respectivamente, e as Figuras 5.35 e 5.36 se referem ao Fe (III).

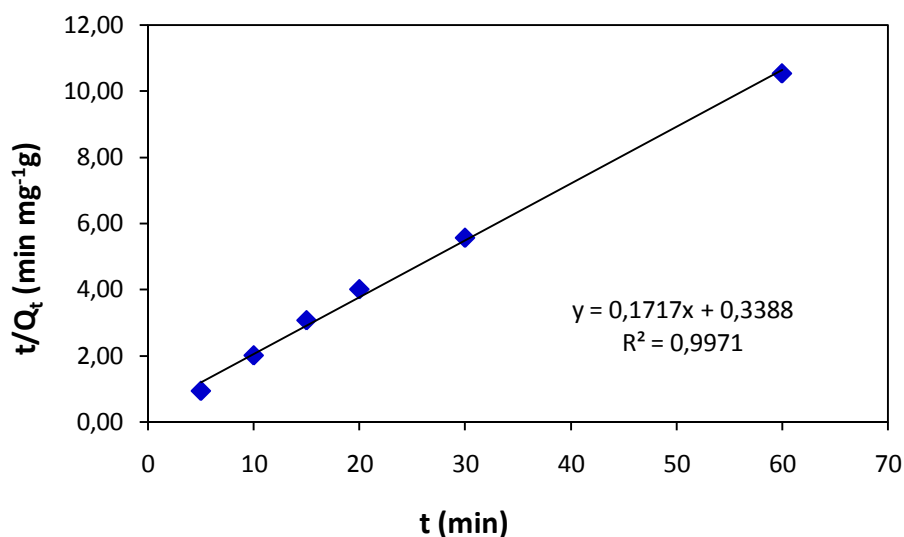


Figura 5.32. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para adsorção de Ferro total

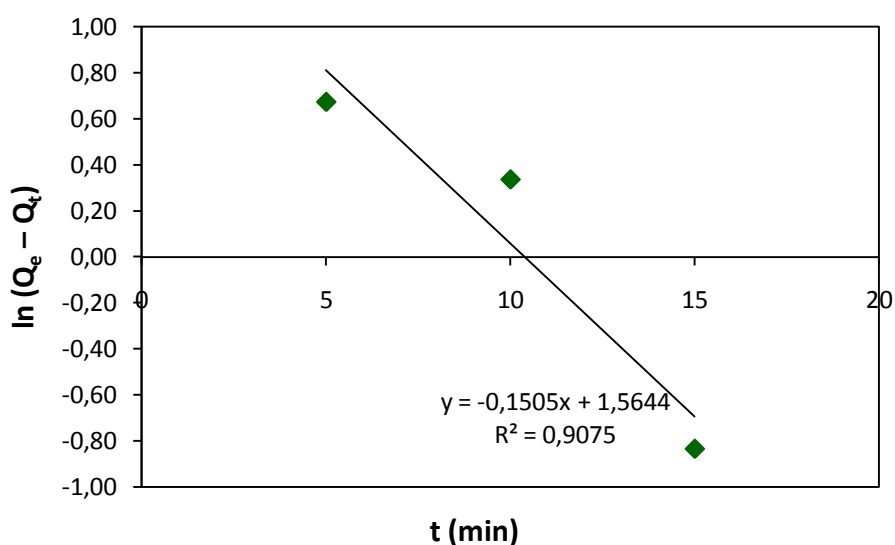


Figura 5.33. Modelo cinético de pseudo primeira-ordem para adsorção de Fe (II)

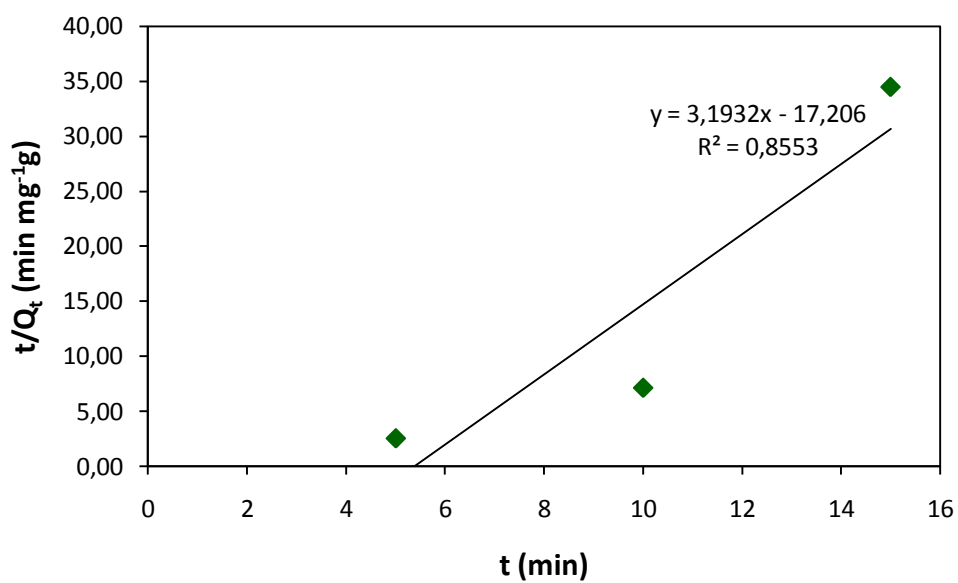


Figura 5.34. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para adsorção de Fe (II)

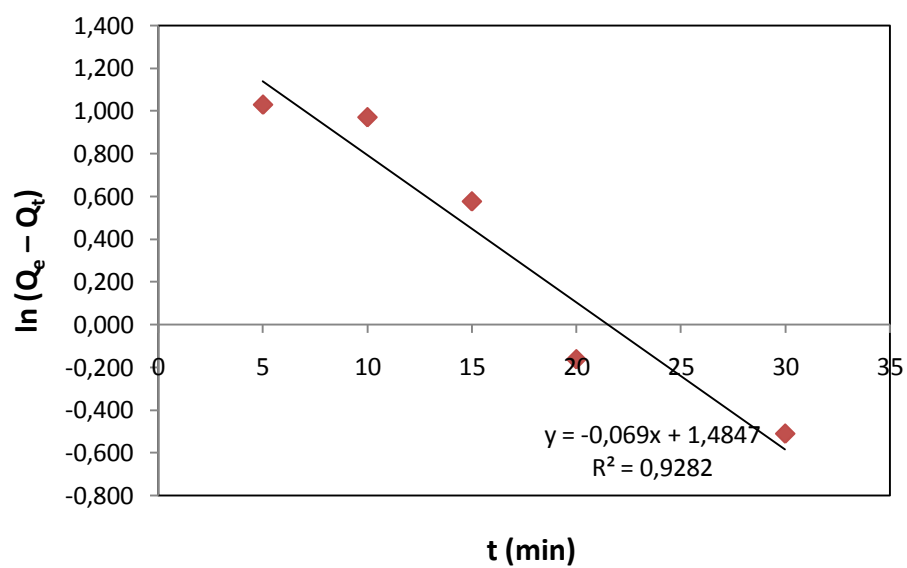


Figura 5.35. Modelo cinético de pseudo primeira-ordem para adsorção de Fe (III)

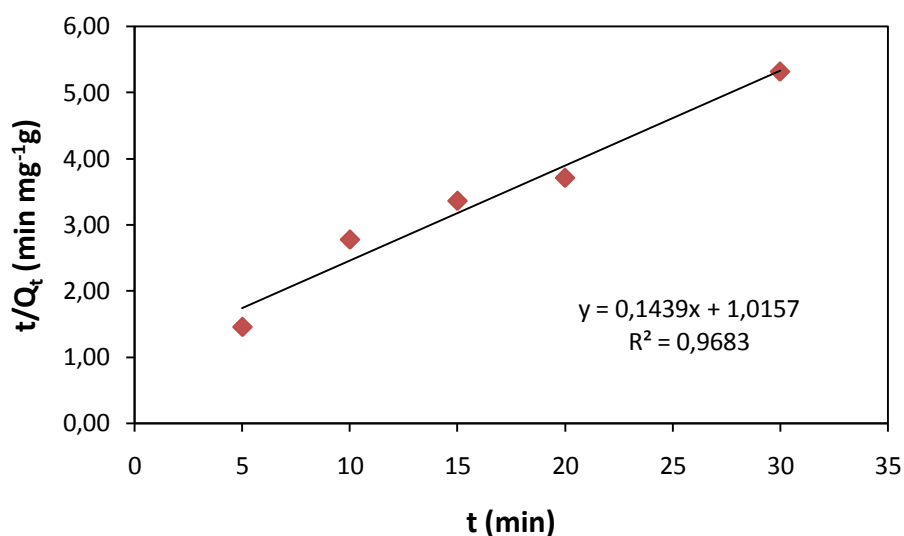


Figura 5.36. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para adsorção de Fe (III)

As constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III) com seus respectivos coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 5.29.

Tabela 5.29. Parâmetros cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III)

Íon	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo primeira - ordem			Pseudo segunda - ordem		
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	Q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
Fe total	5,70	-	-	-	0,0871	5,82	0,9971
Fe (II)	1,96	0,151	4,78	0,9075	- 0,593	0,313	0,8553
Fe (III)	6,25	0,069	4,41	0,9282	0,0204	6,95	0,9683

A decisão a respeito dos modelos cinéticos que regem os processos de adsorção do Ferro total, Fe (II) e Fe (III) puderam ser tomadas, após análise dos dados da Tabela 5.29.

Para o Ferro total, o modelo de pseudo primeira-ordem não se adequou e por isto não foi apresentado, mas seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem, com elevado coeficiente de correlação linear e Q<sub>e</sub> foi muito próximo ao Q<sub>máx</sub> experimental.

No caso da adsorção do Fe (II), o valor de  $R^2$  para o modelo de pseudo primeira-ordem é um pouco melhor do que o de pseudo segunda-ordem, mas os valores de  $Q_m$  calculados com os dois modelos foram diferentes do  $Q_m$  experimental, indicando que nenhum dos dois modelos foi adequado para descrever a cinética da adsorção.

Para a adsorção do Fe (III), o valor de  $R^2$  do modelo de pseudo segunda-ordem foi maior do que o valor do modelo de pseudo primeira-ordem e isto quer dizer que a adsorção do Fe (III) segue cinética de pseudo segunda-ordem. O valor de  $Q_m$  calculado do Fe (III) também foi muito próximo do  $Q_m$  experimental, como pode ser observado na Tabela 5.29 e este fato também confirma a adaptabilidade do modelo de pseudo segunda-ordem.

#### 5.2.6.1. Modelo de difusão intrapartícula

A Tabela 5.30 apresenta os dados utilizados na construção do gráfico de difusão intrapartícula para Ferro total, Fe (II) e Fe (III), enquanto que os respectivos gráficos são ilustrados nas Figuras 5.37 – 5.39.

Tabela 5.30. Dados do gráfico de difusão intrapartícula nas diferentes espécies de Ferro

$t^{1/2}$ (min) <sup>1/2</sup>	$Q_t$ (mg g <sup>-1</sup> )		
	Ferro total	Fe (II)	Fe (III)
2,24	5,41	1,96	3,45
3,16	5,00	1,40	3,61
3,87	4,89	0,44	4,45
4,47	5,00	0,00	5,40
5,48	5,42	0,00	5,65
7,75	5,70	0,00	6,25

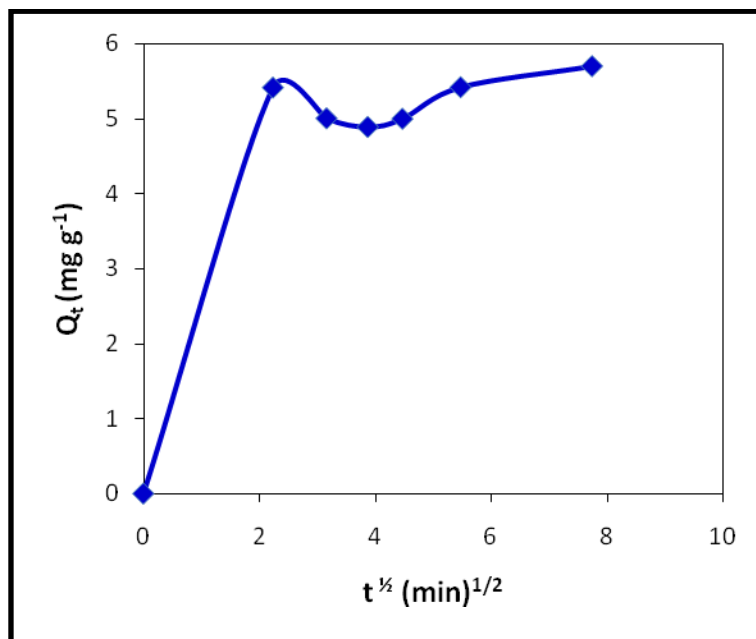


Figura 5.37. Gráfico da Difusão Intrapartícula para adsorção de Ferro total

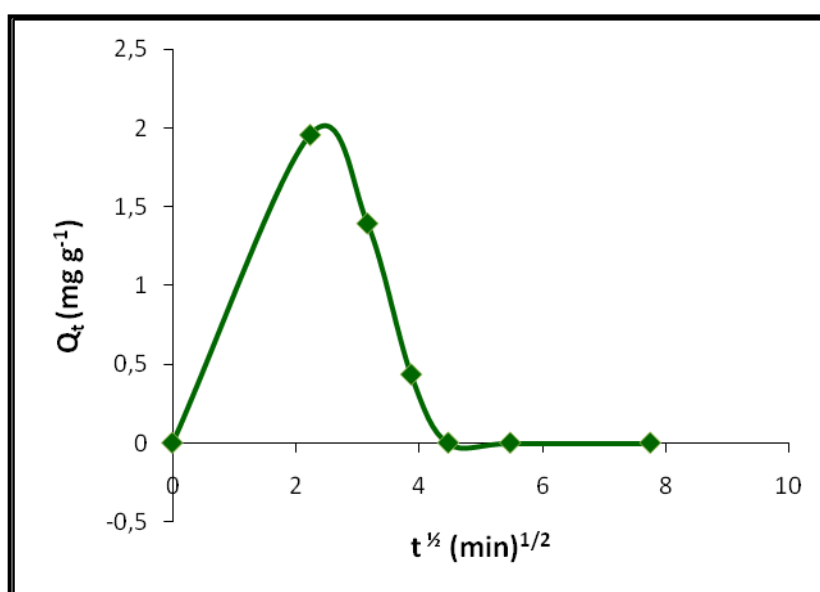


Figura 5.38. Gráfico da Difusão Intrapartícula para adsorção de Fe (II)



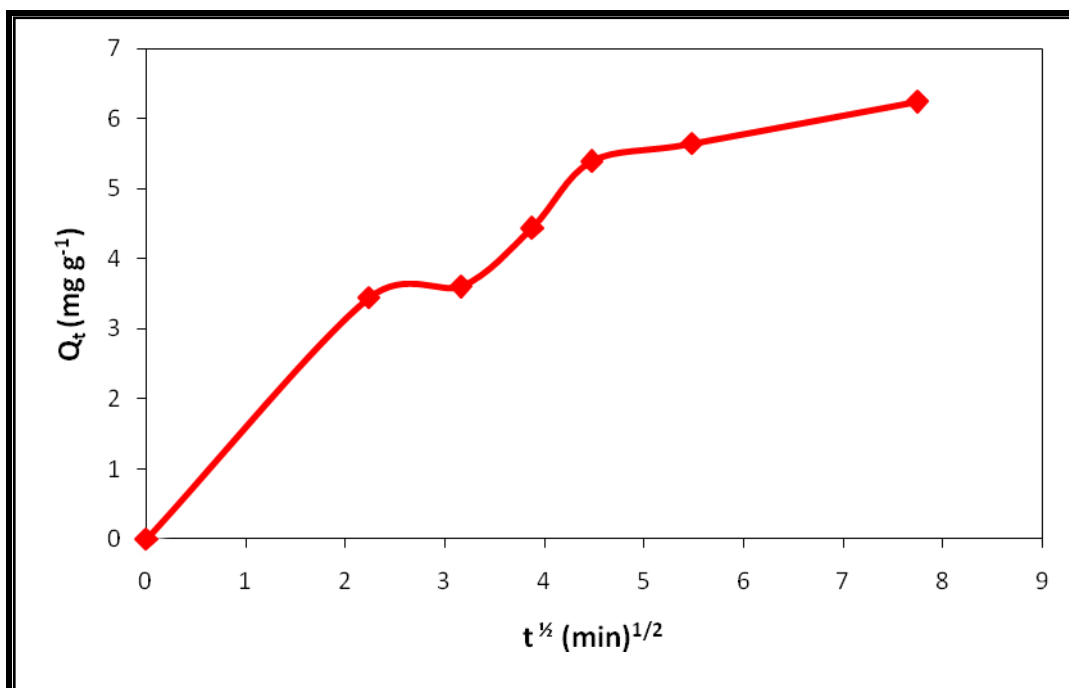


Figura 5.39. Gráfico da Difusão Intrapartícula para adsorção de Fe (III)

Os gráficos da difusão intrapartícula mostram que os processos de adsorção do Fe (II) e Fe (III) envolvem três etapas, enquanto que para o Ferro total acontece um desvio de comportamento comum (NGAH et al., 2007). A primeira etapa equivale à difusão da espécie de Ferro para a superfície do adsorvente, ocorrendo nos 5 minutos iniciais. Para o Fe (III), entre 5 – 20 minutos acontece a etapa de difusão intrapartícula e a partir de 30 minutos ocorre a terceira etapa referente ao equilíbrio da adsorção.

Como a reta da segunda etapa não passa pela origem, esta não é a única etapa determinante da velocidade da adsorção (NGAH et al., 2007).

No caso do gráfico referente ao Fe (II), a segunda etapa envolve o afastamento gradual do íon da superfície do adsorvente, entre 5 – 20 minutos.

Este processo que acontece com o Fe (II) acaba afetando o comportamento do Ferro total e observa-se também uma leve redução na adsorção na segunda etapa.

Os parâmetros calculados com o modelo de difusão intrapartícula, para o Fe (II) e Fe (III) estão apresentados na Tabela 5.31.

Tabela 5.31. Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula para o Fe (II) e Fe (III)

Íon	$k_{dif}$	Efeito da difusão através da interface ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
Fe (II)	0,917	4,10	0,9753
Fe (III)	0,872	1,23	0,8713

Observa-se na Tabela 5.31 que as velocidades de difusão intrapartícula para o Fe (II) e Fe (III) foram bastante parecidas (0,917 e 0,872, respectivamente).

Para o Fe (II), o valor de  $R^2$  obtido com o modelo de difusão intrapartícula (0,975) foi superior aos dos modelos de pseudo primeira-ordem (0,9075) ou de pseudo segunda-ordem (0,8553), portanto a dessorção do Fe (II) que ocorre entre 5-20 min segue o modelo de difusão intrapartícula, tendo uma espessura da interface de  $4,10\ mg\ g^{-1}$ .

Para o Fe (III), o valor de  $R^2$  obtido com o modelo de difusão intrapartícula (0,8713) foi menor do que o modelo de pseudo primeira-ordem (0,9282) ou o de pseudo segunda-ordem (0,9683). Então, a adsorção do Fe (III) segue o modelo de pseudo segunda-ordem, que confirma adsorção química, envolvendo forças de valência através de compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (LU, 2008; COCHRANE, et al., 2006).

### 5.2.7 – Adsorção em amostras reais de águas

Determinou-se a concentração inicial de Ferro total nas amostras reais de águas. As amostras B, C e D apresentaram concentrações iniciais de ferro total superiores ao máximo permitido, segundo a Portaria 518/2004, do Ministério da Saúde ( $0,3\ mg\ L^{-1}$ ).

Os resultados obtidos da adsorção de Ferro total das amostras de água no carvão CQF estão mostrados na Tabela 5.32.

Tabela 5.32. Porcentagem adsorvida de Ferro total em amostras reais de água. Condições:  $M_c=0,025$  g;  $t_c=10$  min;  $T=298$  K

Amostras	$C_i$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	% Ads
A	0,150	0,038	74,5
B	0,764	0,171	77,6
C	1,00	0,739	26,1
D	1,06	0,709	33,2

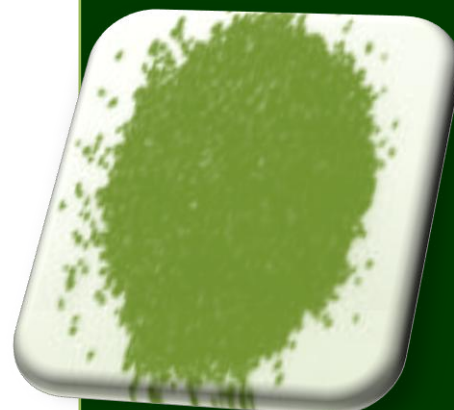
Da Tabela 5.32, pôde-se observar que o carvão CQF apresentou boa capacidade de adsorção de Ferro total nas amostras reais de água. Normalmente, nestes tipos de amostras, ocorrem a interferência de matéria orgânica dissolvida, afetando na adsorção (CHENG et al., 2005), mas nas amostras A e B, o CA CQF apresentou uma capacidade de adsorção superior a que foi observada com a solução padrão estudada utilizando as mesmas condições experimentais, que foi de 34,5%.

Observou-se também que com a amostra B, o tratamento com o carvão CQF reduziu a concentração de ferro total dissolvido a um valor dentro na normalidade (PORTARIA 518).

Com as águas C e D, é possível que um segundo tratamento com o carvão deixe seu teor de ferro total dissolvido dentro da normalidade.

# CAPÍTULO 6

## *CONCLUSÕES*



## 6 – CONCLUSÕES

- A ativação química com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  do carvão de endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) forneceu carvões com  $S_{\text{BET}}$  elevadas ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), e variada distribuição do tamanho do poro;
- As características texturais dos CA's dependeram da temperatura de carbonização e do tempo de impregnação. Para temperatura de carbonização de  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ , deve-se usar um tempo de impregnação curto, para obter um CA com maior área. A  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , a melhor  $S_{\text{BET}}$  foi obtida com  $t_{\text{imp}} > 2$  horas;
- A ativação física seguida da ativação química aumentou significativamente a  $S_{\text{BET}}$  ( $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e a microporosidade, para tempos pequenos de impregnação (1 h);
- A ativação física após impregnação da matéria-prima com o reagente ativante, sem tempo de permanência da etapa de carbonização, produziu um CA extremamente microporoso e  $S_{\text{BET}}$  mais alta ( $1524 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), até 1 hora de impregnação, confirmada através da Microscopia Eletrônica de Varredura;
- A redução do tamanho da partícula da matéria prima utilizada na produção do carvão aumenta a  $S_{\text{BET}}$  do carvão CQF, mas para a ativação química o efeito foi menor;
- A superfície do CA CQF é de natureza ácida, contendo grupos carboxílicos ( $0,0785 \text{ mEq g}^{-1}$ ), lactônicos ( $0,134 \text{ mEq g}^{-1}$ ) e fenólicos ( $0,285 \text{ mEq g}^{-1}$ ), quantificados pelo método de Boehm;
- O método FTIR não detectou no CA CQF grupos carboxílicos, sendo observados apenas grupos fenólicos e grupos contendo fósforo;
- Os principais grupos com oxigênio do endocarpo de coco da baía são carbonila, éteres, ésteres, alcoóis e fenólicos;
- A pequena quantidade de grupos ácidos detectados não justifica a grande acidez do CA ( $\text{pH}=3,51$  e  $\text{pH}_{\text{PCZ}}=4,31$ ). O CA CQF atua como trocador catiônico a valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}} > 4,31$ ;

- A caracterização físico-química do CA CQF detectou baixo teor de cinzas (2,74%) e densidade típica de CA de endocarpo de coco ( $0,42 \text{ g cm}^{-3}$ );
- A partir da curva de DTA, observaram-se bandas endotérmicas associadas à eliminação de água nos poros do CA e de grupos funcionais ácidos, confirmados a partir da TG, com 3 eventos de perda de massa: o primeiro ( $93^{\circ}\text{C}$ ), corresponde à perda de água, hidrocarbonetos e resíduos do agente ativante; o segundo ( $200 - 300^{\circ}\text{C}$ ), referente à degradação de grupos carboxílicos; e o terceiro ( $> 600^{\circ}\text{C}$ ) referente à decomposição de fenólicos;
- A distribuição das espécies Fe (II)/Fe (III) na solução padrão de sulfato ferroso amoniacal  $3,00 \text{ mg L}^{-1}$  varia com o pH da solução. A pH 2,00, o Ferro está presente principalmente como Fe (II). A pH 3,00, cerca de 63,8 % do Ferro está na forma de Fe (III). A partir de pH 4,00, ocorre precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- A pH 2,0, o carvão CQF não adsorve nenhuma forma do ferro, significativamente. A pH 3,0, Fe (II) e Fe (III) são adsorvidos;
- A adsorção de todas as espécies do ferro sobre o carvão CQF é rápida. Em apenas 5 minutos de contato, a quantidade adsorvida foi de 37,3%;
- A partir de 5 minutos de  $t_c$ , os valores de  $Q_e$  para Fe (II) diminuem com o tempo de contato até se anular em 20 minutos. Para o Fe (III),  $Q_e$  aumenta com o tempo de contato e atinge o equilíbrio em 30 minutos;
- O processo de adsorção do Ferro sobre o carvão CQF está intimamente relacionado ao tamanho de seus íons, Fe (II) e Fe (III), tornando a adsorção mais eficiente com o íon Fe (III), por ter tamanho menor, pois este tem mais facilidade para alcançar os microporos do carvão;
- Provavelmente, os íons Fe (II) se alojam inicialmente nos mesoporos, através de ligações mais fracas que são posteriormente substituídos pelos íons Fe (III);
- A eficiência da adsorção para o Ferro total é praticamente independente de  $t_c$ . Para o Fe (II), a % Ads diminui de 5-20 minutos até se anular, enquanto que a % Ads do Fe (III) aumentou com  $t_c$  e alcançou mais de 60% em 30 minutos de contato;

- A adsorção aumenta com o aumento na temperatura para todas as espécies do ferro, indicando ocorrer adsorção química entre os adsorbatos e o adsorvente;
- Para todas as espécies do ferro,  $Q_e$  diminui com o aumento em  $M_c$ , pois com as massas maiores ocorre a diminuição na afinidade entre os adsorbatos e o adsorvente, devido à semelhança nas cargas;
- As isotermas de adsorção obtidas não apresentaram formas previstas pelos modelos da IUPAC ou Giles;
- Os modelos de Langmuir e Freundlich, para o Ferro total, Fe (II) e Fe (III), nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, não foram adequados para explicar o comportamento da adsorção das espécies de Ferro sobre o carvão CQF;
- No pH das experiências, a superfície do carvão é positiva, logo os grupos ácidos do carvão estão protonados e a adsorção dos íons do ferro ocorre por um mecanismo de troca iônica;
- Os processos de adsorção para todas as espécies de ferro foram endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ), com aumento da desordem ( $\Delta S > 0$ ) e espontâneos ( $\Delta G < 0$ ), mas os valores obtidos apontam para adsorção física;
- Para uma mesma espécie do ferro,  $K_{ad}$  aumenta com o aumento da temperatura;
- A adsorção do Ferro total e do Fe (III) seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem, que confirma adsorção química, enquanto que para o Fe (II), o modelo da difusão intrapartícula foi o mais adequado;
- O carvão CQF apresentou boa capacidade de adsorção de Ferro total nas amostras reais de água, alcançando até 78 % de adsorção;
- Enfim, conclui-se que a produção do carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor d' água, mas sem o tempo de permanência da carbonização é um método econômico e eficiente para produzir um carvão ativado capaz de adsorver Ferro total, Fe (II) e Fe (III) de soluções padrão de ferro ou adsorver ferro total de amostras reais de água.

# CAPÍTULO 7

## *REFERÊNCIAS*





## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M., Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology*, **71: 103, 2000.**

ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; GRANDA, M., The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues, *Journal of Hazardous Materials*, **2006.**

AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochemical Engineering Journal*, **2007.**

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S., Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal, *Árvore*, **28: 707, 2004.**

APHA – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC, **2005.**

ATKINS, P.; JONES, L., *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, **2006.**

AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA, Ç., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent, *Journal of Environmental Management*, **87: 37, 2008.**

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, 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., Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth, *Chemosphere*, **57: 755, 2004.**

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**.

BANDOSZ, T. J., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, **37: 483, 1999**.

BAQUERO, M. C.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D., Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70: 779, 2003**.

BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; MACDONALD, J. A. F., Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon*, **35: 1361, 1997**.

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

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**.

CHAKRAVARTY, S.; PIMPLE, S.; CHATURVEDI, H. T.; SINGH, S.; GUPTA, K.K., Removal of copper from aqueous solution using newspaper, *Journal of Hazardous Materials*, **159: 396-403, 2008**.

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

CHIQUETTI, T. Correio da tarde. Cascas de coco, setembro de 2007. [http://www.correiodatarde.com.br/editorias/correio\\_ambiental-21865](http://www.correiodatarde.com.br/editorias/correio_ambiental-21865). Acessado em: 02 janeiro de 2008.

COCHRANE, E. L.; LU, S.; GIBB, S. W.; VILLAESCUSA, I., A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials*, **137: 198-206, 2006**.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução N° 342/03, Brasil.

DE BONI, L. A. B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C. D. SANTOS, F. A. D., Physical chemistry treatment of wastewater from biodiesel purification. *Periódico Tchê Química*: **4: 41, 2007**.

DÍAZ-DÍEZ, M. A.; GÓMEZ-SERRANO, V.; GONZÁLEZ, C. F.; CUERDA-CORREA, E. M.; MACÍAS-GARCÍA, A., Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods, *Applied Surface Science*, **238: 309, 2004**.

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**.

DUARTE, L.C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B., Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Pesquisas em Geociências*, **30: 3, 2003**.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A.E. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ST. Washington: American Public Health Association/APHA, 2005.

EL-HENDAWY, A. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **180: 209, 2001**.

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

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

EL-SHEIKH, A. H. et al, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied 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.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERÁNDEZ, V.; CELZARD, A., Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **92: 243, 2006.**

FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *carbon*, **37: 1379, 1999.**

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.**

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A.S., Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **317: 174-185, 2008.**

GRATUITO, M. K. B.; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKLANG, 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.**

GUO, J.; LUA, A. C., Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation, *Separation and Purification Technology*, **30: 265, 2003.**

GUO, J.; LUA, A. C., Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation, *Separation and Purification Technology*, **18: 47, 2000.**

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.**

HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. 6. ed. São Paulo: LTC, **2005.**

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

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

HSU, L. T.; TENG, H., Influence of different chemical reagents on the preparation of Activated carbons from bituminous coal, *Fuel Processing Technology*, **64: 155, 2000.**

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

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

JUSOH, A. B. CHENG, W. H.; LOW, W. M.; AINI, A. N.; NOOR, M. J. M. M., Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*, **182: 347, 2005.**

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, *Journal of Colloid and Interface Science*, **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.**

KHEZAMI, L.; CAPART, R., Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **B 123: 223, 2005.**

LEUCH, L. M.; BANDOSZ, T. J., The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons, *Carbon*, **45: 568, 2007.**

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

LÓPEZ, F.; MEDINA, F.; PRODANOV, M.; GÜELL, C., Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization, *Journal of Colloid and Interface Science*, **257: 173, 2003.**

LU, S.; GIBB, S. W., Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent, *Bioresource Technology*, **99: 1509, 2008.**

MACEDO, J. S. *Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.* São Cristóvão, Programa de Pós-Graduação em Química, UFS, 2005. Dissertação de mestrado.

MANAHAN, S.E. *Environmental chemistry.* 6 ed. Boca Raton: CRC Press, 1994.

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.

MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F.; Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon, *Jornal Brazil Chemical Society*, **17: 1133, 2006.**

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

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A., Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ , *Journal of Hazardous Materials*, **B119: 189, 2005.**

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal*, **39: 521, 2007.**

O'NEILL, P., *Environmental chemistry*. 2. Ed. London: Chapman & Hall, 1993.

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.**

OKONIEWSKA, E.; LACH, J.; KACPRZAC, M.; NECZAJ, E., The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon, *Desalination*, **206: 251, 2007.**

ONU - Organização das Nações Unidas, Relatório de desenvolvimento humano. Combater as alterações climáticas: Solidariedade humana num mundo dividido, 2007. [http://www.pnud.org.br/arquivos/rdh/rdh20072008/hdr\\_20072008\\_pt\\_comp\\_lete.pdf](http://www.pnud.org.br/arquivos/rdh/rdh20072008/hdr_20072008_pt_comp_lete.pdf). Acessado em: 02 de janeiro de 2007.

OYA, A.; IU, W.G., Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine, *Carbon*, **40: 1391, 2002.**

PAKULA, M.; WALEZYK, M.; BINIAK, S.; SWIATKOWSKI, A., Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead (II) or iron (III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbon, *Chemosphere*, **69: 209, 2007.**

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, **38: 1423-1436, 2000.**

PEREIRA, L. G. *Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Tese de doutorado, 145 p.

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 phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, **43: 2857, 2005.**

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUNIZ, 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*. Espanha: CYTED, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A., Introdução à química ambiental, Porto Alegre: Bookman, **2004**.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M., Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Separation and Purification Technology*, **45: 25, 2005**.

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**.

SANTIAGO, B. H. S.; PANNIRSELVAM, P. V., Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia, *Analytica*, **15: 56, 2005**.

SANTOS, M. S. *Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados a base de PET pós consumo e cargas de coco*. Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 2002. Dissertação de Mestrado.

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**.

SILVA, S. Reflexões sobre a água. Junho 1999. <http://www.higiservice.com.br/js1999-06.htm>. Acessado em: 04 março de 2008.

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.

STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C., Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, *Water Research*, **29**: 467, 1995.

TEIXEIRA, V. G., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova*, **24**: 2004.

TOLEDO, B. I.; 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, *Environmental Science Technology*, **39**: 6245, 2005.

UCHIDA, M. et al, Competitive adsorption of chloroform and iron ion onto activated carbon fiber, *Journal of Colloid and Interface Science*, **220**: 406, 1999.

VIEIRA, P.L. ; GARCIA, C. B. ; GUIMARÃES H. B. ; TORRES, E. A. ; PEREIRA, L. S.,. *Gás natural: benefícios ambientais no Estado da Bahia*. Salvador: Solisluna Design, 132p., 2005.

[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br). Acessado em: 2004.

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., Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **252**: 143, 2005.

## 8 - TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experiências de adsorção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) em colunas de leito fixo e comparar os resultados obtidos com os de experiências em batelada;
- Estudar a eficiência do carvão ativado produzido, na adsorção de outros metais pesados.