



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## PONTO DE CARGA ZERO E ÁREA DE SUPERFÍCIE DE ADSORVENTES APLICADOS A REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

**Ezequiel Andrei Somavilla**- ezequiel.somavilla@hotmail.com  
Universidade Federal de Santa Maria

**Juliana Hermes Feijó**- julianahfeijo@gmail.com  
Universidade Federal de Santa Maria

**Nátalie de Paula**- nataliedepaula94@gmail.com  
Universidade Federal de Santa Maria

**Renata Segatto Pigatto**- renata.pigatto@hotmail.com  
Universidade Federal de Santa Maria

**Elvis Carissimi**- ecarissimi@gmail.com  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Resumo:**

*O excesso de íons fluoreto ( $F^-$ ) constituem um problema qualitativo em águas de abastecimento, e a desfluoretação torna-se necessária para possibilitar o consumo. A busca por técnicas de desfluoretação que atinjam o padrão de potabilidade e que consorciem simultaneamente eficiência, baixo custo, viabilidade ambiental, disponibilidade local, fácil operação, são um grande desafio no mundo do tratamento de águas para abastecimento, sendo a adsorção uma técnica atrativa. Assim, a caracterização de adsorventes aplicados à adsorção 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 produzido com a casca de arroz, além de verificar a variação do pH na eficiência de adsorção de íons fluoreto em água com alumina ativada. 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 ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) 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. O estudo de variação de pH na adsorção de íons fluoreto com alumina ativada confirmou maiores eficiências de adsorção em pH menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos adsorventes possibilitará estudos de adsorção em uma grande faixa de pH. Deste modo, a caracterização dos adsorventes demonstra uma grande possibilidade de aplicação destes.*

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## POINT OF ZERO CHARGE AND SURFACE AREA OF ADSORBENTS APPLIED TO REMOVAL FLUORIDE ION OF UNDERGROUND WATER

**Abstract:** Excess fluoride ( $F^-$ ) ions constitute a qualitative problem in the supply water, and defluoridation is necessary to enable consumption. The search for desfluorination techniques that reach the potability standard and that simultaneously consortium efficiency, low cost, environmental feasibility, local availability, easy operation, are a great challenge in the world of water treatment for the supply, being the adsorption an attractive technique. Therefore, the characterization of adsorbents applied to the adsorption proves to be of fundamental importance. The objective of this study was to prepare activated carbon from rice hulls, to quantify the surface area and point of zero charge of commercial activated carbon, activated alumina and the activated carbon produced with the rice hull, besides verifying the pH variation on the adsorption efficiency of fluoride ions in water with activated alumina. The surface area evaluation of commercial activated carbon resulted in  $561 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , activated alumina in  $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , and  $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  activated rice husk. The point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) of commercial activated carbon was 7.38, the activated alumina was 7.98 and the activated charcoal of rice husk was 7.05. The study of pH variation in the adsorption of fluoride ions with activated alumina confirmed higher adsorption efficiencies at pH lower than  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . The adsorbent  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  will allow adsorption studies over a wide pH range. Thus, the characterization of the adsorbents demonstrates a great possibility of application of these.

**Keywords:** Surface area. Point of Zero Charge. Adsorption. Fluoride. Desfluorination.

### 1. INTRODUÇÃO

A água subterrânea, geralmente, é a única fonte de abastecimento de água para comunidades rurais (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 *et al.* (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  $10,9 \text{ mgL}^{-1}$ , 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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

superfície, ponto de carga zero e outros (LOGANATHAN *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014). 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. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a área de superfície e o ponto de carga zero de amostras de carvão ativado comercial, carvão ativado de casca de arroz e alumina ativada, e estudar o potencial de aplicação destes adsorventes para estudos de adsorção de íons fluoreto em água.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Equipamentos e materiais

Para a realização dos estudos do presente trabalho, utilizou-se os seguintes equipamentos pHmetro AZ INSTRUMENT, para quantificação do ponto de carga zero e ajuste do pH; equipamento de DBO BODTRAK II, para agitação das amostras; forno mufla microprocessado QUIMIS, para carbonização do adsorvente; bomba a vácuo, para filtração das soluções; espectrofotômetro RAY-LLEIGH UV-1800 UV-VIS, para quantificação de íons fluoreto; agitador orbital EDMUND BUHLER KL-2, para agitação das amostras; centrífuga FANEM EXCELSA II, para separação do material adsorvente da solução.

Para a realização dos ensaios, utilizou-se os seguintes materiais: filtro cerâmico de Bruchner; peneira n° 120 (abertura de 0,125 mm); peneira n° 100 (abertura de 0,149 mm); filtro 0,45 micrometros; cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico; frascos de 50 ml tipo Falcon; cone de sedimentação; peneira n°18, malha de 1mm; vidrarias de uso geral de laboratório. Os materiais foram previamente lavados com água destilada, e posteriormente secos em estufa à 40°C, com exceção de vidrarias volumétricas.

### 2.2. Reagentes e soluções

No presente estudo, utilizou-se carvão ativado pulverizado SORBIUS LA, fornecido por doação pela empresa FBC- Fábrica Brasileira de Catalizadores Ltda. A Alumina Ativada calcinada Alcoa PA-100 foi fornecida pela empresa Alcon, na forma de esferas de 1,5 à 4 mm, com área de superfície entre 60 e 90 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. O carvão ativado de casca de arroz foi produzido nas instalações do laboratório. Os demais reagentes utilizados neste trabalho são: fluoreto de Sódio anidro P.A. SYNTH; solução SPADNS VETEC; azul de Metileno P.A. SYNTH; ácido Nítrico P.A. NEON 65%; ácido Clorídrico P.A. VETEC; hidróxido de Sódio em micropérolas P.A. NEON.

### 2.3. Metodologias

Nesta seção, são elencados os métodos e procedimentos experimentais utilizados para a realização deste trabalho. Na Figura 1 encontra-se um fluxograma que resume a metodologia experimental contemplada neste estudo.

Realização



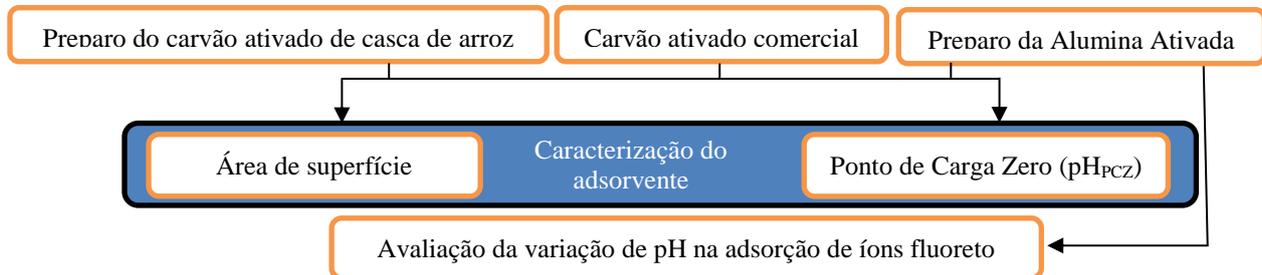
Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

Figura 1 - Fluxograma da metodologia experimental.



### Preparo dos adsorventes

Os procedimentos experimentais de preparo do carvão de casca de arroz foram baseados nos estudos de Deshmukh *et al.* (2009), que obtiveram 75% de remoção de íons fluoreto com 10 g de adsorvente por litro, com concentração inicial de 5 mgF<sup>-1</sup>.

As amostras de alumina ativada foram adquiridas na forma de esferas, diâmetros de aproximadamente 1,5 à 4 mm. Com o intuito de uniformizar o estudo com os outros adsorventes, e de também facilitar o trabalho com massas menores, as amostras foram maceradas com o auxílio de um pistilo e de um cadinho, e posteriormente foram peneiradas. As amostras finais utilizadas neste estudo são resultantes do material retido na peneira n° 120 (abertura de 0,125 mm) e passante na n° 100 (abertura de 0,149 mm), e armazenadas em frascos plásticos, livres de umidade.

### Área de superfície

A área de superfície dos adsorventes foi realizada através do método de Van den Hul e Lyklema (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 (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. A Figura 2 expõe as amostras de alumina ativada durante a adsorção, centrifugação para separar o adsorvente do azul de metileno residual da solução e a leitura da absorvância.

Figura 2- Amostras de alumina ativada com azul de metileno sob agitação (a), na centrífuga (b) e postas para leitura no espectrofotômetro (c).



Realização

Correalização

Informações:

### ***Ponto de Carga Zero (pH<sub>Pcz</sub>)***

Para a determinação ponto de carga zero (pH<sub>Pcz</sub>) dos adsorventes foi utilizado o Método de Park e Regalbuto (1995) (Equilíbrio do pH em Carga Alta, EpHL), 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, através da adição de diferentes volumes de soluções de HCl e NaOH, controladas através do pHmetro. Foram pesadas 25 mg do adsorvente em diferentes béqueres com capacidade de 100 mL, adicionou-se 50 mL de cada solução preparada com o cuidado para não haver perda de massa do adsorvente, e colocou-se para agitar à rotação de 100 rpm durante um período de 24 horas.

Uniformidade na agitação foi obtida através da mesa agitadora do equipamento de DBO BODTRAK II, que possui capacidade para 6 frascos, conforme a Figura 3. Após este período, as amostras foram filtradas com filtro de 0,45 µm, kit de filtração e bomba a vácuo, e quantificou-se os valores do pH final das soluções clarificadas. 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, ou seja, onde observou-se um efeito tampão independentemente do pH inicial. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo que o produto final foi obtido através da média dos resultados.

Figura 3 - Soluções de diferentes pH com mesma massa de adsorvente sob agitação no equipamento de DBO BODTRAK II.



### ***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).

### ***Preparo de soluções estoque de fluoreto***

Foi preparada uma solução estoque de fluoreto de 100 mgL<sup>-1</sup>, através da dissolução de 221,0 g de fluoreto de sódio anidro (secos por 8 horas à 105°C) em água destilada, em um balão de 1000 mL, assim, cada mL da solução contém 100 microgramas de F<sup>-</sup>. A solução padrão de fluoreto de 10 mgL<sup>-1</sup> foi preparada com a diluição de 100 mL da solução estoque em um balão volumétrico de 1000 mL com água destilada, sendo que cada mL contém 10 microgramas de F<sup>-</sup>.

### ***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<sub>Pcz</sub> fosse observada, no entanto fez-se somente para a amostra de alumina

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



ativada devido limitação de reagentes, e a esta ter dado resultados preliminares satisfatórios. Para tais experimentos, soluções de pH de 6, 7, 8, 9 e 10 foram preparadas com adição de soluções de HCl e NaOH, na presença de  $3,5 \text{ mgF L}^{-1}$ , sob agitação constante de aproximadamente 250 rpm, temperatura de aproximadamente  $25,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e com concentração de  $5 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Área de superfície dos adsorventes

No Quadro 1, encontram-se os resultados experimentais e as demais informações utilizadas para o cálculo da área de superfície dos adsorventes. O volume de solução utilizado foi de 0,1 L, e massa de adsorvente de 0,3 g.

Quadro 1 - Compilação dos dados para obter as relações necessárias para obter-se a área de superfície.

Teste	Concentração inicial de azul de metileno (A.M.) ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Concentração final de A.M. ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Massa adsorvida de A.M. (mg)	Acumulação: Massa adsorvida de A.M./ Massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Concentração final de A.M./ Acumulação ( $\text{g L}^{-1}$ )
<b>Alumina ativada</b>					
1	25	6,404	1,86	6,20	1,03
2	50	16,184	3,38	11,27	1,43
3	80	27,261	5,27	17,58	1,55
4	100	39,236	6,08	20,25	1,93
5	150	67,977	8,20	27,34	2,48
6	500	389,018	11,10	36,99	10,51
<b>Carvão ativado comercial</b>					
1	700	363,476	33,65	112,17	3,24
2	1000	488,996	51,10	170,33	2,87
3	1100	530,389	56,96	189,87	2,79
4	1200	559,976	64,00	213,34	2,62
5	1300	591,604	70,84	236,13	2,50
<b>Carvão ativado de casca de arroz</b>					
1	25	0,16	2,48	8,28	0,02
2	50	0,17	4,98	16,61	0,01
3	80	0,18	7,98	26,61	0,01
4	100	3,39	9,66	32,20	0,11
5	150	32,49	11,75	39,17	0,83
6	200	55,92	14,41	48,03	1,16
7	400	224,06	17,59	58,65	3,82
8	500	315,99	18,40	61,34	5,15

Para obtenção dos melhores ajustes da linha de tendência excluiu-se os pontos com alta dispersão, e assim os coeficientes de determinação obtidos foram de no mínimo de 98,00%.

Com a equação de reta obtida extraiu-se o coeficiente angular da linha de tendência e procedeu-se com os cálculos da área de superfície, que resultou no valor de  $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  de alumina ativada.

Este resultado se mostra inferior à de outros trabalhos, como relatam Do et al. (1998), sendo que normalmente encontra-se na faixa de 200 a 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, mas está de acordo com o laudo fornecido com o produto (60 à 90 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), e valida a metodologia como sendo confiável.

Para o carvão ativado comercial, obteve-se uma reta decrescente devido às altas concentrações iniciais e a alta eficiência de adsorção do carvão ativado comercial, resultando em um comportamento diferenciado aos outros dois casos deste trabalho. A área de superfície obtida foi de 561 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Para o carvão ativado de casca de arroz, a área de superfície foi de 107 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

### 3.2. Comparativo entre as áreas

Resumidamente, os resultados obtidos referentes as áreas de superfície dos adsorventes neste trabalho encontram-se no Quadro 2, assim como um comparativo com outros autores.

Quadro 2- Compilação das informações de área de superfície deste estudo com de outros autores.

Material adsorvente	Área de superfície (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Autor (es)
<b>Alumina Ativada</b>	<b>71,00</b>	<b>Este trabalho</b>
Alumina ativada	250,00	Ghorai <i>et al.</i> (2005)
Alumina ativada modificada com Magnésio	193,50	Maliyekkal <i>et al.</i> (2008)
Bauxita ativada enriquecida com titânio	73,50	Das <i>et al.</i> (2005)
Alumina ativada	200,74	Samarghandi <i>et al.</i> (2016)
Alumina ativada (sol-gel)	255,42	Camacho <i>et al.</i> (2010)
Alumina ativada modificada com óxido de manganês	218,00	Camacho <i>et al.</i> (2010)
Alumina ativada modificada com cálcio	118,60	Camacho <i>et al.</i> (2010)
<b>Carvão Ativado Comercial</b>	<b>561,00</b>	<b>Este trabalho</b>
Carvão Ativado Comercial	1125,00	Babic <i>et al.</i> (1999)
Carvão Ativado Comercial	125,00	Faria <i>et al.</i> (2004)
Carvão Ativado Comercial com tratamento térmico e ácido (HNO <sub>3</sub> )	91,00	Faria <i>et al.</i> (2004)
Carvão Ativado Comercial	598,00	Ruis <i>et al.</i> (2015)
Carvão Ativado Comercial com permanganato de potássio	390,20	Ruis <i>et al.</i> (2015)
<b>Carvão Ativado de Casca de Arroz</b>	<b>107,00</b>	<b>Este trabalho</b>
Carvão Ativado de Casca de Arroz	86,20	Daifullah <i>et al.</i> (2007)
Carvão ativado de casca de arroz	36,44	Srivastava <i>et al.</i> (2006)
Carvão Ativado de Bagaço de Cana de açúcar	868,00	Giraldo <i>et al.</i> (2008)



Material adsorvente	Área de superfície (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Autor (es)
Carvão Ativado de palmito	967,00	Giraldo <i>et al.</i> (2008)
Carvão Ativado de serragem	1100,00	Giraldo <i>et al.</i> (2008)
Carvão ativado de haste de algodão	794,84	Deng <i>et al.</i> (2009)

Deste modo, 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 *et al.* (2004) e de Ruis *et al.* (2015), mas que é compensado pelo aumento do potencial de atração do adsorbato.

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. Isso se deve pelo íon fluoreto ser um ânion e o azul de metileno é uma molécula catiônica. Este fato também pode ser compreendido pois em publicações relacionadas à remoção de íons fluoreto com carvão ativado comercial, não há muitos estudos devido as suas características físico-químicas, o que é contornado com modificações de superfície.

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 *et al.*, 2009), sendo que a avaliação de parâmetros constantes como área de superfície e ponto de carga zero são bons indicadores para futuros trabalhos.

### 3.3. Ponto de carga zero

#### *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 Quadro 3 expõe os resultados referentes ao ponto de carga zero da amostra de alumina ativada.

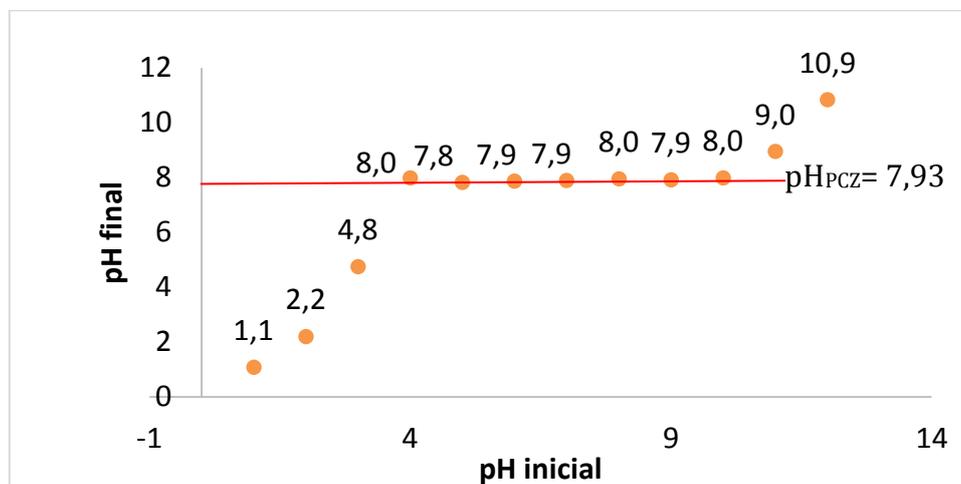
Quadro 3- Resultados obtidos no estudo do ponto de carga zero de amostras da alumina ativada.

pH inicial		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH final	Média	1,1	2,2	4,8	<b>8,0</b>	<b>7,8</b>	<b>7,9</b>	<b>7,9</b>	<b>8,0</b>	<b>7,9</b>	<b>8,0</b>	9,0	10,9
	Desvio padrão	0,01	0,03	0,04	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,20	0,08
	Coefficiente de variação (%)	0,91	1,36	0,83	0,25	0,00	0,00	0,13	0,13	0,38	0,13	2,22	0,73

Deste modo, selecionou-se os valores destacados de pH final do Quadro 3 em um intervalo de aproximada constância. Assim, tem-se como 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 4.



Figura 4 - 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.

Maliyekkal *et al.* (2008) obtiveram ponto de carga zero no valor de 8,6 para alumina ativada impregnada com magnésio, sendo ligeiramente superior ao que foi encontrado neste trabalho. De acordo com GHORAI *et al.* (2005), o pH controla a adsorção na interface água adsorvente, enfatizando assim a importância de obter-se a condição otimizada de pH para estudos de adsorção.

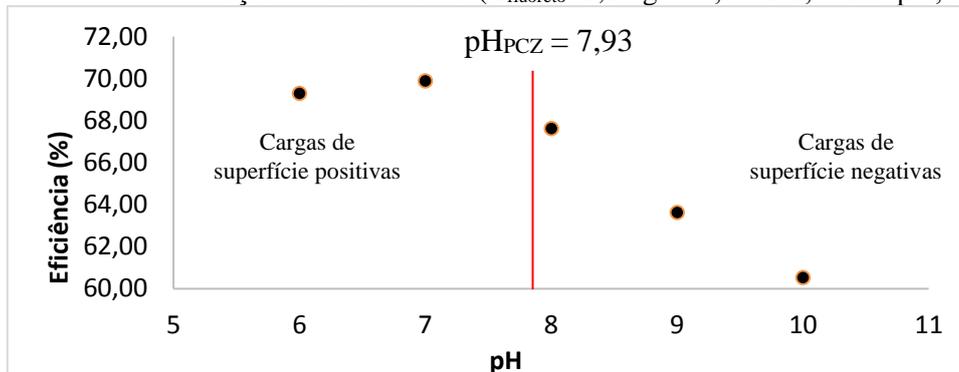
Para confrontar com o valor de ponto de carga zero, avaliou-se o pH de melhor eficiência na adsorção para a alumina ativada, pois em testes preliminares esta se demonstrou de maior eficiência. Deste modo, avaliou-se a influência do pH no intervalo de 6 à 10, para concentrações de  $3,5 \text{ mgF}^{-1}$ , massa de adsorvente de 5g em um litro, tempo de 1 hora, agitação de aproximadamente 250 rpm, sendo que o resultado encontra-se na Quadro 4 e no Figura 5. Estes valores foram orientados por ensaios anteriores e artigos sobre o tema, sendo que as condições otimizadas de adsorção não estão contempladas neste estudo.

Quadro 4- Avaliação da variação do pH na adsorção de  $\text{F}^{-}$  ( $C_0 = 3,5 \text{ mgF}^{-1}$ , 250 rpm, 1 hora,  $C_{\text{adsorvente}} = 5 \text{ gL}^{-1}$ ).

pH	Concentração final ( $\text{mgF}^{-1}$ )			Capacidade de adsorção ( $\text{mgF}^{-1}$ )	Eficiência (%)
	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)		
6	1,07	0,03	2,61	0,49	69,31
7	1,05	0,06	5,38	0,49	<b>69,89</b>
8	1,13	0,05	4,21	0,47	67,63
9	1,27	0,09	6,87	0,45	63,64
10	1,38	0,05	3,96	0,42	60,54



Figura 5- Eficiência de remoção de íons fluoreto ( $C_{\text{fluoreto}}=3,5\text{mgF}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 1 hora;  $\approx 250$  rpm;  $C_{\text{ads}} 5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).



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.

Deste modo, em pH maiores que o ponto de carga zero, a tendência é de os silicatos e íons hidroxila competir fortemente com os íons fluoreto nos sítios de adsorção da alumina. Em pH menores os complexos alumino-fluoro solúveis são formados devido à presença de íons alumínio ou há a formação de íons HF fracos, fazendo com que não se tenha a forma iônica do flúor na água (GHORAI & PANT, 2005; MALIYEKKAL *et al.*, 2008). Uma vez que o contato de hidróxidos de alumínio da alumina ativada com o fluoreto pode acarretar na formação de complexos catiônicos, principalmente em pH baixo, neste caso a eficiência da adsorção é reduzida devido a repulsão eletrostática (LAI & LIU, 1996). Por conseguinte, é preferível efetuar a desfluoretação com a 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).

Maliyekkal *et al.* (2008) avaliaram o efeito do pH no intervalo de 2-10, sendo que obtiveram resultados similares ao exposto neste trabalho, com eficiências ótimas no intervalo de 6 à 7,5, e eficiências inferiores em pH 9 e 10. Das *et al.* (2005) observaram que a adsorção de flúor aumentou com o aumento do pH, atingido um máximo a pH 5,5-6,5 e, posteriormente, diminuiu com o acréscimo do pH.

Através deste ensaio, também verifica-se que se obteve reduções significativas de concentração de íons fluoreto para concentrações aceitáveis pela Portaria 2.914 do Ministério da Saúde, em qualquer pH. No preparo das soluções para avaliar a influência do pH na adsorção de íons fluoreto, percebeu-se que ao preparar-se soluções com o padrão de  $10\text{mgF}\cdot\text{L}^{-1}$ , um grande volume de padrão era adicionado à solução com o pH ajustado, fazendo com que o pH fosse desregulado. Deste modo, optou-se por trabalhar com a de  $100\text{mgF}\cdot\text{L}^{-1}$  que necessitaria de alíquotas menores e que não teve influência na variação de pH.

Vale ressaltar que a capacidade de adsorção média de íons fluoreto por grama de adsorvente foi de  $0,47\text{mgF}\cdot\text{g}^{-1}$ , o que representa um valor baixo, e expressa que a quantidade de adsorvente posta talvez tenha sido em excesso. Das *et al.* (2005) obtiveram valores de  $3,7$  à  $4,1\text{mgF}\cdot\text{g}^{-1}$  para amostras de bauxita enriquecida com titânio, já Ghorai e Pant (2005) obtiveram  $2,41\text{mgF}\cdot\text{g}^{-1}$  com alumina ativada e Maliyekkal *et al.* (2008) obtiveram  $10,12\text{mgF}\cdot\text{g}^{-1}$  com alumina ativada modificada com magnésio. Vale ressaltar que o tempo de adsorção pode não ter sido suficiente, como mostra o estudo de Alvarinho e Martinelli (2000), em que em 1 hora a amostra de alumina ativada reduziu a concentração de  $17$  para  $10\text{mgF}\cdot\text{L}^{-1}$ , e ao passar de 24 horas obteve concentração final de  $1,5\text{mgF}\cdot\text{L}^{-1}$ , com massa de  $10,4\text{g}$  de alumina ativada. Desta forma, enfatiza-se a necessidade da realização de estudos otimizados de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção de íons fluoreto.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



### *Ponto de carga zero do carvão ativado comercial*

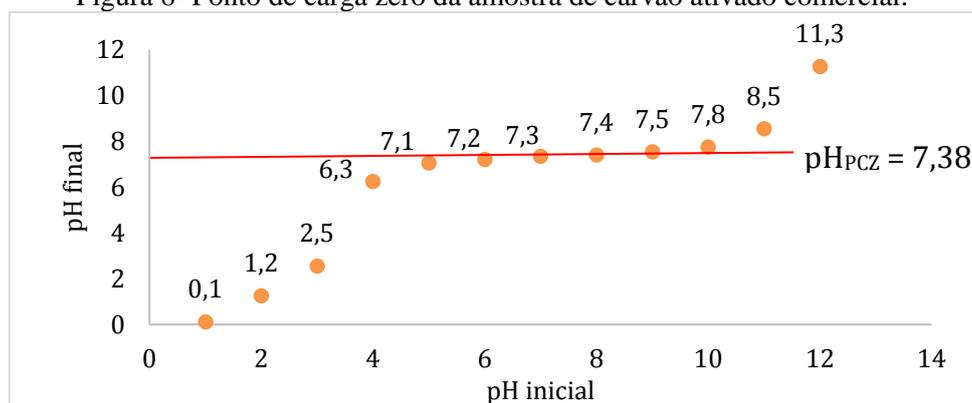
Os resultados obtidos nos ensaios para avaliação do ponto de carga zero da amostra de carvão ativado comercial resultaram nos valores expressos no Quadro 5.

Quadro 5- Dados obtidos através do ensaio de  $pH_{PCZ}$  com amostra de carvão ativado comercial (25 g de adsorvente, 50 mL de solução, 24 horas de contato, 100 rpm).

pH inicial		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH final	Média	0,1	1,2	2,5	6,3	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,8	8,5	11,3
	Desvio padrão	0,01	0,01	0,01	0,08	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02
	Coefficiente de variação (%)	10,0	0,83	0,40	1,27	0,28	0,14	0,00	0,27	0,27	0,38	0,12	0,18

Assim, selecionou-se os valores destacados de pH final do Quadro 5 em um intervalo de aproximada constância, e assim tem-se como valor médio de ponto de carga zero de 7,38, com desvio padrão 0,62 e coeficiente de variância de 8,45%. Na Figura 6 está exposto o comportamento do pH final das soluções, possibilitando verificar a tendência do ponto de carga zero.

Figura 6- 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 *et al.* (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.

### *Ponto de carga zero do carvão de casca de arroz*

O estudo do ponto de carga zero do carvão ativado obtido através da carbonização e ativação da casca de arroz resultou nos valores expressos no Quadro 6.

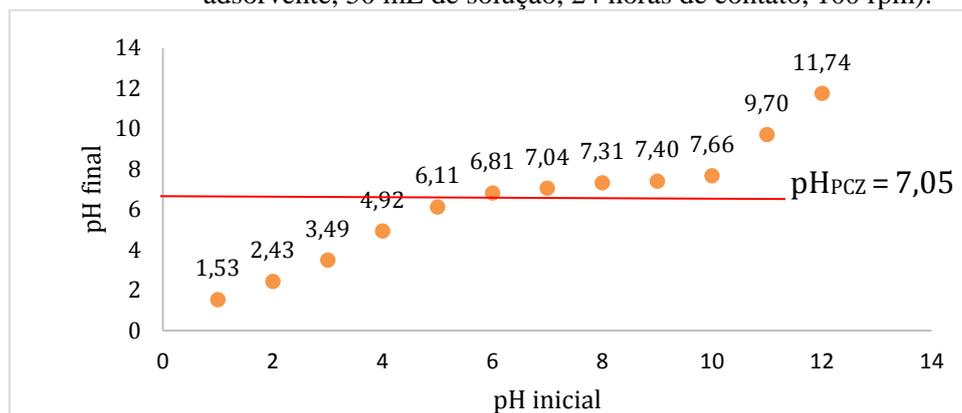


Quadro 1- Dados referentes ao estudo de ponto de carga zero da amostra de carvão de casca de arroz (25 g de adsorvente, 50 mL de solução, 24 horas de contato, 100 rpm).

pH inicial		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH final	Média	1,53	2,43	3,49	4,93	<b>6,11</b>	<b>6,81</b>	<b>7,04</b>	<b>7,31</b>	<b>7,40</b>	<b>7,66</b>	9,70	11,74
	Desvio padrão	0,01	0,01	0,05	0,06	0,09	0,12	0,02	0,06	0,02	0,03	0,14	0,02
	Coefficiente de variação (%)	0,41	1,43	1,22	1,47	1,76	0,28	0,82	0,27	0,39	1,44	0,17	0,41

Selecionando-se os valores destacados de pH final do Quadro 6 em um intervalo de aproximada constância, tem-se como valor médio de ponto de carga zero de **7,05**, com desvio padrão 0,55 e coeficiente de variância de 7,78%. Assim, a Figura 7 expõe o comportamento do pH final do carvão ativado de casca de arroz.

Figura 2- 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).



### Comparativo entre os pontos de carga zero

Resumidamente, os resultados obtidos referentes os pontos de carga zero encontram-se no Quadro 7, assim como um comparativo com outros autores.

Quadro 7- Compilação de resultados de  $pH_{PCZ}$  de outros estudos

Material adsorvente	$pH_{PCZ}$	Autor(es)
<b>Alumina Ativada</b>	<b>7,93</b>	<b>Este trabalho</b>
Alumina ativada modificada com Magnésio	8,60	Maliyekkal et al. (2008)
Bauxita ativada enriquecida com titânio	7,20	Das et al. (2005)
Alumina Ativada	6,00	Ruis et al. (2015)
<b>Carvão Ativado Comercial</b>	<b>7,38</b>	<b>Este trabalho</b>



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

Material adsorvente	pH <sub>Pcz</sub>	Autor(es)
Carvão Ativado Comercial	7,00	Babic et al.(1999)
Carvão Ativado Comercial	7,90	Kodama; Sekiguchi (2006)
Carvão Ativado Comercial	7,50	Ruis et al. (2015)
Carvão Ativado Comercial com permanganato de potássio	9,30	Ruis et al. (2015)
<b>Carvão Ativado de Casca de Arroz</b>	<b>7,05</b>	<b>Este trabalho</b>
Carvão Ativado de Casca de Arroz	3,00	Daifullah; Yakout; Elreefy (2007)
Carvão Ativado de Bagaço de Cana de açúcar	4,10	(GIRALDO; MORENO-PIRAJAN, 2008)
Carvão Ativado de palmito	3,50	Giraldo; Moreno-Pirajan (2008)
Carvão Ativado de serragem	2,70	Giraldo; Moreno-Pirajan (2008)
Carvão ativado de talo de algodão	5,92	Deng et al.(2009)
Carvão Ativado de Casca de Arroz	8,30	Srivastava; Mall; Mishra (2006)

Para a alumina ativada e para a amostra de carvão ativado percebe-se uma maior uniformidade dentre os estudos destacados no Quadro 7, já no caso dos adsorventes oriundos das mais diversas matrizes como talo de algodão, casca de arroz e outros tem-se grande disparidade. Este último fato também pode ser justificado pelos diferentes tratamentos químicos dados aos materiais sorventes. Em suma, os três pontos de carga zero obtidos possibilitam trabalhar com provável alta eficiência de adsorção dentro de pHs aceitáveis para consumo de água potável padronizado pela Portaria 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde que é de 6,0 à 9,5.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> de alumina ativada, 561 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> de carvão ativado comercial e 107 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

alternativa viável dentro dos parâmetros discutidos neste trabalho, uma vez que foram de fácil preparo, área relativamente grande, pHPCZ 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.

#### 4. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 104–117, jun. 2000.

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, fev. 1999.

CAMACHO, L. M. et al. Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol–gel-derived activated alumina adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 307–313, set. 2010.

DAIFULLAH, A.; YAKOUT, S.; ELREEFY, S. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 633–643, 17 ago. 2007.

DAS, N.; PATTANAIK, P.; DAS, R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 1, p. 1–10, dez. 2005.

DENG, H. et al. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation? Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1514–1521, 30 jul. 2009.

DESHMUKH, W. S.; WAGHMARE, M. D.; ATTAR, S. J. Investigation on Sorption of Fluoride in Water Using Rice Husk as an Adsorbent. 2009.

DO, D. D. **ADSORPTION ANALYSIS: EQUILIBRIA AND KINETICS**. [s.l.: s.n.]. v. 2  
FARIA, P. C. .; ?RF?O, 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.

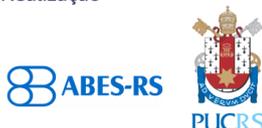
GHORAI, S.; PANT, K. K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 3, p. 265–271, abr. 2005.

GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJ?N, J. C. Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 143–151, mar. 2008.

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.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

LAI, Y. D.; LIU, J. C. Fluoride Removal from Water with Spent Catalyst. **Separation Science and Technology**, v. 31, n. 20, p. 2791–2803, dez. 1996.

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

MALIYEKKAL, S. M. et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1–3, p. 183–192, jul. 2008.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, 2012.

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.

PEREIRA NANES, D.; ELAINE MARQUES DE FARIAS, S. Qualidade Das Águas Subterrâneas De Poços Tipo Cacimba: Um Estudo De Caso Da Comunidade Nascimento – Município De São Sebastião – Al. 2012.

PRASAD, K. S.; AMIN, Y.; SELVARAJ, K. Defluoridation using biomimetically synthesized nano zirconium chitosan composite: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 232–240, 2014.

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

SAMARGHANDI, M. R. et al. Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 1, p. 887–897, 8 jan. 2016.

SILVA, J. L. S. DA et al. Novas Hipóteses Sobre a Origem Do Flúor No Sistema Aquífero Guarani Na Depressão Central Gaúcha, Brasil. **XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, p. 1–21, 2002.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 257–267, 30 jun. 2006.

VAN DEN HUL, H. J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption method with some other methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 12, p. 3010–3015, jun. 1968.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375