

Water defluoridation by adsorption on bovine bone activated carbon

Desfluoretação de água por adsorção em carvão ativado de osso bovino

Article Info:

Article history: Received 2023-10-10/ Accepted 2023-12-31 / Available online 2023-12-31

doi: 10.18540/jcecv19iss11pp18217



Yara Carvalho Gomes

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8236-3568>

Centro Universitário de Viçosa - UNIVIÇOSA, Brasil

E-mail: yara.c.gomes.ycg@gmail.com

Fernanda Raquel Carvalho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8344-8841>

Centro Universitário de Viçosa - UNIVIÇOSA, Brasil

E-mail: fernanda.enq@gmail.com

Manoela Maciel dos Santos Dias

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6791-0680>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: manoelamsdias@gmail.com

Mateus Tomaz Neves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3910-5593>

Centro Universitário de Viçosa - UNIVIÇOSA, Brasil

E-mail: mateustneves@gmail.com

Resumo

O Fluoreto é um íon essencial para a formação e fortalecimento de tecidos duros, como ossos e dentes, mas o seu consumo excessivo pode levar a sérios problemas de saúde, dentre os quais a fluorose dentária e óssea. Este íon pode estar presente naturalmente nas águas, principalmente subterrâneas. Portanto, sua concentração deve ser monitorada e, quando exceder os limites recomendados pelos órgãos de saúde, deve ser removido antes que a água seja consumida. Para tal, a adsorção em carvão ativado tem sido uma técnica promissora, sendo o carvão ativado de osso bovino uma alternativa interessante devido à sua disponibilidade, baixo custo e segurança ambiental. O objetivo deste estudo foi produzir carvão ativado a partir de osso bovino, utilizando-o para remoção de fluoretos por meio da adsorção. O carvão sintetizado foi ativado com hidróxido de potássio (KOH) e submetido a uma caracterização abrangente, abordando aspectos como rendimento, teor de umidade, pH, número de iodo, densidade aparente, massa específica, área superficial, ponto de carga zero e análise granulométrica. Além disso, foram realizadas análises cinéticas para avaliar a eficiência do processo de remoção de flúor da água, mediante a adsorção no carvão ativado produzido. O carvão foi obtido com um rendimento de 33%, teor de umidade 4,03%, pH 8,12, número de iodo 958,49 mg·g⁻¹, densidade aparente e massa específica iguais a 0,792 g·cm⁻³ e 2,725 g·cm⁻³, respectivamente, área superficial de 0,0644 m²·g⁻¹ e ponto de carga zero 8,4. A análise granulométrica permitiu concluir que as maiores concentrações dos grânulos são menores que 30 mesh. A adsorção do flúor no carvão ativado se mostrou eficiente, tendo sido ajustada ao modelo de isoterma de Langmuir com capacidade máxima adsortiva de 0,875 mg·g⁻¹. De modo geral, os resultados demonstraram que o adsorvente estudado apresenta características favoráveis que permitam sua aplicação na remoção do flúor da água.

Palavras-chave: Carvão ativado de osso. Adsorção. Desfluoretação. Flúor.

Abstract

Fluoride is an essential ion for the formation and strengthening of hard tissues, such as bones and teeth. However, excessive consumption can lead to serious health problems, including dental and skeletal fluorosis. This ion may naturally be present in water, particularly groundwater. Therefore, its concentration should be monitored, and when it exceeds the recommended limits set by health organizations, it should be removed before the water is consumed. In this regard, adsorption on activated carbon has proven to be a promising technique, with bovine bone-derived activated carbon being an interesting alternative due to its availability, cost-effectiveness, and environmental safety. The objective of this study was to produce activated carbon from bovine bone and utilize it for fluoride removal through adsorption. The synthesized carbon was activated with potassium hydroxide (KOH) and subjected to comprehensive characterization, addressing aspects such as yield, moisture content, pH, iodine number, bulk density, specific mass, surface area, zero point of charge, and particle size analysis. Additionally, kinetic analyses were conducted to assess the efficiency of the fluoride removal process from water through adsorption on the produced activated carbon. The carbon was obtained with a yield of 33%, moisture content of 4.03%, pH of 8.12, iodine number of 958.49 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, bulk density and specific mass of 0.792 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and 2.725 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively, surface area of 0.0644 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and a zero point of charge of 8.32. Based on the particle size analysis we could conclude that the majority of granule concentrations are smaller than 30 mesh. Fluoride adsorption on activated carbon proved to be efficient, fitting the Langmuir isotherm model with a maximum adsorptive capacity of 0.875 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Overall, the results demonstrated that the studied adsorbent possesses favorable characteristics for application in water fluoride removal.

Keywords: Bone activated carbon. Adsorption. Defluoridation. Fluorine.

1. Introdução

O flúor é o elemento químico mais eletronegativo da tabela periódica, o que significa que tem uma forte afinidade por elétrons. Pertence ao grupo dos halogênios e está localizado no grupo 17, tendo o número atômico 9. É um gás altamente reativo em sua forma pura. Na forma do íon Fluoreto (F^{-1}) é encontrado no solo e em águas em diferentes concentrações sendo um nutriente essencial para a formação e fortalecimento de tecidos duros, como osso e esmalte dentário, tornando-se um componente crucial para a saúde óssea e dentária. No entanto, a ingestão de água com concentrações elevadas do íon fluoreto leva a problemas de saúde como fluorose dentária, uma patologia em que os dentes apresentam manchas brancas, opacidades e até mesmo a formação de sulcos e descolorações mais severas, com deterioração do esmalte dental. Além da fluorose dentária o consumo em excesso de fluoreto ao longo do tempo pode ocasionar o acúmulo de flúor nos ossos, condição conhecida como fluorose esquelética, que apresenta sintomas como rigidez das articulações, fragilidade e até mesmo deformação dos ossos (Ramires e Buzalaf, 2007).

A fluorização da água potável e o uso de fluoreto em produtos de higiene dental são práticas comuns para promover a saúde bucal e prevenir a cárie dentária. A regulação do fluoreto na água no Brasil é realizada por meio de diretrizes estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e Ministério da Saúde. O objetivo principal é garantir a presença adequada desse elemento para promover a saúde bucal, evitando a cárie dentária, ao mesmo tempo em que se busca evitar a exposição excessiva que poderia levar à fluorose. Em contrapartida, a elevada concentração de fluoreto nas águas subterrâneas e superficiais superficiais é um problema crescente em diversas regiões do mundo, principalmente em países em desenvolvimento. A contaminação química da água por fluoreto não é de fácil tratamento. Vários métodos e diferentes tecnologias já foram propostos para essa causa, como utilização de sistema de adsorção, separação por membranas, eletrocoagulação e coagulação, troca iônica, coagulação por precipitação, nano filtração, desfluoretação eletrolítica e eletrodialise (Bazanella, 2007).

Dentre as técnicas utilizadas para desfluoretação de água, a técnica de adsorção tem sido a mais empregada devido ao seu menor custo, eficiência e diversidade de materiais adsorventes. A

utilização de carvão ativado de osso bovino para esse tipo de aplicação vem sendo estudada desde 1953 (Alessio et al, 2008). Este material possui ótimas características adsorventes, sendo as principais sua alta porosidade e área superficial específica, permitindo que seja aplicado na desfluoretação de águas tanto em sistemas domésticos quanto em escala industrial. Neste contexto, o trabalho teve como objetivo o preparo e caracterização de carvão ativado de osso bovino e o estudo da cinética de remoção de íons fluoreto em água por meio da adsorção neste material.

2. Material e Métodos

2.1 Produção de carvão ativado a partir de osso bovino

Os ossos bovinos foram raspados para remoção de carne impregnada, pesados e distribuídos em cadinhos para início do processo de carbonização (Santos, 2022). O material foi colocado em forno tipo mufla (QUIMIS modelo Q318M25T) a uma temperatura de 550°C durante 4 horas (Ribeiro, 2011). Não foi possível realizar a calcinação do material em atmosfera inerte por limitações do equipamento utilizado e de material disponível.

Após a carbonização, o carvão resultante foi colocado em um dessecador até alcançar a temperatura ambiente e, em seguida, foi pesado para obtenção do valor da massa adquirida e triturado com ajuda de um cadinho de porcelana e pilão, sendo posteriormente levado para análise granulométrica.

A lavagem do carvão transcorreu com água destilada na razão de 2 litros de água para cada 500 gramas de carvão. O procedimento foi repetido até o descarte total dos finos (partículas que ficaram em suspensão) e, em seguida, as amostras foram secas em estufas a 120 °C por 12 horas (Ribeiro, 2011).

A impregnação, etapa do processo de ativação, começou com o tratamento por imersão do carvão ativado em uma solução de hidróxido de potássio, KOH 40%, por 30 minutos com auxílio de um mixer (Global trade technology – GT5MA5L) na proporção (massa/massa) de 4:1, agente ativante/carvão (Boligon, 2015). Em seguida, lavou-se com água destilada até obter pH entre 8 e 10, e secou-se em estufa à 120 °C por 24 horas.

2.2 Caracterização do carvão ativado produzido

Rendimento

O rendimento, segundo Dutra (2021), foi calculado por meio da equação 01, que relaciona a massa da amostra (material precursor) utilizada com a massa resultante do processo.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_f}{M_p} \cdot 100\% \quad (01)$$

Em que:

M_f : Massa final do carvão obtido (g);

M_p : Massa do material precursor utilizado (g).

Análise granulométrica

O método de separação granulométrica foi feito de acordo com a norma ABNT NBR 7181.

Massa específica

O método utilizado para determinação da massa específica foi baseado na norma técnica NBR NM 23 da ABNT.

Número de iodo

A metodologia para determinação do número de iodo foi baseada na norma ABNT MB3410.

Análise gravimétrica (umidade)

A umidade foi analisada por meio de secagem em estufa a 105 °C por 3 horas, seguido de resfriamento em dessecador com sílica gel e análise da massa obtida. O processo foi repetido até obtenção de massa constante (Angelim et al., 2021).

O teor de umidade foi calculado conforme a equação 02:

$$\%U = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100\% \quad (02)$$

%U= Umidade em porcentagem base massa úmida;

M₁ = Massa da amostra úmida (g);

M₂ = Massa da amostra seca, em (g).

Densidade aparente

Utilizou-se uma proveta de 10 mL à qual foi colocada uma amostra de carvão ativado até preenchimento do seu volume, garantindo a compactação da mesma. A massa de carvão necessária para preencher a proveta, foi determinada e a densidade aparente foi calculada por meio da equação 03 (Costa, 2019).

$$D = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (03)$$

D = Densidade aparente (g·cm⁻³);

M₁ = Massa proveta vazia, (g);

M₂ = Massa proveta + amostra do carvão ativado (g);

V = volume do carvão ativado na proveta após compactação (cm⁻³).

pH

Um total de 5 g da amostra de carvão foram misturados a 50 mL de água destilada. O material foi aquecido e mantido em ebulição por dois minutos. A solução foi filtrada em papel filtro e, após resfriada, o pH foi medido com auxílio de um pHmetro (Thermo Scientific – Orion star A211) calibrado (Heylmann et al., 2021).

Determinação do ponto de carga zero

Utilizou-se o método descrito por Marin et al. (2015): foram preparadas 11 soluções contendo 50 mg do adsorvente e 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol·L⁻¹. Utilizando Hidróxido de Sódio e Ácido Clorídrico, as soluções foram ajustadas para pH's de 2 a 12, com intervalo de 1 unidade de pH. As amostras foram deixadas em temperatura ambiente por um período de 24 h. Após, filtrou-se a solução para remoção do carvão e análise do pH (Thermo Scientific – A211) novamente. Ao representar a variação entre os valores de pH final e inicial da solução é possível determinar o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}). Esse pH_{pcz} é identificado no ponto em que a alteração no pH atinge zero.

2.3 Cinética de adsorção de flúor

O teste cinético foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Marin et al. (2015). Foi preparada uma solução de fluoreto com concentração de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH próximo a 5,5 (pH da solução) utilizando o ácido fluossilício 20% ($235 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) em água destilada. Em erlenmeyers de 125 mL, foram adicionados 50 mL da solução a $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoreto e massas de adsorventes variáveis entre 0,4 g e 1,4 g. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação constante por um período de 120 min e após esse tempo, o sobrenadante foi coletado para análise da concentração remanescente de flúor, utilizando o método SPANDS e espectrofotômetro (Modeo Aquacolor Flúor, marca Policontrol). A partir dos resultados obtidos, avaliou-se os ajustes aos modelos de cinética de adsorção propostos por Langmuir (equação 4) e Freundlich (equação 5) (Silveira et al., 2014).

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_l \cdot C_{eq}}{1 + K_l \cdot C_{eq}} \quad (04)$$

Em que q_{eq} corresponde ao volume de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_l é a constante de interação entre adsorvato/adsorvente ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) e C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio dado em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (05)$$

Na equação 5, q_e representa a dosagem de adsorvato retido no sólido no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). C_e é a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e K_f e “n” são constantes de Freundlich sendo que o “n” está relacionado ao grau de interação entre o adsorvente e adsorvato.

3. Resultados e Discussão

3.1 Rendimento

O material precursor como mostrado na figura 1 (a) foi limpo e fragmentado, conforme figura 1 (b). O carvão, obtido após trituração, lavagem e ativação está representado na figura 2.



Figura 1 – (a) Ossos antes do processo de limpeza; (b) Limpos e fragmentados.



Figura 2 – Carvão de osso bovino ativado por hidróxido de potássio

A coloração acinzentada obtida no final da etapa de secagem, como mostra na figura 2, é decorrente do tipo de ativação química. O rendimento obtido na etapa de carbonização (utilizando a matéria-prima *in natura*) foi de 33,3%. Também utilizando osso bovino, Mattar et al. (2014) obtiveram rendimento de 24,5% em processo de queima padrão e Santos (2022) obteve rendimento de 41% por processo de pirólise.

3.2 Granulometria

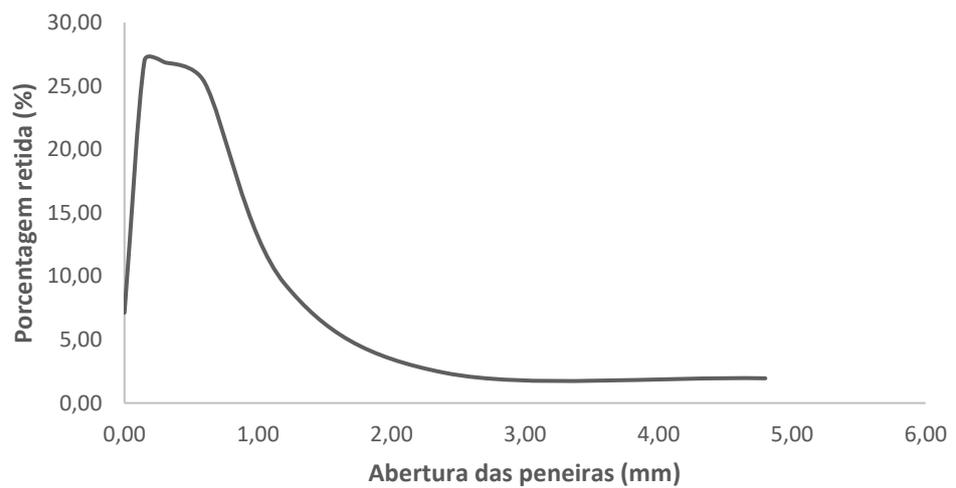
Nas figuras 3 e 4 são apresentadas o processo de preparação realizado para peneiramento do carvão, bem como a composição granulométrica do carvão de osso, respectivamente. Na figura 5 é demonstrado o percentual de material passante e material retido. Após a classificação granulométrica, foram reservadas as frações menores que 30 mesh (partículas com diâmetro 0,595 mm e menores) para realização das demais análises físico-químicas.



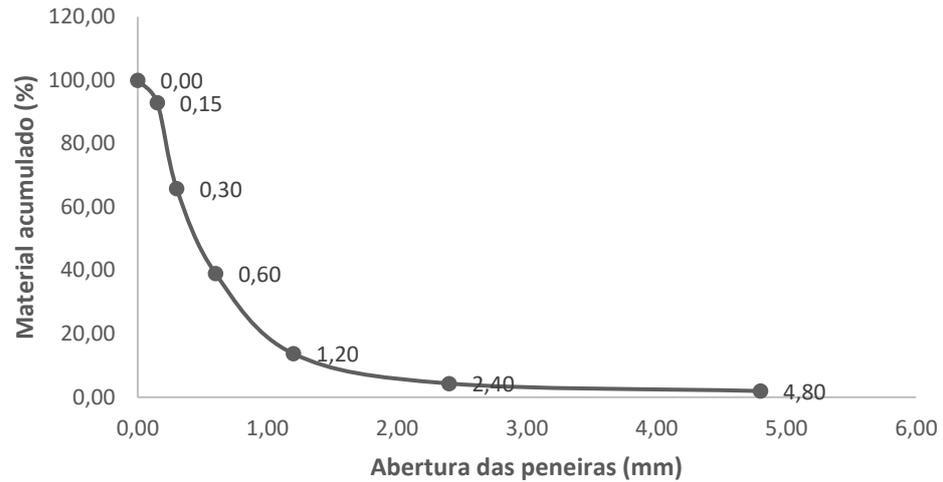
Figura 3 - (a) Secagem do carvão para realização do teste granulométrico; (b) Agitador de peneiras utilizado para peneiramento do carvão.



Figura 4 – Frações granulométricas obtidas.



(a)



(b)

Figura 5 – (a) Análise de material acumulado; (b) Porcentagem do material retido.

A caracterização granulométrica é utilizada para que se conheça o tamanho dos grãos do carvão ativado. Segundo Fernandes (2011), quanto menores forem os grãos, maior será sua área superficial, facilitando na adsorção. Alessio et al. (2014), afirma que carvão ativado na granulometria de 20-60 mesh apresenta uma melhor capacidade de adsorção do íon fluoreto se comparado ao carvão na granulometria de 8-24 mesh. Comparando as capacidades adsorptivas, o carvão ativado de osso bovino de 8 a 30 mesh promove uma capacidade de adsorção de 0,79 a 1,6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Pappis et al., 2020).

3.3 Massa específica

A massa específica para o carvão de osso bovino ativado, obtida pela metodologia descrita pela norma NBR NM 23 da ABNT, foi de $2,725 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O ensaio foi realizado em duplicata em frasco Le chatelier.

Modesto (2020) obteve para a massa específica do carvão ativado por KOH de farelo de trigo, um valor de $0,970 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, próximo ao valor da massa específica de carvão ativado comercial, $1,138 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Souza et al (2021) obtiveram valores de massa específica de carvão ativado da casca da acácia negra de $1,7903 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $1,7412 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, para carvão ativado impregnado com NaOH e com H_3PO_4 , respectivamente.

Segundo Modesto (2020), a massa específica é um importante parâmetro, principalmente no processo de adsorção, pois geralmente carvões com altas massas específicas não necessitam ser regenerados tão frequentemente por conta da capacidade de adsorverem maiores concentrações de adsorvato por unidade de volume, contribuindo assim para a redução do custo global do processo de adsorção.

3.4 Número de iodo

O número de iodo do carvão de osso bovino ativado quimicamente por KOH foi de 958,49 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Este valor foi próximo ao valor de $1000 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, obtido por Brandão et al. (2020), referente ao carvão ativado por NaOH a partir da casca de pequi e foi aproximadamente 3 vezes maior ao que foi encontrado por Moraes (2014), utilizando carvão ativado do mesocarpo do coco-da-baía,

empregando como ativante o KOH (valores de 322,58 mg·g⁻¹ e 384,81 mg·g⁻¹). Boligon (2015), avaliou o carvão oriundo da borra de café ativado com KOH e encontrou para este parâmetro um valor de 1154 mg·g⁻¹ e para o carvão comercial um valor de 843 mg·g⁻¹. Fonseca (2013), avaliou o índice de iodo de carvão ativado de borra de café, tendo encontrado resultados entre 431,57 a 540,74 mg·g⁻¹ utilizando como agente ativante o cloreto de zinco e quando utilizado KOH obteve valores superiores, entre 525,42 mg·g⁻¹ e 606,77 mg·g⁻¹.

O valor do número de iodo está relacionado à quantidade de microporos presente no material. Pode-se afirmar que, quanto maior o número de iodo maior será a capacidade de adsorção de moléculas pequenas. Segundo a norma brasileira EB 2133/1991 o limite mínimo exigido de número de iodo para os carvões que são utilizados em estações de tratamento de água é de 600 mg·g⁻¹, estando assim o valor obtido para carvão ativado de osso bovino dentro do parâmetro exigido pela norma. Além disso, o resultado encontrado para carvões que foram ativados com KOH se mostra promissor frente aos obtidos utilizando outros métodos de ativação.

3.5 Análise gravimétrica (umidade)

O resultado encontrado para umidade do carvão ativado de osso foi de 4,03% estando próxima ao que foi descrito por Guedes et al. (2005) e pela empresa Bonechar, (Carvão Ativado do Brasil Ltda., 2014) < 5%.

Segundo a norma EB- 2113-1991, a umidade dos carvões ativados não deve ultrapassar 8%, tendo em vista que o total de água presente em amostras de carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e inerte do produto. Uma vez que, quanto menor o valor da umidade do material mais poros estão disponíveis para que ocorra a adsorção, é interessante que o valor de umidade seja o mais baixo possível (Souza et al., 2021).

3.6 Densidade aparente

A densidade aparente dos carvões está relacionada, segundo Mangueira (2014), à natureza da matéria prima e também do processo de manufatura. O carvão de osso bovino obteve um valor de densidade aparente de 0,792 g·cm⁻³.

Mangueira (2014) comparou em seu trabalho carvões de osso que foram ativados com diferentes concentrações de sulfato de alumínio, obtendo valores próximos ao encontrado para o carvão deste trabalho: densidades de 0,69 a 0,77 g·cm⁻³. Além deste valor comparou-se também a densidade do carvão ativado comercial que obteve valor de 0,71 g·cm⁻³. Para o carvão de osso bovino granular ativado fisicamente, conforme descrito por Ribeiro (2011), foi encontrado um valor de 0,63 g·cm⁻³.

As disparidades observadas nos resultados de densidade aparente podem ser explicadas pela interação do agente ativante com o material precursor, relacionando o nível de ativação do adsorvente, visto que Silva et al. (2019), prevê a ligação da densidade aparente na fonte da matéria-prima onde ela naturalmente se encontra mais densa, resultando, assim, em carvões ativados de maior densidade. Em estações de tratamento de água e efluentes, a densidade aparente é um fator importante no quesito tempo de decantação, pois dependendo do alto valor observado da densidade o carvão ativado pode decantar muito rapidamente, diminuindo o tempo de contato com o efluente.

3.7 pH

O resultado encontrado para o pH do carvão de osso foi de 8,12, ficando próximo ao valor encontrado pela empresa Bonechar (pH 8,5 – 9,5).

O parâmetro de pH é importante a ser avaliado pois pode ter um efeito significativo nas características de adsorção, por determinar as interações eletrostáticas. Piza (2008), afirma a

natureza acida ou básica de um carvão está ligado à sua preparação bem como sua ativação, além do tipo de tratamento que foi submetido.

Segundo Mesquita (2016), os carvões ativados convencionais apresentam majoritariamente carbono, o carvão de osso apresenta somente cerca de 10% p/p de carbono. O restante é constituído principalmente de hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, e quantidades menores de carbonato de cálcio, CaCO_3 . A presença do carbonato de cálcio confere uma característica mais alcalina ao carvão.

A avaliação do pH permite concluir que a ativação com hidróxido de potássio conferiu ao carvão ativado uma característica mais básica sendo o mesmo concluído por Kafer (2018). Portanto, o resultado obtido indica a existência de grupamentos químicos básicos ligados à estrutura do material carbonoso.

3.8 Pontos de carga zero

Ao expressar a diferença entre o pH inicial e o pH final, em função do pH inicial da solução, obtém-se o ponto de carga zero, conforme representado na Figura 6. O ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente refere-se ao valor ou intervalo de pH no qual a superfície do sólido exibe um equilíbrio, apresentando um número igual de cargas positivas e negativas, resultando em uma carga superficial eletricamente neutra.

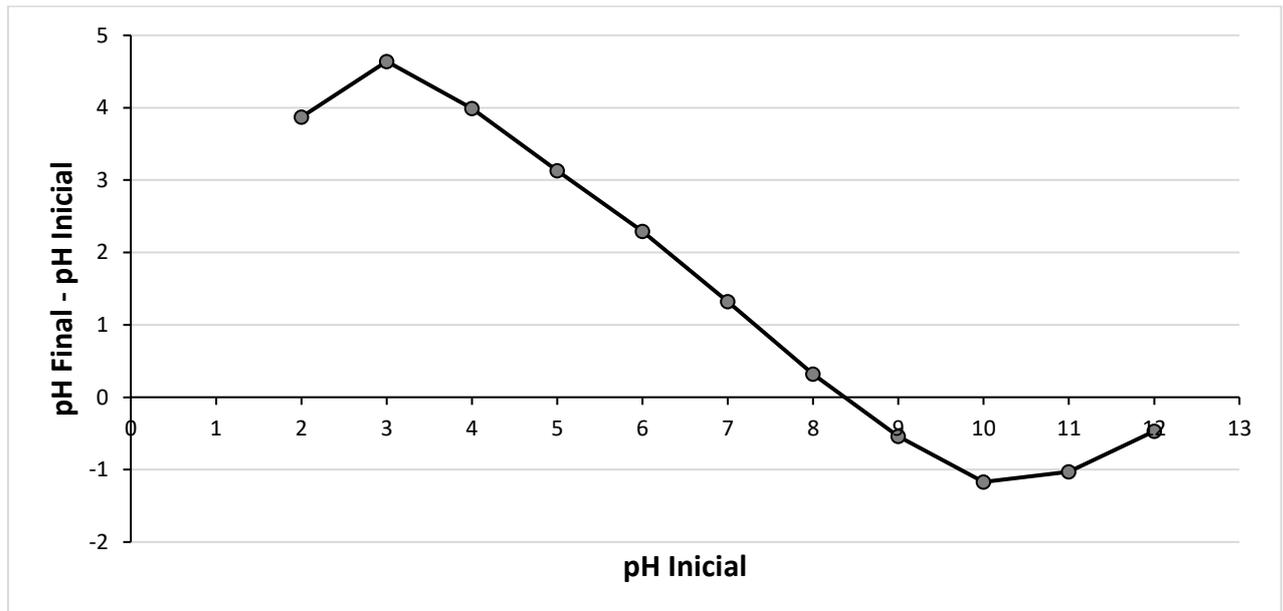


Figura 6 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado de osso bovino.

O PCZ do carvão ativado em estudo neste trabalho foi de aproximadamente 8,4. Os valores PCZ já registrados para o carvão ativado estão na faixa de 6,6 a 8,6 (Marin, 2015). Essa característica dos carvões ativados de osso bovino é proveniente de grandes quantidades de grupos básicos na superfície advindo da hidroxiapatita.

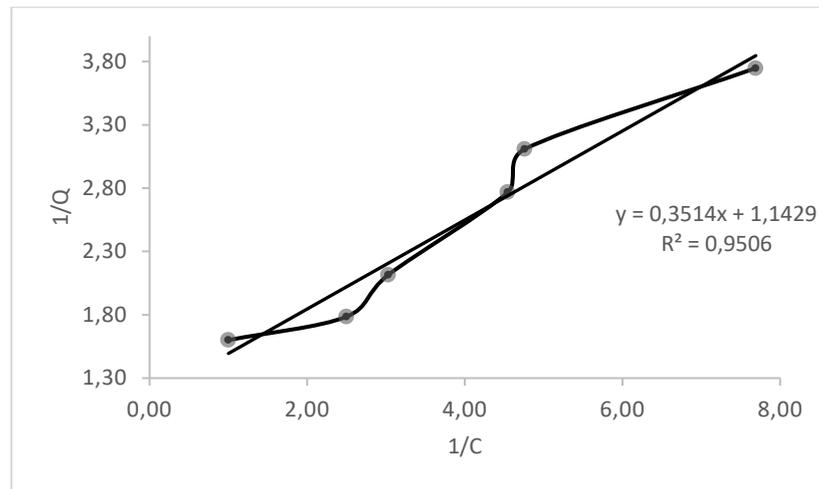
Com o conhecimento do pH do ponto de carga zero (pHPCZ), torna-se viável antecipar a carga superficial do adsorvente com base no pH da solução: quando o pH é menor que o pHPCZ, a carga superficial é positiva, promovendo a adsorção de ânions como o fluoreto; por outro lado, quando o pH excede o pHPCZ, a carga superficial torna-se negativa, facilitando a adsorção de cátions (Kafer, 2018).

Baseado nisso espera-se que a adsorção do flúor seja favorecida em pH's ácidos, verificando a tendência de se obter menores eficiências na remoção de íons fluoreto com pH superiores ao PCZ.

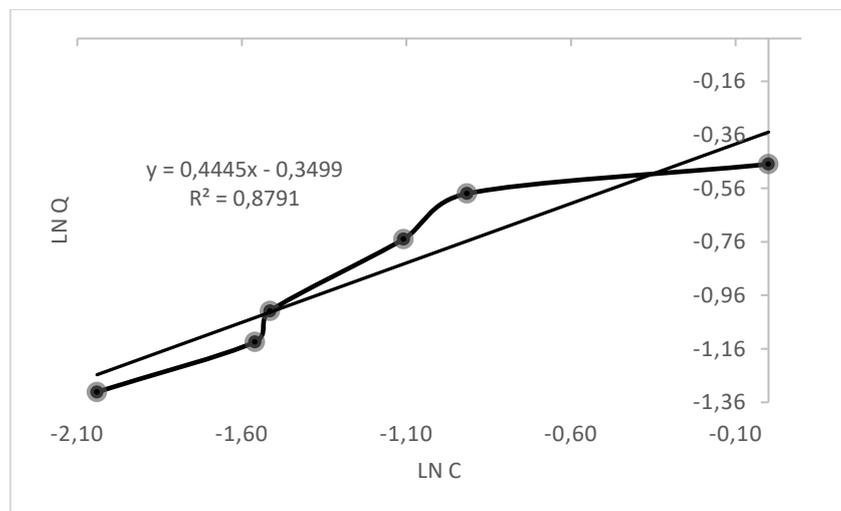
3.9 Cinética de adsorção

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção do íon fluoreto no carvão ativado foram avaliados quanto ao ajuste aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Nas figuras 7 e 8 são representados os resultados obtidos.

A cinética de adsorção do íon fluoreto ao carvão ativado se ajustou melhor ao modelo Langmuir, com R^2 de 0,9506 para a concentração estudada, isso indica que a adsorção de flúor ocorreu em sítios homogêneos e específicos do carvão ativado e que a adsorção foi de natureza química.



(a)



(b)

Figura 7 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos linearizados de isotermas de adsorção de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$q_{\text{máx}}$	0,875	-
K	3,252	0,705
1/n	-	0,445
R²	0,951	0,879

Figura 8 – Parâmetros adsortivos para os modelos de Langmuir e Freundlich.

A capacidade máxima de adsorção em monocamada calculada a partir da análise dos parâmetros do modelo foi de $0,875 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o fluoreto, valor entre a média da capacidade máxima esperada pelo carvão de osso segundo Pappis et al. (2020), onde avaliou-se a remoção de flúor em diferentes granulometrias do carvão ativado. Segundo Dotto et al. (2011), a capacidade máxima de adsorção é influenciada por diversos fatores como as características do material adsorvente, variáveis do processo e condições da solução.

Marin et al. (2015), obteve $1,857 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o parâmetro de capacidade adsorptiva máxima de flúor por carvão ativado de osso; concluiu ainda, em seu trabalho, que os valores de capacidade máxima aumentaram com o decréscimo do pH. O conhecimento do efeito do pH é de extrema importância uma vez que o parâmetro afeta diretamente o estado iônico e, conseqüentemente, a disponibilidade de sítios ativos do adsorvente.

Valores mais altos da capacidade adsorptiva foram encontrados por Pinto (2020), para remoção de fluoretos por adsorção em carvão ativado de ossos bovinos, alcançando a capacidade máxima de adsorção de $4,40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, neste caso o ajuste se deu pelo modelo de Freundlich sugerindo uma adsorção reversível em superfície heterogênea. Alessio et al. (2014), avaliou a desfluoretação de águas subterrâneas por adsorção em carvão de osso e obteve o valor aproximado de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, utilizando como modelo a isoterma de Freundlich.

Segundo Pinto (2020), as comparações das capacidades de adsorção de flúor dentre vários trabalhos mostraram que a capacidade de adsorção no carvão de osso foi de 2,8 a 36 vezes maior do que a capacidade de adsorção de outros adsorventes e, principalmente, de carvão ativado comercial.

É possível que os diferentes ajustes encontrados na literatura sejam decorrentes das condições experimentais utilizadas em cada estudo, diferentes concentrações, métodos de ativação e variáveis como o pH diferente.

4. Conclusão

A remoção do íon fluoreto presente em água por meio da adsorção em carvão de osso bovino ativado com hidróxido de potássio se apresentou como uma alternativa interessante para o reaproveitamento dos resíduos provenientes de açougue para produção de carvão de osso.

O resultado obtido para adsorção de íon fluoreto se mostrou satisfatória, comparado aos dados disponíveis na literatura para carvões ativados comerciais e vegetais.

Sobre a cinética de adsorção, o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi de Langmuir, apresentando uma capacidade máxima adsorptiva de $0,875 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para uma concentração inicial de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoreto.

O carvão ativado de osso bovino se mostrou eficiente no processo desfluoretação; além disso, detém grande utilidade nas estações de tratamento de águas para abastecimento humano, pois possui grande aplicação na adsorção de substâncias orgânicas e baixo custo de produção.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas EB-2133. (1991). Especificação do carvão ativado pulverizado. <https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/1745/nbr11834-carvao-ativado-pulverizado-especificacao>
- ABNT, Associação brasileira de normas técnicas. *Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo*. https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/4803/nbr12073-carvao-ativado-pulverizado-determinacao-do-numero-de-iodo-metodo-de-ensaio#:~:text=Carv%C3%A3o%20ativado%20pulverizado%20%2D%20Determina%C3%A7%C3%A3o%20do%20n%C3%BAmero%20de%20iodo%20%2D%20M%C3%A9todo%20de%20ensaio&text=*Trata%2Dse%20de%20uma%20campanha,de%20produtos%20e%20servi%C3%A7os%20Target.

- ABNT-*Associação Brasileira de Normas técnicas NBR NM 23*. (2017). <https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/10706/nbrnm23-cimento-portland-e-outros-materiais-em-po-determinacao-de-massa-especifica>
- Alessio, K., et al. (2014). Desfluoretação parcial de águas subterrâneas por adsorção/precipitação pelo contato em microcolunas de filtração. <https://core.ac.uk/download/pdf/228507945.pdf>
- Angelim, C., et al. (2021). Análise comparativa de parâmetros físicos-químicos e de compostos bioativos em cafés cafeinados e descafeinados. *Pesquisa, sociedade e desenvolvimento*. Vol.16 N° 16, 10. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i16.23939>
- Bazanela, G. (2010). Processos de desfluoretação de águas subterrâneas a partir do uso de coagulantes naturais e do processo de separação por membranas. <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3798/1/000178415.pdf>
- Boligon, J. (2015). Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel. https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1386/1/LD_PPGTAL_M_Boligon%2C%20J
- Brandão, A., et al. (2020). Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H₃PO₄ e NaOH a partir da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*). *Brazilian journal of development*, V.6, n.8, p. 60945-60962. DOI:10.34117/bjdv6n8-493
- Costa, F. (2019). Produção e caracterização de carvão ativado a partir do lodo biológico industrial e casca de café. https://academicopos.univicosa.com.br/sisbiblioteca/uploads/Producao_de_carvao_a_2019_1
- Dotto, G., et al. (2011). Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudo de equilíbrio e termodinâmica. *Escola de química e alimentos*, Vol.34, No.7, 1193-1199,2011. <https://www.scielo.br/j/qn/a/PH7w7vFjc7K4nsjhntzfxzq/?lang=pt&format=pdf>
- Dutra, D. (2021). Obtenção do carvão ativado a partir do resíduo de casca de eucalipto branco. <https://www.univates.br/bduserver/api/core/bitstreams/51097ddf-9044-4b68-b82e-19d050eac0b5/content>
- Embrapa. (2017). *Manual de métodos de análise de solo*. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1087337/ponto-de-carga-zero-pcz>
- Fernandes, K., et al. (2010). Uso do carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. *Revista de graduação*, V.3, n.2. <https://revistaseletronicas.pucrs.br/index.php/graduacao/article/view/7906>
- Fonseca, A. (2013). Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol. https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9648/2/CT_COPAM_2012_2_14.pdf
- Guedes, T.S., et al. (2005). Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. <https://pt.scribd.com/document/138421712/POTENCIAL-DE-ADSORCAO-DE-METAIS-PESADOS-POR-CARVAO-DE-OSSOS-BOVINOS>
- Heylmann, K., et al. (2021). *Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil*, V.26, N.3. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190226>
- Kafer, M. (2018). Preparo e caracterização de compósito de carvão ativado de osso e óxido de ferro para a utilização na remoção de corantes por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de H₂O₂. <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/24432/1/carvaoativadoossos.pdf>
- Mangueira, E. (2014). Produção de carvão ativado a partir do endocarpo de coco baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin. <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/5539/1/arquivototal.pdf>
- Marin, P et al. (2015). Avaliação da capacidade de adsorção de flúor em carvão ativado de origem animal.

- <http://pdf.blucher.com.br.s3.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/enemp2015/FI-588.pdf>
- Marin, P. (2017). Remoção de flúor utilizando adsorventes comerciais e um novo material sintetizado à base de grafeno. <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3674/1/000226282.pdf>
- Marin, P., et al. (2015). Avaliação da capacidade de adsorção de flúor em carvão ativado de origem animal. <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/avaliacao-da-capacidade-de-adsoro-de-flor-em-carvo-ativado-de-origem-animal-20605>
- Marin, P., et al. (2015). Avaliação da capacidade de adsorção de flúor em carvão ativado de origem animal. https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/13253/1/MD_COLIQ_2016_2_01.pdf
- Mattar, E., et al. (2014). *Caracterização físico-química de cinza de osso bovino para avaliação do seu potencial uso agrícola*, v.44, n. 1, p-65-70. <https://www.scielo.br/j/pat/a/GVwMQ4LQpQtJqdknfXLMQWz/?lang=pt&format=pdf>
- Mesquita, P. (2016). Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo. https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-AJVPAX/1/tese_final_patricia_da_luz_mesquita_ppgem.pdf
- Modesto, S. (2020). Avaliação da capacidade adsorptiva do carvão ativado obtido a partir do farelo de trigo na remoção do corante amarelo tartrazina em soluções aquosas. <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/25704/1/carvaotivadoamarelotartrazina.pdf>
- Morais, E. (2014). Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes. <https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/22732/1/EveraldoDantasDeMorais DISSERT T>
- Oliveira, T.P et al. (2015). Adsorção de albumina do soro bovino (BSA) em carvão ativado obtido a partir do caroço do cajá. <https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/enemp2015/PS-704.pdf>
- Pappis, C., et al. (2020). *Identificação de adulterações no carvão ativado de osso utilizado na desfluoretação de águas subterrâneas por NIRS-PLS-DA*, v.34, n. 3, p. 358- 366. <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v34i3.29944>
- Pinto, G. (2020). Remoção de fluoreto de efluente de produção de coque por adsorção em carvão de ossos bovinos. <https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/2020%20-%20Dissertacao%20-%20GABRIELLE.pdf>
- Piza, A. (2008). Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazina. <https://www.unaerp.br/documentos/352-ana-vera-de-toeldo-piza/file>
- Ramires,I., Buzalaf, M. (2007). A fluoretação da água de abastecimento público e seus benefícios no controle da cárie dentária: cinquenta anos no Brasil. <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/lil-453475>
- Ribeiro, M. (2011). Uso de carvão de osso bovino na desfluoretação de água para uso em abastecimento público. <https://ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1570M.PDF>
- Santos, J. (2022). Avaliação do uso do pecíolo do eucalipto como bioadsorvente para remoção de contaminantes em águas naturais. https://maasa.ufba.br/sites/maasa.ufba.br/files/dissertacao_jamile_gonsalves_de_oliveira_sant
- Santos, T. (2022). Reaproveitamento de resíduos de ossos suínos provenientes da agroindústria para produção de bio-óleo e carvão ativado. <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/29768/1/residuosossosuininos.pdf.pdf>
- Silva, G.S.P et al. (2019). Remoção dos Compostos MIB e Geosmina de Água de Abastecimento Usando Carvão Ativado de Caroço de Pêssego, v.11, No.3. <http://rvq.sbjq.org.br/>
- Silveira, C., et al. (2014). Remoção de íons fluoreto de águas para consumo humano pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado. <https://www.proceedings.blucher.com.br/article->

[details/remoo-de-ons-fluoreto-de-guas-para-consumo-humano-pelo-processo-de-adsoro-utilizando-carvo-ativado-17477](#)

Souza, N., et al. (2021). *Produção de carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra para adsorção de nimesulida*, v.17, n° 17.
<http://revista.urcamp.edu.br/index.php/rcjjpgp/article/view/4129/2996>