

## 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos métodos experimentais descritos no capítulo anterior. Referem-se à caracterização dos carvões, às capacidades máximas de adsorção de íon Paraquat pelos carvões em solução aquosa, o estudo cinético do processo e finalmente testes preliminares em coluna.

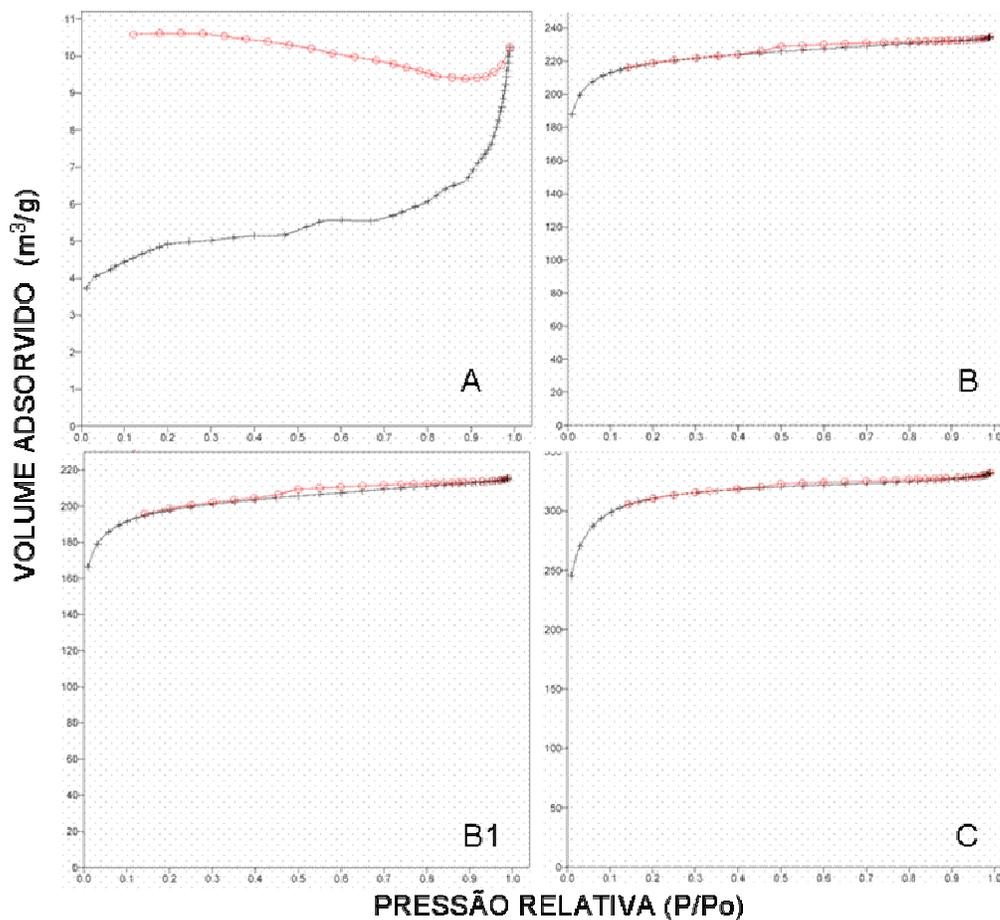
### 5.1. Análise da Caracterização dos Materiais Adsorventes

#### 5.1.1. Área Superficial (BET)

A **Figura 5.1.** mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (g) dos carvões estudados.

Observou-se que a isoterma correspondente ao carvão C apresenta maior quantidade de gás N<sub>2</sub> adsorvido na sua superfície (240 até 360 cm<sup>3</sup>.g de carvão), seguido pela isoterma do carvão B > carvão B1 > carvão A. Estes dados serviram segundo o Modelo da Isoterma de BET para determinar o volume total dos carvões correspondentes, posteriormente mostradas na **Tabela 5.1** .

Pode-se ver que os três carvões B, B1 e C (**Figura 5.3**) apresentam isotermas com um comportamento do tipo I, conforme a curva apresentada na **Figura 4.6** que são características para adsorção física em monocamada (ADAMSON e GAST, 1997; YOUSSEF *et al*, 2005). Em relação ao carvão A se observa um volume baixo adsorvido do gás, acredita-se que seja produto de sua origem, já que este não sofreu nenhum processo de ativação.



**Figura 5.1.** Isotherma de adsorção-dessorção de  $N_{2(g)}$  a 77 K dos carvões A, B, B1, C, obtidas durante o presente trabalho.

Na **Tabela 5.1** são apresentadas as propriedades texturais das amostras dos carvões A, B, B1 e C. A tabela descreve as áreas de microporos, área específica externa, área específica segundo BET, as médias do diâmetro do poro, segundo o procedimento descrito no item 4.6.1.

Observou-se que o carvão C apresentou a maior área de microporos interna, externa e específica analisado pelo método BET em comparação aos outros carvões ativados (B, B1 e A) as quais serão relacionadas com a sua capacidade de adsorção no item 5.4. Em forma geral os carvões B, B1 e C possuem áreas específicas BET altas ( $738$ ,  $669$  e  $1054 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), os quais podem ser considerados bons adsorventes, já que os carvões ativados típicos possuem áreas

superficiais superiores a  $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e possuem um alto potencial de adsorção (DA SILVA, 2006).

Segundo Hu e Srinivasan (1999) a área superficial dos mesoporos, o volume dos microporos e o volume total dos poros aumentaram com o aumento da temperatura de ativação. Desta forma, pode se concluir que o carvão C sofreu uma temperatura maior de ativação em relação ao carvão B.

**Tabela 5.1.** Resultados da área específica total, área de microporos, área específica e diâmetro médio de poro dos carvões em estudo.

Amostra	Área de microporos ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Área específica externa ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Área específica BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Diâmetro Poro (nm)
Carvão A	7,985	9,176	17,161	34,6
Carvão B	614,99	123,85	738,84	19,6
Carvão B1	533,35	136,20	669,55	19,8
Carvão C	801,06	253,24	1054,30	19,4

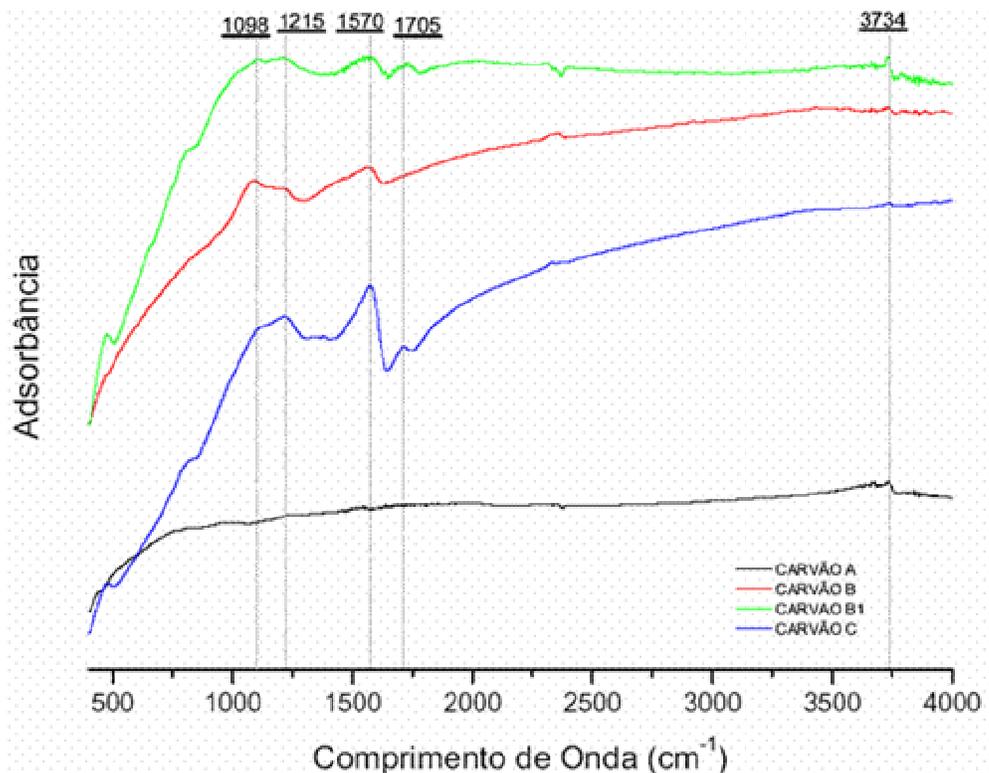
Os resultados do carvão B1 mostram que a oxidação do carvão ativado com o  $\text{HNO}_3$  resulta na diminuição da área de microporos, aumento da área específica externa e a diminuição de 10% na sua área específica BET em relação ao carvão B original. Segundo Chingombe *et al.* (2005) a diminuição da área superficial é devido à obstrução da porosidade (pore blockage) nos microporos, e é causado pela formação de substâncias húmicas durante o processo de oxidação com  $\text{HNO}_3$ . Outros pesquisadores têm atribuído o bloqueio na entrada do poro pela formação de grupos funcionais de oxigênio durante o processo da oxidação.

O carvão A apresentou resultado diferente na sua área específica BET, sendo 40 e 100 vezes menor que dos carvões B e C respectivamente. Acredita-se que esta menor área superficial seja à falta do processo de ativação do material, já que este é um resíduo vegetal que foi apenas submetido à pirólise a  $550^\circ\text{C}$ .

O processo de carbonização que sofreu o carvão vegetal (carvão A) foi um tratamento térmico num ambiente pobre de oxigênio (TROMPOWSKY *et al*, 2005). Nestas condições, os sítios ricos em oxigênio e compostos alifáticos presente na lignina, hemicelulose e celulose são completamente volatilizados a 500°C, o que produz uma estrutura refratária aromática policondensada. A composição do material resultante deste processo tem um incremento no teor de Carbono e uma diminuição de Oxigênio, conforme mostra a **Tabela 4.1**.

### 5.1.2. Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Os espectros FT-IR dos carvões (A, B, B1 e C) estudados podem ser vistos na **Figura 5.2**. Os resultados mostram as bandas principais nos seguintes números de onda: 1098  $\text{cm}^{-1}$ , 1215  $\text{cm}^{-1}$ , 1570  $\text{cm}^{-1}$ , 1705  $\text{cm}^{-1}$ , 2357  $\text{cm}^{-1}$ , 3734  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.2.** Espectros na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  dos carvões utilizados no presente trabalho (A, B, B1 e C).

A **tabela 5.2.** apresenta o resumo das bandas detectadas pelo FT-IR para cada tipo de carvão usado no trabalho.

**Tabela 5.2.** Principais bandas apresentadas pelos carvões A, B, B1 e C.

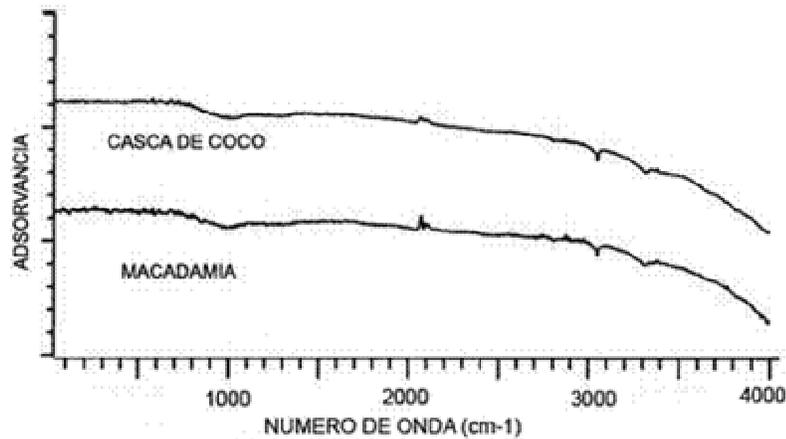
AMOSTRA	BANDAS
CARVÃO A	3734 cm <sup>-1</sup> = grupo fenólico.
CARVÃO B	1098 cm <sup>-1</sup> , 1215 cm <sup>-1</sup> e 1570 cm <sup>-1</sup> = ligações C-O; 2357cm <sup>-1</sup> , 3734 cm <sup>-1</sup> = grupo fenólico.
CARVÃO B1	1215 cm <sup>-1</sup> e 1570 cm <sup>-1</sup> = ligações C-O, 1705 cm <sup>-1</sup> =, grupos carboxílicos 3734 cm <sup>-1</sup> = grupos fenólicos.
CARVÃO C	1215 cm <sup>-1</sup> e 1570 cm <sup>-1</sup> = ligações C-O, 1705 cm <sup>-1</sup> =grupos carboxílicos.

Observou-se que os espectros dos carvões (B, B1 e C) são constituídos por bandas com absorbâncias altas na faixa de 400 a 2000 cm<sup>-1</sup>, o que indicam a presença de grupos ácidos presentes na superfície dos carvões (DA SILVA, 2006). A intensidade das bandas foi maior na seguinte ordem: carvão C > carvão B > carvão B1.

Por outro lado, Boehm (1994) determinou que as bandas entre 1000 a 1220 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de ligações simples C - O. Foi detectado nos carvões B e C as bandas em 1098 cm<sup>-1</sup> e 1215 cm<sup>-1</sup> confirmando a presença de tais ligações.

O carvão B1 em comparação com o carvão B apresenta uma banda em 1705 cm<sup>-1</sup> que designa os grupos carboxilas livres que se formam como resultado da oxidação com HNO<sub>3</sub> (BOEHM, 1994; CHIMGONBE *et al.* 2005).

O carvão A só apresentou uma banda em 3734 cm<sup>-1</sup> atribuída à presença de grupos O-H (hidroxila). Segundo o trabalho feito por Mochidzuki *et al.*(2003), a presença de poucas bandas no material é um resultado da condensação do material e redução dos átomos de O<sub>2</sub> na superfície. Estes autores trabalharam com carvões pirolisados de casca de coco e macadâmia como mostra na **Figura 5.3.**

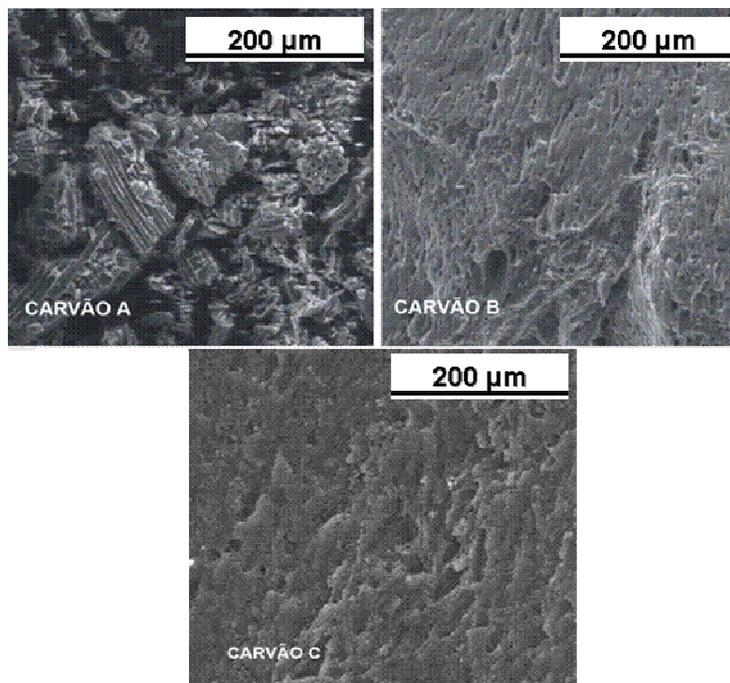


**Figura 5.3.** Resultado do espectro de FT-IR do trabalho feito por MOCHIDZUKI *et al.* (2003) com carvões de casca de coco e macadâmia, pirolisados a 950°C.

### 5.1.3.

#### Avaliação da morfologia dos materiais

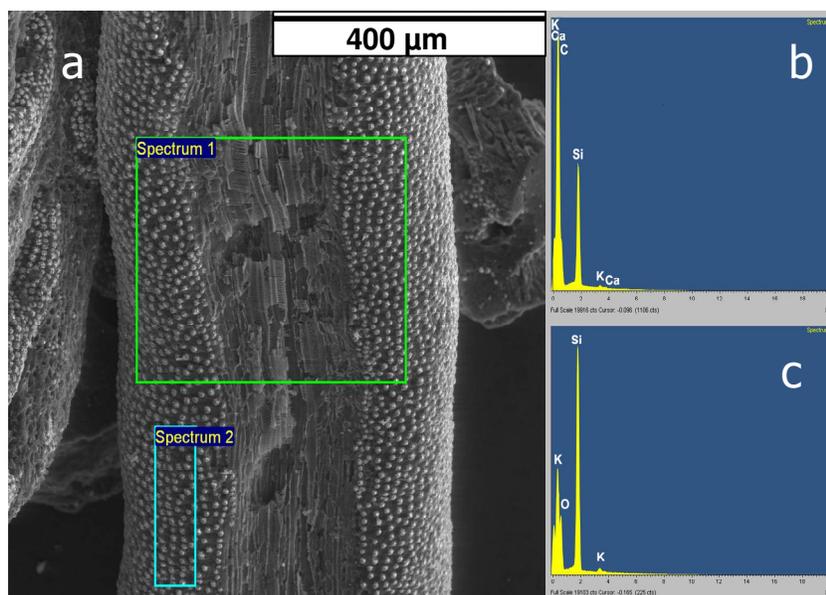
As amostras dos carvões (A, B, B1 e C) foram depositadas num filme de carbono. Em seguida, estas foram levadas ao MEV, com objetivo de caracterizar a superfície e as características morfológicas destes carvões.



**Figura 5.4.** Micrografias das superfícies dos carvões A, B e C obtidas neste trabalho.

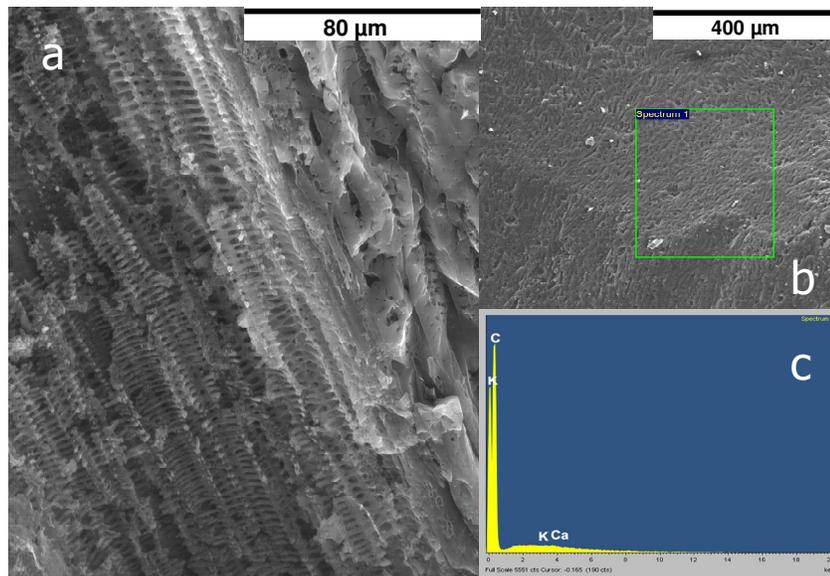
Na primeira parte com aumentos de 200 vezes o tamanho original das amostras, observou-se a presença de trincas nos carvões estudados (A, B e C), conforme a **Figura 5.4**. O carvão C apresentou uma superfície mais lisa e com menos trincas nos grãos observados. Entretanto, o carvão B apresentou uma superfície irregular em relação ao carvão C. Observa-se que o carvão A diferentemente dos outros, apresenta uma superfície heterogênea e desordenada.

Na **Figura 5.5 (a)** observa-se a estrutura do carvão B, na imagem mostra: (i) uma estrutura interna porosa característica pela sua estrutura altamente porosa bem definida, produto do processo de ativação e, (ii) presença considerável de resíduos de Sílica na superfície. O espectro 1 abrange região interna porosa e a superfície com depósitos de cristais de Sílica. Já o espectro 2 refere-se a região superficial com depósitos de Sílica. Nesta micrografia podemos concluir que a Sílica é o resíduo predominante da produção de carvão, produto da natureza da casca de Coco, ele pode afetar principalmente os sítios ativos da superfície, ou seja, os macroporos e parte dos mesoporos. Cabe ressaltar que em ambos espectros foram detectados além da presença de alto teor de Carbono e Sílica, a presença de Potássio e Cálcio em menores quantidades.



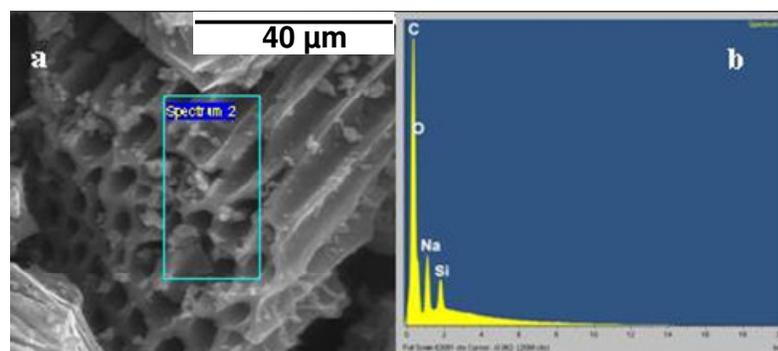
**Figura 5.5:** a) Micrografia SE-MEV do carvão B, b) espectro EDS da superfície da amostra na região transversal em destaque, c) espectro EDS da região rica em Si.

A **figura 5.6.a** mostra as micrografias realizadas no carvão C, sua morfologia apresenta uma distribuição de poros uniforme. Na **figura 5.6.b** o espectro de EDS detectou basicamente um maior teor de Carbono e menor teor de Potássio e Cálcio. Ao contrario do carvão B, este não contem Sílica.



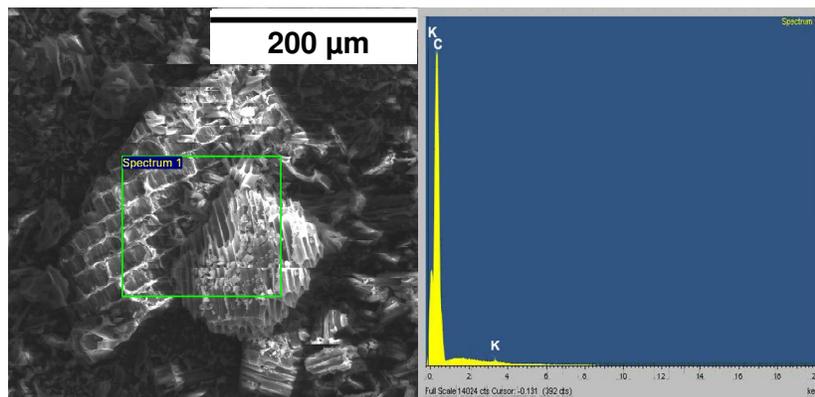
**Figura 5.6.** a) Micrografia no MEV do carvão C. b) e c) Micrografia no MEV e EDS para o carvão C

A **figura 5.7.a** apresenta a morfologia do carvão B1, que foi oxidado quimicamente com  $\text{HNO}_3$ . Observou-se que as características da sua superfície não mudaram com relação ao carvão B original. O espectro do EDX detectou a presença de C e O em maiores teores, este ultimo pode estar associado aos produtos da oxidação. Também foi detectada a presença de Na e Sílica em menores teores.



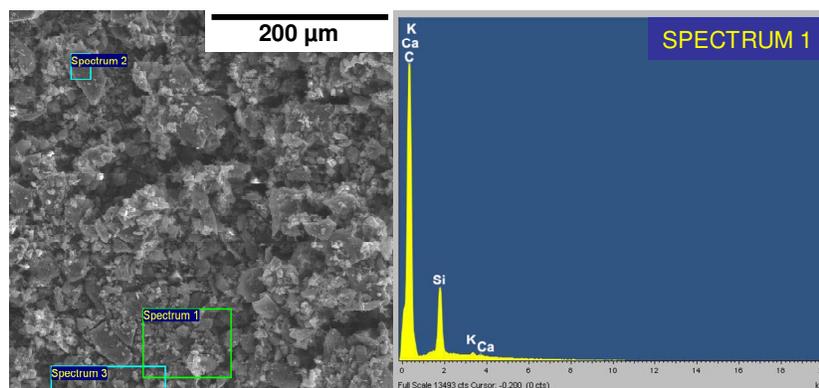
**Figura 5.7.** a) Microfotografia do carvão B oxidado com  $\text{HNO}_3$  b) Espectro EDS da superfície da amostra da região em destaque.

Na **Figura 5.8** apresenta-se a micrografia do carvão A. Observou-se a estrutura carbonácea com pouca porosidade, diferentemente dos outros tipos de carvões, dado que este material é um resíduo produto de pirólise carente de um processo de ativação. Seu EDS mostra a presença de um alto teor de Carbono e menor quantidade de Potássio, este último é parte de sua origem vegetal.



**Figura 5.8.** Micrografia no MEV e EDS do carvão A.

Finalmente, com o objetivo de avaliar o processo de adsorção de pesticida Paraquat pelo carvão B, também foi realizada um análise de carvão B, pós adsorção, no MEV, na tentativa de identificar este pesticida na superfície do carvão B, vide **Figura 5.9**.

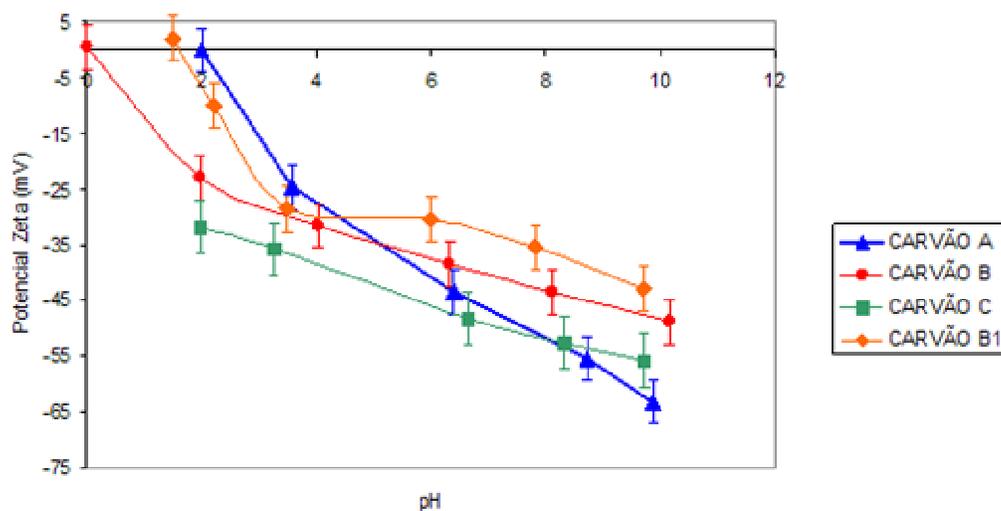


**Figura 5.9.** Microfotografia e EDS do carvão ativado depois do processo de adsorção de Paraquat.

No espectro EDS não foi possível detectar na superfície a presença de algum componente de pesticida, entretanto, pode-se observar a acumulação de pesticida nas superfícies porosas do carvão B, indicada na **figura 5.9**.

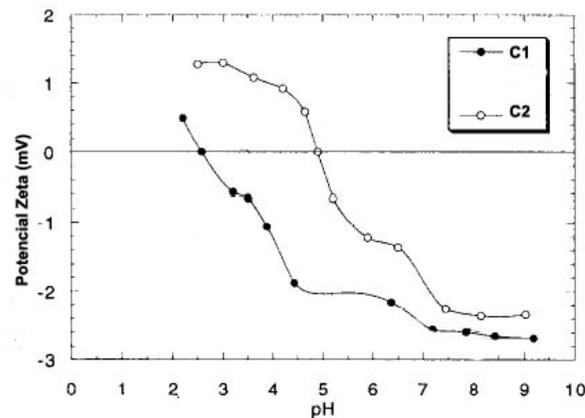
#### 5.1.4. Análise do potencial Zeta

A presença de grupos funcionais na superfície dos carvões influenciará no comportamento total da carga superficial. A partir dos resultados do potencial Zeta vs. pH (**Figura 5.10**). Observa-se que o ponto isoelétrico (PIE) ou pH no ponto de carga zero dos carvões A, B, B1 e C se encontram na faixa de pH menor a 2. O carvão B apresenta PIE correspondente a um valor de pH=0. Conforme se eleva o pH ou se torna mais básico os valores do Potencial Zeta para os carvões (A, B, B1 e C) tornam-se mais eletronegativos.



**Figura 5.10:** Curvas do potencial Zeta para o carvões (A, B, B1 e C) desenvolvidos neste trabalho, em função de diferentes valores de pH. Eletrólito indiferente:  $\text{KNO}_3$  0.001 M.

Menendez *et al* (1995) trabalharam com carvões ativados e também encontraram valores eletronegativos após o PIE (**Figura 5.11**). Observa-se que o carvão pré-oxidado com solução de  $\text{HNO}_3$  (carvão B1) apresentou um ponto isoelétrico num valor de pH maior que o do carvão original (carvão B). O mesmo efeito foi observado pelos autores Menendez *et al* (1995).



**Figura 5.11.** Curvas do potencial Zeta para o carvão C1(original) e C2 (oxidado com  $\text{HNO}_3$ ), em função de diferentes valores de pH. Eletrólito:  $\text{KNO}_3$  0.001 M. Modificado de Menendez *et al.* 1995.

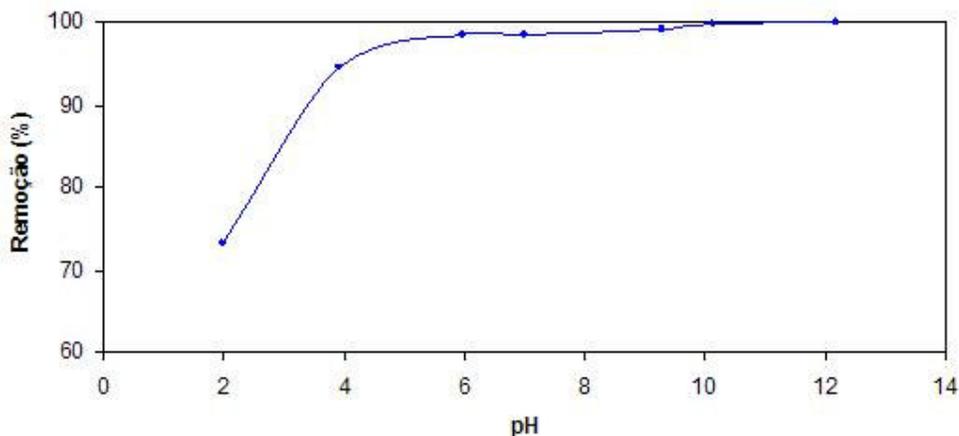
Este resultado concorda com dados da literatura, onde a maioria dos carvões ativados tende a apresentar PIE em meio ácido, devido ao grande percentual de grupos aniônicos, principalmente as carboxilas, fenólicas e ligações C-O o que confirma os resultados do FT-IR (Tabela 5.2).

## 5.2. Ensaio de adsorção em Batelada

### 5.2.1. Efeito do pH na adsorção de Paraquat

O pH é um parâmetro importante no processo de adsorção de materiais orgânico, visto que a solubilidade do pesticida em solução e a carga dos sítios ativos na superfície do material podem mudar dependendo do valor do pH.

Na **Figura 5.12** são apresentados os resultados da adsorção do Paraquat em função do valor do pH da solução.



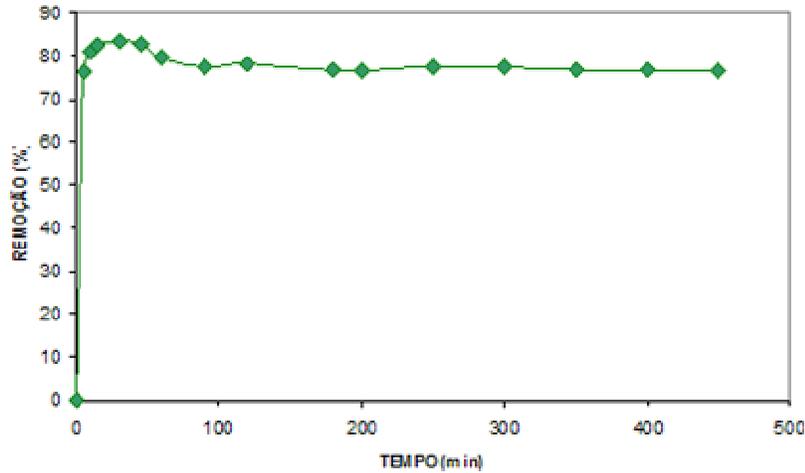
**Figura 5.12.** Efeito do pH na remoção do Paraquat em solução.  $C_0$  de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , peso de carvão B:  $1 \text{ g}$  a  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A dissociação dos grupos funcionais é dependente do pH, sendo que em valores maiores de pH uma quantidade maior de grupos funcionais da superfície como carboxílicas e fenólicas, encontram-se dissociados, e com carga negativa, resultando assim em uma afinidade maior pelos cátions (íon Paraquat). Desta forma se explicaria o efeito do pH no processo de adsorção de Paraquat.

Observou-se que na medida em que o valor de pH aumenta, a remoção do pesticida cresceu até atingir 98%, para um valor de pH igual a 10,0 (**Figura 5.12**). Para valores de pH ácidos de 2 a 4, observou-se uma porcentagem de remoção do pesticida de 75 a 95%. Isso indica que o processo de adsorção do íon Paraquat é favorecido em valores de pH acima de 6,0.

### 5.3. Determinação do tempo de equilíbrio

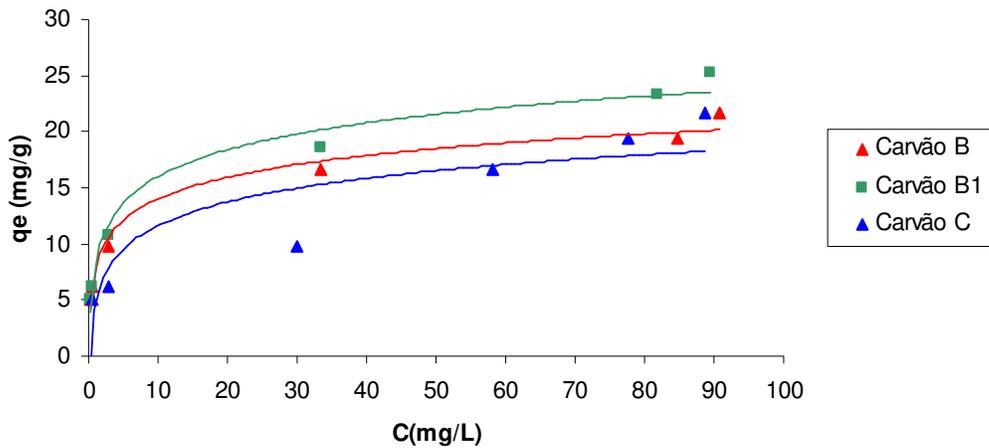
A **Figura 5.13** apresenta a variação da porcentagem de remoção da concentração do íon Paraquat em função do tempo de contato usando o carvão B. Observa-se que é necessário um tempo de contato de aproximadamente 90 min, para alcançar o equilíbrio e, que neste período a quantidade de pesticida removida do efluente sintético foi aproximadamente 83%.



**Figura 5.13.** Tempo de equilíbrio para a adsorção do íon Paraquat ( $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em solução com 0,2 g de carvão B, pH=7 a  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  no trabalho desenvolvido.

#### 5.4. Isotermas de adsorção

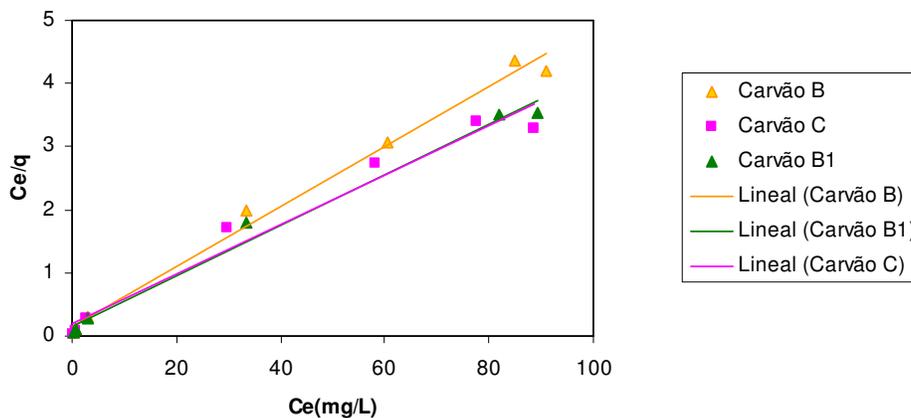
Na **figura 5.14** são mostradas as isotermas de adsorção do íon Paraquat em meio aquoso com os carvões B, B1 e C, respectivamente.



**Figura 5.14.** Isotermas de adsorção do íon Paraquat nos carvões ativados B, B1 e C com concentração inicial de Paraquat de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 175 rpm, pH: 7, a  $22^\circ\text{C}$ . (dados no Apêndice IV)

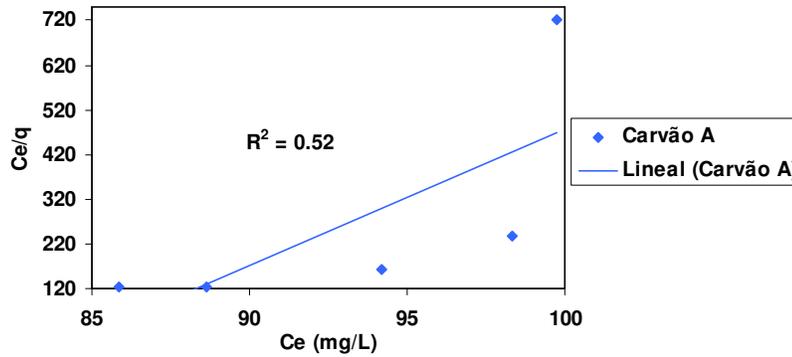
Comparando a **Figura 5.14** com a forma das isotermas apresentadas por Moreno-Castilla (2004), na **figura 3.4.**, verifica-se que as isotermas para a adsorção de Paraquat do carvão B, B1 e C são semelhantes as do tipo F e H, sendo as isotermas do tipo F típicas de superfícies heterogêneas e, talvez sejam a mais comuns. Por outro lado, a isoterma H se caracteriza por uma adsorção inicial muito rápida (10° de curvatura) seguido de uma pseudo-plataforma. Segundo Moreno-Castilla (2004) esse comportamento inicial da curva indica que na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos ocorre com maior velocidade a adsorção e, acontece com facilidade a acomodação dos íons de Paraquat na superfície dos carvões. Segundo Draoui *et al* (1999) a forma da pseudo-plataforma é obtida a partir da baixa concentração remanescente depois da primeira fase do processo de adsorção.

Mediante a linearização do modelo de Langmuir podem ser estimados os principais parâmetros envolvidos na adsorção do íon Paraquat: os valores “ $q_{\max}$ ” para os carvões B, B1 e C; e “ $b$ ” que é a afinidade do carvão ativado pelo íon Paraquat. Estes valores podem ser obtidos plotando o gráfico “ $C_{eq}/q$ ” em função da concentração de equilíbrio. Na **Figura 5.15** se encontram a linearização do modelo de Langmuir para o íon Paraquat nos carvões ativados B, B1 e C, respectivamente.



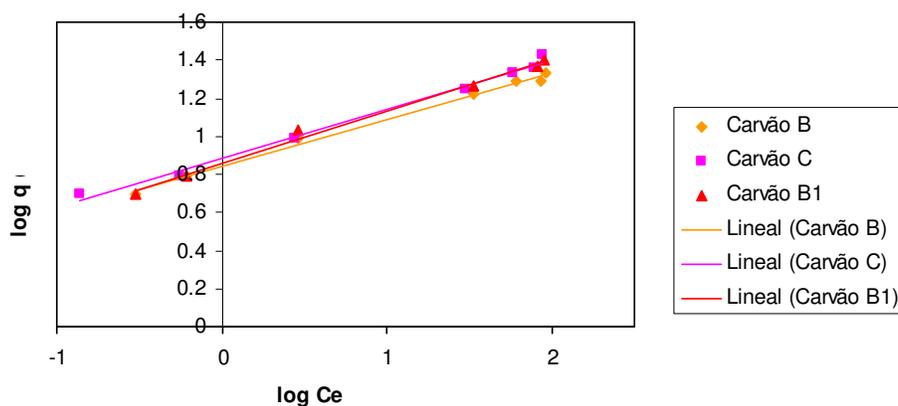
**Figura 5.15.** Linearização do modelo de Langmuir para a adsorção do Paraquat os carvões B, B1 e C, pH: 7; concentração de íon Paraquat 100 mg.L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV).

O carvão A (carvão de eucalipto), não conseguiu se ajustar a isoterma de Langmuir (**Figura 5.16**).



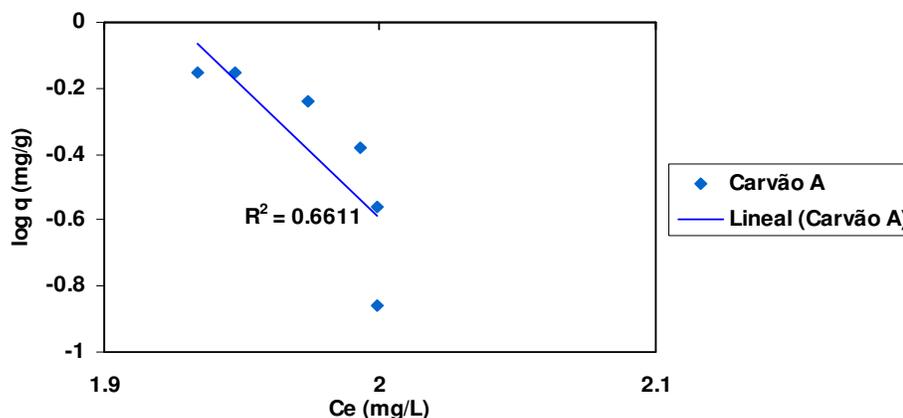
**Figura 5.16.** Linearização do modelo de Langmuir para a adsorção do Paraquat através do carvão A, pH 7,0; concentração de Paraquat 100 mg/L, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV).

A **Figura 5.17** apresenta a forma linearizada do modelo de Freundlich desenvolvidos neste trabalho com os carvões (B, B1 e C). O principal parâmetro corresponde a “n” que é a intensidade de adsorção dos íons Paraquat pelo material adsorvente. Um valor deste parâmetro superior a uma unidade significa que a adsorção é favorável. Por outro lado, o parâmetro “K” indica a capacidade de adsorção, e seu incremento significa um aumento na afinidade do carvão pelos íons Paraquat. (CHERMISINOFF, 1978)



**Figura 5.17.** Linearização do modelo de Freundlich para a adsorção do íon Paraquat com o carvão ativado B, B1 e C, pH 7,0; concentração de Paraquat 100 mg.L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV).

O carvão A (carvão de eucalipto), não se ajustou a isoterma de Freundlich (Figura 5.18).



**Figura 5.18.** Linearização do modelo de Freundlich para a adsorção do Paraquat com o carvão ativado A, pH 7,0; concentração de Paraquat 100 mg.L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV).

Na **Tabela 5.3** são apresentados os parâmetros obtidos mediante a linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich, para o íon Paraquat com os carvões A, B, B1 e C, onde cada parâmetro destes depende da natureza do adsorvente e do adsorvato.

**Tabela 5.3.** Constantes de adsorção do íon Paraquat nos diferentes carvões segundo modelo de Langmuir e Freundlich.

Carvão	M. Langmuir			M. Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K$ (L g <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
A	N.A	N.A	0.52	N.A	N.A	0.6324
B	21.008	0.30829	0.991	7.00	4.0617	0.9941
B1	25.062	0.2514	0.988	7.244	3.6469	0.9931
C	25.4452	0.1990	0.971	8.043	3.9047	0.9908

Os valores observados na **Tabela 5.3** revelam que os dados obtidos experimentalmente na adsorção de íon Paraquat ajustam-se melhor ao modelo de

Freundlich do que ao modelo de Langmuir, Segundo os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) apresentados: 0,9941; 0,9931; 0,9908 para os carvões B, B1 e C respectivamente.

Segundo os resultados mostrados na **Tabela 5.3** a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) dos íons Paraquat foram de 21,008  $mg.g^{-1}$  para o carvão B, 25,0  $mg.g^{-1}$  para o carvão B1 e 25,445  $mg.g^{-1}$  para o carvão C.

Resultados diferentes foram encontrados por Hamadi *et al.* (2004), que usaram um padrão de Paraquat (99,9% de pureza) com dois tipos de carvão ativados: o primeiro derivado de pneus de autos e o segundo da casca de coco (F300). Os resultados encontrados por estes autores para as capacidades máximas ( $q_{max}$ ) foram 33.7  $mg$  de íon Paraquat /g para o primeiro carvão e 75  $mg$  de íon Paraquat/g para o segundo carvão. Estes resultados estariam relacionados diretamente com suas áreas superficiais totais que foram 832  $m^2.g^{-1}$  para o carvão derivado do pneu de auto e 1050  $m^2.g^{-1}$  para o carvão ativado F300.

Acredite-se que a diferença das capacidades de adsorção obtidas, por Hamadi *et al.* (2004), em relação aos resultados obtidos nesta pesquisa, (**Tabela 5.3**) seja devido a duas razões: a primeira é o uso de pesticida comercial, já que este é um produto formulado que contém aproximadamente 80% de ingredientes inertes. Por tanto, conclui-se que as capacidades de adsorção dos carvões (B, B1 e C) podem ser afetadas pelos materiais inertes que ocuparam sítios ativos nos carvões.

A segunda razão estaria relacionada à diferença entre as áreas superficiais dos materiais usados por Hamadi *et al.* (2004) e os obtidos nesta pesquisa amostrado na **tabela 5.4**. Uma vez que maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção do carvão ativado.

Por outro lado é importante observar que a modificação da superfície do carvão B1 através da oxidação com  $HNO_3$ , proporcionou maiores sítios ativos ácidos como os grupos carboxílicos (**Tabela 5.2**) o que favoreceu a incrementar

sua capacidade de adsorção do íon Paraquat em relação ao carvão B através de um mecanismo de troca iônica.

**Tabela 5.4.** Relação entre as capacidades de adsorção e as áreas superficiais totais dos carvões ativados em estudo (carvão B, B1 e C).

CARVÃO	$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	Área Superficial Total (m <sup>2</sup> .g)
<b>B</b>	21.008	0.30829	738.84
<b>B1</b>	25.062	0.2514	669.55
<b>C</b>	25.4452	0.1990	1054.30

Por outro lado Tsai *et al.* (2005), trabalharam com um resíduo de diatomita tratada com NaOH, encontrando um valor de  $q_{\max} = 17.5$  mg de Paraquat./g de resíduo de diatomita tratada com NaOH, cujo valor é 16% menor a capacidade obtida neste trabalho com o carvão B de origem brasileiro (21,0 mg de Paraquat/g de carvão ativado B).

Até agora tem se observado que o carvão C apresenta maior capacidade de captação de íons de Paraquat do que os carvões B e B1. Esta não indica necessariamente que a superfície tenha maior afinidade pelos íons Paraquat. Quanto maior seja o valor do parâmetro “b”, maior é a afinidade do adsorvente (carvão) pelo adsorvato (íon Paraquat), sendo 0.31 (L.mg<sup>-1</sup>) para o carvão B, 0.25 (L.mg<sup>-1</sup>) para o carvão B1 e 0.19 (L.mg<sup>-1</sup>) para o carvão C.

A magnitude dos parâmetros obtidos pelas isotermas ajuda a determinar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes, mesmo que a análise de comparação do desempenho de cada um seja difícil, devido a utilização de diferentes condições experimentais. Segundo os dados apresentados na **Tabela 5.3**, os carvões ativados B e C das isotermas e Freundlich podem adsorver significativamente os íons de Paraquat.

Um bom ajuste dos dados experimentais ao Modelo de Freundlich, indica que a adsorção dos íons de Paraquat, possivelmente, é feita numa superfície heterogênea de carvão. Os valores elevados das constantes “ $K_f$ ” e “ $n$ ” (constantes de Freundlich) apresentam uma fácil adsorção do íon Paraquat pelos carvões (B, B1 e C).

O valor “ $n$ ” está relacionada a distribuição dos íons unidos aos sítios ativos na superfície do carvão ativado. Os valores de “ $n$ ” neste trabalho foram de 4.06 para o carvão B; 3.64 para o carvão B1 e 3.90 para o carvão C. Todos eles mostraram valores maiores que a unidade, indicando que os íons Paraquat são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas.

O carvão A é um caso especial com a sua baixa área superficial ( $17.61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), baixa micro e mesoporosidades (**Tabela 5.1.**) e ausência de grupos ácidos na sua superfície (**Tabela 5.2.**) se acredita sejam a causa da baixa capacidade de adsorção do íon Paraquat (**Tabela 5.3.**). Não foi possível a linearização dos modelos de isoterma, fato este conferido com os valores de Coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) obtidos de 0.52 e 0.63 para o Modelo de Langmuir e Freundlich respectivamente (**Tabela 5.4.**). Conclui-se que este tipo de resíduo não deve ser recomendado para o uso como adsorvente de pesticidas.

## 5.5.

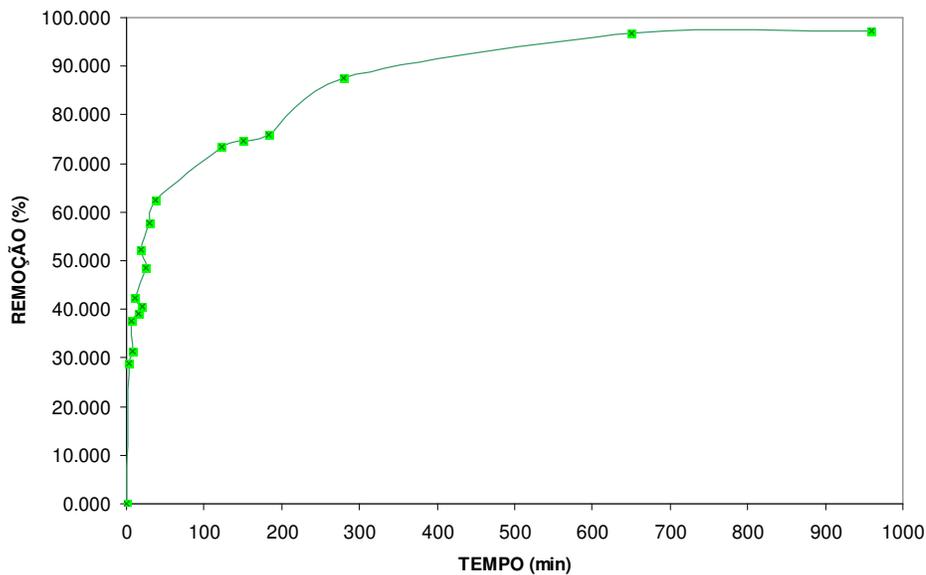
### **Cinética de adsorção do Paraquat**

Segundo Fogler, (2001) a predição da velocidade de reação é importante para o projeto de plantas de tratamento, onde o poluente é removido da solução aquosa.

Os resultados obtidos no ensaio cinético para a adsorção do íon Paraquat usando o carvão B com sua granulometria original (12x40 ASTM) são apresentados no **Apêndice V.**

Na **Figura 5.19** mostra-se o comportamento do carvão B em porcentagem de remoção com relação ao tempo. Observou-se que a partir do primeiro minuto de contacto com o carvão obteve-se 25% de remoção do íon Paraquat.

Posteriormente, a maior parte da adsorção ocorreu nos 150 minutos de contacto onde atingiu 75% de remoção de íon Paraquat. Finalmente, o processo de adsorção foi quase completo a partir de 200 minutos. O equilíbrio foi atingido aproximadamente em 16 horas (960 min), e após esse tempo não foi observado remoção do íon Paraquat.

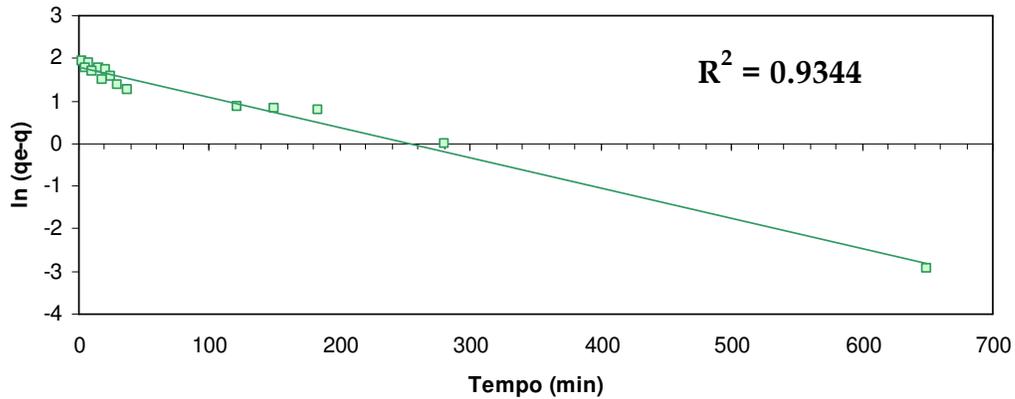


**Figura 5.19.** Cinética de adsorção do íon Paraquat com o carvão B,  $C_{\text{inicial}}$  de íon Paraquat de 100 mg.L-1, concentração de carvão 10 g.L-1, pH: 7; velocidade de agitação de 175 rpm, a 23°C (Dados experimentais no Apêndice V).

Diversos modelos têm sido propostos para obter a ordem de reação de sistemas que envolvem adsorção em adsorventes de tipo orgânico, para investigar os mecanismos de adsorção (Moham *et al* 2005). Segundo Ho *et al.* (2004), a equação de primeira ordem tinha sido empregada até uns anos atrás, porém mais recentemente o modelo de pseudo-segunda ordem tem-sido considerado mais apropriado.

Na **figura 5.20** pode-se observar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem segundo a Equação (3.9) para a adsorção de Paraquat no carvão B.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2,303} t \quad (3.9)$$



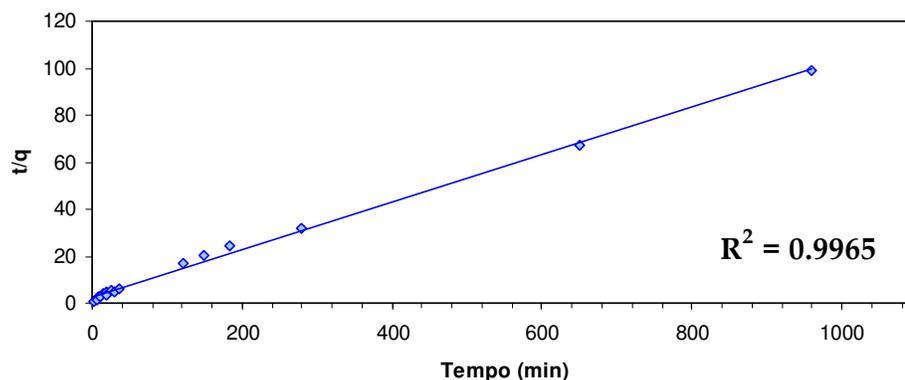
**Figura 5.20.** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem de Paraquat no carvão B para uma concentração inicial de 100 ppm a a 22±2 °C (Dados experimentais no Apêndice V).

Como pode se observar os resultados se ajustam aceitavelmente ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem ( $R^2=0,9344$ ) se ajusta muito bem, e, segundo Ho *et al.* (1999) estaria baseado na capacidade de adsorção do sólido.

Na **figura 5.21** se observa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem empregado para descrever o processo de adsorção do íon Paraquat no carvão B, segundo, a Equação (3.10).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10)$$

Como se pode observar na **Figura 5.21** o modelo de pseudo-segunda ordem testado fornece uma descrição mais apropriada dos dados experimentais através do tempo, já que se ajusta melhor, apresentando um coeficiente de correlação de  $R^2=0.9965$ .



**Figura 5.21.** Comparação dos dados obtidos da captação experimental de Paraquat com a curva predita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para uma concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de íon Paraquat a  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  (Dados experimentais no Apêndice V).

Na **Tabela 5.5.** são amostrados os valores dos parâmetros cinéticos obtidos dos diferentes modelos testados, sendo o  $h_0$  a velocidade inicial de adsorção do carvão B.

**Tabela 5.5.** Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para o sistema de adsorção de Paraquat a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  (Dados experimentais no Apêndice V)

Carvão	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				$q_e$ experimental ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $1.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$h_0 = k_2 \cdot q_e^2$ ( $\text{mg/gmin}$ )	$R^2$	
<b>B</b>	58.063	0,0015089	0,9344	9.8328	0.004089	0.395341	0,9965	9.7227

A partir destes dados, conclui-se que o coeficiente linear de correlação linear obtido com o modelo de Pseudo-segunda ordem (0,9965) foi maior com relação ao modelo de primeira ordem (0,9344). Por outro lado o valor de “ $q_e$ ” experimental ( $9,7227 \text{ mg.g}^{-1}$ ) apresentou melhor correlação com o “ $q_e$ ” do modelo pseudo-segunda ordem ( $9,8318 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Portanto, o modelo que melhor apresenta

o processo de adsorção do íon Paraquat pelo carvão B é de Pseudo-segunda ordem.

## 5.6.

### Ensaio de adsorção em contínuo

Foram realizados apenas experimentos preliminares em coluna de adsorção para testar o carvão B, mudando a velocidade de fluxo a partir das condições descritas no item 4.4.4. e amostradas na **tabela 5.6**.

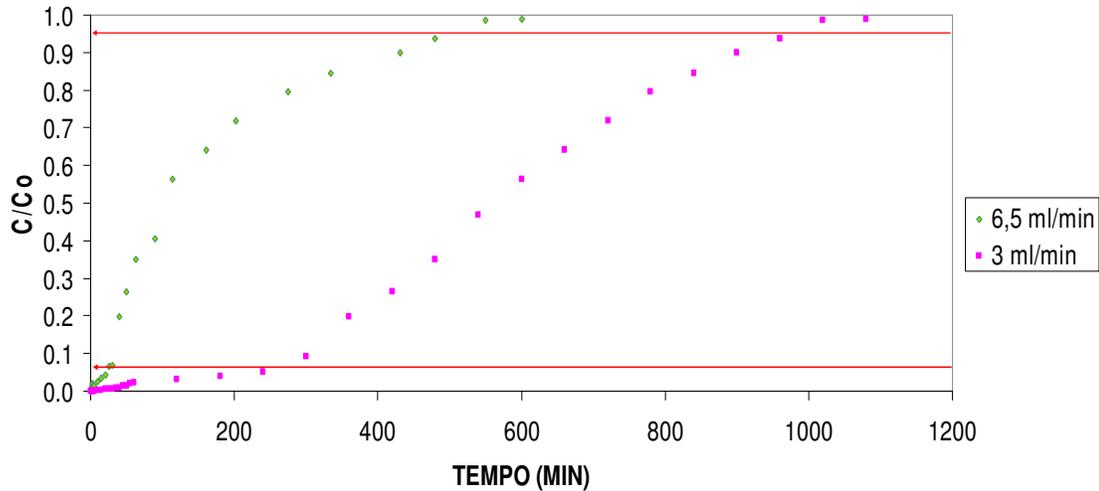
**Tabela 5.6.** Tabela dos resultados obtidos a partir do teste em regime contínuo.

Q (ml.min <sup>-1</sup> )	V <sub>eff</sub> ml	q <sub>total</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	m <sub>total</sub> (mg)	% Remoção	LEITO NÃO USADO(cm)
6,5	3900	0,0070	0,39	27%	5,238
3	3240	0,0115	0,324	53,4%	3,57

Observa-se na **tabela 5.6** que os resultados obtidos com um comprimento de 6 cm de leito e uma velocidade de fluxo 6,5 ml.min<sup>-1</sup> não foram promissores alcançando somente 27% da remoção. Por outro lado, para uma velocidade de fluxo de 3 ml.min<sup>-1</sup> a porcentagem de remoção aumentou até 53,4%. Estes resultados indicam que usando menores fluxos maiores porcentagens de remoção podem ser obtidos.

Assim, maiores remoções apresentam maiores capacidades de adsorção da coluna e assim, para um fluxo de 6,5 ml.min<sup>-1</sup> foi obtida uma capacidade de adsorção de 0,007 mg de Paraquat/g de carvão B e para um fluxo de 3 ml.min<sup>-1</sup> a capacidade de adsorção da coluna aumentou para 0,0115 mg de Paraquat. g<sup>-1</sup> de carvão B.

Na **Figura 5.22** é apresentado o comportamento das curvas de carregamento para as diferentes vazões de fluxos empregados 3 e 6 ml.min<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 5.22.** Curva de Breakthrough ou Carregamento do carvão B,  $C_0$  do Paraquat 100  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (Dados experimentais no Apêndice VI).

Segundo Ko *et al* (2000), nos casos em que o processo de adsorção é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência, permitindo que ocorra a adsorção, conseqüentemente aumentando a quantidade adsorvida na fase estacionária. Este fato se repete nos testes na coluna. Desta forma, pode-se acreditar que o processo de adsorção do íon Paraquat na coluna de leito fixo de carvão ativado foi controlado pela resistência à transferência de massa no interior das partículas de carvão.

Por outro lado, das curvas de carregamento obtive-se dados do *breakpoint* ou tempo de carregamento, o qual indica que a probabilidade de íon paraquat na saída alcançou o valor limite aceitável preestabelecido. Os tempos foram de, respectivamente, 23 min para uma vazão de alimentação de  $6,5 \text{ ml.min}^{-1}$  com tempo total de alimentação de 600 min, e de 210 min para uma vazão de alimentação de  $3 \text{ ml.min}^{-1}$  com tempo total de alimentação de 1080 min na coluna. Esses dados são importantes na medida em que podem servir de referencia para o controle da concentração de saída do poluente em eventuais aplicações tecnológicas.