



## **AVALIAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH), TEMPERATURA E TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DE SULFATO EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO – UM ESTUDO DE EQUILÍBRIO**

Odivan Zanella<sup>1</sup>, Nathalia K. Haro<sup>1</sup>, Isabel Cristina Tessaro<sup>1</sup>, Liliana Amaral Féris<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Rua Luis Englert, Campus Central - CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS – Brasil  
Fone +55 51 3308 3444; fax: +55 51 3308 3277  
E-mail: odivan@enq.ufrgs.br

**RESUMO:** Entre as tecnologias de tratamento existentes para a remoção de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), a adsorção tem sido amplamente explorada. Neste contexto, o presente estudo aborda o processo de adsorção de sulfato em carvão ativado funcionalizado com  $\text{CaCl}_2$ . Para isso, ensaios de adsorção em bancada variando a temperatura, tempo de contato e pH foram realizados. Os resultados da pesquisa mostram que a eficiência do processo de adsorção é dependente principalmente da temperatura e do tempo. Entretanto, na faixa de pH estudado, o processo não apresentou significância considerável. Os resultados indicam que em temperaturas aproximadamente de  $20^\circ\text{C}$  e tempo de contato de 50 minutos, o processo apresentou os melhores resultados de remoção. Com a obtenção das melhores condições de processo, realizaram-se ensaios variando-se a concentração inicial do adsorbato objetivando o estudo das isotermas. Os resultados indicaram que o modelo de Langmuir se encaixa muito bem aos dados experimentais, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,98 e qui-quadrado ( $\chi^2$ ) igual a 0,0737.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção; carvão ativado; sulfato; funcionalização do adsorvente.

**ABSTRACT:** Among various treatment technologies for the sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) removal, adsorption has been widely explored. In this context, this study analyzes the process of sulfate adsorption on activated carbon functionalized with  $\text{CaCl}_2$ . For this purpose, bench adsorption tests varying the temperature, residence time and pH were made. The research results show that the adsorption process is dependent mainly on temperature and time; the pH range studied did not show considerable significance to the process efficiency. The results show that at temperatures of approximately  $20^\circ\text{C}$  and the contact time of 50 min, the process presented best results for sulfate removal. After determination of the best process conditions, was held trials varying the initial concentration of the adsorbate order to study the isotherms. The results indicated that the Langmuir model fits very well to the experimental data, the coefficient of determination ( $R^2$ ) equal to 0.98 and chi-square ( $\chi^2$ ) equal to 0.0737.

**KEYWORDS:** adsorption; activated carbon; sulfate; functionalized adsorbent.

## 1. INTRODUÇÃO

Um renovado interesse na remoção de sulfato de águas destinadas ao consumo e de efluentes industriais está relacionado aos níveis crescentes deste ânion encontrados principalmente em águas subterrâneas. Como consequência, este fato implica em problemas ambientais, de saúde pública e problemas econômicos (Dron e Dodi, 2011). A remoção eficiente de sulfato a partir de água é um problema complexo, devido à elevada solubilidade e estabilidade deste ânion em soluções aquosas.

O íon sulfato não é tóxico, no entanto, altas concentrações podem causar o desequilíbrio no ciclo do enxofre natural, e por outro lado, pôr em risco a saúde humana quando da ingestão excessiva (Cao et al., 2011). A principal origem da presença de sulfato em águas naturais consiste no descarte de efluentes industriais, e na drenagem ácida de minas (Zhang et al., 2009; Cao et al., 2009). Geralmente são originários de processos de modificação química do enxofre e uso de ácido sulfúrico (Muyzer e Stams, 2008).

Dependendo da concentração em água e do cátion alcalino-terroso, o sulfato pode causar vários problemas à saúde e ao meio ambiente (Morris e Levy, 1983). Estes incluem alteração no paladar da água, problemas de digestão em animais e humanos, acidificação do solo e corrosão de metais (Bowell, 2000). A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu o nível máximo tolerável de sulfato na água como 500 mg.L<sup>-1</sup> (Who, 2004), mas muitos países têm recomendado valores mais baixos, como 250 mg.L<sup>-1</sup> recomendado pelo Brasil e pelo EUA (Brasil, 2011; US.EPA, 2011).

Águas residuais contendo sulfato são normalmente tratadas através de métodos físico-químicos e biológicos. Na drenagem ácida de minas, por exemplo, a remoção parcial de sulfato é geralmente realizada por meio de precipitação com cal (Rubio et al., 2009). No entanto, este processo apresenta geralmente uma eficiência prática muito baixa por causa da alta solubilidade do CaSO<sub>4</sub> produzido (Silva et al., 2010). Os processos de adsorção do sulfato também têm sido estudados

(Mulinari e Silva, 2008; Mahmudov e Huang, 2011), porém ainda não se chegou a aplicações em grande escala.

Processos de sorção podem ser considerados como alternativa em potencial nos tratamentos de águas devido à facilidade de operação e simplicidade no processo. Além disso, este processo pode eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos da água ou de águas residuais, e, portanto, tem uma vasta aplicação no controle da poluição das águas (Babel e Kurniawan, 2003; Aksu, 2005).

Os fatores que influenciam o processo de sorção de poluentes (orgânicos e inorgânicos) em solução aquosa utilizando carvão ativado como adsorvente, e que estão relacionados diretamente com a eficiência do processo são os seguintes: características do adsorvente; características do adsorvato e características químicas da solução. Ainda, entre os principais parâmetros, destaca-se o pH que, segundo Moreno (2004), seu valor em solução determina a carga superficial do sólido adsorvente e influencia na dissociação ou protonação do eletrólito, controlando, assim, as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e soluto-soluto.

Neste contexto, o objetivo do presente estudo consiste em verificar a influência do pH, tempo e temperatura no processo de adsorção de sulfato em carvão ativado granular funcionalizado quimicamente com CaCl<sub>2</sub>.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Especificações dos Reagentes e do Adsorvente

Carvão ativado granular (CAG) foi usado como adsorvente sólido, com um tamanho de partícula entre 1 e 2 mm (Synth®, Diadema, São Paulo, Brasil). O CAG foi lavado com água destilada por 24h e seco a 105°C pelo mesmo período, antes da utilização. Sulfato de sódio (99%, ACS-PA, Dinâmica®, Diadema, São Paulo, Brasil) foi usado como adsorvato. O cloreto de cálcio (Sigma-Aldrich®, São Paulo, São Paulo, Brasil) foi utilizado para funcionalizar a superfície



do carvão ativado. O CAG ficou sob agitação por 1 hora em solução de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ , logo após filtrou-se a solução e o CAG foi seco a  $25^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Reagentes de grau analítico e água deionizada foram utilizadas ao longo deste estudo, a menos que indicado de outra forma.

## 2.2. Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Foi determinado o pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), pelo "experimento dos pontos 11", metodologia proposta por Herczynska (1964). Para este efeito, uma mistura de 50 mg de adsorvente e 50 ml de uma solução aquosa, foram preparadas e o pH foi ajustado com soluções de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl ou NaOH, a diferentes valores iniciais (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Depois de um tempo de contato de 24h, o pH final foi medido e registrado em função do pH inicial. A relação entre os valores iniciais e finais de pH determinam o ponto no qual o material adsorvente se tornou,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

## 2.3. Escolha da Temperatura, Tempo de Contato e pH

Testes de adsorção foram realizados com 4g de carvão granular ativado e funcionalizado quimicamente com  $\text{CaCl}_2$ , adicionando em 200 mL de solução de sulfato  $80 \text{ mg/L}$ . Os testes foram realizados com variação de temperatura, tempo e pH da solução, sob agitação constante no Agitador de Wagner. Ao final, a solução foi filtrada em papel filtro e a concentração residual de sulfato determinada por espectrofotometria na região do ultravioleta ( $\lambda=420 \text{ nm}$ ) como descrito no Standard Methods (2000). A quantidade de sulfato adsorvido no carvão foi calculada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \cdot V \quad (1)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);  $C_i$  concentração de adsorvato inicial (mg/L);  $C_e$  concentração de equilíbrio ou final do adsorvato (mg/L);  $V$  volume da solução (L) e  $M_s$  massa de adsorvente (g).

Um planejamento fatorial  $2^3$  completo com três repetições em todos os pontos foi utilizado para avaliar o efeito da temperatura, tempo e pH da solução sobre a capacidade de adsorção de sulfato. O planejamento fatorial está mostrado na Tabela 1.

Os resultados foram analisados por um desenho fatorial composto pelo software Minitab 16.0 (Minitab Inc. Pennsylvania, USA).

## 2.4. Tempo de Equilíbrio

Para determinar o tempo de equilíbrio soluções de 200 mL de sulfato ( $80 \text{ mg/L}$ ) foram agitadas com 4g de carvão granular ativado e funcionalizado quimicamente com  $\text{CaCl}_2$ , nos tempos pré-determinados 1,5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 e 60 min. Após, as soluções foram filtradas e analisadas por espectrofotometria.

## 2.5. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção para íons  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes em solução foram construídas através da realização de ensaios padrões de adsorção com variação da concentração inicial de sulfato na solução (5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 70 e  $80 \text{ mg/L}$ ). A concentração de adsorvente utilizada foi  $20 \text{ g/L}$ . O tempo, temperatura e pH foi estabelecido pela escolha realizada no item 2.3.

A isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio entre o soluto em solução e o adsorvato retido no adsorvente a uma dada temperatura (Langmuir, 1918). Os parâmetros das equações de modelos de equilíbrio frequentemente fornecem informações sobre os mecanismos de adsorção, propriedades de superfície e afinidade do adsorvente. Os modelos de isotermas comumente usadas para descrever o sistema de adsorção sólido-líquido são os modelos da isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich.

O modelo de isotema de Langmuir (Langmuir, 1918) baseia-se no pressuposto de uma superfície adsorvente homogênea com os sítios de adsorção idênticos, o que pode ser escrita como:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $q_{max}$  é a constante de capacidade máxima de adsorção (mg/g),  $K_L$  constante de energia de adsorção (L/mg), e  $C_e$  a concentração do soluto em equilíbrio (mg/L).

A isoterma de Freundlich (Freundlich, 1906) é uma equação empírica, sem base na teoria, o que



pressupõe uma variação exponencial na energia dos sítios ativos. Também é assumido que a superfície de adsorção não é o passo limitante da velocidade (Suzuki, 1990). Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste (McCabe *et al.*, 1993), o que pode ser escrita como:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $K_f$  capacidade de adsorção ((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>), e  $C_e$  a concentração do soluto em equilíbrio (mg/L).

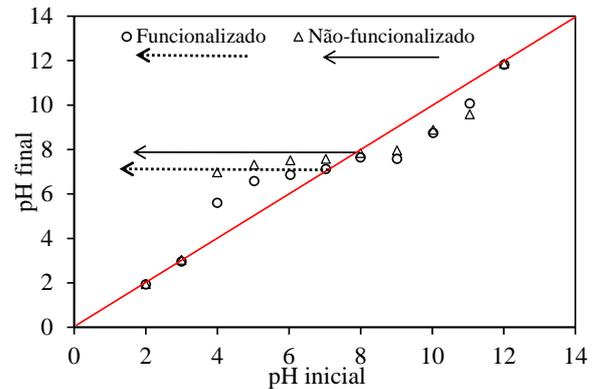
Os parâmetros dos modelos foram avaliados por meio de regressão não-linear utilizando o software Origin 8.5 (OriginLab Corporation, EUA), donde foram obtidos os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Se os dados do modelo são semelhantes aos dados experimentais,  $\chi^2$  será um número pequeno, e se forem diferentes,  $\chi^2$  vai ser um número grande.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com objetivo de avaliar o pH da superfície do carvão, antes e após a funcionalização, na tentativa de descobrir as variações ocasionadas por tal processo, e possíveis mecanismos de adsorção para sulfato (troca iônica ou atração eletrostática), foram obtidos os valores do  $pH_{PCZ}$  para o adsorvente carvão ativado e carvão ativado funcionalizado, 7,80 e 7,20 respectivamente. Para valores observados entre 2, 3 e 12 unidades de pH os resultados de  $pH_{PCZ}$  foram iguais para o carvão ativado e carvão ativado funcionalizado, ou seja, nesses valores de  $pH_{PCZ}$  a funcionalização não apresentou resultados. Os dados de  $pH_{PCZ}$  são apresentados na Figura 1. Os valores do  $pH_{PCZ}$  para o adsorvente carvão ativado e carvão ativado funcionalizado, 7,80 e 7,20 respectivamente mostra que nesses valores o carvão atua como uma solução tampão.

Observa-se que a diferença entre estes valores eram esperados, visto que os adsorventes apresentam diferentes características superficiais. Ou seja, o carvão funcionalizado apresenta uma superfície com maior número de sítios ativos positivos, tende a adsorver  $OH^-$  que por

consequência ocorre um aumento da concentração  $H^+$  na solução, tornando-a mais ácida e assim o  $pH_{PCZ}$  apresenta-se com valor menor, quando comparado ao carvão não funcionalizado.



**Figura 1.** Ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) para carvão ativado funcionalizado e não funcionalizado.

O pH do sistema afeta o processo de adsorção pela dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos na superfície do adsorvente. Esta mudança de pH influencia a cinética do equilíbrio característico dos processos de adsorção.

A adsorção de cátions é favorecida quando o pH da solução é maior que o  $pH_{PCZ}$ , enquanto que a adsorção de ânions é favorecida em valores de pH menores que o  $pH_{PCZ}$  (Srivastava, 2008), no entanto, a adsorção específica de cátions desloca o  $pH_{PCZ}$  no sentido de valores mais baixos, assim, a adsorção específica de ânions desloca o  $pH_{PCZ}$  em direção de valores mais elevados.

Em pH inferior ao  $pH_{PCZ}$  (7,20), os movimentos na superfície do carvão ativado estabelecem caráter positivo aos sítios ativos e como resultado a adsorção de ânions, que neste caso é  $SO_4^{2-}$ , ocorre principalmente por atração eletrostática (isso explica o fato do processo não depender do pH na faixa de estudos, nos ensaios posteriores)

Em pH superior ao  $pH_{PCZ}$  (7,20), conforme Namasivayam e Sangeetha (2005), o grau de protonação na superfície do carvão ativo não cai imediatamente para zero. Todavia, a adsorção de ânions ainda é possível. Por outro lado, o que pode explicar a adsorção de ânions mesmo em soluções com pH igual ou superior ao  $pH_{PCZ}$ , são os mecanismos de troca iônica.

O carvão ativado não funcionalizado não apresentou capacidade de adsorção para o sulfato, assim os demais ensaios foram todos realizados

com carvão ativado funcionalizado quimicamente com  $\text{CaCl}_2$ .

A fim de realizar estudo das isotermas de adsorção para o sulfato em carvão ativado funcionalizado, avaliaram-se inicialmente as melhores condições de temperatura, pH e tempo de adsorção a serem utilizados. Com isso foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$  com repetições em todos os pontos, e os resultados estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Projeto experimental e resultado para adsorção de sulfato em carvão ativado funcionalizado para diferentes temperaturas, pHs e tempos de contato.

Temperatura <sup>a</sup> [A]	pH [B]	Tempo <sup>b</sup> [C]	$q_e$ <sup>c</sup> [Y]
20 (-1)	4 (-1)	10 (-1)	0,6068
20 (-1)	4 (-1)	10 (-1)	0,6105
60 (1)	8 (1)	50 (1)	0,8719
20 (-1)	4 (-1)	10 (-1)	0,5981
60 (1)	4 (-1)	10 (-1)	0,4285
60 (1)	8 (1)	10 (-1)	0,4350
60 (1)	8 (1)	10 (-1)	0,4215
20 (-1)	8 (1)	50 (1)	1,1243
60 (1)	4 (-1)	50 (1)	0,8476
20 (-1)	8 (1)	10 (-1)	0,6199
20 (-1)	4 (-1)	50 (1)	1,1288
60 (1)	4 (-1)	50 (1)	0,8480
60 (1)	4 (-1)	10 (-1)	0,4425
20 (-1)	8 (1)	10 (-1)	0,6227
60 (1)	8 (1)	50 (1)	0,8656
20 (-1)	8 (1)	50 (1)	1,1286
20 (-1)	8 (1)	50 (1)	1,1232
60 (1)	8 (1)	50 (1)	0,8751
60 (1)	8 (1)	10 (-1)	0,4239
60 (1)	4 (-1)	50 (1)	0,8581
20 (-1)	8 (1)	10 (-1)	0,6285
60 (1)	4 (-1)	10 (-1)	0,4401
20 (-1)	4 (-1)	50 (1)	1,1203
20 (-1)	4 (-1)	50 (1)	1,1162
40(0)	6(0)	30(0)	0,8574
40(0)	6(0)	30(0)	0,8612
40(0)	6(0)	30(0)	0,8479

<sup>a</sup> °C / <sup>b</sup> minutos / <sup>c</sup> mg/g

Para a adsorção de sulfato em carvão funcionalizado, de acordo com a análise de variância (Tabela 2), os efeitos principais de temperatura e tempo e a interação de dois fatores temperatura-tempo foram significativos ( $p < 0,05$ ). O processo não demonstrou dependência do pH, da solução, na faixa utilizada no estudo (pH 4,0 a pH

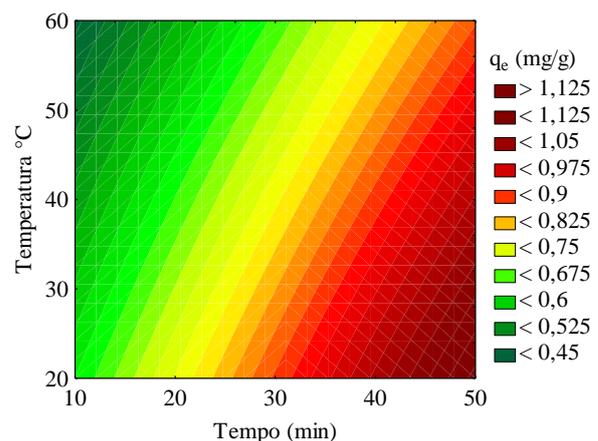
8,0). Com base no resultado do estudo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  indicando que até 7,20 a adsorção de ânions é predominantemente por atração eletrostática, devido as características superficiais do adsorvente, acima deste valor do pH de superfície ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), o mecanismo principal pode ser troca iônica, envolvendo o  $\text{Cl}_2^-$  proveniente da funcionalização do carvão ativado e o  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Tabela 2.** Análise de variância para adsorção de sulfato em carvão ativado para variações de temperatura, pH e tempo de contato.

Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	valor-p
Temperatura	0,2971	1	0,0000*
pH	0,0004	1	0,60385
Tempo	1,3206	1	0,0000*
Temp. x pH	0,0001	1	0,83337
Temp. x Tempo	0,0096	1	0,0146*
pH x Tempo	0,0001	1	0,80591
Erro	0,0269	20	
Total	1,6547	26	

\* Parâmetros significativos a 95% de confiança

Com base nos dados de variância, que demonstraram significância para dois dos fatores estudados, avaliaram-se as condições ótimas de processo pela Figura 2, que ilustra a interação de temperatura-tempo.



**Figura 2.** Gráfico de contorno para adsorção de sulfato em carvão ativado em função da temperatura e do tempo.

Na Figura 2 observa-se claramente as condições de otimização do processo de adsorção, onde, o valor de  $q_e$  (mg/g – acúmulo de sulfato na superfície do carvão funcionalizado) apresenta maior resultado para temperatura de 20°C e tempo



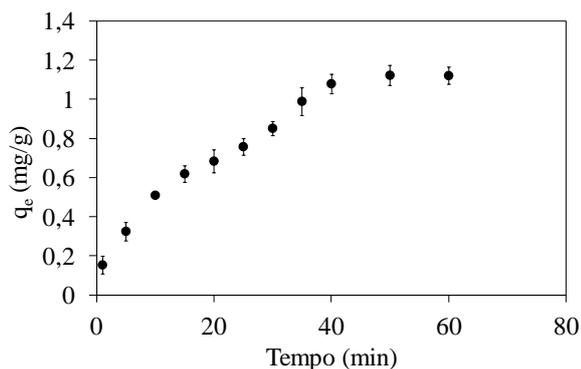
de 50 minutos. Pode ser visto nesta figura que, o tempo apresenta maior significância em relação a temperatura. Esta conclusão é confirmada pela soma dos quadrados apresentados na Tabela 2, onde o tempo apresenta valor bem superior à temperatura.

A análise de variância mostrou que o modelo de regressão (Equação 4), apresentou um bom ajuste aos dados experimentais com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,985$ .

$$Y = 0,5662 - 0,0038.A + 0,0134.C - 0,0001.A.C \quad (4)$$

onde  $Y$  é a capacidade de adsorção (mg/g),  $A$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), e  $C$  é o tempo de contato (minutos).

A Figura 3 mostra o efeito do tempo para a adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



**Figura 3.** Efeito do tempo na adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

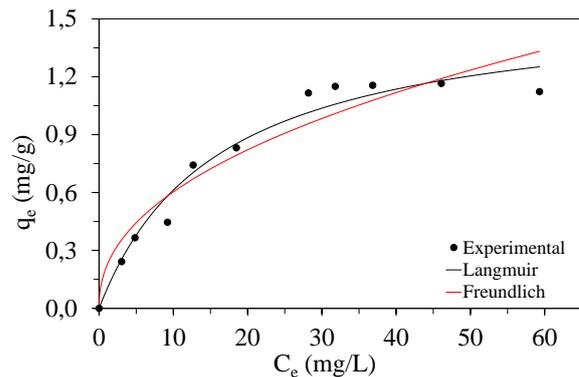
Pode ser observado na Figura 3, que o processo de adsorção atinge o equilíbrio em 40 min; considerando os desvios calculados. Para os ensaios posteriores foi determinado um tempo de 50 min, o que garante o equilíbrio na realização dos ensaios de isotermas.

O estudo das isotermas foram realizados com os dados otimizados apresentados anteriormente, que foram: temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  e tempo de contato 50 minutos. O pH escolhido foi pH 6,0. Por não ser um fator significativo, optou-se pelo pH padrão da solução de estudo.

Os parâmetros das isotermas geralmente fornecem informações sobre os mecanismos de adsorção, propriedades da superfície e afinidade do adsorvente, principalmente considerando a reação de superfície:



em que  $S$  representa o adsorvente na sua forma inicial,  $T$  é a espécie da fase aquosa, e  $ST$  é a espécie  $T$  na fase adsorvente. A Figura 4 mostra a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir e os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do sulfato em carvão ativado funcionalizado.



**Figura 4.** Representação gráfica experimental e dos modelos de isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich para adsorção de sulfato em carvão ativado funcionalizado.

Na Figura 4 pode ser observado que a adsorção inicial é rápida e, com o aumento da concentração, a cinética fica gradualmente mais lenta atingindo um patamar de equilíbrio. Neste caso, segundo Giles et al. (1960), a isoterma experimental é do tipo L com forma côncava em relação ao eixo  $C_e$ , ou seja, favorável. Nessa geometria a inclinação não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução, indicando alta afinidade do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente.

Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e os valores da análise estatística para a adsorção do sulfato em solução aquosa são apresentados na Tabela 3.

Para predizer se a adsorção do sulfato em solução aquosa foi favorável ou não, foram considerados a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo.

Pode ser observado que as isotermas de adsorção de sulfato no carvão funcionalizado, de modo geral, é descrito melhor pelo modelo de Langmuir que pelo modelo de Freundlich, de acordo com os  $R^2$  e  $\chi^2$  obtidos.



Tabela 3. Parâmetros dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich, coeficiente de determinação  $R^2$  e qui-quadrado  $\chi^2$  para regressão não linear.

Langmuir		Freundlich	
$K_L$ (L/mg)		$K_f$ ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	
Valor	Erro	Valor	Erro
0,0628	0,0134	0,2167	0,0514
$q_{max}$ (mg/g)		$n$	
Valor	Erro	Valor	Erro
1,587	0,1251	2,2489	0,3453
Dados estatísticos		Dados estatísticos	
$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$
0,0737	0,98	0,1732	0,91

$q_e$  (experimental) = 1,1652 mg/g

O modelo de Freundlich (vide Figura 4) mostrou ter forma favorável ao processo em concentrações menores que 40 mg/L. Sendo um modelo baseado em equações empíricas, não há limites para a capacidade de adsorção com o aumento da concentração de adsorbato na solução, o equilíbrio nunca seria atingido. Neste caso, devido ao experimento realizado ter atingido o equilíbrio, tal fato não favorece o modelo. Um aspecto que pode favorecer o modelo de Freundlich foi demonstrado por Treybal (1981) através de cálculos matemáticos, onde  $n$  estando entre 1 e 10 representa adsorção favorável. Pelas análises estatísticas mostradas na Tabela 3, o modelo não apresentou bons resultados de  $R^2$  e  $\chi^2$ , o que deixa o modelo não adequado em representar os dados experimentais.

O modelo de Langmuir (vide Figura 4) mostrou ter forma favorável ao processo em toda a faixa de concentrações estudadas. Os melhores ajustes foram obtidos através deste modelo, com  $R^2 = 0,98$  e  $\chi^2 = 0,0737$ . Os dados demonstram estatisticamente o favorecimento do modelo. Ainda, é importante destacar que o valor de  $K_L$  indica uma grande afinidade entre o carvão ativado funcionalizado e o sulfato, pois quando  $K_L.C_i > 1$  ( $C_i$  – concentração inicial de sulfato na solução) o processo é favorável com boa afinidade. Assim sendo, com base na análise realizada, o modelo de Langmuir é o que melhor representa os dados experimentais.

## 4. CONCLUSÕES

Este estudo mostra que a adsorção de sulfato em carvão ativado é dependente do  $pH_{PCZ}$ . Assim,

para o carvão funcionalizado foi obtido  $pH_{PCZ}$  igual a 7,20, confirmando a eficiência da funcionalização, todavia, o carvão sem funcionalização não apresentou capacidade de adsorção. O processo de adsorção não apresentou dependência do pH da solução de sulfato na faixa de estudos, indicando que mais de um mecanismo envolve o processo de adsorção do sulfato no carvão ativado funcionalizado, pois, a baixo do  $pH_{PCZ}$  o mecanismo de adsorção pode ser atração eletrostática, e, a cima do  $pH_{PCZ}$  o mecanismo envolvido pode ser troca iônica. O Processo mostrou dependência da temperatura e do tempo de contato. O comportamento da adsorção experimental foi bem correlacionado ao modelo de isoterma de Langmuir.

## 5. REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Proc. Bioc.*, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 23<sup>th</sup> ed. Washington, 2000.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mat.*, v. 97, p. 219-243, 2003.
- BOWELL, R.J. Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste. *Mining Environ. Management*, v. 1, p. 11–14, 2000.
- BRASIL. Portaria do Ministério da Saúde, número 2914 de 2011. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2011.
- CAO, J.; ZHANG, G.; MAO, Z.; FANG, Z.; YANG, C. Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides. *Minerals Eng.*, v. 22, p. 289–295, 2009.
- CAO, W.; DANG, Z.; ZHOU, X.-Q.; YI, X.-Y.; WU, P.-X.; ZHU, N.-W.; LU, G.-N. Removal of sulphate from aqueous solutions using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, p. 571-577, 2011.
- DRON, J.; DODI, A. Comparison of adsorption equilibrium models for the study of CL-, NO<sub>3</sub>- and



- SO42- removal from aqueous solutions by an anion exchange resin. *J. Hazard. Mat.*, v. 190, p. 300-307, 2011.
- FREUNDLICH, H.M.F. 'Over the adsorption in solution'. *J. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385-470, 1906.
- GILES, C.H.; MACEWANS, T.H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. *J. Chem. Soc.*, p. 3973-3993, 1960.
- HERCZYNSKA, E. Adsorption isotherms of potential determining ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 26, p. 2127-2133, 1964.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.
- MAHMUDOV, R.; HUANG, C.P. Selective adsorption of oxyanions on activated carbon exemplified by Filtrasorb 400 (F400). *Sep. Purif. Technol.*, v. 77, p. 294-300, 2011.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MORENO, C.C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v.42, p.83-94, 2004.
- MORRIS, M.E.; LEVY, G. Absorption of sulphate from orally administered magnesium sulfate in man. *J. Toxic. - Clinical Toxic.*, v. 20, p. 107-114, 1983.
- MULINARI, D.R.; SILVA, M.L.C.P.D. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, p. 617-620, 2008.
- MUYZER, G.; STAMS, A.J.M. The ecology and biotechnology of sulfate reducing bacteria. *Nat. Rev. Microbiol.*, v. 6, p. 441-454, 2008.
- NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Ind. J. Chem. Tech.*, v.12, p.513-521, 2005.
- RUBIO, J.; SILVA, R.D.R.; SILVEIRA, A.N. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil. Comparative Active Processes and Water Reuse. *Inter. J. Mineral Proc.*, v. 93, p. 103-109, 2009.
- SILVA, R.; CADORIN, L.; RUBIO, J. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Coprecipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. *Minerals Eng.*, v. 23, p. 1220-1226, 2010.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: study of sorption behavior through characterization and kinetics. *Chem. Eng. and Proc.: Proc. Int.*, v.47, p.1269-1280, 2008.
- SUZUKI, M. *Adsorption and engineering*. Chemical engineering monographs, v.25. Japan: Kodansha, 1990.
- TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*. third ed., New York: McGraw-Hill, 1981.
- U.S. Environmental Protection Agency, Drinking water regulations and health advisories: Washington, D.C., Office of Water, EPA 820-R-11-002, p. 12, 2011.
- WHO, World Health Organization, 2004. Sulfate in Drinking Water. Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality.
- ZHANG, B.; ZHAO, H.; ZHOU, S.; SHI, C.; WANG, C.; NI, J. A novel UASB-MFC-BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation, *Bioresour. Technol.*, v. 100, p. 5687-5693, 2009.