



Estudo da Área de Superfície e Ponto de Carga Zero de Adsorventes para Desfluoretação de Água

Ezequiel A. Somavilla¹, Juliana Hermes Feijó², Nátalie de Paula³, Elvis Carissimi⁴

¹ Universidade Federal de Santa Maria (ezequiel.somavilla@hotmail.com)

² Universidade Federal de Santa Maria (julianahfeijo@gmail.com)

³ Universidade Federal de Santa Maria (nataliedepaula@hotmail.com)

⁴ Universidade Federal de Santa Maria (ecarissimi@gmail.com)

Resumo

O excesso de íons fluoreto constituem um problema qualitativo em águas de abastecimento, implicando na necessidade de desfluoretação. Para desenvolvimento de estudos de adsorção, a caracterização de adsorventes revela-se de fundamental importância. Este estudo teve como objetivos efetuar o preparo de carvão ativado de casca de arroz, quantificar a área de superfície e ponto de carga zero de carvão comercial, alumina ativada e do carvão ativado de casca de arroz. A avaliação da área de superfície do carvão ativado comercial resultou em $561 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, da alumina ativada em $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e carvão ativado de casca de arroz de $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O pH_{PCZ} do carvão ativado comercial foi de 7,38, da alumina ativada de 7,98 e do carvão ativado de casca de arroz de 7,05. Deste modo, a caracterização dos adsorventes demonstra uma grande possibilidade de aplicação destes, uma vez que são disponíveis localmente, destacando também a viabilidade da aplicação da casca de arroz na produção de carvão ativado.

Palavras-chave: Área de superfície. Ponto de carga zero. Adsorção. Íons fluoreto.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Surface Area and Point of Zero Charge Study of Adsorbents for Water Desfluorination

Abstract

The excess of fluoride ions constitute a qualitative problem in water supply, implying the need for defluorination. For the development of adsorption studies, the characterization of adsorbents is of fundamental importance. The objective of this study was to prepare the activated carbon of rice hulls, to quantify the surface area and zero load point of commercial coal, activated alumina and the activated charcoal of rice hulls. The surface area evaluation of commercial activated carbon resulted in $561 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, the activated alumina in $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, and $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ activated rice husk. The pH_{PCZ} of the commercial activated carbon was 7.38, the activated alumina was 7.98 and the activated charcoal of rice husk was 7.05. Thus, the characterization of the adsorbents demonstrates a great possibility of application of these, since they are available locally, also highlighting the feasibility of the application of the rice husk in the production of activated carbon.

Key words: Surface area. Point of Zero Charge. Adsorption. Fluoride ions.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

A água subterrânea, geralmente é a única fonte de abastecimento de água para comunidades rurais (NANES; NANES; FARIAS, 2012), e pode conter muitos íons solúveis que quando em excesso podem afetar a saúde humana. Os íons fluoreto (F^-), quando em altas concentrações podem prejudicar a estrutura óssea de seres humanos, através da fluorose dental e esquelética, além de outros problemas já estudados (PRASAD et al., 2014). No Rio Grande do Sul tem-se como valor máximo tolerável em águas de abastecimento a concentração de $0,9 \text{ mgF}\cdot\text{L}^{-1}$. Silvério da Silva e colaboradores (2002) identificaram concentrações anômalas de F^- em 118 poços tubulares, distribuídos por 22 municípios da Depressão Central do Rio Grande do Sul, estando os valores na faixa de $0,93$ até $10,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, revelando a exposição da comunidade à este problema de saúde pública.

A adsorção é uma operação unitária que é capaz de transferir contaminantes de uma fase líquida ou gasosa para um sólido. Sendo uma técnica viável para redução das concentrações de íons fluoreto de águas subterrâneas, explorar estudos com sólidos que possuam alta capacidade de adsorção, e além disso que tenham disponibilidade local, baixo custo de aquisição e manutenção, e que não gerem sub-produtos tóxicos são desafios para pesquisadores desta área. Carvão ativado e alumina ativada são alternativas comerciais comuns, e que podem ter um grande potencial na aplicação para remoção de íons fluoreto de águas de abastecimento, além da utilização de adsorventes manufaturados com produtos localmente disponíveis.

Para orientar posteriores estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção, normalmente, são realizados ensaios preliminares de caracterização de adsorventes, como de área de superfície, ponto de carga zero e outros (NASCIMENTO et al., 2014; LOGANATHAN et al., 2013). A área de superfície é determinante para a operação, sendo que quanto maior for a área do adsorvente, maior a possibilidade de ocorrer a transferência do adsorbato para o adsorvente. O ponto de carga zero também é um parâmetro fundamental para determinar se o potencial de adsorção de um determinado adsorvente condiz com o adsorbato, neste caso o ânion fluoreto, indicando a tendência de formação de cargas de superfície.

Portanto, tendo-se o excesso de íons fluoreto em águas de abastecimento como um problema de saúde pública, faz-se necessário direcionar estudos de desfluoretação. A avaliação das alternativas de adsorventes localmente disponíveis e a caracterização dos adsorventes são de grande valia para embasar posteriores estudos de adsorção, sendo esta temática abordada neste trabalho.

2 Metodologia

2.1 Preparo das amostras

Amostras de casca de arroz foram peneiradas com peneira nº 18, com malha de 1 mm, para remover impurezas como grãos, pedras e outros materiais. Os procedimentos experimentais de preparo do carvão de casca de arroz foram adaptados de estudos de Deshmukh e colaboradores (2009), que obtiveram 75% de remoção de íons fluoreto com 10 g/L , com concentração inicial de $5 \text{ mgF}\cdot\text{L}^{-1}$. Em resumo, foi realizada a carbonização da casca de arroz em 250°C por 2 horas após este tempo, elevava-se a temperatura à 500°C por 5 minutos. Após carbonização, a amostra foi submetida a ativação química com ácido nítrico 1M na proporção de 1,5:1, por oito horas, e então repetia-se o processo de carbonização.

As amostras de alumina ativada foram adquiridas na forma de esferas, diâmetros de aproximadamente $1,5$ à 4 mm , estas foram maceradas com o auxílio de um pistilo e de um cadinho, e posteriormente foram peneiradas (material passante na peneira nº 100, abertura de



0,149 mm). As amostras de carvão ativado comercial foram utilizadas na forma recebida, na forma de pó.

2.2 Área de superfície

A área de superfície dos adsorventes foi realizada através do método de Van den Hul (1968), descrita por Feris (2001). Tal método baseia-se na adsorção de azul de metileno, e relaciona as propriedades desta substância e a acumulação no adsorvente para indicar a área de superfície. Em resumo, são preparadas diferentes concentrações de azul de metileno, das quais obtêm-se a leitura da absorvância através do espectrofotômetro de absorção molecular ultravioleta-visível (656 nm), e posteriormente é posto sob agitação uma determinada massa de adsorvente à cada solução por 1 hora, as amostras então permanecem em repouso por 1 dia, e assim era realizada a leitura final da concentração de azul de metileno. Desta forma, relacionando as características do azul de metileno com sua acumulação no adsorvente tem-se a área de superfície.

2.3 Ponto de Carga Zero

Para a determinação ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos adsorventes foi utilizado o Método de Park e Regalbutto (Equilíbrio do pH em Carga Alta, EpHL) (PARK; REGALBUTO, 1995), ou comumente denominado Método dos 11 pontos (HAO et al., 2004). Para tal, foram preparadas soluções em água destilada com 11 diferentes condições iniciais de pH, de 2 à 12, nas quais foram colocadas quantidades iguais (25 mg) de adsorvente, e após 24 horas quantificou-se o pH final da solução. Os resultados dos pH inicial e final foram expressos através de um gráfico, em que o ponto de carga zero foi obtido quando o pH final se manteve constante.

2.4 Quantificação de íons fluoreto

O preparo das soluções de fluoreto e a quantificação das concentrações de íons fluoreto foi embasada na metodologia 4500 F⁻D. Método SPADNS do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; 2012).

2.5 Estudo da variação do pH

Este estudo, fez-se necessário para avaliar a eficiência de adsorção em diferentes pH de modo que a influência do pH_{PCZ} fosse observada, no entanto fez-se somente para a amostra de alumina ativada, e por esta ter dado resultados preliminares satisfatórios. Para tais experimentos, soluções de pH de 6, 7, 8, 9 e 10 foram preparadas, na presença de $3,5 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$, sob agitação constante de aproximadamente 250 rpm, temperatura de aproximadamente $25,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e com concentração de 5 gL^{-1} de adsorvente.

3 Resultados e discussão

3.1 Área de superfície Alumina ativada

Com coeficiente de determinação de 99,95%, a área de superfície resultante foi de $71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este resultado se mostra inferior à de outros trabalhos como relatam Do e colaboradores (1998), sendo que normalmente encontra-se na faixa de 200 a $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mas está de acordo com o laudo fornecido com o produto (60 à $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e válida a metodologia como sendo confiável.



3.2 Área de superfície para o carvão ativado comercial

Com coeficiente de determinação de 98,3%, se obteve área de superfície de 561 m².g⁻¹ de adsorvente. Este resultado reforça a informação de Guilarduci e colaboradores (2006) de que o carvão ativado é material microporoso de elevada área superficial, maiores que 500 m².g⁻¹.

3.3 Área de superfície para o carvão ativado de casca de arroz

Com coeficiente de 99,6%, procedeu-se com os cálculos da área de superfície, que resultou no valor de 107 m².g⁻¹ de carvão ativado de casca de arroz. Não foi encontrado na literatura estudos com carvão ativado de casca de arroz sintetizados pelo mesmo método utilizado neste trabalho, por isso não há valores para comparação ou referência.

3.4 Comparativo entre as áreas de superfície

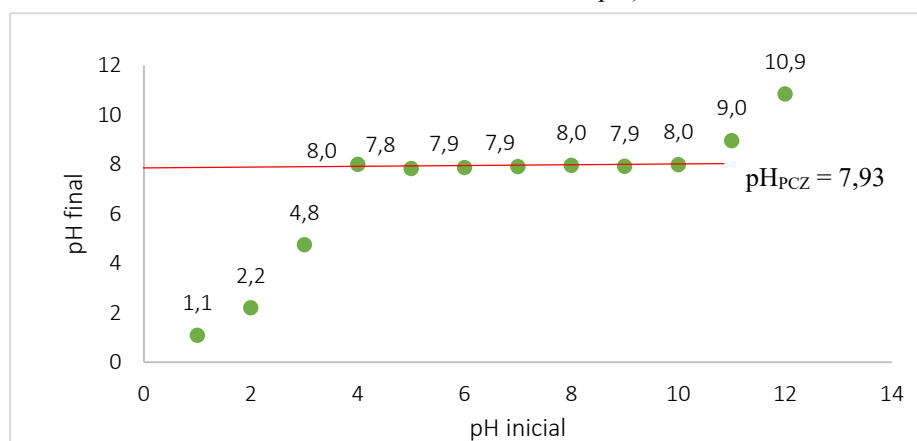
Verifica-se que não há uma uniformidade ou padrão de área de superfície para cada adsorvente. Este fato deve-se a matriz do adsorvente, temperaturas e tratamento químico utilizados, sendo bastante relativo às técnicas empregadas. Vale ressaltar que a impregnação de compostos na superfície de adsorventes pode reduzir a área de superfície, como mostram os estudos de Faria e colaboradores (2004) e de Ruis e colaboradores (2015), mas que é compensado pelo aumento do potencial de atração do adsorbato.

A aplicação efetiva da adsorção depende das condições ótimas e do efeito de variáveis como pH, tempo de contato, dosagem de adsorvente, entre outras (DESHMUKH; WAGHMARE; ATTAR, 2009), sendo que a avaliação de parâmetros constantes como área de superfície e ponto de carga zero são bons indicadores para futuros trabalhos.

3.5 Ponto de carga zero da Alumina ativada

Os ensaios para a obtenção do ponto de carga zero proporcionaram conhecer o comportamento das cargas superficiais das amostras de adsorventes, sendo possível compreender os processos de dispersão e agregação na operação de adsorção. O valor médio de ponto de carga zero de **7,93**, este com desvio padrão 0,076 e coeficiente de variância de 0,95%. Para melhor visualizar o comportamento do pH final com a alumina ativada elaborou-se o gráfico da Figura 1.

Figura 1- Ponto de carga zero da amostra de alumina ativada (25 g de adsorvente, 50 mL de solução, 24 horas de contato, 100 rpm)

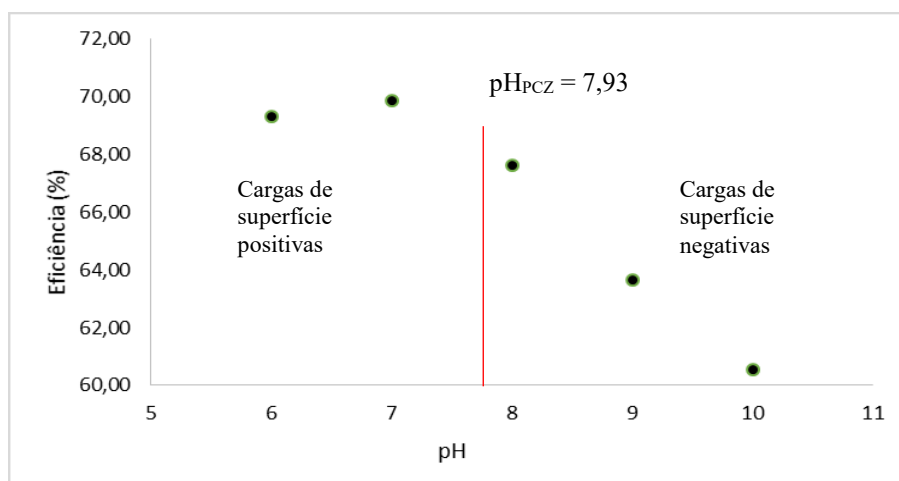




Deste modo, observou-se que a partir do pH inicial de 4 a solução teve elevação do pH em 7 soluções para o pH de aproximadamente 8, no qual obteve-se um valor próximo a este definido como o ponto de carga zero da amostra de alumina ativada. O efeito observado, acontece devido a dissociação de íons da solução na superfície da partícula, assim, pHs superiores à 8 tem-se predominância de cargas negativas sob a superfície do adsorvente, e valores inferiores favorecem a adsorção de íons fluoreto devido afinidade e predominância às cargas positivas.

Para confrontar com o valor de ponto de carga zero, avaliou-se o pH de melhor eficiência na adsorção para a alumina ativada, pois em testes preliminares esta se demonstrou de maior eficiência. Deste modo, avaliou-se a influência do pH no intervalo de 6 à 10, para concentrações de $3,5 \text{ mgF}^{-1}$, massa de adsorvente de 5g em um litro, tempo de 1 hora, agitação de aproximadamente 250 rpm, e os resultados encontram-se na Figura 2. Estes valores foram orientados por ensaios anteriores e artigos sobre o tema, sendo que as condições otimizadas de adsorção não estão contempladas neste estudo.

Figura 2- Eficiência de remoção de íons fluoreto ($C_{\text{fluoreto}}=3,5\text{mgF}^{-1}$; 1 hora; $\approx 250 \text{ rpm}$; $C_{\text{adsorvente}} 5\text{gL}^{-1}$)



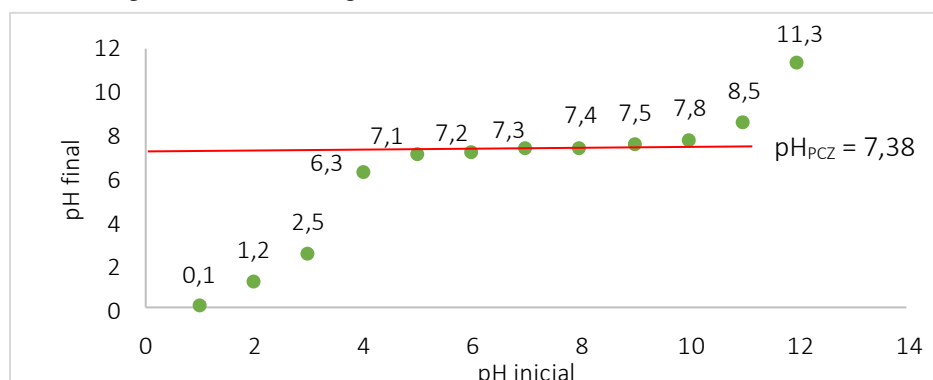
Assim, pode-se verificar a tendência de se ter menores eficiências na remoção de íons fluoreto com pH superior ao ponto de carga zero, sendo que em pH 7, primeiro ponto abaixo do ponto de carga zero e com superfície positiva obteve-se a melhor eficiência. Por conseguinte, é preferível efetuar a desfluoretação com o pH normal da água para evitar a dissolução do alumínio e, além disso, não é necessário tratamento ácido/alcalino após a desfluoretação (GHORAI; PANT, 2005).

3.6 Ponto de carga zero do carvão ativado comercial

O valor médio de ponto de carga zero obtido foi de 7,38, com desvio padrão 0,62 e coeficiente de variância de 8,45%. Na Figura 3 está exposto o comportamento do pH final das soluções, possibilitando verificar a tendência do ponto de carga zero.



Figura 3- Ponto de carga zero da amostra de carvão ativado comercial

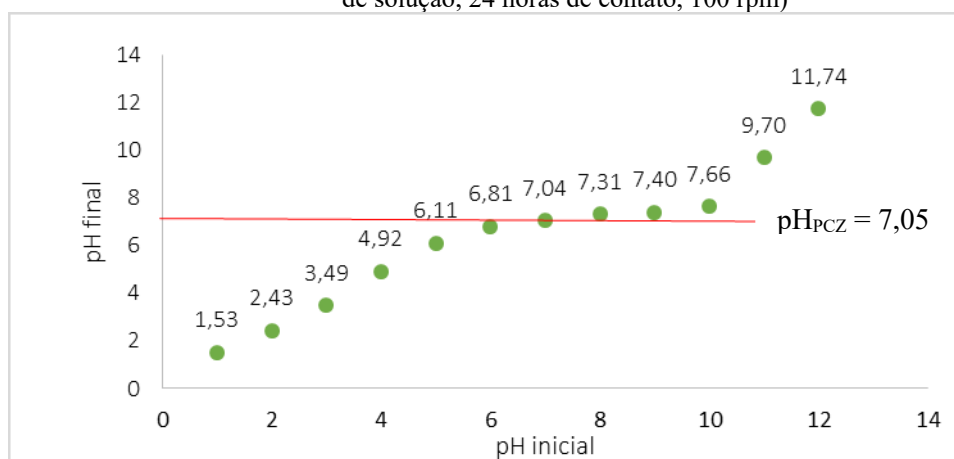


Para este caso, tem-se que o ponto de carga zero do carvão ativado comercial encontra-se em torno de **7,38**, outros estudos como de Babic e colaboradores (1999) obtiveram ponto de carga zero de 7 para amostra de carvão ativado comercial, e Kodama e Sekiguchi (2006) obtiveram 7,9. Embora os valores apresentados sejam próximos, ressalta-se a importância de conhecer-se a natureza da produção do carvão ativado, uma vez que este pode ter caráter anfótero, ou seja, pode ser ácido ou básico, e assim pode influenciar no valor de ponto de carga zero e na adsorção.

3.7 Ponto de carga zero do carvão de casca de arroz

O valor médio de ponto de carga zero obtido foi de **7,05**, com desvio padrão 0,55 e coeficiente de variância de 7,78%. Assim, a Figura 4 expõe o comportamento do pH final do carvão ativado de casca de arroz.

Figura 4- Comportamento do pH final para obtenção do valor de ponto de carga zero (25 g de adsorvente, 50 mL de solução, 24 horas de contato, 100 rpm)



4 Conclusões

Os resultados referentes aos pontos de carga zero se mostraram satisfatórios para ensaios de adsorção de íons fluoreto em águas de abastecimento. Para a amostra de carvão ativado comercial obteve-se 7,38, para a alumina ativada de 7,98 e o carvão ativado de casca de arroz de 7,05. Deste modo, percebe-se um grande faixa de trabalho disponível para avaliar cinética, equilíbrio e termodinâmica, de modo que não seja necessária acidificação ou alcalinização da água para enquadrar como potável.



A avaliação da variação do pH na amostra de alumina ativada concretizou a questão das maiores eficiências de remoção de íons fluoreto abaixo do ponto de carga zero. Além disso, tal estudo mostrou que concentrações aceitáveis a nível de Portaria 2.914 do MS fossem obtidas, sendo que a maior eficiência (69,89%) ocorreu com pH igual a 7, não implicando na necessidade de acidificação ou alcalinização. Modificações de superfície dos adsorventes podem ser feitas para melhorar a eficiência de adsorção, com cátions metálicos como magnésio, alumínio e outros.

As áreas de superfície obtidas foram de $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de alumina ativada, $561 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de carvão ativado comercial e $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de carvão ativado de casca de arroz. Embora o carvão ativado comercial tenha tido uma grande área de superfície, decorrida da alta eficiência de adsorção do azul de metileno, não necessariamente terá alta capacidade de adsorção de fluoreto. Isto porque o uso do carvão ativado na desfluoretação não é comum devido suas características físico-químicas, mas com modificações de superfície pode ser adequado. O carvão ativado de casca de arroz mostrou ser uma alternativa viável dentro dos parâmetros discutidos neste trabalho, uma vez que foram de fácil preparo, área relativamente grande, pH_{PCZ} flexível e próximo a neutralidade.

Por fim, a área de superfície e o ponto de carga zero são bons indicativos do potencial de adsorção de materiais sorventes. Em contrapartida, não indicam necessariamente que um adsorvente de grande área de superfície tenha alta capacidade de adsorção devido à outros fatores interferentes na operação unitária de adsorção.

Referências

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association. 1496 p., 2012.

BABIĆ, B. M. et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, feb. 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 15 ago. 2016.

DESHMUKH, W. S.; WAGHMARE, M. D.; ATTAR, S. J. Investigation on Sorption of Fluoride in 52 Water Using Rice Husk as an Adsorbent. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 8, n. 2, p. 217-233, 2009.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. 1. ed. Queensland, Australia, v. 2, 1998. 913 p. Disponível em: <<http://files.instrument.com.cn/FilesCenter/20100816/20108168296141136.pdf>>. Acesso em 13 set. 2016.

FARIA, P. C. .; ÓRFÃO, J. J. .; PEREIRA, M. F. . Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2043–2052, abr. 2004.

FERIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.

GHORAI, S.; PANT, K. K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 3, p. 265–271, abr. 2005.



GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de Fenol sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino. **Química Nova**, 2006.

HAO, X. et al. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 219, n. 1, p. 97–107, set. 2004.

KODAMA, S.; SEKIGUCHI, H. Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmospheric pressure non-thermal oxygen plasmas. **Thin Solid Films**, v. 506–507, p. 327–330, maio 2006.

LOGANATHAN, P. et al. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, n. 1, p. 1–19, Mar. 2013.

NANES, P. L. M. DE F.; NANES, D. P.; FARIAS, S. E. M. DE. **QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE POÇOS TIPO CACIMBA: UM ESTUDO DE CASO DA COMUNIDADE NASCENÇA – MUNICÍPIO DE SÃO SEBASTIÃO – AL**. Goiânia: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2012/VIII-024.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2017.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2016.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, n. 1, p. 239–252, out. 1995.

RUIS, W. et al. **TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTENDO ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS**. 2015.

SILVÉRIO DA SILVA, J. L. et al. Novas Hipóteses Sobre a Origem Do Flúor No Sistema Aquífero Guarani Na Depressão Central Gaúcha, Brasil. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2002. **Anais do XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas** p. 1–21, 2002. Disponível em: < <http://docplayer.com.br/14617076-Novas-hipoteses-sobre-a-origem-do-fluor-no-sistema-aquifero-guarani-na-depressao-central-gaucha-brasil.html>>. Acesso em: 26 out. 2016.